



# Transitions de phases magnétiques dans des systèmes de spins quantiques à basse dimension

Emmanuel Canevet

► **To cite this version:**

Emmanuel Canevet. Transitions de phases magnétiques dans des systèmes de spins quantiques à basse dimension. Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. Français. <tel-00712631>

**HAL Id: tel-00712631**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00712631>**

Submitted on 27 Jun 2012

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique de la matière condensée et du rayonnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Emmanuel CANÉVET**

Thèse dirigée par **Louis-Pierre REGNAULT** et  
codirigée par **Béatrice GRENIER**

préparée au sein de l'**Institut Laue Langevin**  
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

# Transitions de phases magnétiques dans des systèmes de spins quantiques à basse dimension

Thèse soutenue publiquement le **16 décembre 2010**,  
devant le jury composé de :

**M. Claude BERTHIER**

Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses,  
Grenoble

Président

**M. Thierry GIAMARCHI**

Département de Physique de la Matière Condensée,  
Université de Genève

Rapporteur

**M. Henrik RØNNOW**

Laboratoire de Magnétisme Quantique,  
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Rapporteur

**Mme Isabelle MIREBEAU**

Laboratoire Léon Brillouin, CNRS, Saclay

Examineur

**M. Juan RODRIGUEZ-CARVAJAL**

Institut Laue Langevin, Grenoble

Examineur

**Mlle Béatrice GRENIER**

Laboratoire de Magnétisme et Diffraction Neutronique, CEA Grenoble,  
Université Joseph Fourier

Examineur

**M. Louis-Pierre REGNAULT**

Laboratoire de Magnétisme et Diffraction Neutronique,  
CEA Grenoble

Invité





## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique de la matière condensée et du rayonnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Emmanuel CANÉVET**

Thèse dirigée par **Louis-Pierre REGNAULT** et  
codirigée par **Béatrice GRENIER**

préparée au sein de l'**Institut Laue Langevin**  
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

# Transitions de phases magnétiques dans des systèmes de spins quantiques à basse dimension

Thèse soutenue publiquement le **16 décembre 2010**,  
devant le jury composé de :

**M. Claude BERTHIER**

Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses,  
Grenoble

Président

**M. Thierry GIAMARCHI**

Département de Physique de la Matière Condensée,  
Université de Genève

Rapporteur

**M. Henrik RØNNOW**

Laboratoire de Magnétisme Quantique,  
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Rapporteur

**Mme Isabelle MIREBEAU**

Laboratoire Léon Brillouin, CNRS, Saclay

Examineur

**M. Juan RODRIGUEZ-CARVAJAL**

Institut Laue Langevin, Grenoble

Examineur

**Mlle Béatrice GRENIER**

Laboratoire de Magnétisme et Diffraction Neutronique, CEA Grenoble,  
Université Joseph Fourier

Examineur

**M. Louis-Pierre REGNAULT**

Laboratoire de Magnétisme et Diffraction Neutronique,  
CEA Grenoble

Invité





*Aux femmes de ma vie.*

*« La vérité est ailleurs. »*  
Fox Mulder.



# Remerciements

Pour commencer ce manuscrit, la partie qui sera sans doute la plus lue... les remerciements!!!

Je tiens tout d'abord à remercier mon jury de thèse (qui a bien failli ne pas pouvoir arriver suite au blocage dans l'ascenseur 15 minutes avant la soutenance...) et en premier lieu, le président, Claude Berthier qui était déjà présent lors de ma soutenance de master 2 et avec qui nous avons eu de nombreuses interactions au cours de ces trois ans de thèse. Claude, un grand merci pour ta gentillesse et ta sympathie! Un grand merci ensuite à mes deux rapporteurs Thierry Giamarchi et Henrik Rønnow. Rare sont les théoriciens proches des expérimentateurs et Thierry fait partie de ce petit groupe. Merci d'avoir apporté ton regard de théoricien sur ce travail purement expérimental. Henrik, merci d'avoir accepté ce dur labeur de lecture de ce manuscrit 100% français. J'en arrive à mes examinateurs. Merci à Isabelle Mirebeau d'avoir accepté de faire partie de ce jury, bien que n'étant pas de ce domaine très restreint du magnétisme basse dimension. Un grand merci également à Juan Rodriguez-Carvajal qui a pu trouver un peu de temps dans son emploi surchargé pour pouvoir participer à ce jury. Merci également pour ces nombreuses discussions que nous avons eu tout au long de cette thèse qui m'ont permis de progresser énormément en affinement de structure (on peut parler de Fullprof hotline) mais également pour tes encouragements.

Je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse, Béatrice Grenier et Louis-Pierre Regnault. Je te remercie Béatrice de m'avoir encadré lors de ces trois années et de m'avoir formé à la diffusion neutronique. Comme tu l'as souligné lors de ma soutenance, cette thèse n'a pas été un long fleuve tranquille, mais nous y sommes arrivés! A Louis-Pierre, un grand merci! Malgré un début de thèse sans trop d'interaction, la deuxième moitié m'a permis de mieux te connaître et surtout d'apprécier à sa juste valeur le puits (sans fond) de science que tu es, mais également la personne. Tu as su me faire relativiser sur beaucoup de choses et également m'apporter ton soutien sur la fin de la thèse (tant sur la partie rédactionnelle que sur mon devenir).

Je remercie Jiri Kulda de m'avoir accepté dans son groupe à l'ILL. J'aimerais également remercier Monica, Martin B., Alain, Philippe, La meule entre autres qui ont permis de rendre ce passage à l'ILL fort sympathique.

Je tiens également à remercier les personnes du MDN : Eric et Fredo pour les discussions scientifiques et également pour leur sympathie tout au long de la thèse. Les deux "jeunes" Nico et Justin, bientôt votre tour... Comme j'en suis aux personnes du CEA, je tiens à remercier les personnes de notre couloir au C5 : Jean-Pascal, Pierre, Alain et Jean-Pierre. Et surtout Marielle. En plus d'être une secrétaire hors du commun, ton soutien et ta gentillesse m'ont énormément aidé au cours de ces trois ans. Sans parler que tu as su me mettre des coups de pieds aux fesses quand j'en avais bien

besoin. Merci!!

Pascal, merci pour ces superbes cristaux que tu nous as fourni et également pour ta gentillesse. Nos discussions ont toujours été très bénéfiques pour ma motivation.

Je remercie également mes collègues thésards Colin et Irene (j'espère que tu vas trouver un nouveau collègue pour le café du matin).

Je tiens également à dire un merci et bravo aux techniciens en général (trop souvent oubliés). Sans vous, les expériences ne pourraient pas se dérouler dans d'aussi bonnes conditions. Je remercie particulièrement les techniciens des instruments CRG Jacques, Pascal et Bruno. Bien plus que d'être présent lors des manip pour la partie technique, vous avez su rendre ces longues journées très enrichissantes par vos explications et aussi très agréables par votre bonne humeur. Merci également aux personnes du groupe environnement échantillon, et plus particulièrement Olivier Losserand qui m'a appris beaucoup sur les bases de la cryogénie et qui a su ne pas perdre le nord lors des nombreuses manip où ma poisse légendaire s'est invité à la partie. Merci pour ta sympathie et ta bonne humeur.

Je ne vais pas non plus oublier les deux personnes qui m'ont permis de m'évader de l'univers de la thèse : Mathilde et Greg. Je tiens particulièrement à féliciter Greg d'avoir réussi à supporter trois soutenances de thèse dont il n'en avait rien à faire (la dernière était la meilleure non ?). Un grand bravo! En tout cas, merci à tous les deux pour votre amitié.

J'en arrive donc à la dream team de cette thèse. Les personnes les plus importantes qui m'ont permis de tenir bon quand la houle a failli faire chavirer le navire.

Je pense tout d'abord à Yann. Un modèle de thésard. Une force tranquille. Et désormais, un prof... sans élève. Merci pour ces longs échanges sur le métal (désolé, Dimmu Borgir, ça passera jamais...) et toutes ces bières partagées (sans parler d'une certaine bouteille de Chartreuse pendant Hercules). A très bientôt lors de ton prochain passage.

Je pense ensuite à mon autre co-bureau, celui de l'ILL cette fois. Cette personne avec qui j'ai passé sans doute le plus de temps ces deux dernières années. En plus d'avoir passé des heures à discuter de sciences dans le bureau (bon, pas uniquement bien sûr...), je ne compte pas les heures passées dans les bars et les concerts. Tu as également été d'un soutien infaillible pour la fin de la thèse. Un grand merci mec!!

Stéphane Raymond... Malgré ce que nous avons souvent dit d'une tierce personne avec Martin, tu es notre modèle à tous. En tout cas, un grand merci pour tout!!

Enfin, venons-en aux femmes. Pour être super original, je vais remercier ma mère, présente du début à la fin. Nath, rencontrée lors d'une réunion de chercheurs en quête d'aventures (qu'on appelle couramment une "conférence") et qui désormais partage mon quotidien. Je t'embrasse.

J'ai sans doute oublié du monde. A ceux-ci, merci aussi!!

Allez, bonne lecture et à bientôt pour un apéro au Douceur et quelques pintes au O'Callaghan!!





# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Magnétisme basse dimension</b>	<b>5</b>
1.1 Chaînes uniformes . . . . .	5
1.1.1 Spins entiers . . . . .	6
1.1.2 Spins demi-entiers . . . . .	7
1.2 Chaînes non-uniformes . . . . .	9
1.2.1 Chaînes à couplages alternés . . . . .	10
1.2.2 Chaînes XXZ . . . . .	13
1.3 Système gappé et champ magnétique . . . . .	15
<b>2 Diffusion neutronique</b>	<b>19</b>
2.1 Généralités sur le neutron . . . . .	19
2.1.1 Pourquoi les neutrons? . . . . .	19
2.1.2 Diffusion neutronique . . . . .	21
2.2 Diffusion élastique – diffraction . . . . .	22
2.2.1 Diffusion nucléaire élastique . . . . .	22
2.2.2 Diffusion magnétique élastique . . . . .	23
2.2.3 Diffraction par un cristal . . . . .	25
2.3 Diffraction en pratique . . . . .	29
2.3.1 Détermination de structure magnétique . . . . .	29
2.3.2 Diffractomètres . . . . .	30
2.3.3 Intensités et corrections . . . . .	32
2.4 Diffusion inélastique . . . . .	34
2.4.1 Diffusion inélastique magnétique . . . . .	35
2.4.2 Spectromètre 3-axes . . . . .	36
<b>3 Chaînes alternées F-AF : DMA-CuCl<sub>3</sub></b>	<b>39</b>
3.1 Généralités sur le composé . . . . .	39
3.1.1 Aspects structuraux . . . . .	39
3.1.2 Magnétisme . . . . .	41
3.2 Détails expérimentaux . . . . .	46
3.3 Ordre magnétique en champ nul . . . . .	47
3.3.1 Vecteur de propagation . . . . .	47
3.3.2 Détermination de la structure magnétique . . . . .	48
3.4 Effet du champ magnétique - Diagramme <i>H-T</i> . . . . .	51
3.4.1 Caractérisation de la phase FIMO . . . . .	51

3.4.2	Diagramme de phase champ-température . . . . .	52
3.4.3	Structure magnétique de la phase FIMO . . . . .	57
3.5	Conclusion . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Chaîne de spins de type Ising : <math>\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8</math></b>	<b>59</b>
4.1	Généralités sur le composé . . . . .	59
4.2	Mesures de chaleur spécifique . . . . .	64
4.3	Phase de Néel . . . . .	67
4.3.1	Préliminaires expérimentaux . . . . .	67
4.3.2	Structure nucléaire à basse température . . . . .	68
4.3.3	Vecteur de propagation en champ nul . . . . .	69
4.3.4	Analyse de symétries . . . . .	70
4.3.5	Structure magnétique champ nul . . . . .	71
4.4	Effet du champ magnétique . . . . .	74
4.5	Phase incommensurable longitudinale . . . . .	77
4.6	Diagramme de phase champ-température . . . . .	78
4.7	Étude des excitations magnétiques en champ nul . . . . .	81
4.7.1	Champ cristallin . . . . .	82
4.7.2	Excitations basse énergie . . . . .	86
4.7.3	Modes acoustiques et optiques . . . . .	88
4.8	Conclusion . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Chaînes alternées AF-AF dans un composé organique : <math>\text{D-F}_5\text{PNN}</math></b>	<b>93</b>
5.1	Généralités sur le composé . . . . .	93
5.1.1	Cristallographie et magnétisme . . . . .	93
5.1.2	$\text{F}_5\text{PNN}$ deutéré . . . . .	97
5.1.3	Intérêts du composé . . . . .	97
5.2	Étude structurale . . . . .	99
5.2.1	Transition induite par la température . . . . .	100
5.2.2	Structures cristallographiques en champ nul . . . . .	102
5.2.3	Transition cristallographique induite sous champ magnétique . . . . .	106
5.2.4	Structure cristallographique sous champ . . . . .	107
5.2.5	Bilan intermédiaire sur l'étude structurale . . . . .	108
5.3	Excitations magnétiques . . . . .	109
5.3.1	Excitations magnétiques en champ nul . . . . .	109
5.3.2	Effet du champ magnétique sur le gap d'énergie . . . . .	111
5.3.3	Excitations magnétiques dans la phase saturée . . . . .	113
5.3.4	Bilan de l'étude des excitations magnétiques . . . . .	114
5.4	Nature de la transition structurale . . . . .	115
5.5	Conclusion . . . . .	117
	<b>Conclusion</b>	<b>119</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>125</b>





# Introduction

Ces dernières années, un intérêt croissant s'est porté sur les systèmes magnétiques unidimensionnels ou quasi-unidimensionnels (chaînes de spins) à couplages antiferromagnétiques (AF) dans lesquels les effets quantiques jouent un rôle important. Dans ces systèmes, un grand nombre de phénomènes physiques très intéressants interviennent. De plus, ces derniers présentent la particularité d'être décrits par des modèles théoriques qu'il est possible de résoudre exactement permettant ainsi une comparaison directe avec l'expérience, chose beaucoup plus difficile pour les systèmes 2D ou 3D.

Parmi les effets magnétiques très intéressants, l'étude des ordres magnétiques induits sous champ dans des systèmes de spins présentant un gap d'énergie et l'étude des plateaux d'aimantation sont deux exemples de sujet de très grand intérêt dans le domaine de la physique de la matière condensée. Pour ces raisons, les chaînes de spins frustrées et alternées ont fait l'objet de nombreuses études. Dans ces systèmes, l'état fondamental est un singulet non magnétique. Leurs premiers états excités sont séparés de cet état fondamental singulet par une bande d'énergie interdite. A cause de ce gap d'énergie, ces systèmes sont magnétiquement inactifs en champ nul (non magnétique). Ce qui est remarquable est que l'application d'un champ magnétique permet d'induire un ordre magnétique dans le système et ainsi de modifier complètement ses propriétés magnétiques. Ces phénomènes induits par un paramètre extérieur au système (champ magnétique ou pression par exemple) font partie du domaine très fascinant et très actif qu'est l'étude des transitions de phases quantiques.

La diffusion neutronique couplée à d'autres mesures microscopiques, telle que la résonance magnétique nucléaire, et à des mesures macroscopiques comme la chaleur spécifique et la susceptibilité, permet une étude approfondie des propriétés statiques et dynamiques de ces transitions de phases quantiques et ainsi une meilleure compréhension de ces systèmes.

Le travail de thèse que nous allons présenter a porté sur trois composés différents : DMA-CuCl<sub>3</sub>, BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et D-F<sub>5</sub>PNN.

DMA-CuCl<sub>3</sub> est un composé dont le moment magnétique est porté par des atomes de cuivre organisés en chaînes de dimères. L'étude des propriétés macroscopiques a permis de mettre en avant des propriétés magnétiques totalement inhabituelles. Ainsi DMA-CuCl<sub>3</sub> est actuellement l'objet de nombreuses études. Ces propriétés macroscopiques ont déjà été largement étudiées mais n'ont pas abouti à un modèle sûr les décrivant. Le principal résultat de ces études a été de montrer que DMA-CuCl<sub>3</sub> semble être constitué d'un mélange de deux types de dimère : un antiferromagnétique et un ferromagnétique. De plus, lorsqu'un champ magnétique est appliqué à basse température, deux transitions de phase se produisent faisant apparaître deux types d'ordre magnétique dans son

diagramme de phase champ-température. L'étude par diffusion neutronique permettrait d'éclaircir de nombreuses zones d'ombres (aider à trouver un modèle par exemple) concernant les propriétés de ce composé.

$\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  est un exemple de composé de chaînes de spins décrit par le modèle XXZ. Ce modèle a été très largement étudié théoriquement et donne toujours lieu à l'heure actuelle à de nombreuses investigations. Le magnétisme de  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  est porté par l'atome de cobalt de spin  $S = 3/2$ . Les différentes mesures macroscopiques (aimantation, susceptibilité...) ont montré la présence d'une forte anisotropie dans ce système. A basse température et en champ nul, une transition fait passer le système d'une phase paramagnétique à un ordre de Néel. Habituellement, l'application d'un champ magnétique induit une transition de type spin-flop entraînant les moments magnétiques à s'ordonner dans le plan perpendiculaire à la direction d'application du champ. Dans  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  l'existence d'une transition de phase vers un ordre magnétique incommensurable longitudinal (ICL) a été prédite dans une étude théorique récente. Dans cette phase, les spins resteraient alignés suivant le champ magnétique. Une étude par diffusion neutronique est la mieux adaptée pour vérifier cette prédiction. En particulier, la connaissance de la structure magnétique sous champ serait une preuve incontestable de l'existence d'un ordre incommensurable longitudinal.

$\text{F}_5\text{PNN}$  est un composé organique considéré comme un exemple de système à chaînes à couplages AF alternés. Il est sans ordre magnétique en champ nul et l'application d'un champ le fait entrer dans une phase ordonnée. L'étude de ce composé est très intéressante car elle touche au domaine du magnétisme moléculaire, le moment magnétique étant porté par un électron délocalisé sur une molécule organique. L'intérêt porté sur  $\text{D-F}_5\text{PNN}$  est lié à un désaccord entre l'interprétation des mesures macroscopiques à basse température qui semble indiquer que le système est constitué de chaînes à couplages AF alternés et la structure cristallographique connue qui implique que ces échanges sont uniformes pour des raisons simples de symétrie. De plus, l'application d'un champ magnétique à basse température semble permettre de modifier l'alternance des échanges. Ainsi deux questions se posent sur ce composé : y-a-t'il une transition cristallographique à basse température et en champ nul permettant de lever le désaccord entre la structure connue et l'interprétation des mesures macroscopiques ? Quel est l'effet du champ magnétique à basse température d'un point de vue microscopique ?

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante.

Dans le **premier chapitre**, les propriétés générales des systèmes basse dimension sont présentées. En partant des deux cas d'école de chaînes de spins Heisenberg entiers et demi-entiers à couplages uniformes, l'effet d'un écart à l'uniformité des couplages et à l'isotropie sera ensuite exposé. Le propos se portera principalement aux cas qui seront utiles pour la compréhension de la suite du manuscrit : les chaînes à couplages alternées et les chaînes XXZ.

Le moyen d'étude principal de cette thèse a été la diffusion neutronique. La présentation de cette méthode d'investigation fera l'objet du **chapitre 2**. Dans un premier temps les propriétés générales du neutron et de la diffusion neutronique seront abordées. Ensuite les diffusions élastique (diffraction) nucléaire et magnétique seront présentées, suivi d'une description des différents diffractomètres utilisés lors de cette thèse. Enfin, la diffusion inélastique magnétique sera présentée ainsi que le principe du spectromètre

3-axes.

Les chapitres 3, 4 et 5 traiteront des différents composés étudiés et des résultats obtenus. Au début de chaque chapitre, une partie introductive sur l'état de l'art de chaque composé permettra de mettre en avant leur intérêt.

L'étude par diffraction des neutrons des transitions de phase induites par la température et le champ dans DMA-CuCl<sub>3</sub> sera traitée dans le **chapitre 3**. Ce chapitre présentera la caractérisation des deux ordres magnétiques du diagramme de phase champ-température.

Le **chapitre 4** sera consacré à BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Une première partie portera sur les résultats obtenus par diffraction de neutrons. Les ordres magnétiques de la phase de Néel et de la phase induite par le champ seront décrits. Le diagramme de phase que nous avons mesuré sera comparé aux récentes prédictions théoriques. La deuxième partie de ce chapitre présentera des résultats préliminaires sur l'étude des excitations magnétiques en champ nul.

Le **dernier chapitre** sera consacré à l'étude du composé D-F<sub>5</sub>PNN. Dans la première partie, on s'intéressera au suivi de la structure cristallographique en fonction de la température puis du champ magnétique par diffraction neutronique. La deuxième partie traitera des résultats obtenus par diffusion inélastique des neutrons. Les dispersions en champ nul et sous champ magnétique dans la phase paramagnétique saturée seront présentées ainsi que le suivi des gaps d'énergie en fonction du champ magnétique appliqué.



# Chapitre 1

## Magnétisme basse dimension

Le travail de cette thèse consiste en l'étude de composés magnétiques à fort caractère unidimensionnel (1D). Dans ce chapitre, nous allons introduire quelques généralités sur la physique des systèmes 1D. Dans un premier temps, les cas très généraux des chaînes de spins à couplages uniformes seront présentés. Ensuite, nous nous intéresserons aux systèmes 1D s'écartant de cette uniformité. L'intérêt se portera principalement sur les chaînes de spins à couplages alternés et les chaînes XXZ. Enfin, l'effet de l'application d'un champ magnétique sur un système présentant un gap d'énergie entre le niveau fondamental et les premiers niveaux excités sera décrit.

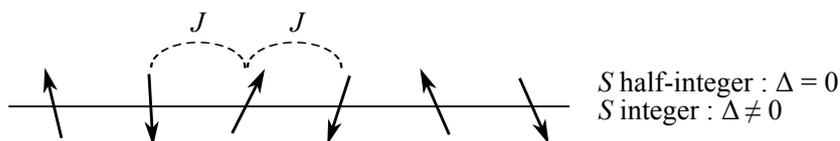
Tout au long de ce chapitre, une démarche descriptive a été adoptée, le but étant d'introduire les notions nécessaires à la compréhension de ce manuscrit. Nous laissons le soin au lecteur intéressé par plus de détails théoriques de se reporter aux références de ce chapitre et également au livre sur la physique des systèmes basses dimensions de T. Giamarchi [1].

### 1.1 Chaînes uniformes

L'Hamiltonien d'une chaîne de spins à couplages uniformes s'écrit :

$$\mathcal{H} = J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$$

où  $\vec{S}_i$  désigne le spin sur le site  $i$  et  $J$  est le couplage entre spins premiers voisins. Si  $J$  est positif, le couplage est antiferromagnétique (AF), alors que si  $J < 0$ , le couplage est ferromagnétique (F). Ce type de chaîne est représenté schématiquement sur la figure 1.1.



**Fig. 1.1** – Représentation schématique d'une chaîne de spins uniforme.

En 1983, la conjecture de Haldane [2–4] prévoit que la physique des chaînes Heisenberg (isotropes) doit être différente selon que les spins sont demi-entiers ou entiers.

### 1.1.1 Spins entiers

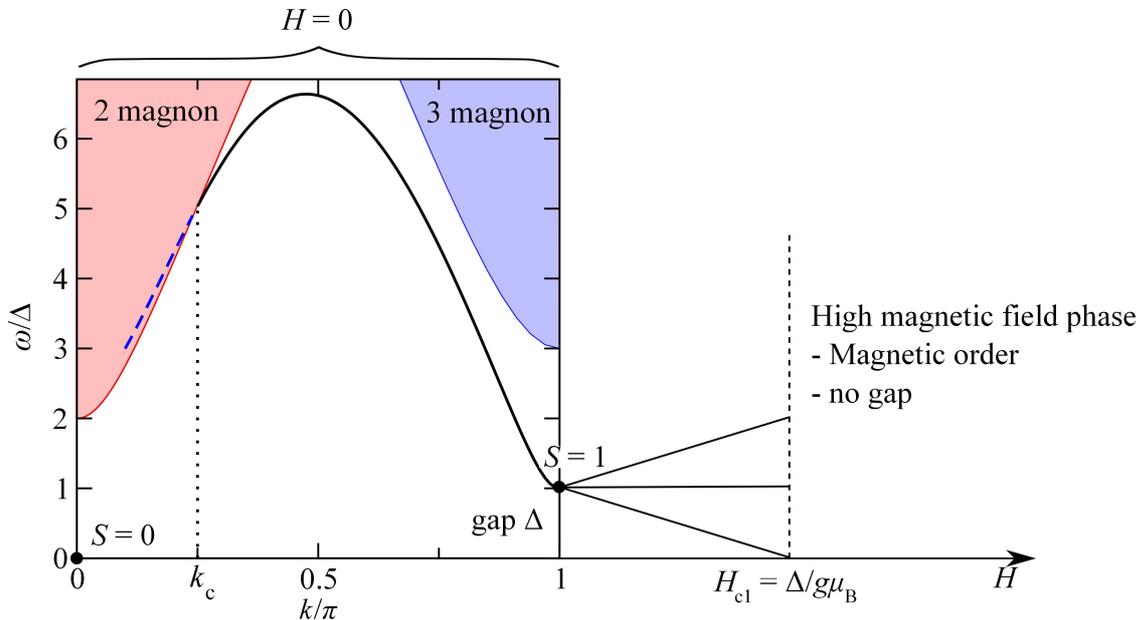
Dans la chaîne de spin  $S = 1$ , l'état fondamental est un état singulet ( $S = 0$ ) séparé du premier état excité par un gap d'énergie  $\Delta$ . La valeur de ce gap a été calculée par divers auteurs qui ont montré qu'elle est reliée à l'intégrale d'échange :  $\Delta \approx 0.41J$  pour  $S = 1$  [5–8] et  $\Delta \approx 0.085J$  pour  $S = 2$  [9]. Pour des spins plus grands, la relation liant la valeur du gap à l'interaction est :  $\Delta \sim 2JS \exp(-\pi S)$ .

L'état fondamental est décrit par un état désordonné où persiste un ordre entre les spins à courte distance sur une échelle de longueur  $\xi$  (longueur de corrélation). La fonction de corrélation spin-spin à  $T = 0$  décroît exponentiellement avec la distance inter-spin :

$$\langle \vec{S}_n \cdot \vec{S}_0 \rangle \approx \frac{(-1)^n}{\sqrt{|n|}} e^{-|n|/\xi}$$

Dans cette expression,  $\xi$  est exprimée en nombre de spins corrélés  $n$ . Les calculs numériques ont montré que cette longueur de corrélation résiduelle  $\xi$  est de l'ordre de 6 spins pour  $S = 1$ , et 50 pour  $S = 2$  [9].

Pour étudier cet état fondamental, il faut s'intéresser aux excitations magnétiques dans le système. La courbe de dispersion de ces excitations (magnons, ou plus précisément états liés de spinons), ainsi que l'effet de l'application d'un champ magnétique (sur lequel nous reviendrons plus loin) sont représentés sur la figure 1.2 [10]. L'état fondamental est un état singulet de spin  $S = 0$ . En  $k = \pi$ , le gap d'énergie  $\Delta$  sépare cet état singulet du premier état excité à une particule (1 magnon). En revanche, en  $k \approx 0$ , le premier état excité est un continuum à deux particules (2 magnons) séparé par un gap  $2\Delta$ . Il est prédit que l'excitation à un magnon disparaît dans le continuum à deux magnons au vecteur de diffusion critique  $k_c \approx 0.23\pi$  [11].



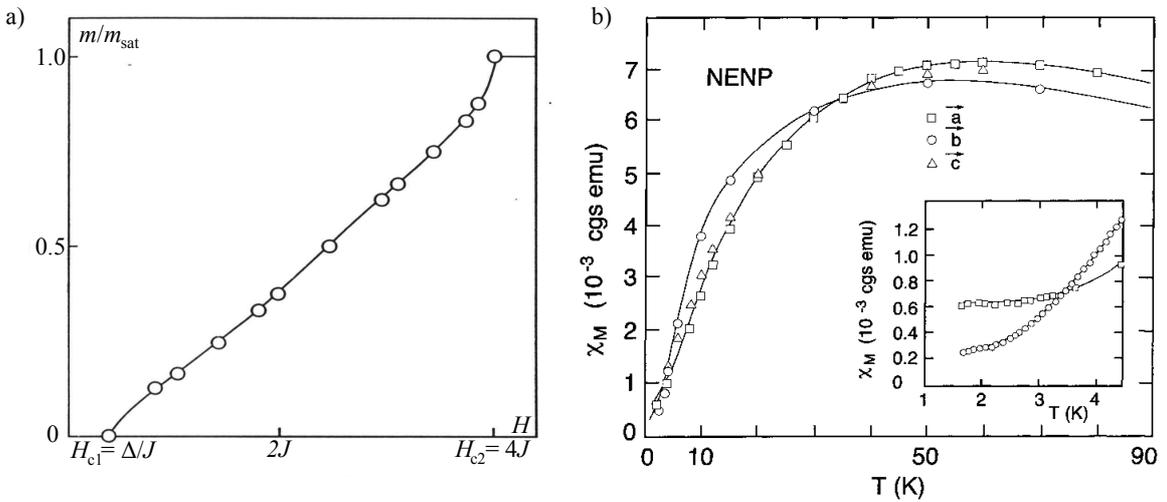
**Fig. 1.2** – Courbe de dispersion en champ nul [10] et éclatement du triplet (premier état excité) sous l'application d'un champ magnétique dans une chaîne Heisenberg de spin  $S = 1$ .

La présence de la phase de Haldane a été vérifiée dans différents composés à base

de nickel [12], dont le plus connu est  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{NO}_2\text{ClO}_4$  [13], couramment appelé NENP.

L'application d'un champ magnétique en  $k = \pi$  induit un éclatement Zeeman du triplet excité ("splitting" Zeeman) comme indiqué sur la partie droite de la figure 1.2. Lorsque le champ atteint la valeur critique  $H_{c1} = \Delta/g\mu_B$  (où  $g$  est le facteur de Landé et  $\mu_B$  le magnéton de Bohr), le gap d'énergie entre la branche du niveau le plus bas et le niveau fondamental se ferme. Une transition de phase se produit alors vers une phase magnétique sans gap.

Sur la courbe d'aimantation calculée [6], représentée sur la figure 1.3.a, la fermeture du gap correspond à l'augmentation de l'aimantation, alors que dans la phase de Haldane ( $0 \leq H < H_{c1}$ ), elle reste nulle. L'aimantation continue à croître avec l'augmentation du champ jusqu'à un second champ critique  $H_{c2}$  à partir duquel elle devient constante.  $H_{c2}$  correspond au champ de saturation.



**Fig. 1.3** – Propriétés thermodynamiques d'une chaîne Heisenberg AF uniforme de spins  $S = 1$  : (a) Courbe d'aimantation (adaptée de Sakai [6]) ; (b) Susceptibilité magnétique mesurée dans le composé NENP [13].

La présence d'un gap d'énergie s'observe également sur la susceptibilité magnétique (figure 1.3.b pour le composé NENP). A basse température, on peut montrer que la susceptibilité décroît exponentiellement de la manière suivante [14] :

$$\chi_{T \rightarrow 0} = \frac{C}{\sqrt{T}} e^{-\Delta/k_B T}$$

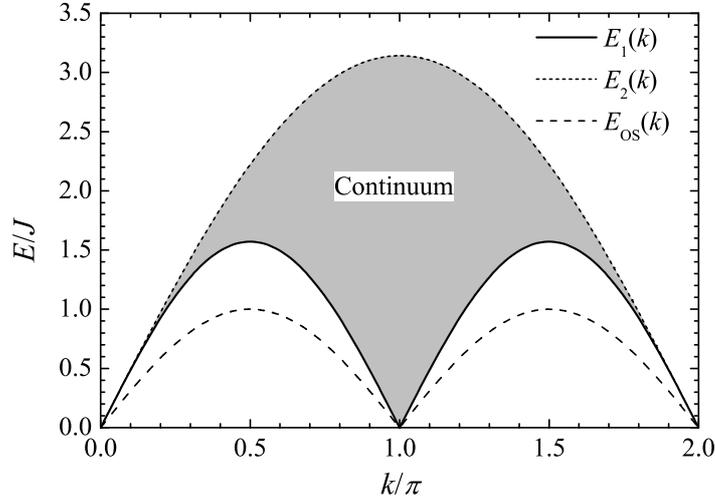
où  $C$  est une constante. La susceptibilité s'annule donc à  $T = 0$  (dans le cas idéal).

### 1.1.2 Spins demi-entiers

Contrairement aux chaînes Heisenberg uniformes de spins entiers, les chaînes de spins demi-entiers ne présentent pas de gap d'énergie. Ce type de système a été traité pour la première fois en 1931 par Bethe et la méthode utilisée est connue sous le nom d'ansatz de Bethe [15]. L'état fondamental est un état singulet  $S = 0$ , sans gap d'énergie avec

les premiers états excités dégénérés. Il y a alors une prolifération des excitations dans le niveau fondamental (continuum d'excitations). Les fluctuations quantiques suffisent alors à peupler les niveaux excités à  $T = 0$ .

La courbe de dispersion ainsi que le continuum d'excitations sont présentés sur la figure 1.4.



**Fig. 1.4** – Courbe de dispersion des excitations magnétiques de Des Cloiseaux et Pearson [16]  $E_1(k)$  et continuum d'excitations pour une chaîne Heisenberg AF de spin  $S = 1/2$ .

La borne inférieure du continuum a été calculée par Des Cloiseaux et Pearson ( $E_1(k)$ ) [16]. Il est intéressant de la comparer avec le résultat obtenu dans la limite classique ( $S \rightarrow \infty$ ) pour la relation de dispersion déduite des ondes de spins ( $E_{OS}(k)$ ). Les différentes limites sont données par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} E_1(k) &= \frac{\pi J}{2} \sin(k) \\ E_2(k) &= \pi J \sin\left(\frac{k}{2}\right) \\ E_{OS}(k) &= J \sin(k) \end{aligned}$$

L'existence du continuum d'excitations a été vérifiée dans différents composés,  $\text{KCuF}_3$  [17, 18] et  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [19] notamment.

Lorsque  $k_B T \ll J$ , les corrélations magnétiques apparaissent. L'état fondamental est quasiment ordonné à température nulle. L'inverse de la longueur de corrélation magnétique est donnée par :

$$\frac{1}{\xi} = \frac{\pi}{v} T \left\{ 1 - \frac{1}{2 \ln(T_0/T)} \right\}$$

où  $v = \pi J/2$  est la vitesse des excitations à  $T = 0$  et  $T_0$  est une constante de l'ordre de  $J$  [20]. Les corrélations spin-spin décroissent quant à elles beaucoup moins vite dans le cas de spins demi-entiers que dans le cas de spins entiers :

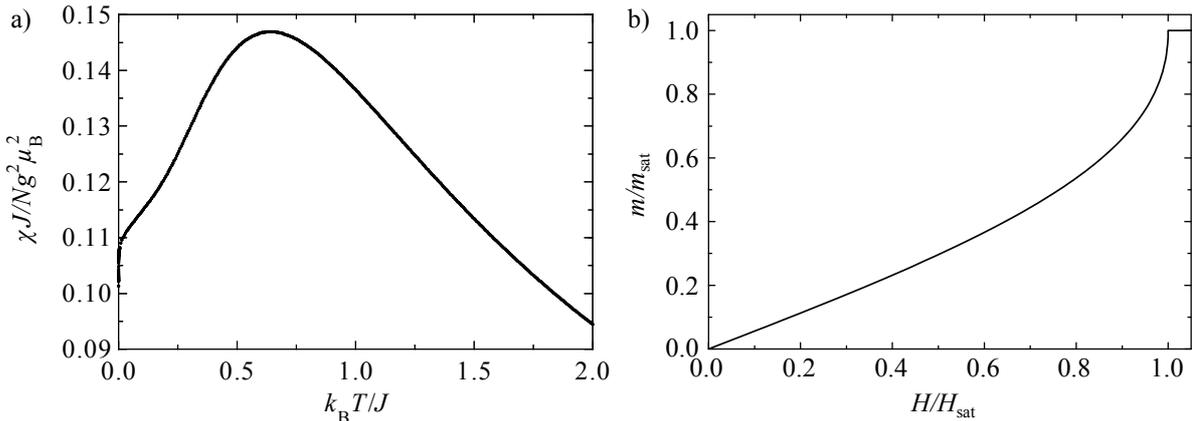
$$\langle \vec{S}_n \cdot \vec{S}_0 \rangle \approx (-1)^n |n|^{-\eta}$$

où  $\eta$  est l'exposant de Tomonaga-Luttinger sur lequel nous reviendrons plus loin.

Les propriétés macroscopiques telles que la susceptibilité magnétique et la courbe d'aimantation ont été étudiées par différents auteurs. Les travaux pionniers de Bulaevskii [21] et de Bonner et Fischer [22] ont été plus tard largement complétés [23]. La courbe de susceptibilité  $\chi(T)$ , montrée sur la figure 1.5.a, présente différentes propriétés caractéristiques reliées à l'intégrale d'échange. Elle présente un maximum  $\chi_{max}$  en  $T_{max}$ , données par les relations :

$$\begin{aligned} T_{max} &= 0.642J/k_B \\ \chi_{max} &= 0.1469Ng^2\mu_B^2/J \end{aligned}$$

La courbe d'aimantation permet d'étudier l'effet de l'application d'un champ magnétique. Sur la figure 1.5.b est présentée la courbe calculée par Bulaevskii [21]. Contrairement au cas d'une chaîne AF de spins entiers, dès qu'un champ magnétique est appliqué, l'aimantation augmente (il n'y a pas de zone, la phase de Haldane, pour laquelle l'aimantation reste nulle jusqu'à la fermeture du gap puisqu'ici  $\Delta = 0$ ). L'aimantation atteint la saturation pour un champ magnétique  $H_{sat} = \frac{2J}{g\mu_B}$ .



**Fig. 1.5** – Propriétés thermodynamiques d'une chaîne Heisenberg AF uniforme de spin  $S = 1/2$  : (a) Susceptibilité magnétique calculée (adaptée de [23]); (b) Courbe d'aimantation (adaptée de Bulaevskii [21]).

## 1.2 Chaînes non-uniformes

Nous avons vu dans la section précédente les propriétés des chaînes AF Heisenberg à couplages uniformes. Cependant, il existe de nombreux systèmes s'écartant de cette uniformité. Dans cette section, nous allons présenter uniquement les systèmes que nous avons rencontrés lors de ce travail de thèse et qui vont aider à la lecture de ce manuscrit : les chaînes Heisenberg à couplages alternés et les chaînes XXZ uniformes.

### 1.2.1 Chaînes à couplages alternés

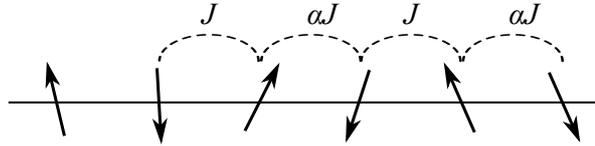
L'Hamiltonien d'une chaîne à couplages alternés peut s'écrire de trois manières différentes :

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_i J_1 \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} + J_2 \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1} \\ &= J_1 \sum_i \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} + \alpha \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1} \\ &= J \sum_i (1 + \delta) \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} + (1 - \delta) \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1}\end{aligned}$$

où  $J_1$  et  $J_2$  sont les intégrales d'échange. Le paramètre  $\delta$  est la modulation d'échange et  $\alpha$ , le paramètre d'alternance. Ces paramètres et couplages sont reliés entre eux par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}J_1 &= J(1 + \delta) = \frac{2J}{1 + \alpha} \\ \alpha &= \frac{J_2}{J_1} = \frac{1 - \delta}{1 + \delta} \\ \delta &= \frac{J_1}{J} - 1 = \frac{J_1 - J_2}{2J} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \\ J &= \frac{J_1 + J_2}{2} = J_1 \frac{1 + \alpha}{2}\end{aligned}$$

Sur la figure 1.6 est représentée schématiquement ce type de chaîne.



**Fig. 1.6** – Représentation schématique d'une chaîne Heisenberg à couplages alternés où  $\alpha$  est le paramètre d'alternance.

Dans tout ce manuscrit, nous allons utiliser la notation utilisant le paramètre d'alternance  $\alpha$ . Les différentes relations et théories qui vont être présentées dans la suite s'applique au cas de chaînes de spins  $1/2$ .

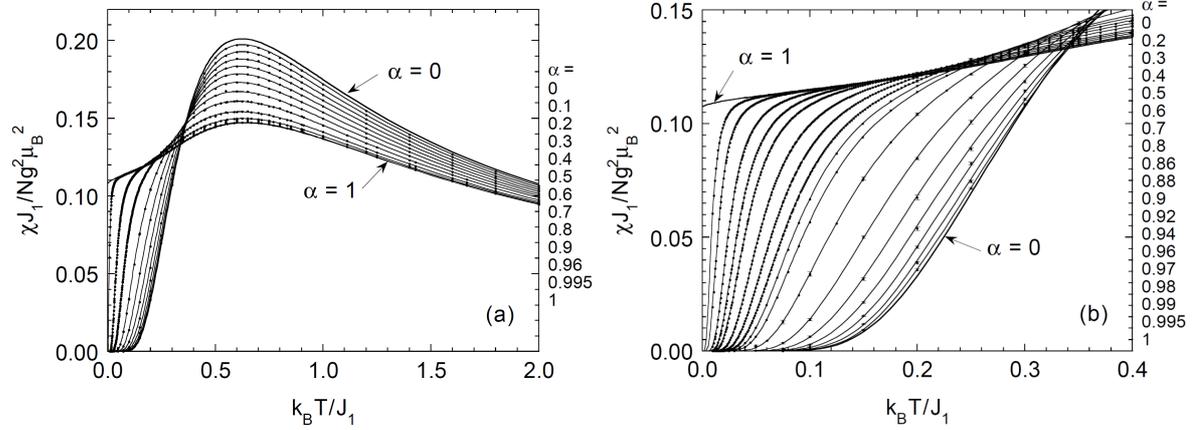
Suivant les gammes de valeurs des interactions, et donc de  $\alpha$ , plusieurs cas sont possibles.

#### Chaînes alternées AF-AF

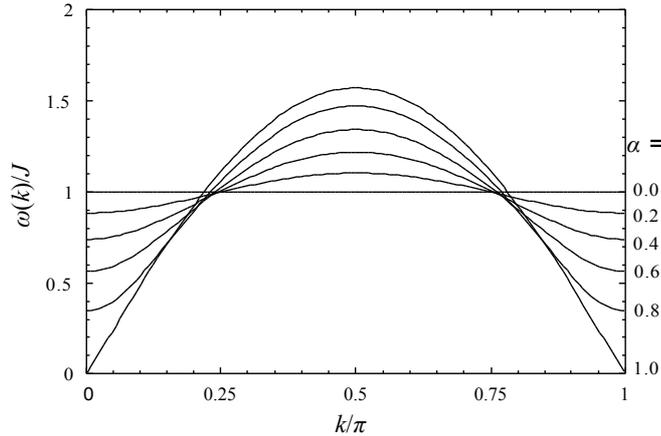
Lorsque  $J_1$  et  $J_2$  sont positifs ( $\alpha \geq 0$ ), avec  $J_1 \geq J_2 \leq 0$ , l'alternance des couplages est AF-AF. La chaîne uniforme correspond au cas particulier où  $\alpha = 1$  ( $J_1 = J_2 = J$ ). L'autre cas extrême,  $\alpha = 0$ , correspond à la chaîne de dimères isolés. Dès que  $\alpha$  est différent de 1, un gap d'énergie s'ouvre entre le niveau fondamental singulet  $S = 0$  et les premiers niveaux excités  $S = 1$ . On parle alors de "dimérisation" de la chaîne.

Les dépendances en température de la susceptibilité magnétique ont été calculées par divers auteurs pour différentes valeurs du paramètre d'alternance  $\alpha$  [23–25]. Sur la

figure 1.7 sont présentés les résultats obtenus par Johnston [23]. De la même manière que pour la chaîne uniforme de spins entiers, à basse température, la susceptibilité décroît exponentiellement avec la valeur du gap  $\Delta$ . Plus la valeur de  $\alpha$  tend vers zéro, c'est-à-dire plus le système est dimérisé et s'éloigne des chaînes uniformes, plus la valeur de  $\Delta$  est grande, ce qui se voit clairement sur la figure 1.7.



**Fig. 1.7** – Susceptibilité magnétique en fonction de la température pour différentes valeurs du paramètre d'alternance  $\alpha$  [23].



**Fig. 1.8** – Courbe de dispersion d'une chaîne alternée en champ nul et à  $T = 0$  pour différentes valeurs du paramètre d'alternance  $\alpha$  [26].

Les excitations magnétiques dans ces systèmes ont également été étudiées [26, 27]. Par la méthode de perturbation en  $\alpha$ , ces auteurs ont déterminé l'expression reliant la dispersion de la branche du niveau excité  $S = 1$  au paramètre d'alternance (figure 1.8) :

$$\begin{aligned} \frac{\omega(k)}{J_1} = & \left(1 - \frac{1}{16}\alpha^2 + \frac{3}{64}\alpha^3\right) - \left(\frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{4}\alpha^2 - \frac{1}{32}\alpha^3\right) \cos(2k) \\ & - \left(\frac{1}{16}\alpha^2 + \frac{1}{32}\alpha^3\right) \cos(4k) - \frac{1}{64}\alpha^3 \cos(6k) \end{aligned}$$

en se limitant à l'ordre 3 en  $\alpha$ .

De la même manière, le gap d'énergie  $\Delta$  est relié à  $\alpha$  par la formule approchée (valable pour  $0 < \alpha \lesssim 0.9$ ) :

$$\frac{\Delta}{J_1} \approx (1 - \alpha)^{3/4}(1 + \alpha)^{1/4}$$

Cette relation est vérifiée dans le cas du composé  $\text{CuGeO}_3$ , par exemple, pour lequel  $J_1 \approx 10.5$  meV et  $\alpha \approx 0.91$ .

Lorsque  $\alpha \rightarrow 1$  ( $\delta \rightarrow 0$ ), c'est-à-dire lorsque l'on se rapproche d'un système de chaînes à couplages uniformes, le gap est donnée par la relation [23] :

$$\frac{\Delta}{J_1} \approx \frac{\delta^{2/3}}{|\ln \delta|^{1/2}}$$

A l'ouverture du gap d'énergie entre le niveau fondamental et le premier niveau excité à 1 magnon  $S = 1$  s'associe également l'ouverture d'un gap entre l'excitation à 1 magnon et le continuum d'excitations à 2 magnons [28]. Ainsi, en  $k = 0$  et en  $k = \pi$ , le continuum est séparé du niveau fondamental de  $2\Delta$ .

L'existence d'une alternance des couplages le long d'une chaîne peut venir de deux principales causes.

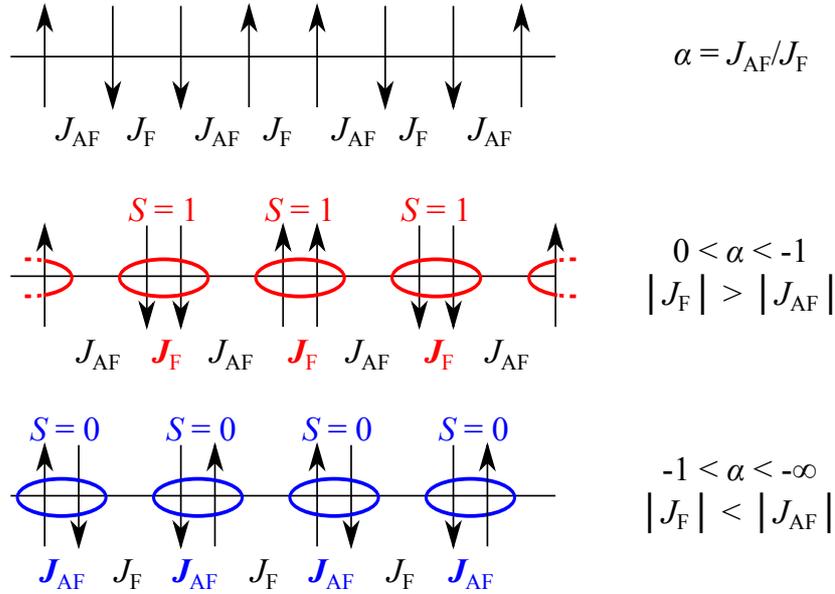
- les chemins d'échange entre les spins sont différents et entraînent deux valeurs d'interactions  $J_1 - J_2 - J_1 - J_2$ .  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  [29] et  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [30] sont deux exemples de composés dans lesquels cette configuration a été observée.
- la seconde cause pouvant entraîner une alternance des interactions est l'existence d'une transition spin-Peierls [31]. Dans ce cas, en-dessous d'une température critique  $T_{SP}$ , une déformation du réseau se produit, rapprochant les atomes magnétiques deux à deux et créant ainsi une dimérisation. L'exemple le plus connu est sans doute le composé  $\text{CuGeO}_3$  [32, 33].

Le chapitre 5 présente notre étude sur un composé décrit par le modèle de chaînes à couplages alternés AF–AF : D-F<sub>5</sub>PNN.

### Chaînes AF–F

Un autre type de chaînes à couplages alternés a été l'objet de plusieurs études [34–36] : les systèmes dans lesquels l'alternance des couplages est ferromagnétique-antiferromagnétique (F-AF). Dans ce cas, le paramètre d'alternance est négatif ( $\alpha < 0$ ). La physique de ce type de système dépend énormément de quel type d'interaction est dominante. Les différents scénarii sont représentés schématiquement sur la figure 1.9. Si l'on note  $\alpha = J_{AF}/J_F$ , le cas où  $-1 < \alpha < 0$  signifie que le couplage dominant est  $J_F$ . Dans ce cas, la chaîne de spins  $S = 1/2$  à couplages alternés revient à une chaîne AF de spins  $S = 1$  uniforme (cf section 1.1.1). Le cas  $-\infty < \alpha < -1$ , où les couplages dominants sont  $J_{AF}$ , revient à une chaîne de dimères  $S = 0$  couplés entre eux de manière ferromagnétique. Le point  $\alpha \approx -1$  est très intéressant car il correspond à une zone de croisement entre ces deux régimes.

Le composé DMA- $\text{CuCl}_3$ , dont les résultats seront présentés dans le chapitre 3, est un exemple de composé où  $\alpha \approx -1$ .



**Fig. 1.9** – Chaînes à couplages alternés F-AF.  $0 < \alpha < -1$  est équivalent à une chaîne de spins  $S = 1$  à couplages AF.  $-1 < \alpha < -\infty$  correspond à une chaîne de dimère  $S = 0$

### 1.2.2 Chaînes XXZ

L'Hamiltonien d'une chaîne XXZ s'écrit de la manière suivante :

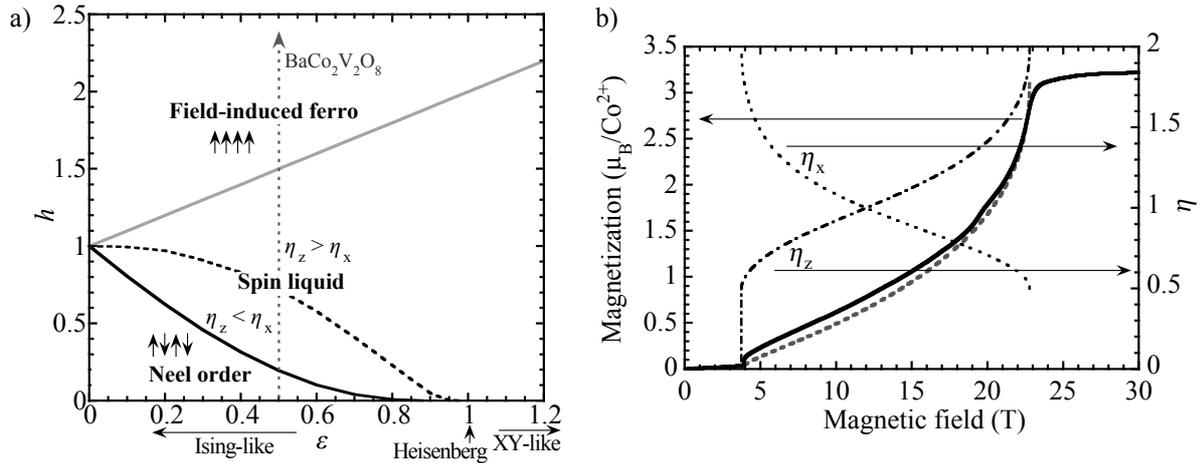
$$\mathcal{H} = J \sum_i \{ S_i^z \cdot S_{i+1}^z + \epsilon (S_i^x \cdot S_{i+1}^x + S_i^y \cdot S_{i+1}^y) \} - g\mu_B \sum_i S_i^z H$$

pour un champ magnétique  $H$  appliqué suivant la direction  $z$ . Dans cet Hamiltonien apparaît l'intégrale d'échange  $J$  (on se limitera au cas où les interactions sont antiferromagnétiques,  $J > 0$ ) et le paramètre  $\epsilon$  qui caractérise l'anisotropie d'échange. Suivant les valeurs de  $\epsilon$ , plusieurs types de systèmes peuvent être décrits :

- $\epsilon = 1$  correspond à l'Hamiltonien de Heisenberg (isotrope) que nous avons présenté précédemment.
- $\epsilon > 1$  est l'Hamiltonien avec un plan facile d'aimantation : une forte anisotropie dans le plan formé par les directions  $x$  et  $y$  va tendre à orienter les spins dans ce plan (aucune composante suivant  $z$ ). Par abus de langage, on parle également d'Hamiltonien de type XY.
- $\epsilon < 1$  est l'Hamiltonien avec un axe facile d'aimantation : une forte anisotropie suivant la direction  $z$  va forcer les spins à s'aligner dans cette direction. On parle également d'Hamiltonien de type Ising.

Le modèle des chaînes AF XXZ a été largement étudié théoriquement, et plus particulièrement son comportement sous champ, car il est soluble analytiquement [37–39]. Le diagramme de phase paramètre d'anisotropie-champ magnétique réduit ( $\epsilon$ - $h$  avec  $h = g\mu_B H/J$ ) est complètement connu (figure 1.10.a). Dans la suite de cette section, on s'appuiera sur les résultats expérimentaux et théoriques obtenus sur le système de type Ising  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  pour illustrer notre propos.

Dans toutes ces études, les indices de Tomonaga-Luttinger (TL),  $\eta_x$  et  $\eta_z$  avec  $\eta_x\eta_z = 1$ , jouent un rôle très important. Ces indices décrivent les corrélations spin-spin et



**Fig. 1.10** – (a) Diagramme de phase  $\epsilon$ - $h$ . La ligne en pointillés est la transition à laquelle il y a une inversion des indices de Tomonaga-Luttinger (TL). (b) Aimantation du composé  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  et indices TL calculés. (Courbes extraites de [40])

interviennent de la manière suivante dans leur expression :

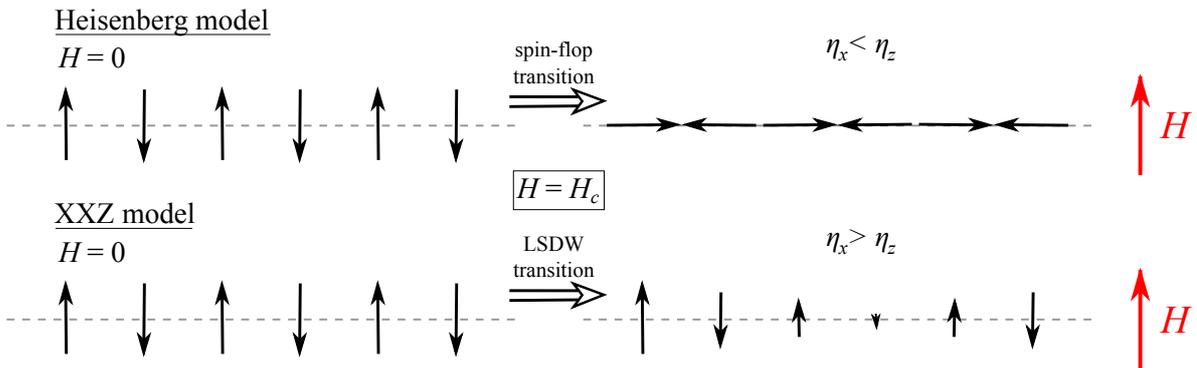
$$\begin{aligned} \langle S_0^x S_n^x \rangle &\approx (-1)^n n^{-\eta_x} \\ \langle S_0^z S_n^z \rangle - m^2 &\approx \cos(2k_F n) n^{-\eta_z} \end{aligned}$$

où  $\langle S_0^x S_n^x \rangle$  sont les corrélations transverses et  $\langle S_0^z S_n^z \rangle$  les corrélations longitudinales.  $m$  est l'aimantation par spin et  $k_F = \pi(1/2 - m)$  est le vecteur d'onde de Fermi.

Nous avons vu précédemment que dans le cas d'un système de spins  $S = 1/2$  à couplage AF  $J$  idéal aucun ordre magnétique ne pouvait exister à champ nul. Dans la réalité, ce type de système n'existe pas. En effet, il existe toujours des interactions inter-chaînes  $J'$  petites mais non nulles. Pour un système présentant une longueur de corrélation proportionnelle à  $J/T$ , l'effet de ces interactions est d'induire un ordre magnétique en dessous de  $k_B T_c \approx S^2 \sqrt{|J'|/|J|}$  [41]. Pour un système dont la longueur de corrélation  $\xi_0$  est finie à  $T = 0$ , l'ordre magnétique est attendu pour  $k_B T_c \lesssim S^2 \xi_0 J'$ .

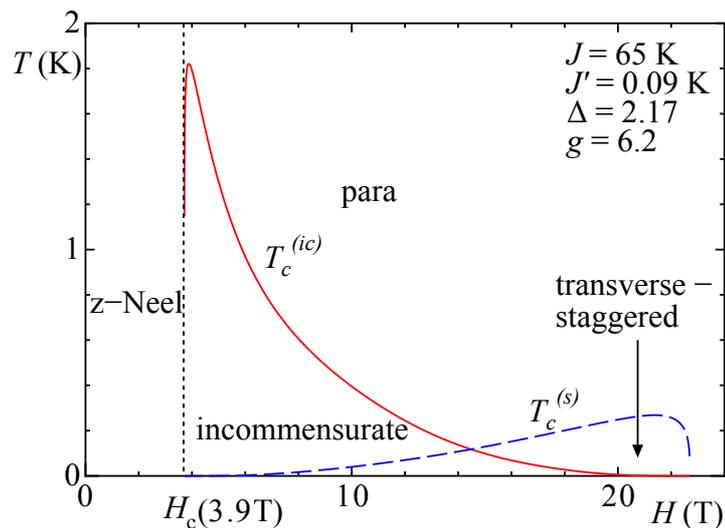
Pour un système Heisenberg ( $\epsilon = 1$ ),  $\eta_z$  est toujours plus grand que  $\eta_x$  et sous champ, une transition spin-flop se produit (pour  $H \geq H_c$ ). L'ordre magnétique (la direction des spins) est alors perpendiculaire à la direction du champ magnétique appliqué. Dans le cas d'un système XXZ de type Ising, sous certaines conditions de champ magnétique, du paramètre d'anisotropie  $\epsilon$  et de couplages inter-chaînes  $J'$ , il est possible d'avoir une inversion des indices de TL ( $\eta_x > \eta_z$ ). L'ordre induit sous champ est alors longitudinal (direction des spins colinéaire à la direction du champ appliqué) et incommensurable (nous parlerons de phase ICL). Ces deux transitions sont représentées schématiquement sur la figure 1.11.

À une certaine valeur du champ magnétique, les corrélations transverses redeviennent prédominantes. L'ordre ICL disparaît alors et une transition vers un ordre transverse (dans le plan perpendiculaire à la direction du champ magnétique appliqué) est attendue. Okunishi et Suzuki ont calculé différents diagrammes de phase  $H$ - $T$  pour différentes valeurs de  $J$ ,  $J'$ , du facteur de Landé  $g$  et du paramètre d'anisotropie inversé  $\Delta = 1/\epsilon$



**Fig. 1.11** – Représentation schématique de la transition spin-flop induite sous champ dans un système Heisenberg et de la transition vers la phase incommensurable longitudinale (ICL = LSDW pour *Longitudinal Spin Density Wave*) dans un système XXZ de type Ising.

[42]. Le diagramme de phase prédit pour le composé  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  est présenté sur la figure 1.12.



**Fig. 1.12** – Diagramme de phase champ-température calculé dans le cas de  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  [42].

Jusqu'à la découverte du composé  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , aucun composé présentant la phase incommensurable longitudinale induite par le champ magnétique n'était connu. Le chapitre 4 présentera notre étude sur ce composé.

### 1.3 Système gappé et champ magnétique

Dans les systèmes de chaînes de spins demi-entiers, tout écart à l'uniformité des interactions va entraîner l'ouverture d'un gap d'énergie entre le niveau fondamental et les premiers états excités. Nous avons présenté l'exemple de la chaîne à couplages alternés. L'effet de l'application d'un champ magnétique sur ce type de système est

très intéressant. Des transitions quantiques induites sous champ et de nouveaux ordres magnétiques sont ainsi prédits théoriquement. L'exemple de la phase incommensurable longitudinale dans des chaînes de type Ising a déjà été présenté. Dans ce qui suit, nous allons donner une description plus "générale" de l'effet du champ sur un système gappé.

Sur la figure 1.13 est présenté un exemple de scénario d'effet du champ magnétique sur un système gappé. En champ nul, l'ouverture du gap d'énergie (induit par l'alternance des couplages par exemple) est associé à un niveau fondamental singulet  $S = 0$ , c'est-à-dire une phase non magnétique (pas d'ordre). Lorsque le champ magnétique est appliqué, un éclatement Zeeman du premier niveau excité, le triplet  $S = 1$ , est observé (figure 1.13.(a,d)). La variation du gap d'énergie en fonction de la valeur du champ magnétique appliqué est connue [43] : le niveau de plus haute énergie s'écarte de la position  $\Delta$  en champ nul suivant la loi  $+g\mu_B H$  (en vert sur les figures 1.13.(a,d)) alors que l'écart entre le niveau fondamental et le premier niveau excité varie en  $-g\mu_B H$  (en rouge). Le niveau du milieu reste constant.

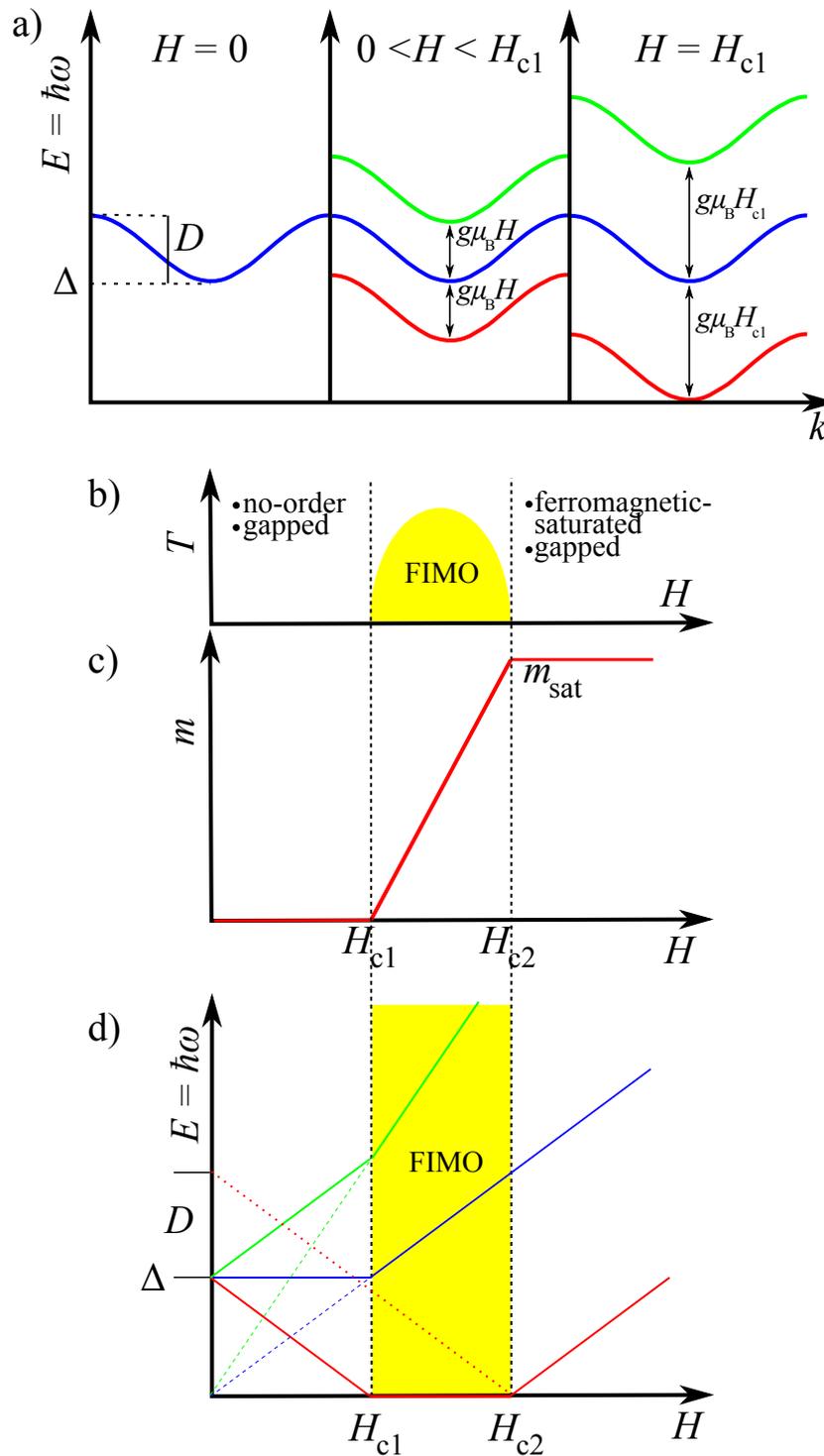
Le gap d'énergie se ferme à un premier champ critique  $H_{c1} = \Delta/g\mu_B$ . Au-dessus de ce champ, le système s'ordonne magnétiquement en-dessous d'une certaine température  $T_c$  dépendante des interactions inter-chaînes [44]. Cette phase d'ordre magnétique induit par le champ est couramment appelée par son anglicisme FIMO pour *Field Induced Magnetic Ordering*. Les moments magnétiques s'ordonnent dans le plan perpendiculaire à la direction d'application du champ magnétique.

Dans la phase FIMO, le gap entre le premier niveau excité et le niveau fondamental est nul. Une grande attention est portée pour les systèmes présentant ce type de phase car une condensation de Bose-Einstein des magnons a été prédite théoriquement [43, 45, 46]. Expérimentalement, de nombreux composés quasi-1D présentant une dimérisation des spins ont été intensivement étudiés. Citons les deux exemples les plus marquants que sont  $\text{TlCuCl}_3$  [46, 47] et  $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$  [48, 49].

La transition vers cette phase FIMO s'accompagne d'une croissance de l'aimantation (figure 1.13.c) restée nulle entre 0 et  $H_{c1}$  tant que le gap n'était pas fermé. Si l'on continue à augmenter le champ, l'aimantation croît également. Ce phénomène s'explique par le fait que le champ tend à aligner les moments dans sa direction (*canting* des spins). La croissance de l'aimantation s'arrête lorsque le champ magnétique atteint un second champ critique  $H_{c2}$ , le champ de saturation. Les moments magnétiques sont alors complètement alignés dans la direction du champ. Le système est dans la phase paramagnétique saturée.

Au-dessus de  $H_{c2}$ , un gap d'énergie se réouvre entre le niveau fondamental et le premier état excité (figure 1.13.d).

Dans le chapitre 5 consacré au composé D-F<sub>5</sub>PNN seront détaillées les études sur l'effet du champ magnétique sur un système présentant un gap de spin dans la phase champ nul.



**Fig. 1.13** – Effet du champ sur un système gappé. a) Eclatement Zeeman du triplet excité dans la phase gappée ( $0 \leq H \leq H_{c1}$ ).  $D$  est l'amplitude de la dispersion ; b) Diagramme de phase champ-température ; c) Courbe d'aimantation ; d) Gaps d'énergie en fonction du champ appliqué.

Ce chapitre introductif nous a permis de présenter des propriétés très générales des systèmes magnétiques quasi-unidimensionnels en se focalisant principalement sur les cas rencontrés au cours de cette thèse et qui seront décrits dans les chapitres 3, 4 et 5. Dans le prochain chapitre, nous allons nous intéresser à la diffusion neutronique, le principal outil utilisé pour l'investigation de ces systèmes.

# Chapitre 2

## Diffusion neutronique

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées au cours de cette thèse : mesures de chaleur spécifique sur un instrument PPMS, diffraction Laue (rayons X et neutron) et diffusion des neutrons. Le principal outil utilisé étant la diffusion neutronique, nous présenterons uniquement cette technique.

La diffusion des neutrons est à l'heure actuelle l'un des outils les mieux appropriés pour étudier les propriétés magnétiques au niveau microscopiques de la matière. Elle s'avère être quasiment indispensable après caractérisation des composés par des mesures macroscopiques telles que la chaleur spécifique, la susceptibilité...

Dans ce chapitre, nous allons présenter les avantages de l'utilisation des neutrons pour les études magnétiques. Pour cela, les propriétés générales des neutrons seront exposées dans un premier temps. Ensuite, les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées pour ce travail seront présentées : la diffraction des neutrons, pour les études statiques, et la diffusion inélastique des neutrons pour tout ce qui concerne la dynamique de spins. Au sein de chaque partie, nous décrirons brièvement les différents instruments sur lesquels nous avons travaillé : diffractomètres 4-cercles et deux axes bras levant et le spectromètre trois-axes.

Ce chapitre n'a pas la prétention d'être une description détaillée de cet outil. Le lecteur intéressé pourra se reporter aux références [50–52]. La partie théorique de la diffusion neutronique sera une présentation brève des notions importantes. Elle sera suivie d'une présentation d'une vision "pratique" de l'utilisation des neutrons pour l'étude de la matière.

### 2.1 Généralités sur le neutron

#### 2.1.1 Pourquoi les neutrons ?

Le neutron est une particule découverte en 1932 par James Chadwick [53]. Il possède une charge nulle, une masse  $m_n = 1.675 \times 10^{-27}$  kg, un spin  $S = 1/2$  et un moment magnétique  $\mu_n = 1.913 \mu_N$  ( $\mu_N$  étant le magnéton de Bohr nucléaire). La première utilisation du neutron dans une expérience de diffusion pour étudier la matière date de 1946. Depuis lors, de part ces différentes propriétés que nous venons de citer et des avancées technologiques, la diffusion neutronique est devenue l'une des techniques

d'exploration de la matière les plus utilisées.

Deux principales techniques sont utilisées pour produire des neutrons : les réacteurs nucléaires et les sources à spallation. Nous ne parlerons pas ici de la seconde technique, toutes les expériences de notre étude ayant été réalisées au réacteur à haut flux de l'Institut Laue Langevin de Grenoble.

Dans un réacteur, les neutrons sont produits par la fission nucléaire des éléments du combustible radioactif  $U^{235}$ . Dans le coeur du réacteur, refroidi à l'eau lourde, une partie des neutrons produits vient auto-alimenter la réaction nucléaire, permettant ainsi à un réacteur comme l'ILL de faire des cycles d'utilisation d'une cinquantaine de jours.

La réaction nucléaire produit des neutrons de très grande énergie, d'une vitesse de 20 000 km/s. Ces derniers sont ensuite ralentis et répartis dans différentes sources avant l'utilisation sur les expériences : les neutrons thermiques (vitesse  $v \approx 2.2$  km/s, énergie  $E \approx 25$  meV), les neutrons chauds ( $v \approx 10$  km/s,  $E \approx 520$  meV), les neutrons froids ( $v \approx 700$  m/s,  $E \approx 2.5$  meV) et ultra-froids ( $v \approx 10$  m/s). Après ces différentes sources, les neutrons sont transportés dans des guides vers les différentes zones expérimentales.

Pourquoi les neutrons sont-ils utilisés pour étudier la matière ? En plus de ses propriétés en tant que particule, le neutron peut être décrit comme une onde. Il lui est associé un vecteur d'onde  $\vec{k}$  et une longueur d'onde  $\lambda$  reliés à sa vitesse  $\vec{v}$  par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\vec{k} &= \frac{m_n \vec{v}}{\hbar} \\ \lambda &= \frac{2\pi}{k} = \frac{h}{m_n v}\end{aligned}$$

où  $h$  est la constante de Planck et  $\hbar = h/2\pi$ .

Son énergie est donc définie de la manière suivante :

$$E = \frac{1}{2} m_n v^2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n}$$

Si l'on considère sa longueur d'onde dans le cas "classique" des neutrons thermiques, elle se situe entre 1 et 4 Å. Cette longueur est de l'ordre de la distance inter-atomique. L'interaction entre un faisceau de neutrons et un réseau cristallin va donc engendrer des interférences. L'étude de ces interférences va permettre alors de connaître l'organisation atomique de la matière. Ce type d'étude statique est la diffusion élastique des neutrons, plus couramment appelée diffraction.

L'utilisation d'un faisceau de neutrons permet également d'étudier la dynamique des systèmes. L'énergie des neutrons thermiques, par exemple, se situe dans la gamme 5 - 100 meV. Cette plage d'énergie correspond typiquement aux énergies mises en jeu dans les excitations d'origine inter-atomique (phonons). La connaissance de l'énergie que le neutron transfère avec un système permet alors de connaître l'énergie des excitations. Ce type d'étude correspond à la diffusion inélastique.

Du fait que sa charge est nulle, le neutron est une sonde volumique. Contrairement aux rayons X (RX), le neutron va pouvoir pénétrer en profondeur dans la matière sans être arrêté par la barrière coulombienne créée par le cortège électronique des atomes. Une autre différence importante avec les rayons X vient du fait que l'interaction du

neutron avec les éléments du tableau de Mendeleïev n'est pas régi par la taille nuage électronique entourant l'atome, mais par un potentiel d'interaction défini pour chaque atome : la longueur de Fermi, sur laquelle nous reviendrons plus loin lorsque nous décrirons les interactions neutrons/matière. Pour donner un exemple typique, l'utilisation de la diffusion neutronique permet d'étudier les éléments légers comme l'hydrogène, ce dernier étant difficilement observable aux RX<sup>1</sup>.

L'autre propriété importante est le fait que le neutron possède un spin  $S = 1/2$ . Grâce à son moment magnétique intrinsèque, le neutron va pouvoir interagir avec les électrons non appariés des atomes magnétiques. L'étude de l'interaction magnétique entre le neutron et la matière permet ainsi de déterminer l'arrangement des moments magnétiques dans la matière (structure magnétique, par exemple) et également les excitations magnétiques (par exemple les magnons).

### 2.1.2 Diffusion neutronique

Lorsqu'un faisceau de neutrons interagit avec la matière, différents phénomènes peuvent se produire : absorption, réfraction et diffusion. Nous ne parlerons pas des deux premiers par la suite et allons focaliser notre discussion sur la diffusion.

Lors d'une interaction neutron-matière, le neutron incident de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  est diffusé par un système diffuseur, dont l'état initial est noté  $\lambda_i$ . L'interaction est décrite par le potentiel  $V$ . Après l'interaction, le neutron repart avec un vecteur d'onde  $\vec{k}_f$  et le système diffuseur se retrouve dans l'état  $\lambda_f$ .

Lors de l'interaction, deux types de transferts se produisent : un transfert de moment et un transfert d'énergie :

$$\begin{aligned} \hbar\vec{Q} &= \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_f && \text{Transfert de moment} \\ \hbar\omega &= E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m_n} (k_i^2 - k_f^2) && \text{Transfert d'énergie} \end{aligned}$$

où  $E_i$  et  $E_f$  sont les énergies avant et après diffusion et  $\vec{Q}$  est le vecteur de diffusion. Par définition, le transfert d'énergie est positif lorsque le neutron cède de l'énergie.

La quantité fondamentale mesurée lors d'une expérience de diffusion neutronique est la section efficace différentielle partielle définie de la manière suivante (figure 2.1) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{1}{\Phi} \left( \frac{\text{nb de neutrons diffusés par seconde dans l'angle solide } d\Omega \text{ autour de } \vec{k}_f \text{ et avec une énergie finale comprise entre } E_f \text{ et } E_f + dE_f}{d\Omega dE_f} \right)$$

où  $\Phi$  est le flux de neutrons incidents.

Dans le cadre l'approximation de Born, la section efficace différentielle partielle permettant de décrire le passage du système neutron-système diffuseur de l'état  $(\vec{k}_i, \lambda_i)$

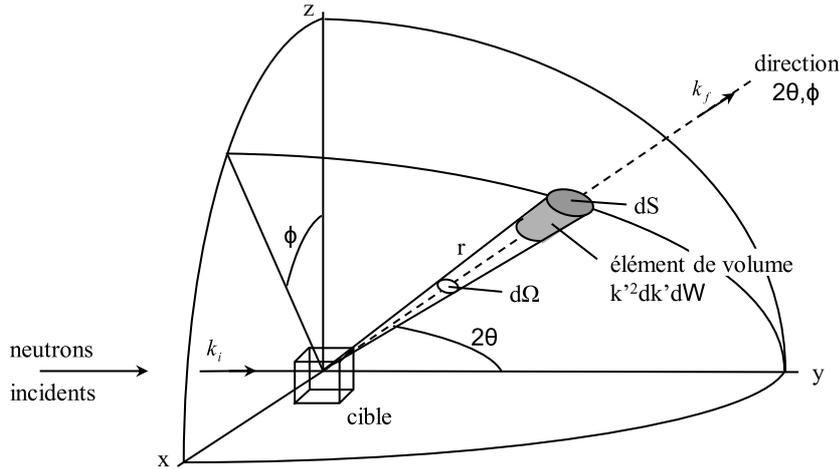
1. La comparaison avec les RX n'a pas pour but de dire que telle méthode est supérieure à telle autre méthode. Par leurs nombreuses différences, ces deux techniques rendent leurs utilisations complémentaires.

à l'état  $(\vec{k}_f, \lambda_f)$  s'écrit :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} \right)_{\lambda_i \rightarrow \lambda_f} = \frac{k_f}{k_i} \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar} \right)^2 \left| \langle \vec{k}_f, \lambda_f | V(\vec{r}) | \vec{k}_i, \lambda_i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda_i} - E_{\lambda_f})$$

Cette relation fondamentale est connue sous le nom de règle d'or de Fermi.

Dans le cas d'une interaction faisant intervenir le spin du neutron  $|\sigma\rangle$  (diffusion magnétique), le terme  $\langle \vec{k}_f, \lambda_f | V(\vec{r}) | \vec{k}_i, \lambda_i \rangle$  est remplacé par  $\langle \vec{k}_f, \lambda_f, \sigma_f | V(\vec{r}) | \vec{k}_i, \lambda_i, \sigma_i \rangle$ .



**Fig. 2.1** – Géométrie d'une expérience de diffusion.

Cette formule est très générale. Toute l'interaction est décrite par le potentiel d'interaction  $V(\vec{r})$ . Nous allons voir maintenant les différents types de diffusion.

## 2.2 Diffusion élastique – diffraction

Dans le cas de la diffusion élastique (diffraction), l'énergie des états initiaux et finaux est la même. On définit alors la section efficace différentielle qui s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{m_n}{2\pi\hbar} \right)^2 \left| \langle \vec{k}_f, \lambda_f | V(\vec{r}) | \vec{k}_i, \lambda_i \rangle \right|^2$$

On peut généralement définir une amplitude de diffusion :

$$\langle \lambda_f | a(\vec{Q}) | \lambda_i \rangle = \langle \vec{k}_f, \lambda_f | V(\vec{r}) | \vec{k}_i, \lambda_i \rangle$$

dans laquelle apparaît le vecteur de diffusion  $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ .

### 2.2.1 Diffusion nucléaire élastique

Si l'on considère un atome positionné en  $\vec{R}_i$ , le potentiel d'interaction neutron-noyau s'écrit alors :

$$V_{nuc}(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i)$$

l'amplitude de diffusion nucléaire est alors  $a_{nuc}(\vec{Q}) = b_i$ .

$b_i$  est la longueur de diffusion du noyau également appelé longueur de Fermi. Ce paramètre peut être complexe, sa partie imaginaire décrivant alors l'absorption des neutrons par le noyau.  $b_i$  joue un rôle très important pour la diffusion neutronique : il peut être différent pour chaque isotope d'un même noyau et varie aléatoirement avec le numéro atomique  $Z$ , contrairement à l'interaction des RX par la matière pour laquelle la diffusion est proportionnelle à  $Z$ . Ainsi, en diffusion neutronique, il est possible de différencier les différents isotopes des atomes présents dans la matière et les neutrons sont également sensibles aux éléments légers, par exemple l'hydrogène, contrairement aux rayons X pour lesquels cet élément est quasiment transparent.

## 2.2.2 Diffusion magnétique élastique

La diffusion magnétique des neutrons vient du couplage entre le moment magnétique  $\vec{\mu}_n$  porté par le neutron et le champ magnétique polaire  $\vec{H}$  créé par les électrons non-appariés de l'atome. Le potentiel d'interaction magnétique s'écrit :

$$V_{mag}(\vec{r}) = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{H} = -\vec{\mu}_n \cdot \sum_i \left\{ r \vec{\partial}_t \left( \frac{\vec{\mu}_i \wedge \vec{r}}{r^3} \right) - \frac{2\mu_B}{\hbar} \left( \frac{\vec{p}_i \wedge \vec{r}}{r^3} \right) \right\}$$

Dans cette expression apparaissent différentes quantités :

moment magnétique du neutron :	$\vec{\mu}_n = -\gamma\mu_N\vec{\sigma}$ avec $\gamma = 1.9132$
moment magnétique de l'électron $i$ non apparié :	$\vec{\mu}_i = -2\mu_B\vec{s}_i$
magnéton de Bohr nucléaire :	$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$
magnéton de Bohr :	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$

$\vec{p}_i$  et  $\vec{s}_i$  sont les quantités de mouvement et de moment magnétique de l'électron  $i$ ,  $m_p$  est la masse du proton et  $m_e$  est la masse de l'électron. La somme apparaissant dans l'expression du potentiel d'interaction est faite sur tous les électrons  $i$  non appariés.

L'amplitude de diffusion magnétique s'écrit :

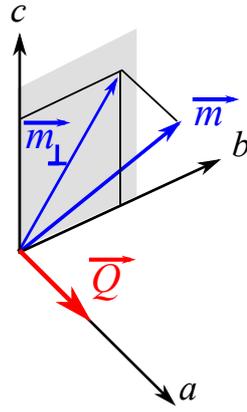
$$a_{mag}(\vec{Q}) = p\vec{\sigma} \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q})f(\vec{Q})$$

$f(\vec{Q})$  est le facteur de forme sur lequel nous allons revenir plus loin et  $p$  est une constante définie de la manière suivante :

$$p = \gamma \frac{e^2}{2m_e c^2} = \gamma \frac{r_e}{2} = 0.2692 \times 10^{-12} \text{ cm}$$

Dans l'amplitude de diffusion magnétique apparaît le terme  $\vec{M}_\perp(\vec{Q})$ . Ce dernier est la projection du moment magnétique  $\vec{M}(\vec{Q})$  dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  (figure 2.2). Il s'écrit de la manière suivante (où nous avons introduit  $\hat{Q}$ , le vecteur unitaire de  $\vec{Q}$ ) :

$$\vec{M}_\perp(\vec{Q}) = \sum_i \left\{ \hat{Q} \wedge \left( 2\vec{s}_i \wedge \hat{Q} \right) + \frac{2i}{\hbar Q} \left( \vec{p}_i \wedge \hat{Q} \right) \right\} \cdot e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i}$$



**Fig. 2.2** – Projection du moment magnétique dans le plan perpendiculaire à la direction de  $\vec{Q}$ .

Le facteur de forme magnétique  $f(\vec{Q})$  reflète l'extension spatiale du nuage électronique magnétique. Ce dernier est déterminé par la transformée de Fourier de la distribution des électrons non appariés de l'atome isolé. Il est possible de le calculer exactement. Le but ici n'étant pas de décrire exactement ce terme, nous allons directement utiliser la formule simplifiée obtenue dans le cadre de l'approximation dipolaire, dans le cas des métaux de transition.

Dans le cadre de cette approximation, le facteur de forme magnétique peut s'écrire sous la forme :

$$f(\vec{Q}) = \langle j_0(\vec{Q}) \rangle + \left(1 - \frac{2}{g}\right) \langle j_2(\vec{Q}) \rangle$$

où  $g$  est le facteur de Landé.  $\langle j_0 \rangle$  et  $\langle j_2 \rangle$  sont des fonctions de Bessel sphériques. L'approximation analytique de ces termes permet de les écrire sous une forme qui peut être directement utilisée :

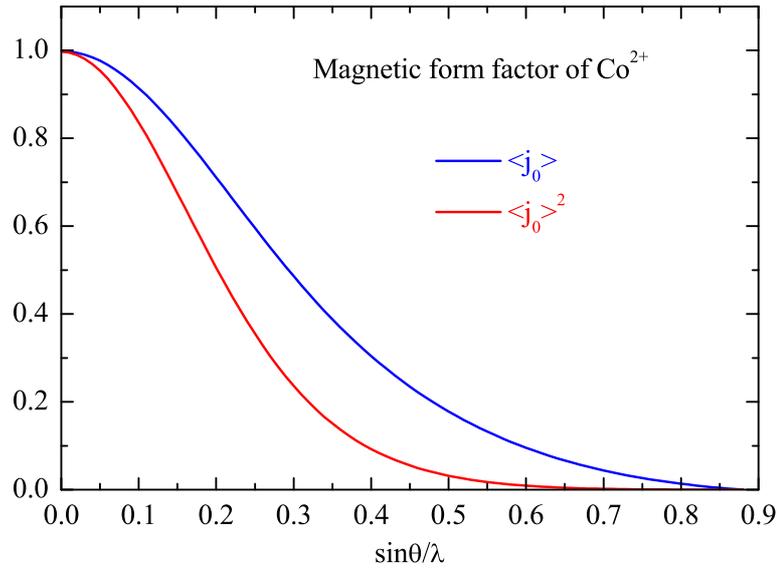
$$\begin{aligned} \langle j_0 \rangle &= A_0 e^{-a_0 s^2} + B_0 e^{-b_0 s^2} + C_0 e^{-c_0 s^2} + D_0 \\ \langle j_2 \rangle &= s^2 \left( A_2 e^{-a_2 s^2} + B_2 e^{-b_2 s^2} + C_2 e^{-c_2 s^2} + D_2 \right) \end{aligned}$$

avec :

$$s = \frac{Q}{4\pi}$$

Les constantes  $(A_i, a_i, B_i, b_i, C_i, c_i, D_i)$  sont listées dans de nombreuses références [54]. Sur la figure 2.3 est présenté le tracé de  $\langle j_0 \rangle$  pour l'ion  $\text{Co}^{2+}$ .

Sur cette figure est également représenté  $\langle j_0 \rangle^2 = f^2$  qui intervient dans l'expression de l'intensité magnétique ( $\propto a_{mag}^2$ ). En effet, si l'on considère une diffusion uniquement par le spin, ce que nous ferons pour les atomes magnétiques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ , alors  $g = 2$  et  $\langle j_2 \rangle$  n'intervient pas dans le calcul du facteur de forme magnétique. Il est intéressant de constater la forte dépendance en  $Q$  du facteur de forme. Ainsi, plus la valeur de  $Q$  est grande, moins il y aura de signal magnétique. Cette remarque est très importante pour la détermination de la nature du signal observé. Si des pics de sur-structure sont mesurés à grand  $Q$ , avec une intensité augmentant avec  $Q$ , alors ce n'est pas du signal magnétique mais du signal nucléaire (une transition structurale a donc lieu). En effet, pour la



**Fig. 2.3** – Tracé dans le cas de  $\text{Co}^{2+}$  de  $\langle j_0 \rangle$  et  $\langle j_0 \rangle^2$  (voir texte).

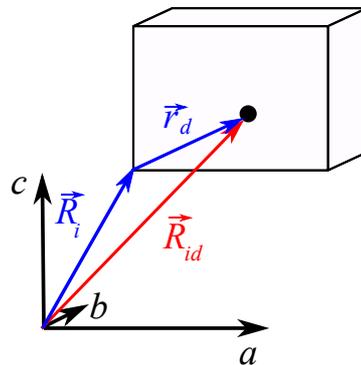
diffusion élastique nucléaire, l'amplitude de diffusion ne dépend que de la longueur de Fermi  $b_i$  de l'atome considéré. Or, cette grandeur est constante quelque soit la valeur de  $Q$  contrairement au facteur de forme magnétique.

### 2.2.3 Diffraction par un cristal

Nous allons nous placer dans le cas d'un réseau non-Bravais, c'est-à-dire un cristal contenant plusieurs atomes par maille. La position de l'atome  $d$  dans la maille  $i$  est donnée par (figure 2.4) :

$$\vec{R}_{id} = \vec{R}_i + \vec{r}_d$$

$\vec{R}_i$  repère la position de la maille et  $\vec{r}_d$ , la position de l'atome dans la maille. La maille élémentaire pouvant contenir plusieurs types d'atomes, l'indice  $d$  contient alors deux informations ( $d = \{j, s\}$ ) :  $j$  est le type d'atome et  $s$  est sa position dans la maille.



**Fig. 2.4** – Définition des vecteurs cristallographiques.

Dans la cas de la diffusion de neutrons non-polarisés, ce qui va être le cas dans tout

ce manuscrit, la diffusion totale est :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{Q}) = \frac{d\sigma_{nuc}}{d\Omega}(\vec{Q}) + \frac{d\sigma_{mag}}{d\Omega}(\vec{Q})$$

Il y a donc deux contributions au signal mesuré : l'une est nucléaire, l'autre est magnétique.

### Diffraction nucléaire

La section efficace différentielle de diffusion nucléaire peut être décomposée en deux parties : la diffusion cohérente et incohérente :

$$\frac{d\sigma_{nuc}}{d\Omega}(\vec{Q}) = \left\{ \frac{d\sigma_{nuc}}{d\Omega}(\vec{Q}) \right\}_{coh} + \left\{ \frac{d\sigma_{nuc}}{d\Omega}(\vec{Q}) \right\}_{incoh}$$

L'existence de ces deux types de diffusion vient du fait que la distribution des longueurs de Fermi  $b_j$  d'un système réel ne peut pas être connue parfaitement.

Dans la réalité, l'interaction neutron-noyau dépend aussi du spin et cette dépendance intervient lorsque le noyau possède un spin nucléaire  $I$ . L'amplitude de diffusion s'écrit alors :

$$a_{nuc} = b_j + B_j \vec{\sigma} \cdot \vec{I}$$

où  $\vec{\sigma}$  est l'opérateur vectoriel représenté par les matrices de Pauli. Le neutron ayant un spin  $1/2$ , dès que le noyau possède un spin nucléaire, le spin total du système peut prendre les valeurs  $I_+ = I + 1/2$  et  $I_- = I - 1/2$ . Il y a alors deux valeurs pour la longueur de diffusion :  $b_+$  et  $b_-$ . Les exemples de longueurs de diffusion pour l'hydrogène et le deutérium sont donnés dans le tableau 2.1

Atome	spin total	$b$ (fm)
H	1	$b_+ = 10.85$
	0	$b_- = -47.50$
D	$3/2$	$b_+ = 9.53$
	$1/2$	$b_- = 0.98$

**Tab. 2.1** – Exemples de longueurs de diffusion pour des noyaux ayant un spin nucléaire.

Dans la pratique, les neutrons sont diffusés au hasard avec une longueur de Fermi égale soit à  $b_+$  soit à  $b_-$ .

Ainsi, la section efficace totale peut être séparée en deux contributions :

- la section efficace cohérente  $\sigma_c = 4\pi(\bar{b}_j)^2$ . Elle est construite à partir de la moyenne des longueurs de diffusion des différents isotopes et des interactions neutron-spin du noyau. Elle correspond à la diffusion qui aurait lieu si tous les atomes d'une même espèce avaient la longueur de diffusion  $\bar{b}_j$ . Le neutron "voit" alors un potentiel moyen uniforme qui donne lieu à des interférences.

- la section efficace incohérente  $\sigma_{inc} = 4\pi \left( \overline{b_j^2} - \overline{b_j}^2 \right)$ . Cette contribution provient de la distribution aléatoire des déviations des longueurs de diffusion par rapport à leur valeur moyenne  $\overline{b_j}$ . Ces écarts étant distribués au hasard, ils ne sont pas à l'origine d'interférences.

A partir du tableau 2.1, il est possible de calculer les sections efficaces des éléments hydrogène et deutérium (tableau 2.2).

Atome	$\sigma_c$	$\sigma_i$
H	1.8	80.2
D	5.6	2.0

**Tab. 2.2** – Sections efficaces cohérente et incohérente pour les éléments hydrogène et deutérium exprimé en barn (1 barn =  $10^{-24}$  cm<sup>-2</sup>).

La section efficace différentielle de diffusion cohérente s'écrit :

$$\left\{ \frac{d\sigma_{nuc}}{d\Omega}(\vec{Q}) \right\}_{coh} = \frac{N}{V_0} (2\pi)^3 \sum_{\vec{\tau}} \left\{ \left| F_{nuc}(\vec{Q}) \right|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{\tau}) \right\}$$

où  $V_0$  est le volume de la maille élémentaire,  $\vec{\tau}$  est un vecteur du réseau réciproque,  $N$  est le nombre de maille dans le cristal, et  $\left| F_{nuc}(\vec{Q}) \right|$  est le facteur de structure nucléaire. Ce dernier s'écrit :

$$F_{nuc}(\vec{Q}) = \sum_{j,s} \overline{b_j} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j^s} e^{-W_j^s}$$

$W_j^s$  est un facteur contenant l'effet de l'agitation thermique couramment appelé facteur de Debye-Waller :

$$W_j^s = \langle (u_j^s)^2 \rangle \frac{Q^2}{2}$$

où  $\langle (u_j^s)^2 \rangle$  est le déplacement carré moyen de l'atome  $j$ .

Dans l'expression de la section efficace différentielle, la présence de  $\delta(\vec{Q} - \vec{\tau})$  implique qu'il y a diffraction uniquement lorsque  $\vec{Q} = \vec{\tau}$ . Ceci n'est rien d'autre qu'une réécriture de la loi de Bragg.

Nous ne nous étendrons pas sur la diffusion incohérente. Son principal effet, d'un point de vue pratique lorsque que l'on s'intéresse à la diffraction pour la détermination de structure, est d'augmenter le bruit de fond. En particulier, la présence d'hydrogène dans un composé entraîne la présence d'un bruit de fond assez élevé de par le fait que la diffusion incohérente de cet élément est très élevée. Pour cette raison, il est courant de remplacer l'hydrogène dans les composés par son isotope, le deutérium. Dans le tableau 2.2 sont reportées les longueurs de diffusion de ces deux atomes pour comparaison.

### Diffraction magnétique

La section efficace différentielle magnétique s'écrit :

$$\frac{d\sigma_{mag}}{d\Omega}(\vec{Q}) = \frac{N_{mag}}{V_{mag}} (2\pi)^3 \sum_{\vec{\tau}} \left| \vec{F}_{mag}^{\perp}(\vec{Q}) \right|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{\tau} \pm \vec{k})$$

où  $N$  est le nombre de mailles du cristal,  $V_0$  est le volume de la maille et  $\vec{F}_{mag}^\perp(\vec{Q})$  est le facteur de structure magnétique projeté dans le plan perpendiculaire à  $\vec{Q}$ . En effet, rappelons que le neutron ne voit que la projection du moment magnétique dans le plan perpendiculaire à la direction du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ .

$\vec{F}_{mag}(\vec{Q})$  s'écrit :

$$\vec{F}_{mag}(\vec{Q}) = p \sum_{j,s} \left\{ \vec{m}_j^s \cdot f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j^s} e^{-W_j^s} \right\}$$

où  $\vec{m}_j^s(\vec{k})$  est la composante de Fourier du moment magnétique  $\vec{\mu}_j^s(\vec{r})$  associé à  $\vec{k}$  :

$$\vec{\mu}_j^s(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \vec{m}_j^s(\vec{k}) e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \phi_{\vec{k}})}$$

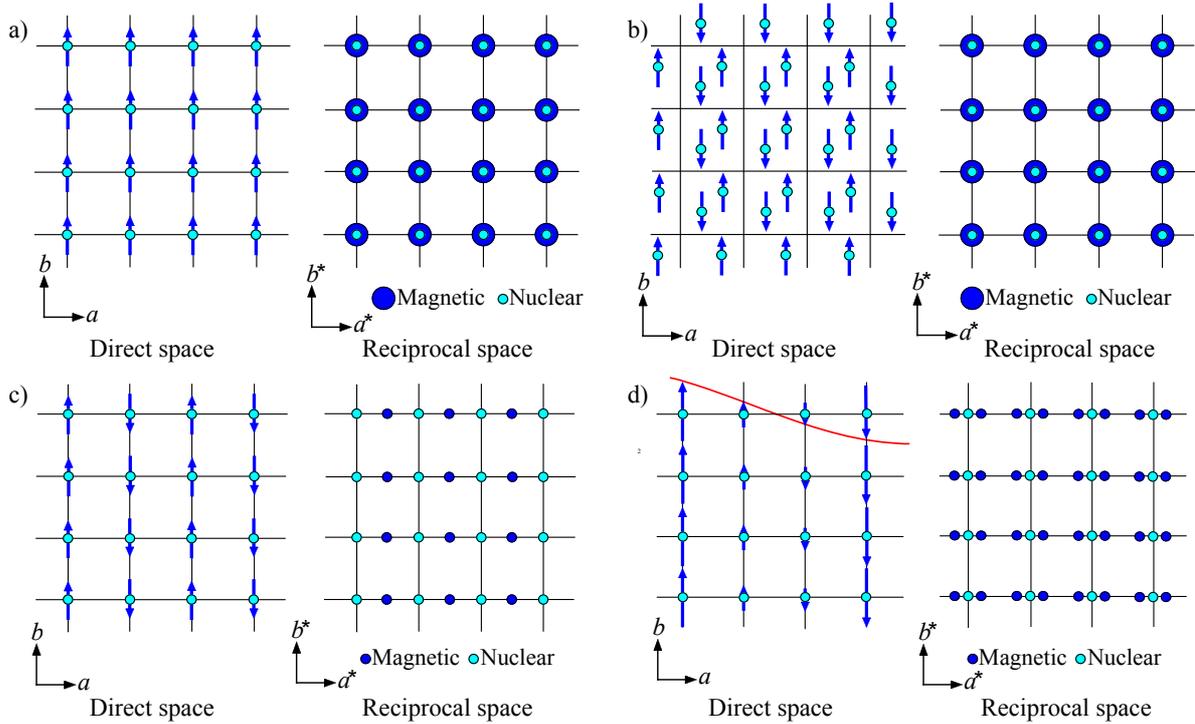
avec  $\phi_{\vec{k}}$ , la phase de la composante de Fourier de  $\vec{m}_k$  associée.

Dans tout ce qui précède, il apparaît un élément dont nous n'avons pas encore parlé : le vecteur de propagation  $\vec{k}$ . Ce dernier rend compte de la périodicité de la structure magnétique et également de sa direction de propagation. Il est défini dans la première zone de Brillouin. Si un nombre rationnel connecte  $\vec{k}$  à la structure nucléaire ( $\vec{k} = \vec{\tau}/n$  avec  $n$  un entier), la structure magnétique est commensurable (ferromagnétique, anti-ferromagnétique...). Sinon, elle est dite incommensurable.

En fonction du vecteur de propagation  $\vec{k}$ , le signal magnétique va apparaître à différentes positions (figure 2.5).

- $\vec{k} = 0$  (figure 2.5.(a,b)). Le signal magnétique va apparaître aux noeuds du réseau réciproque et va se superposer au signal nucléaire. La maille magnétique est identique à la maille chimique. Si l'on se place dans le cas d'un réseau de Bravais (un seul atome magnétique par maille) la structure sera ferromagnétique (figure 2.5.a). Dans le cas d'une maille contenant plusieurs atomes magnétiques par maille,  $\vec{k} = 0$  peut également être associé à une structure antiferromagnétique (figure 2.5.b) ou ferrimagnétique.
- $\vec{k} \neq 0$  structure commensurable. Les composantes du vecteurs de propagation  $k_x$ ,  $k_y$  et/ou  $k_z$  sont alors des nombres fractionnaires. Des pics de surstructure vont apparaître en  $\vec{Q} = \vec{\tau} - \vec{k}$ . Prenons comme exemple la structure antiferromagnétique pour laquelle  $\vec{k} = (1/2 \ 0 \ 0)$ . La maille magnétique sera deux fois plus grande dans la direction  $a$  et le signal magnétique apparaît aux positions  $(\frac{h}{2}kl)$  (figure 2.5.c).
- $\vec{k} \neq 0$  structure incommensurable. Les composantes  $k_x$ ,  $k_y$  et/ou  $k_z$  sont des nombres irrationnels inférieurs à 1. Les pics magnétiques sont des satellites des noeuds du réseau réciproque et apparaissent en  $\vec{Q} = \vec{\tau} \pm \vec{k}$ . Sur la figure 2.5.d est présenté l'exemple d'une structure sinusoïdale pour laquelle  $\vec{k} = (k_x \ 0 \ 0)$ .

Des exemples de structure magnétique seront présentés dans les chapitres 3 et 4 pour les composés DMA-CuCl<sub>3</sub> et BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.



**Fig. 2.5** – Positions du signal magnétique dans le réseau réciproque à 2D et ordre magnétique associé dans l'espace direct pour différents vecteurs de propagation  $\vec{k}$  (voir texte) (figures extraites de [55]).

## 2.3 Diffraction en pratique

Pour l'instant, nous nous sommes principalement intéressés à la diffraction des neutrons du point de vue purement théorique. Nous allons à présent nous intéresser à la diffraction des neutrons en utilisant un point de vue pratique.

### 2.3.1 Détermination de structure magnétique

#### Détermination du vecteur de propagation

Le premier point important de la détermination d'une structure magnétique est de trouver son vecteur de propagation. Le but de cette recherche est de trouver la localisation des pics de Bragg magnétiques par rapport au réseau nucléaire.

Deux méthodes sont possibles, liées à deux techniques expérimentales. La première consiste à réaliser une expérience de diffraction sur poudre. On regarde alors les spectres de diffraction mesurés au-dessus et en-dessous de la transition et la différence entre les deux permet d'obtenir la localisation du signal magnétique (en considérant qu'aucune transition structurale n'a lieu).

La seconde méthode (que nous avons utilisée pendant ce projet) est de réaliser une expérience sur monocristal. De la même manière, la mesure de quelques réflexions nucléaires au-dessus et en-dessous de la transition permet, après soustraction des intensités mesurées, de voir si la structure magnétique conserve la maille chimique et donc si  $\vec{k} = 0$ . Si la structure n'est pas décrite par  $\vec{k} = 0$ , il faut alors explorer le réseau

réciroque à la recherche de pics de sur-structure. Traditionnellement, cette technique est réalisée en regardant le long des axes de symétrie du groupe d'espace nucléaire. Si le signal magnétique n'apparaît pas suivant ces directions privilégiées, cette méthode de détermination de  $\vec{k}$  devient alors très délicate et la première méthode est alors mieux adaptée.

### Direction et amplitude des moments magnétiques

Une fois le vecteur de propagation connu, une collecte de raies magnétiques permet de déterminer la structure magnétique, *i.e.*, la direction et l'amplitude des moments magnétiques dans une maille ("motif" magnétique). Pour cette seconde étape, une expérience de diffraction sur monocristal permet d'obtenir des résultats plus précis.

L'intensité magnétique mesurée lors de ce type d'expérience est donnée par l'expression :

$$I(\vec{Q}) \propto m_k^2 f^2(\vec{Q}) \langle \sin^2 \alpha \rangle \left\{ \sum_{\vec{\tau}} \left( \delta(\vec{\tau} - \vec{Q} - \vec{k}) + \delta(\vec{\tau} - \vec{Q} + \vec{k}) \right) \right\}^2$$

Dans cette expression apparaît  $\alpha$ , l'angle entre la composante de Fourier du moment magnétique et le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ . On comprend alors que la mesure de l'intensité de plusieurs réflexions permette de remonter à l'orientation du moment magnétique. (Citons un cas très particulier qui correspond au choix d'un vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  parallèle au spin. Dans ce cas, l'intensité mesurée sera nulle.)

En réalité, l'intensité mesurée n'est pas directement donnée par l'expression donnée plus haut. Plusieurs corrections nécessaires doivent être appliquées, ceci étant vrai tant pour la détermination de structures nucléaires que magnétiques. Avant de présenter ces corrections, les diffractomètres sur lesquels nous avons travaillé pour réaliser cette thèse vont être présentés.

### 2.3.2 Diffractomètres

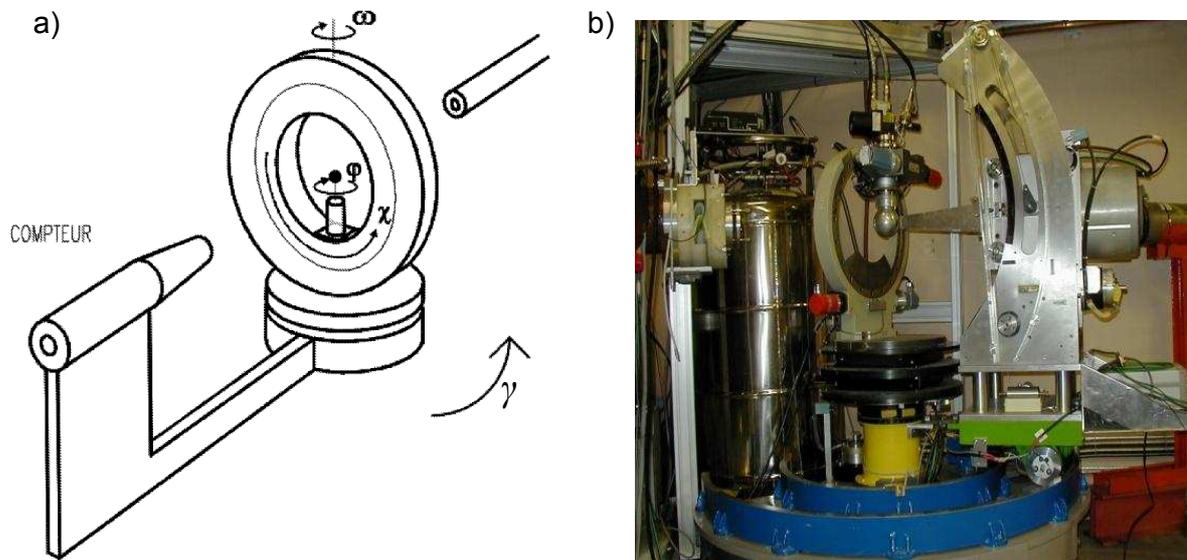
L'intégralité des expériences de diffraction de neutrons a été réalisée sur deux instruments : D15 et D23.

D15 est un instrument CRG du CSIC et du CEA-Grenoble. Situé dans le hall du réacteur, ce diffractomètre utilisant des neutrons thermiques peut opérer sous deux configurations : en mode 4-cercles, qui permet d'explorer une grande partie de l'espace réciroque, et en mode deux-axes à bras levant, qui permet l'utilisation d'environnements échantillons sous conditions extrêmes (champ magnétique, très basses températures...). Le second instrument utilisé est D23, CRG du CEA-Grenoble. Situé dans le hall de guide, ce diffractomètre utilise des neutrons thermiques et fonctionne dans la configuration deux axes à bras levant. Il est possible également d'utiliser un faisceau de neutrons polarisés.

Ces deux diffractomètres sont dédiés à l'étude sur monocristal des diagrammes de phases champ-température, pression-température et autres combinaisons de ces grandeurs, et également aux déterminations de structures nucléaires et magnétiques. L'avantage de D23 en mode bras levant comparé à D15 est que le rapport signal/bruit est nettement meilleur.

### Diffractomètre 4-cercles

Le principe d'un diffractomètre 4-cercles est présenté schématiquement sur la figure 2.6, ainsi qu'une photo de l'instrument D15 dans ce mode d'utilisation.



**Fig. 2.6** – a) Schéma de principe d'un diffractomètre 4-cercles. b) Diffractomètre D15 en mode 4-cercles équipé d'un dispenseur 2K.

Le faisceau incident, situé dans le plan horizontal, est rendu monochromatique grâce à un monochromateur. Le dispositif 4-cercles permet d'accéder à toutes les régions de l'espace réciproque. Ceci est rendu possible en laissant à l'échantillon trois degrés de liberté que sont les angles  $(\omega, \phi, \chi)$  et également un degré de liberté au détecteur, l'angle  $\gamma$ . Dans cette configuration, le positionnement des trois angles  $(\omega, \phi, \chi)$  permet de placer le vecteur de diffusion désiré dans le plan horizontal, en position bissectrice des directions incidente et diffractée du faisceau de neutrons. Le détecteur est quant à lui placé en position  $2\theta = \gamma$  par rapport au faisceau incident.

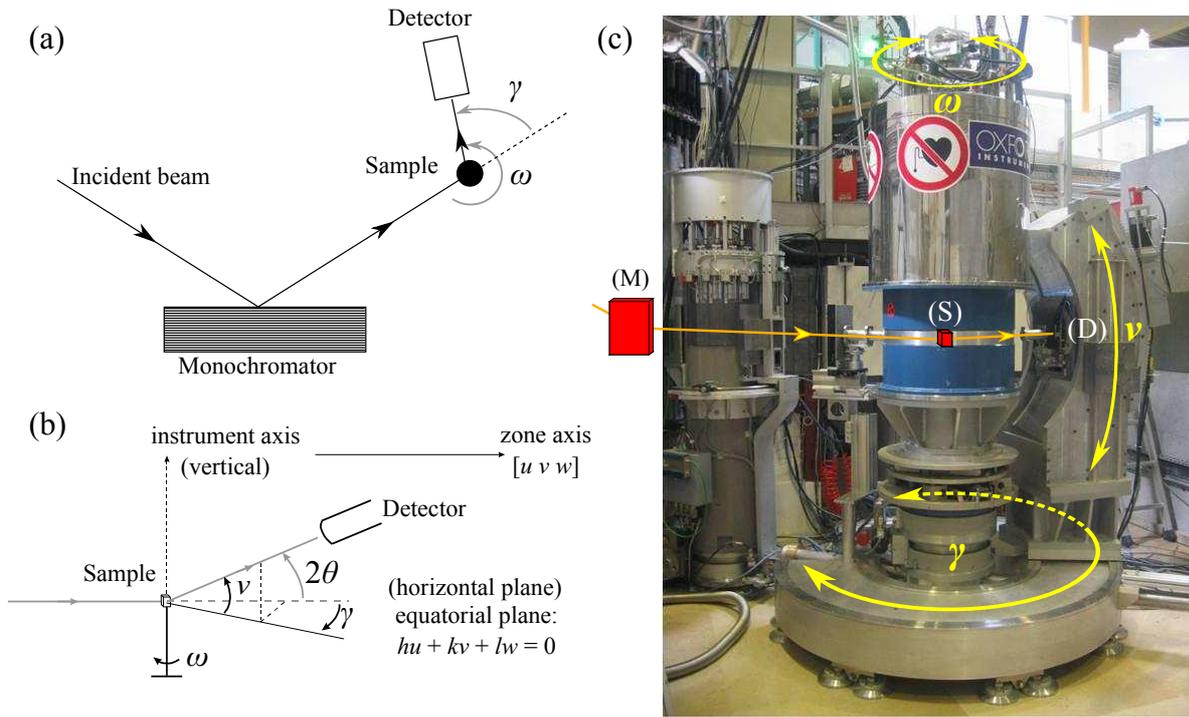
### Diffractomètre 2 axes bras levant

Le diffractomètre 2-axes bras levant est présenté schématiquement sur la figure 2.7.

Le faisceau incident, situé dans le plan horizontal, est rendu monochromatique grâce à un monochromateur. L'échantillon n'a qu'une seule rotation possible, caractérisée par l'angle  $\omega$ , autour de l'axe vertical. Le détecteur peut tourner dans le plan horizontal d'un angle  $\gamma$  par rapport au faisceau direct, et peut également sortir de ce plan d'un angle  $\nu$ . L'angle de diffusion  $2\theta$  est donné alors par la relation :

$$\cos(2\theta) = \cos(\gamma) \cos(\nu)$$

Le fait de faire tourner l'échantillon uniquement autour de l'axe vertical présente un atout majeur comparé à un diffractomètre 4-cercles. Ceci rend possible l'utilisation d'environnements échantillons encombrants et devant rester à la verticale tels que des cryo-aimants, des cryostats et des dilutions.



**Fig. 2.7** – (a) et (b) Schémas de principe d'un diffractomètre 2 axes bras levant. a) Vue du dessus ; b) Vue en perspective. (c) Diffractomètre D23 équipé de la bobine 15 T.

Cet avantage entraîne cependant quelques inconvénients, le principal étant une limitation concernant l'angle  $\nu$  du détecteur. Les limitations de cet angle ne permet ainsi que d'explorer une faible partie de l'espace réciproque. Par exemple, sans environnement échantillon, sur le diffractomètre D23,  $\nu$  est compris dans la gamme  $-30^\circ/30^\circ$ . L'utilisation d'environnements échantillons contraint encore plus cette limitation sur  $\nu$  à cause de leur ouverture angulaire. L'utilisation du cryo-aimant de 6 T de l'ILL, par exemple, ne permet à  $\nu$  de ne varier qu'entre  $-4^\circ$  et  $+20^\circ$ .

### 2.3.3 Intensités et corrections

#### Intensités

En pratique, une mesure de réflexion correspond à fixer un vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  et à faire un "rocking-curve" qui correspond à réaliser un balayage en  $\omega$  ( $\omega$ -scan) autour de cette raie ( $hkl$ ). L'intensité  $I(Q)$  est donné alors par l'intensité intégrée du scan en  $\omega$ .

Dans le cas d'une expérience sur un diffractomètre, l'intensité théorique diffractée est donné par :

$$I(\vec{Q}) = \Phi(\lambda) \frac{V}{V_0^2} \lambda^3 L(\vec{Q}) \left| F(\vec{Q}) \right|^2$$

où  $\Phi(\lambda)$  est le flux de neutrons incidents à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $V$  est le volume du cristal,  $V_0$  est le volume de la maille élémentaire et  $L(\vec{Q})$  est le facteur de Lorentz.

Suivant la géométrie considérée, l'expression de facteur est différente :

$$\begin{aligned} \text{géométrie quatre cercles : } L &= \frac{1}{\sin 2\theta} \\ \text{géométrie bras levant : } L &= \frac{1}{\sin \gamma \cos \nu} \end{aligned}$$

Dans le cas des réflexions nucléaires, cette expression peut se réécrire sous la forme :

$$I(\vec{Q}) = NL(\vec{Q}) \left| F_{nuc}(\vec{Q}) \right|^2$$

et pour des réflexions magnétiques :

$$I(\vec{Q}) = NL(\vec{Q}) \langle \sin^2 \alpha \rangle \left| F_{mag}^\perp(\vec{Q}) \right|^2$$

Dans ces expressions,  $N$  est un facteur de renormalisation ( $N = \Phi(\lambda) \frac{V}{V_0^2} \lambda^3$ ),  $\alpha$  est l'angle entre la composante de Fourier du moment magnétique et le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  et  $F_{nuc}$  ou  $F_{mag}$  sont les facteurs de structure nucléaire ou magnétique présentés précédemment.

Cependant les intensités réelles mesurées sont affectées par différents effets, qu'il faut ensuite prendre en compte lors du traitement des données. Les effets principaux sont : la pollution par la demi-longueur d'onde ( $\lambda/2$ ), l'extinction et l'absorption.

### Contamination en $\lambda/2$

Le faisceau incident de longueur d'onde  $\lambda$  est créé par une réflexion de Bragg ( $h, k, l$ ) sur un monochromateur. Ce faisceau est plus ou moins pollué par la longueur d'onde  $\lambda/2$  diffractée sous le même angle par la famille de plans d'indices doubles ( $2h, 2k, 2l$ ). L'intensité réelle est alors donnée par :

$$I(\vec{Q}) \propto \left| F_{h,k,l}(\vec{Q}) \right|^2 + C_{\lambda/2} \left| F_{2h,2k,2l}(\vec{Q}) \right|^2$$

Cette pollution bien que faible généralement (de l'ordre de 1% à 0.01%) peut poser de gros problèmes. En effet, lorsque le facteur de structure des plans ( $2h, 2k, 2l$ ) est très fort comparé à celui des plans ( $h, k, l$ ), l'intensité mesurée peut être complètement faussée. De plus, dans le cadre des études de réflexions magnétiques, lorsque le vecteur de propagation  $\vec{k} = 0$  ou  $\vec{k}$  sur un bord de zone ( $\vec{k} = \vec{\tau}/2$ ), il est très important de prendre en compte cette contamination. Généralement, l'intensité des raies magnétiques est beaucoup plus faible. Ainsi, par négligence, il est possible de penser mesurer du signal magnétique alors que le signal mesuré correspond à de la pollution en  $\lambda/2$ .

### Absorption

Certains éléments absorbent plus ou moins les neutrons. Cette propriété se reflète dans la section efficace d'absorption dont nous n'avons pas parlé jusqu'à présent. Lorsque qu'un élément absorbe beaucoup les neutrons, le trajet que va parcourir ce dernier dans l'échantillon va influencer énormément la valeur des intensités mesurées.

Ainsi, lorsqu'un cristal possède une forme allongée, par exemple, des réflexions qui devraient être équivalentes pour des raisons de symétrie, ne le sont pas expérimentalement à cause d'un trajet de longueur différente dans l'échantillon. Pour corriger les intensités mesurées, on peut définir alors un coefficient d'absorption  $A(\vec{Q}) \leq 1$  :

$$A(\vec{Q}) = \int \int \int \frac{1}{V} e^{-\mu x} d^3V$$

où l'intégration se fait sur tout le volume de l'échantillon.  $x$  est le trajet parcouru par le neutron dans l'échantillon.  $\mu$  est le coefficient linéaire d'absorption, dans lequel apparaît la section efficace d'absorption  $\sigma_a(\lambda)$  :

$$\mu = \frac{1}{V_0} \sum_{d=1}^{n_d} \sigma_a(\lambda)$$

où  $V_0$  est le volume de la maille élémentaire et  $n_d$  le nombre d'éléments dans la maille.

### Extinction

Les expressions données plus haut s'appliquent pour un cristal idéal ou alors un petit cristal. En réalité, il n'y a pas de cristal idéal. Le modèle du cristal mosaïque permet de prendre en compte ce point. Le cristal est considéré comme une juxtaposition de petits blocs parfaits, légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Il faut appliquer deux corrections pour prendre en compte l'atténuation du signal mesuré :

- L'extinction primaire vient des interférences entre les ondes se propageant dans chaque bloc parfait.
- L'extinction secondaire vient de la désorientation des blocs entre eux.

Comme pour l'absorption, les effets de l'atténuation du faisceau par l'extinction va dépendre du trajet parcouru par le neutron dans le cristal. D'un point de vue pratique, plus un cristal sera parfait, plus les effets d'extinction seront importants.

La correction de la réduction des intensités mesurées liée à l'extinction ne peut pas se faire *a priori*. Généralement, les paramètres d'extinction sont ajustés lors de l'affinement de la structure. Ces paramètres peuvent jouer un rôle très important sur certains autres paramètres de l'affinement de la structure, et plus particulièrement sur le facteur thermique (Debye-Waller). De plus, une mauvaise correction de l'absorption peut se faire ressentir dans les paramètres de l'extinction qui vont la compenser.

Pour pallier aux problèmes d'absorption et d'extinction, l'idéal est d'utiliser un petit échantillon, de forme hautement symétrique, l'idéal étant une sphère.

## 2.4 Diffusion inélastique

Jusqu'à présent, nous avons principalement présenté la diffusion élastique des neutrons. Lors de ce travail de thèse nous avons également étudié les excitations magnétiques dans certains des composés. L'énergie des neutrons étant de l'ordre de grandeur des excitations élémentaires de la matière, la diffusion inélastique est un outil parfaitement adapté pour ce genre d'étude. Deux principaux types d'excitations sont couramment étudiées : les excitations de réseau (phonons par exemple) et les excitations

magnétiques (magnons ou spinons par exemple). Lors du travail réalisé pendant cette thèse, nous avons uniquement étudié les excitations magnétiques. Dans cette section, nous allons donc uniquement présenter la diffusion inélastique magnétique des neutrons.

### 2.4.1 Diffusion inélastique magnétique

Lorsque le neutron interagit avec le système diffuseur deux types d'échange d'énergie peuvent se produire :

- soit le neutron cède de l'énergie au système et crée ainsi une excitation (transfert d'énergie positif).
- soit le système, déjà excité, cède une quantité d'énergie équivalente à une excitation élémentaire au neutron (transfert d'énergie négatif).

Dans notre cas, nous avons travaillé à basse température ( $T \leq 10$  K). Dans cette gamme de température, le système est dans son état fondamental et peu, voire aucune, excitation existe dans le système, le premier type d'échange est alors celui qui se produit majoritairement. Il est donc nécessaire de travailler à transfert d'énergie positif.

Rappelons que la diffusion cohérente inélastique s'associe à deux types de transfert : un transfert de moment et un transfert d'énergie :

$$\begin{aligned}\vec{Q} &= \vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{q} + \vec{\tau} && \text{Transfert de moment} \\ \hbar\omega &= E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m_n} (k_i^2 - k_f^2) && \text{Transfert d'énergie}\end{aligned}$$

avec  $\hbar\omega$  l'énergie transférée au système diffuseur au vecteur d'onde  $\vec{q}$ .

La section efficace différentielle de diffusion magnétique peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}(\vec{Q}, \omega)_{coh}^{magn} = \frac{k_f}{k_i} p^2 f^2(\vec{Q}) \sum_{\alpha, \beta} \left\{ \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right) S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) \right\}$$

avec  $(\alpha, \beta = x, y, z)$ .  $S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega)$  est le facteur de structure magnétique dynamique et est donné par l'expression (en négligeant les interactions spin-réseau) :

$$S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt e^{-i\omega t} \sum_{i,j} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_i} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j} \langle S_i^\alpha(0) S_j^\beta(t) \rangle$$

où  $S_j^\beta(t)$  est la composante  $\beta$  du moment magnétique  $j$  à l'instant  $t$ .  $\langle S_i^\alpha(0) S_j^\beta(t) \rangle$  est la fonction de corrélation spin-spin. Cette quantité est généralement assez difficile à calculer. Pour cette raison, une forte corrélation entre théoriciens et expérimentateurs mesurant les excitations magnétiques dans la matière est une nécessité.

Le facteur de structure dynamique peut être aussi écrit de cette manière :

$$S^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \mathcal{I}m \left( \chi^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) \right)$$

où  $\mathcal{I}m \left( \chi^{\alpha\beta}(\vec{Q}, \omega) \right)$  est la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée. Elle décrit la réponse dynamique du système.

D'un point de vue pratique, l'intensité mesurée peut s'écrire sous cette forme (formulation très simplifiée) :

$$I^\pm \propto \frac{k_f}{k_i} \sum_{\vec{H}} \left| F_{dyn}(\vec{Q}) \right|^2 \langle n_\pm \rangle \delta(E \mp E_0) \begin{cases} \delta(\vec{Q} - \vec{H} - \vec{q}) \\ \delta(\vec{Q} - \vec{H} + \vec{q}) \end{cases} \quad (2.1)$$

$I^\pm$  correspond à la création ( $I^+$ ) ou à l'annihilation ( $I^-$ ) d'une excitation.  $\vec{\tau}$  est un vecteur du réseau réciproque et  $\vec{q}$  est le vecteur d'onde de l'excitation. Le terme  $\langle n_\pm \rangle$  est le facteur de Bose :

$$\langle n_+ \rangle = \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \right\}^{-1}$$

$$\langle n_- \rangle = \left\{ \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) + 1 \right\}^{-1}$$

Les excitations suivent la statistique de Bose. Elles vont donc être d'autant plus nombreuses que la température est élevée, et vont tendre vers 0 lorsque  $T \rightarrow 0$ . Enfin, les fonctions  $\delta$  donnent les conditions d'existence des excitations dans l'espace  $(E, q)$ . Pour détecter une excitation, le neutron doit arriver avec le bon transfert de moment ( $\vec{Q} = \vec{\tau} \pm \vec{q}$ ) et la bonne énergie ( $E = E_0$ ),  $E_0$  étant l'énergie de l'excitation.

### 2.4.2 Spectromètre 3-axes

Les mesures des excitations magnétiques réalisées au cours de cette thèse ont été effectuées sur deux spectromètres trois-axes de l'ILL à Grenoble : IN12 et IN22.

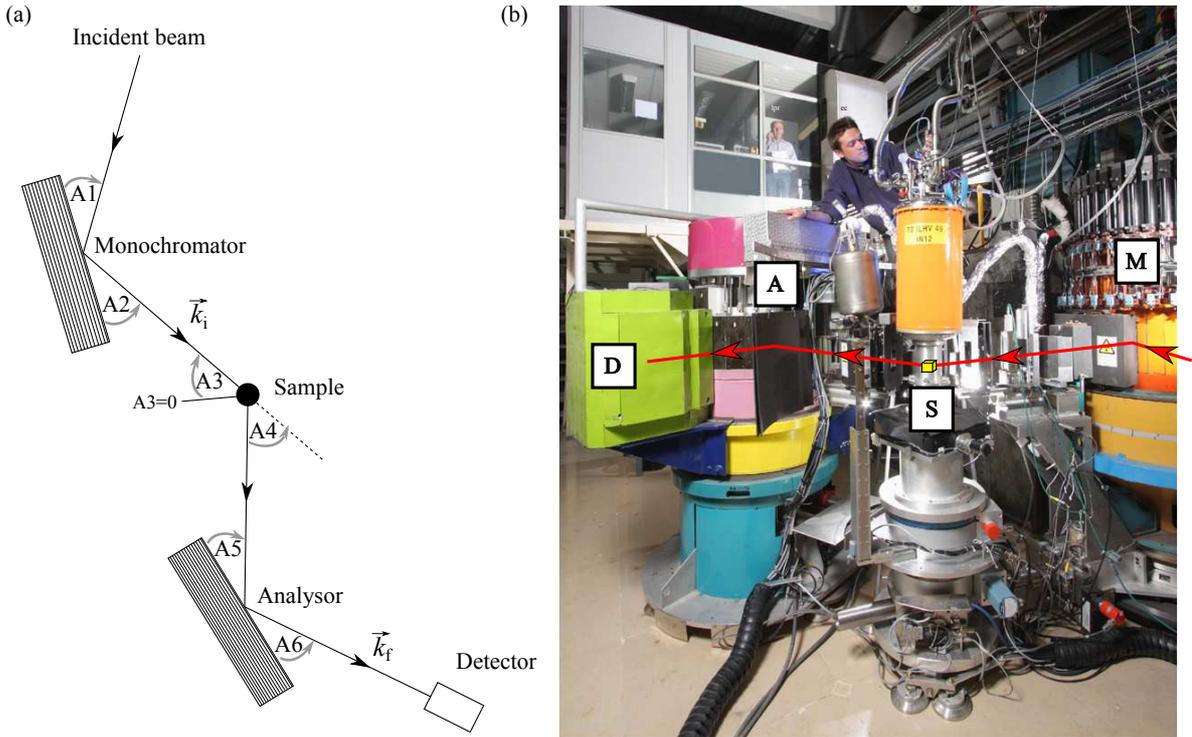
IN12 est un instrument CRG du JNCS et du CEA-Grenoble. Il utilise un faisceau de neutrons froids et permet ainsi des mesures avec une très bonne résolution pour les excitations à très basse énergie. IN22 est un instrument CRG du CEA-Grenoble utilisant des neutrons thermiques permettant des mesures sur une grande gamme d'énergie avec une bonne résolution.

Sur la figure 2.8 est présenté le schéma de principe un spectromètre 3-axes ainsi que l'instrument IN12.

L'énergie des neutrons incidents est sélectionnée par la diffusion élastique sur un monochromateur. La longueur d'onde et donc l'énergie des neutrons incidents peuvent être choisies en tournant le monochromateur. La condition de Bragg de diffraction, implique que les angles  $A1$  et  $A2$  sont égaux ( $A1 = A2 = \theta_M$ ). Le monochromateur correspond au premier axe du spectromètre. De plus, la distance entre les plans cristallographiques du monochromateur ( $d_M$ ) étant fixée, seul l'angle  $\theta_M$  permet de sélectionner  $k_i$ . Ainsi, après réflexion, le faisceau est monochromatique avec les propriétés suivantes :

$$k_i = \frac{\pi}{d_M \sin \theta_M} \quad \text{et} \quad E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_n}$$

Le faisceau de neutrons arrive ensuite sur l'échantillon et est diffusé. Un cristal analyseur permet de sélectionner le vecteur d'onde et donc l'énergie des neutrons qui seront ensuite comptés dans le détecteur. De la même manière que pour le monochromateur, la sélection de  $k_f$  se fait par une réflexion de Bragg sur un monocristal. Il vient donc que



**Fig. 2.8** – (a) Schéma de principe d'un spectromètre 3-axes. (b) Spectromètre 3-axes IN12 équipé d'un cryostat standard orange.

les angles  $A5$  et  $A6$  sont égaux ( $A5 = A6 = \theta_A$ ), la distance entre les plans réticulaires de l'analyseur ( $d_A$ ) jouant également un rôle important :

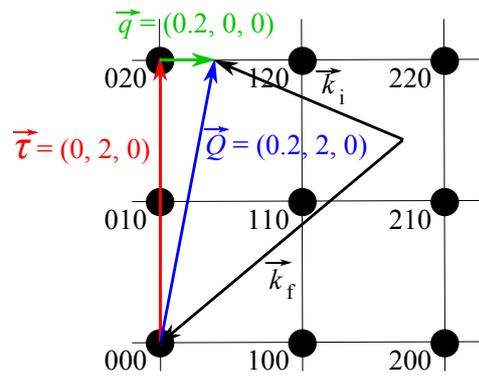
$$k_f = \frac{\pi}{d_A \sin \theta_A} \quad \text{et} \quad E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m_n}$$

L'angle  $A3$  (respectivement  $A4$ ) permet d'orienter le vecteur d'onde initial  $\vec{k}_i$  (resp. le vecteur d'onde final  $\vec{k}_f$ ) dans l'espace réciproque de l'échantillon. Ces deux angles permettent donc de sélectionner un vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ . Un exemple de construction d'une mesure inélastique est présenté sur la figure 2.9.

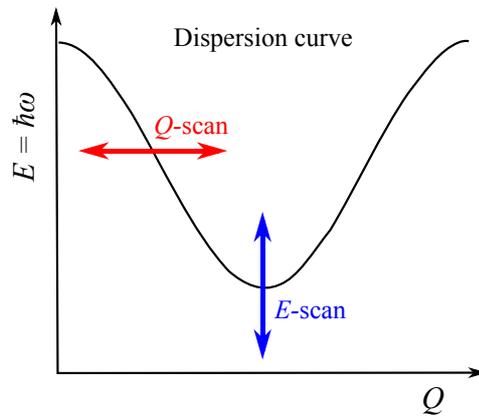
### Principe d'une mesure inélastique

En pratique, lors d'une mesure de diffusion inélastique, deux types de scans sont réalisés (voir figure 2.10). Le premier consiste à fixer l'énergie et à scanner en vecteur d'onde d'excitation  $\vec{Q}$  ("Q-scan" à énergie constante). La deuxième méthode consiste à fixer le vecteur de diffusion et à scanner en énergie ("énergie-scan" à  $Q$  constant). Une série d'énergie-scans pour différentes valeurs de  $Q$  et/ou une série de Q-scans pour différentes valeurs de l'énergie permettent d'obtenir la courbe de dispersion des excitations magnétiques  $E(q)$ .

Des exemples de scans à  $Q$  constant seront présentés dans les chapitres 4 et 5.



**Fig. 2.9** – Exemple de construction d’une mesure inélastique ( $k_i \neq k_f$ ) en  $\vec{Q}$  dans le plan réciproque horizontal ( $a^*$ ,  $b^*$ ).  $\vec{\tau}$  est un noeud du réseau réciproque et  $\vec{q}$  un vecteur d’onde.



**Fig. 2.10** – Deux exemples de scans possibles en mesure de diffusion inélastique : (i) énergie scan à  $Q$  constant en bleu ; (ii)  $Q$ -scan à énergie constante en rouge.

Dans les chapitres qui vont suivre, ces différentes techniques expérimentales vont être utilisées. Dans le chapitre 3, les mesures de diffraction de neutrons sur le diffractomètre deux-axes bras levant D23 vont nous permettre de déterminer la structure magnétique dans le composé DMA-CuCl<sub>3</sub> et son diagramme de phase champ magnétique-température. Dans le chapitre 4 dédié au composé BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, l’utilisation des diffractomètres D15 (en mode 4-cercles) et D23 nous permettra de déterminer les structures magnétiques en champ nul et sous champ, d’accéder au diagramme de phase champ-température, ainsi que de suivre l’évolution du vecteur de propagation en fonction du champ magnétique appliqué. Des mesures de diffusion inélastique sur IN12 et IN22 seront également présentées. Les courbes de dispersion des excitations magnétiques en champ nul seront ainsi mesurées. Enfin, dans le chapitre 5, les structures cristallographiques en champ nul et sous champ seront déterminées sur D15 et D23 dans la composé D-F<sub>3</sub>PNN. Les mesures des excitations magnétiques sur IN12 nous permettront de déterminer les valeurs des intégrales d’échanges à différents champs et également de suivre l’évolution des gaps d’énergie en fonction du champ magnétique.

# Chapitre 3

## Chaînes alternées F-AF : DMA-CuCl<sub>3</sub>

Le composé diméthylammonium trichlorocuprate(II) DMA-CuCl<sub>3</sub> (également appelé MCCL) est un exemple de système présentant des chaînes de spins à couplages alternés. L'alternance des interactions a été estimée à  $\alpha = J_1/J_2 \approx -1$ , impliquant l'existence d'interactions ferromagnétique et antiferromagnétique dans le système. Cette valeur très particulière rend l'étude de ce composé très intéressante. En effet, cette valeur correspond à un système se trouvant dans un état intermédiaire entre la chaîne de dimères  $S = 0$  et la chaîne de type Haldane  $S = 1$  (comme on l'a vu au chapitre 1).

Ce chapitre est organisé de la manière suivante. Dans un premier temps, les propriétés générales de DMA-CuCl<sub>3</sub> seront présentées. En particulier, l'intérêt sera porté sur la structure cristallographique et sur les différentes mesures des propriétés magnétiques réalisées par différentes équipes. Ensuite, nos résultats obtenus par diffraction neutronique seront exposés. La détermination du vecteur de propagation de la structure magnétique en champ nul et son affinement seront décrits. Enfin, l'effet de l'application d'un champ magnétique et l'obtention du diagramme de phase champ-température seront présentés.

### 3.1 Généralités sur le composé

#### 3.1.1 Aspects structuraux

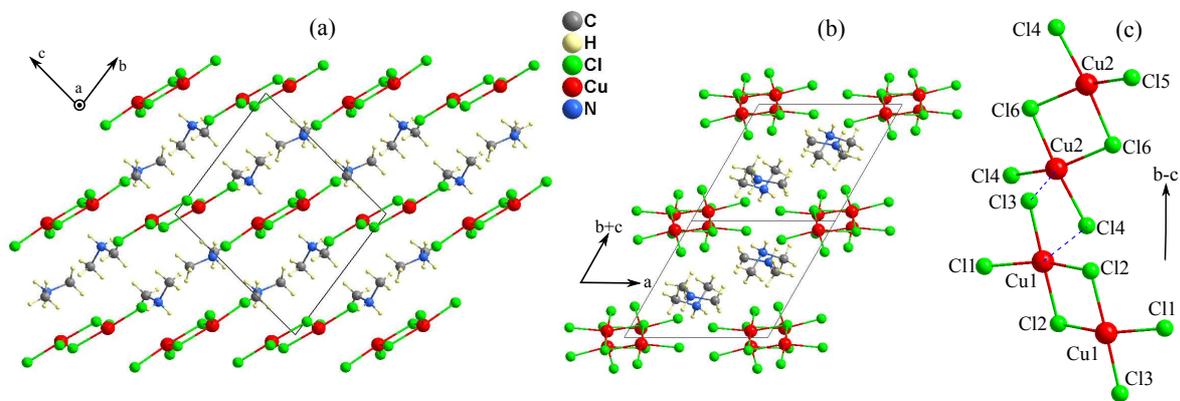
De formule chimique  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{CuCl}_3$ , le diméthylammonium trichlorocuprate(II), que nous appellerons par la suite par son nom abrégé DMA-CuCl<sub>3</sub>, a été pour la première fois étudié par Willett en 1966 [56]. Ce dernier a approfondi cette étude récemment [57] suite à un intérêt croissant porté à ce composé concernant ses propriétés magnétiques, que nous détaillerons un peu plus loin. Il a obtenu, par diffraction de rayons X sur poudre, la structure cristallographique à température ambiante ( $T = 294$  K) et à basse température ( $T = 84$  K).

A température ambiante, DMA-CuCl<sub>3</sub> cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $C2/c$  (n° 15) avec les paramètres de maille suivants :  $a = 17.445$  Å,  $b = 8.626$  Å,  $c = 11.973$  Å et  $\beta = 125.411^\circ$ . A  $T = 287$  K, le composé subit une transition structurale le faisant passer dans le groupe d'espace triclinique  $P\bar{1}$  (n° 2) avec comme nouveaux paramètres de maille  $a = 8.478$  Å,  $b = 9.572$  Å,  $c = 10.847$  Å,  $\alpha = 73.46^\circ$ ,  $\beta = 68.59^\circ$  et  $\gamma = 64.76^\circ$ .

Certains auteurs utilisent la nomenclature du groupe d'espace à température ambiante pour décrire les différentes propriétés à basse température. Le passage du groupe  $P\bar{1}$  au groupe  $C2/c$  de DMA-CuCl<sub>3</sub> s'obtient par la transformation suivante :

$$S_{P\bar{1} \rightarrow C2/c} = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Sur la figure 3.1 est présentée la structure cristallographique à basse température de DMA-CuCl<sub>3</sub>. Elle est composée de dimères de Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub><sup>-</sup> quasi-planaires et de radicaux organiques de diméthylammonium (DMA<sup>+</sup>). Les dimères sont reliés entre eux par des liaisons Cu···Cl (symbolisées par des pointillés sur la partie (c) de cette figure) formant ainsi des chaînes dans la direction [0  $\bar{1}$  1] (figure 3.1.c). Nous les appellerons par la suite chaînes structurales afin de bien faire la distinction avec les chaînes magnétiques.

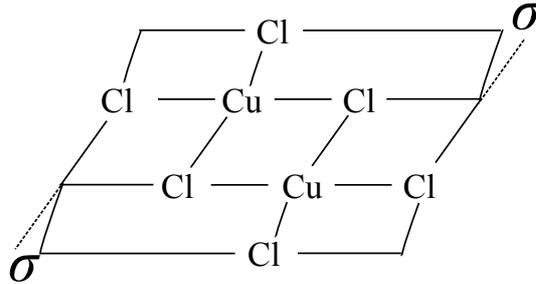


**Fig. 3.1** – Structure cristallographique de DMA-CuCl<sub>3</sub> à basse température ; a) Projection de la structure suivant l'axe [100], chaînes structurales suivant [0 $\bar{1}$ 1] ; b) Projection suivant l'axe des chaînes structurales ; c) Représentation de la liaison entre dimères dans la chaîne structurale (pointillés bleus). Sur (a) et (b) apparaissent les groupements organiques diméthylammonium (DMA) que nous ne représenterons plus par la suite pour une meilleure clarté des images.

La transition structurale à  $T = 287$  K est due aux atomes d'hydrogène portés par les ions DMA<sup>+</sup> qui se figent et perdent leur degré de liberté de rotation ainsi qu'à l'apparition de deux types de dimères Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub><sup>-</sup>. Une des propriétés importantes de ces dimères est leur forme quasi-planaire. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.2 où ils sont représentés de manière schématisée, ces derniers ne sont pas parfaitement plan mais présentent une "pliure" caractérisée par l'angle  $\sigma$ . Nous reviendrons plus en détails sur l'importance de cet angle lorsque nous discuterons des propriétés magnétiques. Cependant, signalons dès à présent que dans la phase basse température, il existe deux types de dimères différenciés par deux valeurs de l'angle  $\sigma$ .

Au-dessus de  $T = 287$  K, il existe uniquement un site de cuivre de multiplicité 8. Les dimères étant tous identiques, les interactions entre les atomes de cuivre au sein des dimères sont toutes égales. Lors de la transition structurale, la perte de la symétrie de

réseau  $C$  induit l'apparition de deux sites de cuivre différents sur des sites de Wyckoff de multiplicité 2. Nous nommerons ces atomes Cu1 et Cu2. Chaque dimère est associé à un seul site de cuivre. Ainsi, dans la suite, nous différencierons les dimères par le cuivre qu'il contient (dimère Cu1 et dimère Cu2). Dans le tableau 3.1, plusieurs distances et angles importants pour les propriétés magnétiques sont reportés. Les distances entre atomes de cuivre au sein des dimères (intra-dimère) sont proches des distances entre deux dimères voisins (distance inter-dimère). Par contre, les angles Cu-Cl-Cu sont relativement différents. Ces derniers sont très importants car ils caractérisent le chemin d'échange des interactions magnétiques.



**Fig. 3.2** – Représentation schématique d'un dimère. L'angle  $\sigma$  est l'angle de pliure. Il caractérise la non-planarité de  $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^-$ .

Une dernière propriété importante de cette transition est qu'en-dessous de  $T = 287$  K, le composé se macle naturellement dans une proportion 50/50. Ce phénomène a rendu plus difficile le déroulement des expériences et également le traitement des données. Nous reviendrons sur ce point lors de la description des expériences.

	$C2/c$ (RT)		$P\bar{1}$ (LT)	
Distances (Å)	Cu-Cu (intra)	3.412	Cu <sub>1</sub> -Cu <sub>1</sub> (intra)	3.407
			Cu <sub>2</sub> -Cu <sub>2</sub> (intra)	3.434
	Cu-Cu (inter)	3.523	Cu <sub>1</sub> -Cu <sub>2</sub> (inter)	3.525
Angles (°)	Cu-Cl-Cu (intra)	94.75	Cu <sub>1</sub> -Cl <sub>2</sub> -Cu <sub>1</sub> (intra)	95.72
			Cu <sub>2</sub> -Cl <sub>6</sub> -Cu <sub>2</sub> (intra)	95.45
	Cu-Cl-Cu (inter)	90.07	Cu <sub>1</sub> -Cl <sub>3</sub> -Cu <sub>2</sub> (inter)	92.42
			Cu <sub>1</sub> -Cl <sub>4</sub> -Cu <sub>2</sub> (inter)	88.09

**Tab. 3.1** – Comparaison des distances entre les atomes magnétiques de cuivre dans les deux groupes d'espace ainsi que des angles Cu-Cl-Cu caractérisant les chemins d'échange.

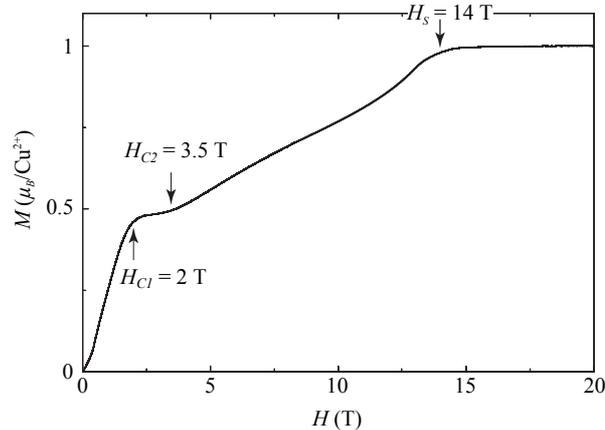
### 3.1.2 Magnétisme

La motivation à travailler sur ce composé vient de ses propriétés magnétiques inhabituelles et très intéressantes d'un point de vue théorique et expérimental.

DMA-CuCl<sub>3</sub> est un exemple de système quasi-1D de spins 1/2 portés par les ions Cu<sup>2+</sup>. Il s'avère qu'il n'existe pas de modèle théorique simple décrivant sa structure

comme nous allons le voir. En effet, ce système magnétique est rendu relativement complexe par la présence de deux types de dimères, antiferromagnétique (AF) et ferromagnétique (F). Nous allons tenter d'éclaircir ceci en présentant les différentes propriétés magnétiques mesurées jusqu'à présent et les différents modèles proposés.

Sur la figure 3.3 est présentée la courbe d'aimantation mesurée à  $T = 0.5$  K par Y. Inagaki [58].



**Fig. 3.3** – Courbe d'aimantation obtenue par Y. Inagaki [58].

En partant d'un champ nul, l'aimantation augmente rapidement jusqu'à un champ magnétique de 2 T. On observe ensuite un plateau à la moitié de l'aimantation de saturation entre les deux champs critiques  $H_{c1} = 2$  T et  $H_{c2} = 3.5$  T. L'aimantation recommence ensuite à augmenter mais de manière plus lente jusqu'au champ de saturation  $H_s = 14$  T. Cette courbe n'est pas encore bien comprise car il n'y a pas de modèle théorique pouvant expliquer parfaitement cette allure. Certaines tentatives ont cependant été réalisées.

### Interactions intra-dimère

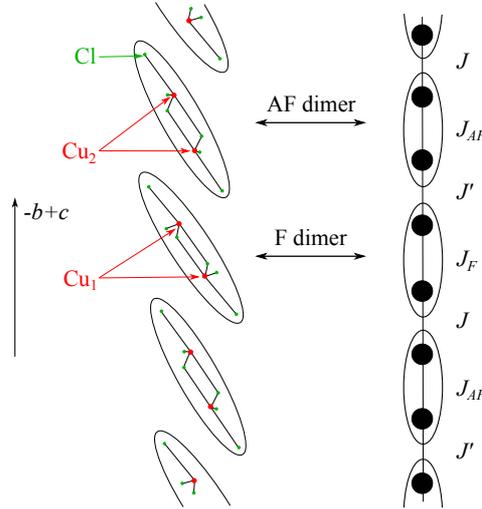
La présence de deux régimes de croissance dans la courbe d'aimantation peut s'expliquer de la manière suivante : l'interaction intra-dimère serait de nature différente pour les dimères  $\text{Cu}_1$  et  $\text{Cu}_2$ . L'un serait ainsi antiferromagnétique (AF) alors que le second serait ferromagnétique (F).

L'étude de O'Brien [59] par mesures magnéto-structurales sur les ions  $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^-$  a montré une forte dépendance de l'interaction intra-dimère avec l'angle de pliure  $\sigma$ . L'étude réalisée sur différents composés de type X-CuCl<sub>3</sub> (avec X = K, DMA, IPA et 4-BzpipdH) et X-CuCl<sub>6</sub> (X = MEL et Paraquat) montre qu'il existe un angle critique pour  $\sigma$  au-dessus duquel l'interaction est AF et en-dessous, F. Cette valeur est  $\sigma_c = 22^\circ$ . Dans la phase basse température, les deux dimères  $\text{Cu}_1$  et  $\text{Cu}_2$  présentent des angles  $\sigma$  relativement différents :  $\sigma_1 = 19.7^\circ$  et  $\sigma_2 = 24.4^\circ$ . Les résultats de l'étude de O'Brien permettent donc d'affirmer qu'il y a un dimère AF et un dimère F et donc de comprendre les deux pentes différentes observées dans la mesure de l'aimantation comme nous le verrons dans la section 3.4.2.

### Interactions inter-dimères

La question "quelles sont les interactions inter-dimères ?" revient à se demander quelle est la direction des chaînes magnétiques. Plusieurs réponses sont possibles.

Le premier modèle venant immédiatement en tête est que les chaînes magnétiques et structurales sont confondues. Rappelons que les chaînes structurales sont dans la direction  $[0 \bar{1} 1]$ . Ce modèle a été proposé par O'Brien [59] et Inagaki [58] et est présenté de manière schématique sur la figure 3.4.



**Fig. 3.4** – Modèle selon lequel les chaînes magnétiques auraient la même direction que les chaînes structurales (figure adaptée de [58]).

Selon ce modèle, les chaînes magnétiques auraient donc comme direction  $-\vec{b} + \vec{c}$ . L'interaction entre les dimères se ferait via un atome de chlore. Il existe deux angles Cu-Cl-Cu (voir tableau 3.1) et donc on s'attend à avoir deux intégrales d'échange différentes. Ainsi, si ce modèle est vrai, DMA-CuCl<sub>3</sub> serait le premier composé reporté dans la littérature contenant des chaînes de type  $\dots J_{AF}-J-J_F-J'-J_{AF} \dots$ .

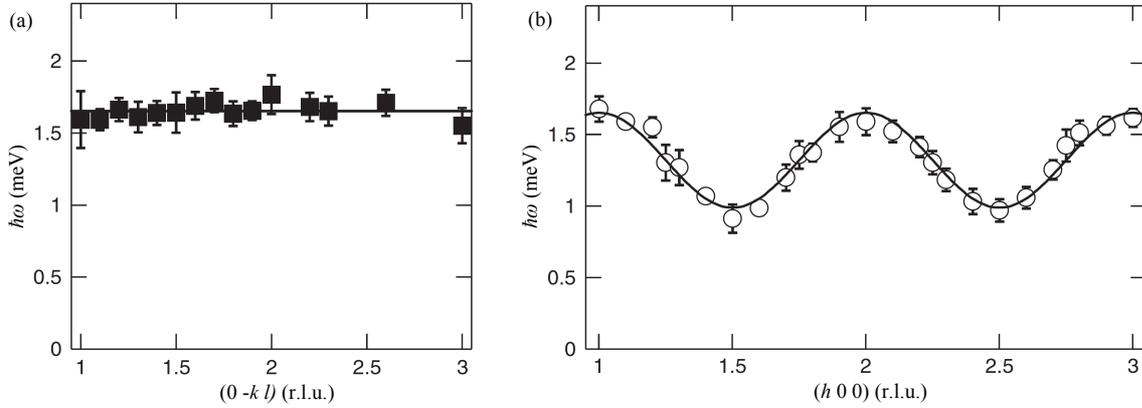
L'équipe de Ajiro a mesuré la susceptibilité magnétique et la chaleur spécifique du composé. L'ajustement de leurs courbes en utilisant le modèle intuitif précédent ne fonctionne pas [60]. Cependant, en utilisant un modèle différent (que nous ne développerons pas en détails ici) contenant un mélange de dimère AF et F, ils ont pu extraire une estimation des constantes de couplage intra-dimère :  $J_F = -20$  K et  $J_{AF} = 12$  K. De plus, ils ont obtenu une population égale des deux différents dimères. Ces ajustements sont de nouvelles preuves de l'existence de deux types de dimères de natures différentes dans DMA-CuCl<sub>3</sub>. Un autre point en défaveur de ce modèle simple est que l'ajustement de la courbe d'aimantation ne converge pas également. Tous ces arguments indiquent donc que le modèle intuitif ne semble pas être celui qui décrit le mieux le système.

Un autre modèle est apparu suite aux premières mesures de diffusion inélastique des neutrons sur DMA-CuCl<sub>3</sub> par l'équipe de M. B. Stone en 2006 [61, 62]. Les dispersions des excitations magnétiques mesurées parallèlement et perpendiculairement aux chaînes structurales sont présentées sur la figure 3.5.

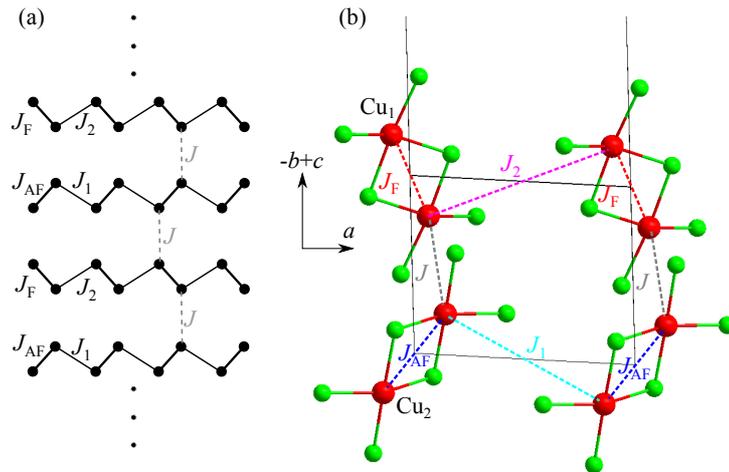
Comme nous pouvons le voir, aucune dispersion suivant la direction  $-\vec{b} + \vec{c}$  n'est

détectée. Suivant la direction  $\vec{a}$  une forte dispersion d'environ 0.6 meV est clairement visible. Ainsi les chaînes magnétiques n'ont pas la même direction que les chaînes structurales mais sont perpendiculaires à celles-ci.

Un nouveau modèle théorique qui décrit mieux les résultats a donc été proposé par Willett [57].



**Fig. 3.5** – Dispersions des excitations magnétiques suivant les chaînes structurales (a) et perpendiculairement (b) (figure adaptée de M. B. Stone [61]).



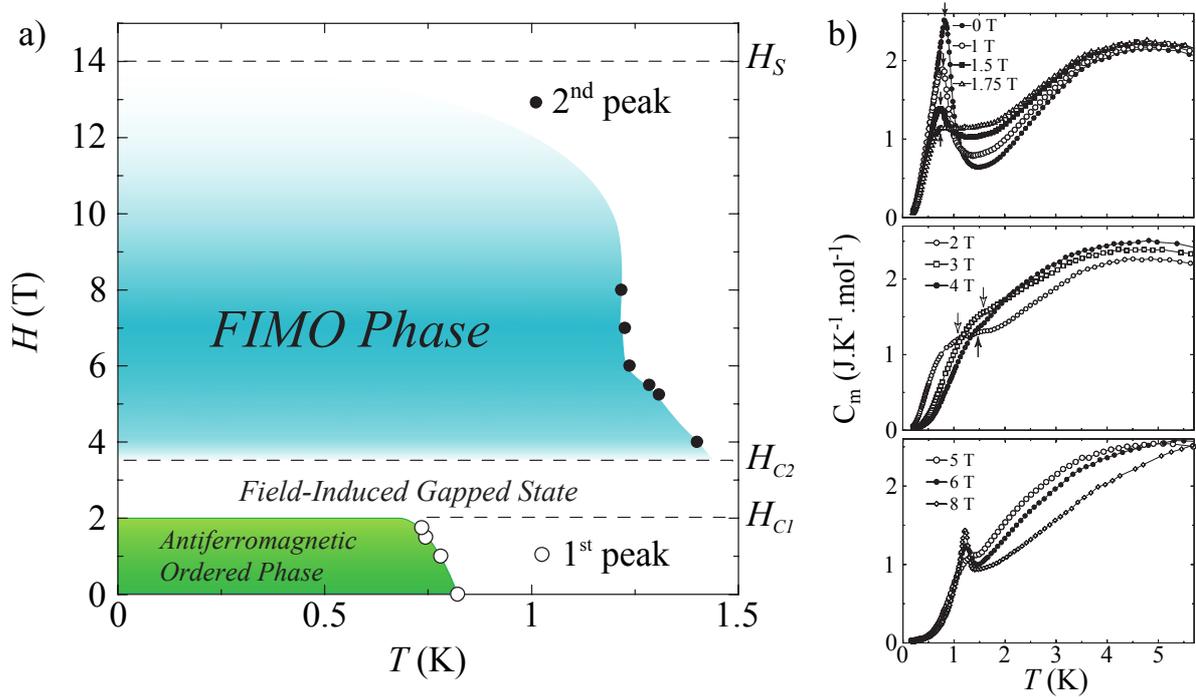
**Fig. 3.6** – Deuxième modèle de chaînes proposé ; a) Représentation schématique des interactions ; b) Représentation des interactions intra- et inter-dimères.

Dans ce modèle, présenté sur la figure 3.6, le système serait constitué d'une alternance de chaînes alternées : la première chaîne serait du type  $J_{AF}-J_1$  et la seconde  $J_F-J_2$ . Ces deux chaînes seraient dans la direction  $[1\ 0\ 0]$  et s'empileraient selon  $[0\ \bar{1}\ 1]$ . En ce qui concerne la nature des interactions  $J_1$  et  $J_2$ , aucune conclusion ne peut être déduite de cette étude.

### Diagramme de phase champ-température

Comme nous venons de le voir, l'existence des différents types de dimères, sa courbe d'aimantation et le modèle permettant de décrire les mesures rendent l'étude de ce

composé très intéressante. Son diagramme de phase champ-température est un autre exemple de l'originalité de DMA-CuCl<sub>3</sub>.



**Fig. 3.7** – a) Diagramme de phase  $H$ - $T$  obtenu par Y. Yoshida par mesure de chaleur spécifique [63]; b) Mesure de chaleur spécifique entre 0 et 8 T.

Le diagramme de phase, présenté sur la figure 3.7.a, a été obtenu par Y. Yoshida [63] par mesures de chaleur spécifique à différents champs magnétiques dans la gamme  $0 \leq H \leq 8$  T (figure 3.7.b). Sur les courbes de chaleur spécifique, le saut de chaleur spécifique observé pour des champs compris entre 0 et 1.75 T ainsi qu'entre 5 et 8 T montre une transition de la phase paramagnétique vers des phases ordonnées magnétiquement. Il existe donc deux phases ordonnées : une première pour  $0 \leq H \leq H_{c1}$  et une autre pour  $H_{c2} \leq H$ . Ces deux dernières sont séparées l'une de l'autre par une phase non-ordonnée qui correspond au plateau d'aimantation à la demi-saturation ( $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$ ).

Nous émettons quelques doutes sur la forme de la ligne de transition entre la phase ordonnée magnétiquement sous champ (FIMO) et la phase paramagnétique. Habituellement, ce genre de limites de zones est plus arrondie et redescend progressivement vers  $T = 0$  pour  $H \rightarrow H_c$ . Le fait que dans ce diagramme  $H$ - $T$ , la valeur de  $T_c$  augmente à l'approche du champ critique  $H_{c2}$  ne nous semble pas réel. Au regard des courbes de chaleur spécifique pour  $3.75 \leq H \leq 6$  T, extraire la valeur précise de  $T_c$  paraît difficile, voir impossible, puisque la transition n'est pas franche et ne présente pas une belle anomalie.

Tous ces résultats issus de différentes techniques de mesures concernant les propriétés magnétiques de DMA-CuCl<sub>3</sub> mettent clairement en évidence toute l'originalité du composé.

## 3.2 Détails expérimentaux

L'étude des propriétés magnétiques microscopiques a été réalisée par diffraction neutronique. Les mono-cristaux utilisés ont été synthétisés par Y. Inagaki au Japon. Cinq cristaux étaient en notre possession (figure 3.8), mais nous n'avons utilisé que les deux plus gros (les deux plus bas de la photo).

Les expériences se sont déroulées au réacteur à haut flux de l'Institut Laue Langevin à Grenoble. Pour déterminer la structure nucléaire et vérifier la qualité des cristaux, une première expérience a été effectuée sur le diffractomètre D15 en mode 4-cercles. La longueur d'onde utilisée était 1.174 Å.



**Fig. 3.8** – Mono-cristaux de DMA-CuCl<sub>3</sub> synthétisés au Japon par Y. Inagaki.

La seconde expérience s'est déroulée sur le diffractomètre 2-axes bras levant D23. Le but était de déterminer la structure magnétique en champ nul de la première phase ordonnée, la structure magnétique de la phase FIMO et également d'obtenir un diagramme de phase champ-température complet. L'échantillon était placé dans un cryo-aimant de 6 T équipé d'un insert à hélium 3 permettant de descendre à des températures avoisinant 400 mK et de bien réguler entre  $T = 2$  K et  $T = 400$  mK. La longueur d'onde utilisée était  $\lambda = 2.377$  Å, sélectionnée en utilisant un monochromateur graphite. Nous avons également utilisé un filtre en graphite afin d'être certain qu'il n'y ait aucune contamination due à la  $\lambda/2$ .

De part leur nature, les cristaux de DMA-CuCl<sub>3</sub> sont très fragiles. En particulier, ils sont très sensibles à l'humidité. Dans un premier temps, nous avons orienté le premier cristal par diffraction de neutrons sur D23. L'échantillon était emballé dans une papillote de papier aluminium que nous avons ensuite collée sur un porte échantillon en cuivre à l'aide d'une colle epoxy (Stycast noir). Le temps de séchage de cette colle est assez long (environ 6 heures). Pour tenter d'éviter des problèmes d'humidité, nous avons placé le système de collage dans une zone climatisée et laissé ainsi la colle sécher toute une nuit. Or, le lendemain, l'ensemble aluminium/échantillon avait complètement fondu suite à une réaction chimique rendue possible par la présence d'humidité dans la papillote (ceci malgré le soin apporté au montage pour pallier ce problème).

Pour le deuxième montage, nous avons fixé une feuille de cuivre au porte échantillon par soudure afin d'obtenir le meilleur contact thermique possible. Nous avons ensuite placé l'échantillon dans cette feuille, sans le pré-orienter mais uniquement en connaissance des axes perpendiculaires aux faces du cristal. De cette manière, aucune réaction

chimique n'était possible entre l'aluminium et DMA-CuCl<sub>3</sub> catalysée par la présence d'eau. Le problème de ce montage est que nous n'avons pas pu choisir parfaitement le plan de diffusion. Ce point est important pour l'expérience réalisée sous champ magnétique car la direction d'application du champ est très importante. En effet, nous souhaitons appliquer un champ perpendiculairement aux chaînes magnétiques. Nous avons, a posteriori pu déterminer que le champ était appliqué parallèlement à la direction  $\vec{D} = \vec{a} - 7.2\vec{b} + 5.4\vec{c}$ . A l'aide d'un petit schéma, il est possible de voir que cette direction est quasiment perpendiculaire aux chaînes magnétiques ( $\vec{a}$ ).

### A propos du maillage basse température

Nous l'avons signalé dans la partie concernant les généralités de DMA-CuCl<sub>3</sub>, le maillage du cristal en-dessous de  $T = 287$  K a rendu les expériences et le traitement des données assez complexes tant sur l'étude nucléaire que sur l'étude magnétique (et plus particulièrement pour la détermination du vecteur de propagation). Dans ce qui suit, nous allons présenter la manière dont nous avons travaillé et voir qu'une correspondance existe entre les indexations d'une macle par rapport à l'autre.

Pour certains vecteurs de diffusion, il s'avère que les raies des deux macles étaient très proches. Si l'on se place dans l'étude de la macle 1, ses raies nucléaires sont centrés aux angles  $\omega$ ,  $\gamma$  et  $\nu$ . Selon les cas, il s'avère qu'à proximité d'une raie nucléaire de la macle 1 se trouvait une raie nucléaire de la macle 2. Cette dernière venait donc "polluer" le calcul des intensités intégrées. Nous avons constaté que l'écart angulaire de la raie centrée de la macle 1 et de la raie "soeur" de la macle 2 ne s'observait que en  $\omega$  et/ou en  $\gamma$ .

Pour pallier ce problème, nous avons "automatisé" la correspondance entre le nom de chaque raie de la macle 1 (ou 2) ( $hkl$ ) et ses angles de positionnement ( $\omega, \gamma, \nu$ ) et ainsi choisi les raies de telle manière qu'il n'y ait pas de pollution par une raie "soeur". Deux critères ont été choisis : (i) si l'écart en  $\omega$  était supérieure à  $2.6^\circ$  ( $d\omega \geq 2.6^\circ$ ) et/ou l'écart en  $\gamma$  était supérieure à  $3^\circ$  ( $d\gamma \geq 3.0^\circ$ ), la raie n'était pas polluée et pouvait être mesurée pour l'affinement ; (ii) si  $d\omega < 0.3^\circ$  et  $d\gamma < 3.0^\circ$  alors les deux raies des deux macles étaient superposées et pouvait être mesurées pour l'affinement.

Le centrage des raies dans les deux différentes macles au début de l'expérience nous a permis de trouver un lien empirique entre les indices d'une raie d'une macle ( $hkl$ ) ceux de sa raie "soeur" ( $h'k'l'$ ) :

$$\begin{aligned} h &= h' \\ k &= h' - k' \\ l &= h' - l' \end{aligned} \tag{3.1}$$

Ces relations vont être très utiles pour la détermination du vecteur de propagation des ordres magnétiques.

## 3.3 Ordre magnétique en champ nul

### 3.3.1 Vecteur de propagation

Le premier point de la détermination de la structure magnétique en champ nul a été d'obtenir son vecteur de propagation. Pour cela, nous avons cherché des vecteurs

$\vec{k}$  impliquant un doublement de la maille suivant 1, 2 ou 3 directions, c'est-à-dire des vecteurs de la forme  $\vec{k} = (h \ k \ l)$  avec  $h$ ,  $k$  et  $l$  valant 0 ou  $1/2$ . Nous avons travaillé à  $T = 370$  mK, soit bien en-dessous de la température de transition déterminée à partir de mesures de chaleur spécifique par Y. Yoshida ( $T_N \approx 820$  mK).

Les scans effectués ont montré la présence de signal pour deux types de vecteurs de propagation possibles :  $\vec{k}_1 = (1/2 \ 0 \ 1/2)$  et  $\vec{k}_2 = (1/2 \ 1/2 \ 0)$ .

Le problème est de savoir si la structure est une structure multi- $k$  ou si l'un des pics mesurés n'est pas issu de la seconde macle. En utilisant les relations 3.1, nous vérifions rapidement la validité de la seconde possibilité. Pour la macle 1 et le vecteur de propagation  $\vec{k}_1$ , les réflexions magnétiques sont aux vecteurs de diffusion  $\vec{Q}_1 = (h_1, k_1, l_1)$  avec  $h_1 = H_1 + \frac{1}{2}$ ,  $k_1 = K_1$  et  $l_1 = L_1 + \frac{1}{2}$ . On en déduit que la raie magnétique soeur de la macle 2 serait en :

$$\begin{aligned} h_2 &= H_1 + \frac{1}{2} = H_2 + \frac{1}{2} \\ k_2 &= H_1 + \frac{1}{2} - K_1 = K_2 + \frac{1}{2} \\ l_2 &= H_1 + \frac{1}{2} - L_1 - \frac{1}{2} = L_2 \end{aligned}$$

où  $H_{1,2}$ ,  $K_{1,2}$  et  $L_{1,2}$  sont des entiers.

Ainsi, quand les deux raies "soeurs" sont positionnées exactement aux mêmes angles  $\omega$ ,  $\gamma$  et  $\nu$ , il n'est pas possible de conclure quant à l'existence de  $\vec{k}_1$  et/ou de  $\vec{k}_2$ . En sélectionnant intelligemment deux raies "soeurs" suffisamment écartées angulairement en  $\omega$ , et en réalisant un large  $\omega$ -scan, il est cependant possible de trancher entre les structure mono- et multi- $k$ . En effet, si sur ce scan l'une des raies est absente, alors il n'y a qu'un seul vecteur de propagation. Les mesures effectuées ont montré que la structure est mono- $k$  et que le vecteur de propagation est :

$$\boxed{\vec{k}_{AF} = \left(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}\right)}.$$

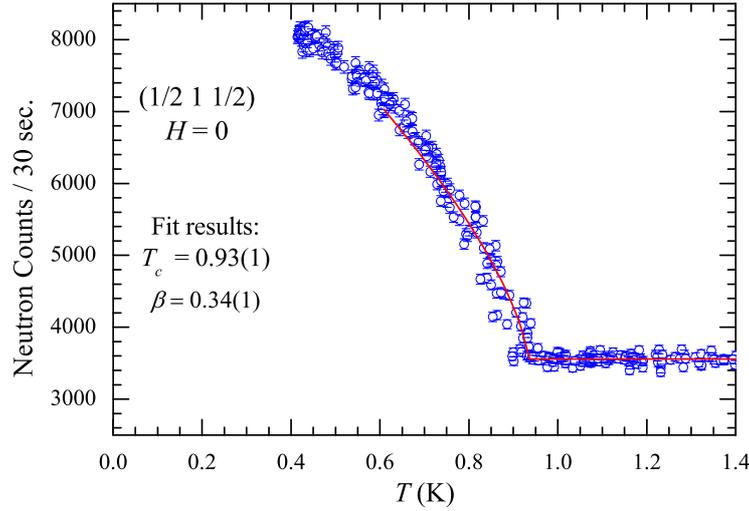
Sur la figure 3.9, une rampe en température croissante est présentée pour la réflexion magnétique  $(\frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2})$ . La courbe rouge est un ajustement de la mesure par l'équation suivante :

$$I = I_{bg} + I_0 \cdot \left(\frac{T_C - T}{T_C}\right)^{2\beta}$$

où  $I_{bg}$  est le bruit de fond,  $I_0$  est l'intensité en  $T = 0$ ,  $T_C$  la température critique et  $\beta$  l'exposant critique. Cet ajustement nous donne  $\beta = 0.34(1)$  et comme température de transition  $T_C = 0.93(1)$  K, valeur cohérente avec celle obtenue par chaleur spécifique de 0.9 K.

### 3.3.2 Détermination de la structure magnétique

Le vecteur de propagation étant maintenant connu, une analyse de symétrie en utilisant la théorie des groupes nous indique les différentes structures magnétiques possibles. Pour faire cette analyse, nous avons utilisé l'outil Basireps de la suite du logiciel Fullprof [64]. Les différentes structures magnétiques possibles sont distinguables par la



**Fig. 3.9** – Dépendance en température de la réflexion magnétique  $(\frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2})$  en champ nul.

"structure" magnétique de chaque dimère. En effet, pour chaque site de cuivre ( $\text{Cu}_1$  et  $\text{Cu}_2$ ), il existe deux possibilités. Soit le dimère est antiferromagnétique, soit il est ferromagnétique. Les différentes structures possibles sont présentées dans le tableau 3.2.

	Dimère 1		Dimère 2			
	$\text{Cu}_1$	$\text{Cu}'_1$	$\text{Cu}_2$	$\text{Cu}'_2$		
$\tau_1$	+	+	F	$\oplus$	$\oplus$	F
$\tau_2$	+	-	AF	$\oplus$	$\oplus$	F
$\tau_3$	+	+	F	$\oplus$	$\ominus$	AF
$\tau_4$	+	-	AF	$\oplus$	$\ominus$	AF

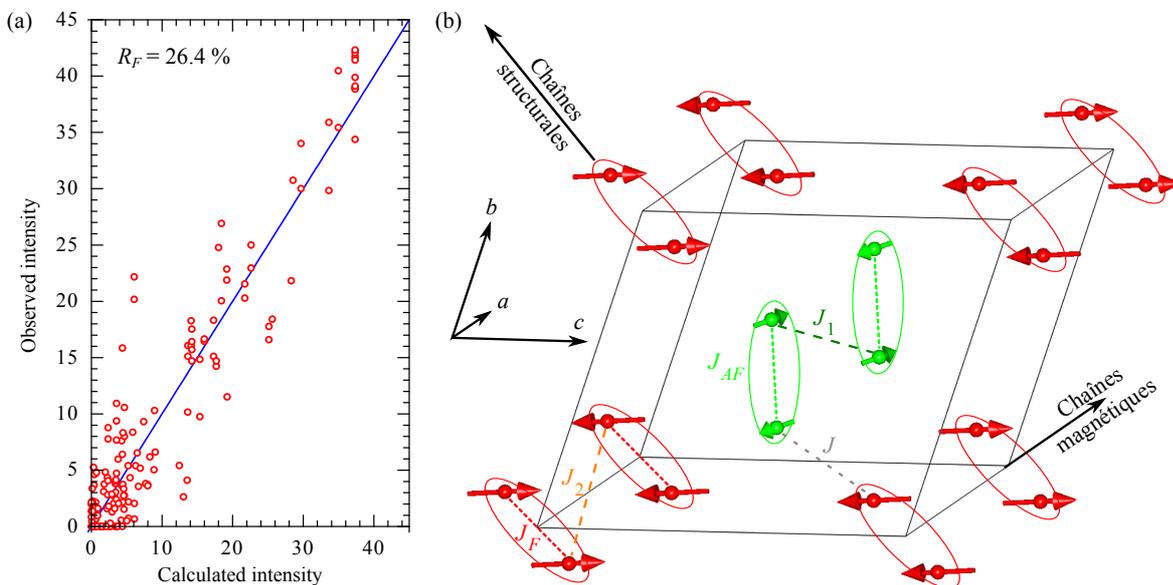
**Tab. 3.2** – Différentes structures magnétiques possibles obtenues par la théorie des groupes. Les symboles '+' et '-' et les symboles cerclés ' $\oplus$ ' et ' $\ominus$ ' correspondent à des composantes magnétiques indépendantes.

Pour affiner la structure magnétique, nous avons collecté 121 réflexions de la forme  $\vec{Q} = (H + \frac{1}{2}, K, L + \frac{1}{2})$ , avec  $H$ ,  $K$  et  $L$  des entiers. N'ayant pas eu suffisamment de temps de faisceau pour pouvoir déterminer la structure nucléaire à basse température, nous avons utilisé les coordonnées atomiques des atomes de cuivre obtenues par R. D. Willett [57] et avons fixé le facteur  $B_{iso}$  (Debye Waller) à des valeurs typiques du cuivre à basse température ( $B_{iso}^{\text{Cu}} \approx 0.25 \text{ \AA}^2$ ). La collecte a été réalisée à  $T = 370 \text{ mK}$ . Une collecte de quelques raies nucléaires a tout de même été réalisé afin d'obtenir le facteur d'échelle indispensable à l'affinement de la structure magnétique.

Les paramètres libres de l'affinement étaient donc les composantes de Fourier des moments magnétiques des atomes de cuivre. Afin de comparer les différentes théories

concernant la nature des interactions intra-dimère, nous avons tenté l'affinement avec les différentes structures magnétiques proposées par la théorie des groupes.

La représentation qui décrit le mieux la structure magnétique est  $\tau_3$  (cf tableau 3.2). Le résultat de l'affinement (intensités observées vs intensités calculées) est présenté sur la figure 3.10.a. L'affinement ne fonctionne pas parfaitement bien, comme le prouve le  $R_F$  obtenu de 26.4 %. Cependant, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.10.a, la tendance générale des points  $I_{calc} = f(I_{obs})$  suit bien l'affinement parfait (représenté par la ligne bleue et qui correspond à  $I_{calc} = I_{obs}$ ). L'une des causes possibles de cet affinement de qualité moyenne vient sans doute du fait que nous n'avons pas affiné la structure nucléaire à basse température et que nous avons utilisé les coordonnées atomiques obtenues par R. D. Willett. De plus, l'échantillon était contenu dans une papillote de papier en cuivre. Ce papier est relativement épais et l'épaisseur de la papillote n'était pas constante. A cause de son spin nucléaire, la section efficace incohérente du cuivre est assez élevée. Suivant le trajet parcouru par les neutrons dans le montage échantillon, l'atténuation du faisceau a dû fortement influencer les valeurs des intensités observées.



**Fig. 3.10** – a) Résultat de l'affinement de la structure magnétique en champ nul  $I_{calc}$  en fonction de  $I_{obs}$  ; b) Structure magnétique de DMA-CuCl<sub>3</sub> en champ nul. Les Cu<sub>1</sub> sont en rouges et les Cu<sub>2</sub> sont en verts. Sont reportés également les différents échanges proposés par les différents modèles (avec la même nomenclature).

La structure magnétique obtenue est présentée sur la figure 3.10.b. Afin de bien différencier les différents dimères, nous avons coloré en rouge les atomes Cu<sub>1</sub> et en vert les atomes Cu<sub>2</sub>. De plus, nous avons indiqué les différents échanges mis en jeu dans le composé en gardant les notations utilisées plus haut dans ce chapitre. Malgré un affinement de qualité moyenne, de nombreuses informations peuvent être déduites de la structure magnétique obtenue.

Intéressons nous tout d'abord aux interactions intra-dimère. L'affinement confirme qu'il y a bien deux types de dimères : les dimères Cu<sub>1</sub> sont ferromagnétiques et les

dimères Cu<sub>2</sub> sont antiferromagnétiques. Ceci est en accord avec le raisonnement sur la structure des dimères en considérant l'angle de pliure  $\sigma$  que nous avons fait précédemment. La détermination de la structure magnétique obtenue par cette étude de diffraction des neutrons est la seule preuve indiscutable de cette coexistence.

En ce qui concerne les interactions inter-dimères, M. B. Stone a montré que les chaînes magnétiques étaient dans la direction  $\vec{a}$ . Notre étude permet de conclure sur la nature des interactions inter-dimères. L'interaction entre les dimères F,  $J_2$ , est antiferromagnétique tandis que celle entre les dimères AF,  $J_1$  est ferromagnétique. DMA-CuCl<sub>3</sub> est donc constitué de chaînes alternées. L'interaction entre les chaînes se fait via  $J$  le long de la direction des chaînes structurales  $[0 \bar{1} 1]$ . Cette interaction est majoritairement ferromagnétique, le moment magnétique d'un type de dimère étant tourné de 30° par rapport au dimère voisin.

Atomes	$m_x^k$	$m_y^k$	$m_z^k$	$\ \vec{m}^k\  (\mu_B)$
Cu <sub>1</sub>	-0.42(4)	0.19(6)	1.12(3)	1.09(2)
Cu <sub>2</sub>	0.12(6)	0.17(7)	0.40(3)	0.54(4)

**Tab. 3.3** – Composantes des moments magnétiques et leur norme obtenues par affinement de la structure magnétique en champ nul.

Les résultats de l'affinement concernant les composantes des moments magnétiques de chaque atome de cuivre ainsi que leur norme sont présentés dans le tableau 3.3. La norme du moment porté par le Cu<sub>1</sub> est supérieure à 1  $\mu_B$  ce qui est sans doute un problème lié à l'affinement qui n'est pas excellent pour les raisons que nous avons évoquées. Cependant, il est intéressant de voir que la valeur pour Cu<sub>1</sub> est proche de la valeur théorique pour les atomes de cuivre (1  $\mu_B$ /Cu) alors que pour Cu<sub>2</sub>, cette valeur est environ égale à la moitié de la valeur attendue. Ce résultat n'est pas surprenant. L'interaction intra-dimère des Cu<sub>2</sub> étant antiferromagnétique, une réduction du moment due aux fluctuations quantiques peut être observée. Au contraire, pour les dimères de Cu<sub>1</sub>, l'interaction étant ferromagnétique, les spins des deux atomes de cuivre sont complètement bloqués et s'expriment totalement (pas de fluctuations).

## 3.4 Effet du champ magnétique - Diagramme $H$ - $T$

Lors de la présentation générale sur DMA-CuCl<sub>3</sub>, nous avons vu l'originalité du diagramme de phase. La présence d'une seconde phase ordonnée magnétiquement, induite par le champ magnétique, et séparée par une phase non-ordonnée gappée rend l'étude de l'effet du champ magnétique sur les propriétés magnétiques du composé très intéressante. C'est ce que nous avons réalisé par diffraction de neutrons. Les différents résultats obtenus vont être présentés dans cette section. En particulier, nous présenterons l'effet du champ magnétique sur la structure magnétique. Puis nous, étudierons le diagramme de phase champ-température.

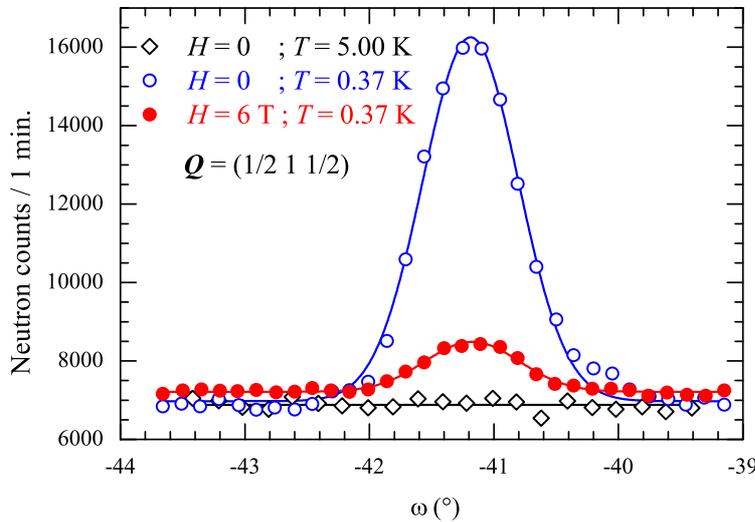
### 3.4.1 Caractérisation de la phase FIMO

De la même manière que pour la détermination du vecteur de propagation de la première phase ordonnée, nous avons pu obtenir celui de la phase FIMO. Le vecteur de

propagation de la phase FIMO est identique à celui en champ nul :

$$\vec{k}_{FIMO} = \left( \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} \right).$$

La conservation de  $\vec{k}$  dans cette phase n'était pas une obligation. Pour cette raison, les mêmes 14 scans sur des raies de type  $\vec{Q} = (HKL)$ , avec  $H$ ,  $K$  et  $L$  entier(s) ou demi-entier(s) suivant les cas ont été réalisés. Le signal magnétique dans cette phase est beaucoup plus faible que dans la première phase (figure 3.11). La valeur du bruit de fond est assez élevée, environ 7000 coups par minute. La présence des atomes d'hydrogène en est la cause. Dans la première phase, le signal au-dessus du bruit de fond est de 9000 coups par minutes. Dans la phase FIMO, il n'est que de 1500 coups/min, soit six fois plus faible.



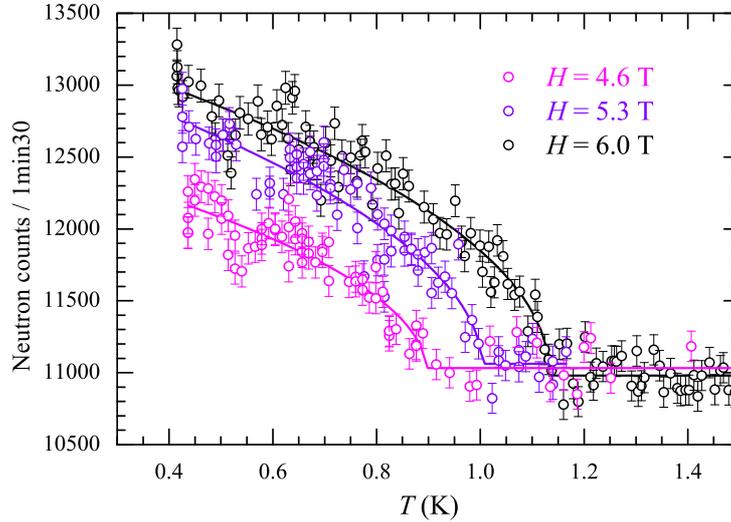
**Fig. 3.11** –  $\omega$ -scans sur la raie magnétique la plus forte dans les deux phases magnétiques et dans la phase paramagnétique,  $\vec{Q} = (\frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2})$ .

### 3.4.2 Diagramme de phase champ-température

Les vecteurs de propagation dans les deux phases connus, nous avons effectué des rampes en température à champ constant ainsi que des rampes en champ à température constante. La rampe en température à  $H = 0$  a déjà été présentée (voir figure 3.9). Sur la figure 3.12 sont présentées les dépendances en température de la réflexion magnétique  $\vec{Q} = (\frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2})$  à  $H = 4.6$  T, 5.3 T et 6 T. Pour ces valeurs du champ, l'apparition du signal magnétique lorsque la température descend correspond à la transition de la phase paramagnétique à la phase FIMO. Sur la figure 3.13 sont présentées les dépendances en champ de la raie magnétique  $\vec{Q} = (\frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2})$  à  $T = 370$  mK et 500 mK, ainsi que deux réflexions nucléaires,  $\vec{Q} = (1 \ 0 \ \bar{1})$  et  $\vec{Q} = (3 \ 0 \ 0)$ , à  $T = 370$  mK.

Les dépendances en champ de la raie magnétique montrent clairement les deux champs critiques  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ . En partant de  $H = 0$  jusqu'à  $H_{c1}$ , le signal diminue

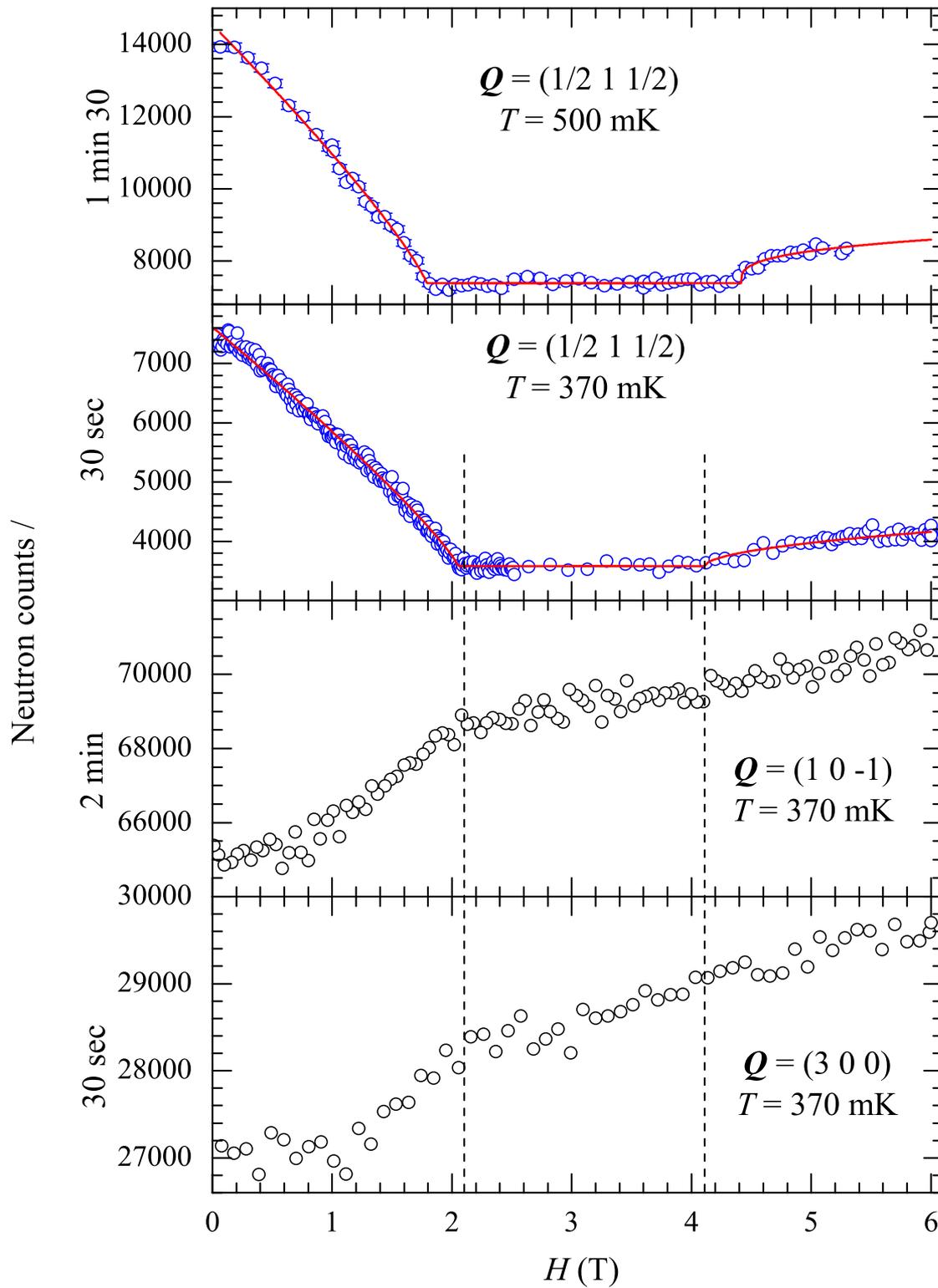
progressivement jusqu'à atteindre la valeur du bruit de fond (environ 3500 neutrons par 30 secondes à  $T = 370$  mK). A  $H_{c1}$ , le système sort de la phase ordonnée vers la phase non-ordonnée et entre dans la partie plateau d'aimantation jusqu'à  $H_{c2}$ . Au-dessus de  $H_{c2}$ , le signal magnétique réapparaît et caractérise l'entrée dans la seconde phase ordonnée (FIMO).



**Fig. 3.12** – Dépendance en température de la réflexion  $\vec{Q} = (\frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2})$  à trois champs différents (dans la phase FIMO). Le suivi correspond au comptage au sommet de la réflexion.

Sur les dépendances en champ des raies nucléaires  $(1 \ 0 \ \bar{1})$  et  $(3 \ 0 \ 0)$ , l'augmentation du signal correspond à l'apparition d'un signal ferromagnétique. Cette composante ferromagnétique est liée au canting des moments magnétiques suivant la direction d'application du champ magnétique. De la même manière que sur la mesure de l'aimantation (figure 3.3), deux taux de croissance du signal ferromagnétique sont observés. Entre  $H = 0$  et  $H_{c1}$  le signal augmente plus rapidement qu'au-dessus de  $H_{c1}$ . Dans la phase plateau, le signal F continue à augmenter. Nous pouvons voir sur la mesure de l'aimantation (figure 3.3) que le plateau d'aimantation n'est pas parfaitement plat mais présente une légère augmentation ce qui est cohérent avec nos mesures du signal ferromagnétique.

Nous allons tenter de donner une explication à ces deux taux de croissance et également à la présence du palier à la demi-saturation. Avec l'application du champ magnétique, plusieurs gammes d'énergie rentrent en compétition : l'énergie magnétique (le champ appliqué), les interactions intra-dimères et inter-dimères. Les échanges intra-dimères sont plus forts que ceux inter-dimères. Le dimère F est équivalent à un spin  $S = 1$  alors que le dimère AF est équivalent à un spin  $S = 0$ . L'application du champ magnétique va dans un premier temps agir sur les dimères  $S = 1$  et va donc les forcer à s'aligner dans sa direction d'application. Ce mécanisme va vaincre l'interaction inter-dimères F,  $J_2$  que nous savons antiferromagnétique, grâce à la structure magnétique obtenue en champ nul. Il semble en effet tout-à-fait logique que cette interaction  $J_2$  soit brisée avant l'interaction intra-dimère  $J_{AF}$  car son intensité est plus faible. De plus,



**Fig. 3.13** – Dépendance en champ de la réflexion magnétique  $\vec{Q} = (\frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2})$  à deux température différentes. Dépendance en champ de deux réflexions nucléaires,  $\vec{Q} = (1 \ 0 \ \bar{1})$  et  $\vec{Q} = (3 \ 0 \ 0)$ , à  $T = 370$  mK. Tous ces suivis ont été réalisés en comptant au sommet des réflexions.

"casser" les dimères AF  $S = 0$  coûterait plus d'énergie au système que d'aligner les dimères F,  $S = 1$ , dans la direction du champ.

Si on considère le nombre de dimères par maille, ils sont au nombre de deux (un dimère F et un dimère AF), soit quatre atomes de cuivre ( $S = 1/2$  chacun). Dans la phase ferromagnétique saturée, c'est-à-dire pour  $H \geq H_S$ , la maille possède un spin total  $S_{tot}^{sat} = 4 \times 1/2 = 2$ . Le processus que nous avons décrit implique que  $S_{tot} = 1$  lorsque les dimères F sont tous alignés suivant la direction du champ magnétique appliqué, soit  $S_{tot}^{sat}/2$ . Ce mécanisme permet donc d'expliquer le plateau d'aimantation à la demi-saturation.

Au-dessus de  $H_{c2}$ , le champ commence à rentrer en compétition avec l'interaction  $J_{AF}$ . Cette interaction étant plus forte que celle inter-dimères F  $J_2$ , il est plus difficile au champ d'aligner les spins portés par les Cu<sub>2</sub> dans sa direction. Cette différence d'échelle d'énergie peut expliquer l'existence de deux taux de croissance dans la courbe d'aimantation. Pour  $0 \leq H \leq H_{c1}$ , l'aimantation croît rapidement car le champ aligne "aisément" les dimères  $S = 1$ . Ensuite, pour  $H_{c2} \leq H \leq H_S$ , briser les dimères AF est plus difficile, et donc l'aimantation augmente plus lentement.

Dans le but de vérifier la validité de ce scénario, nous avons suivi l'intensité au sommet d'une raie magnétique uniquement sensible au Cu<sub>1</sub> (les dimères F). Si l'on calcule le facteur de structure magnétique  $\vec{F}_M(\vec{Q})$  pour les deux différents sites de cuivre dans la maille, nous avons :

- Pour les Cu<sub>1</sub> situés en  $(\pm x_1 = \pm 0.85487, \pm y_1 = \pm 0.14309, \pm z_1 = \pm 0.91259)$  (les deux Cu<sub>1</sub> reliés par l'inversion sont au sein d'un même dimère)

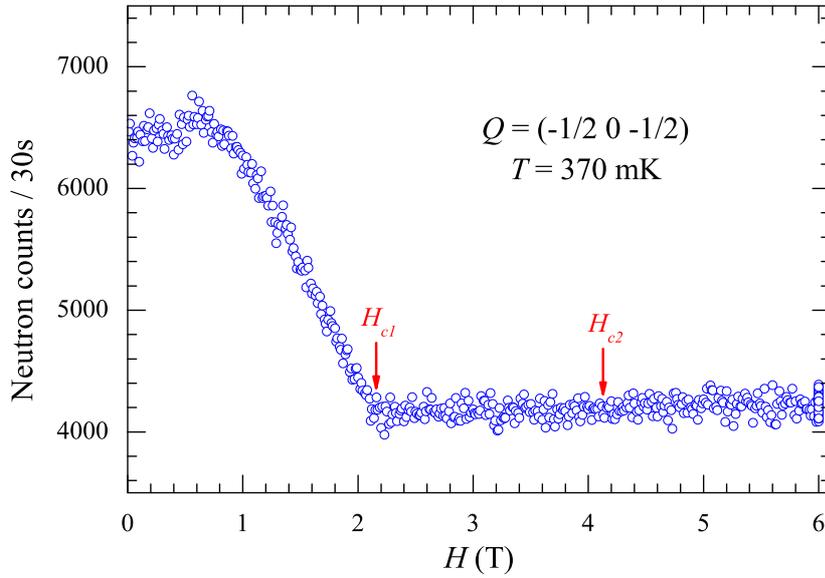
$$\vec{F}_M^{\text{Cu}_1}(\vec{Q}) = 2 \cdot \vec{m}^{\text{Cu}_1} \cdot \cos(2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1))$$

- Pour les Cu<sub>2</sub> situés en  $(\pm x_2 = \pm 0.92074, \pm y_2 = \pm 0.34903, \pm z_2 = \pm 0.57199)$  (les deux Cu<sub>2</sub> reliés par l'inversion sont dans deux dimères différents)

$$\vec{F}_M^{\text{Cu}_2}(\vec{Q}) = 2 \cdot \vec{m}^{\text{Cu}_2} \cdot \cos(2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2))$$

avec  $\vec{Q} = \vec{\tau} + \vec{k} = (h, k, l)$ . En choisissant un bon vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ , il est possible de trouver une réflexion dont la contribution à l'intensité vient uniquement d'un des sites de cuivre. En remplaçant  $x_{1,2}$ ,  $y_{1,2}$  et  $z_{1,2}$  par leur valeur, on constate que la réflexion  $\vec{Q} = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$  est uniquement sensible au Cu<sub>1</sub> alors que la réflexion  $\vec{Q} = (\frac{1}{2} \ 1 \ \frac{1}{2})$  est uniquement sensible au Cu<sub>2</sub>. Sur la figure 3.14 est présenté le suivi au sommet de la réflexion  $\vec{Q} = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ . Pour  $H < H_{c1}$ , du signal est observé. Les dimères ferromagnétiques de spin total  $S = 1$  sont donc ordonnés antiferromagnétiquement (comme le montre la structure magnétique obtenue à  $H = 0$ , figure 3.10). Lorsque  $H > H_{c2}$ , aucun signal ne pousse sur cette raie. Le signal de cette réflexion ne venant que des Cu<sub>1</sub>, cela signifie que les dimères F ne contribue pas au signal antiferromagnétique au-dessus de  $H_{c2}$ . Ils sont donc ordonnés ferromagnétiquement.

Le petit raisonnement précédent et la mesure du signal magnétique de la raie  $\vec{Q} = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$  permet donc de valider notre scénario.



**Fig. 3.14** – Suivi au sommet de la réflexion  $\vec{Q} = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$  en fonction du champ magnétique appliqué à  $T = 370$  mK. La contribution au signal magnétique de cette raie ne vient que du site Cu<sub>1</sub>.

Les différentes rampes en température ont été ajustées par des fonctions de la forme :

$$I = I_{bdf} + I_0 \left| \frac{T_c - T}{T_c} \right|^{2\beta} \quad \text{pour } T < T_c$$

$$I = I_{bdf} \quad \text{pour } T > T_c$$

où  $I_{bdf}$  est la valeur du bruit de fond,  $I_0$  est la valeur pour  $T = 0$ ,  $\beta$  est l'exposant critique et  $T_c$  est la valeur de la température à la transition. Pour la transition entre la phase paramagnétique et la première phase ordonnée ( $H \leq H_{c1}$ ), l'exposant critique moyen obtenu est de 0.35(4). Pour la transition phase paramagnétique–phase FIMO, la valeur moyenne obtenue est légèrement inférieure,  $\beta = 0.26(6)$ .

L'ajustement des rampes en champ a été réalisé avec une fonction de la forme :

$$I = I_{bdf} + I_{01} \left( \frac{H_{c1} - H}{H_{c1}} \right)^{2\beta_1} \quad \text{pour } H < H_{c1}$$

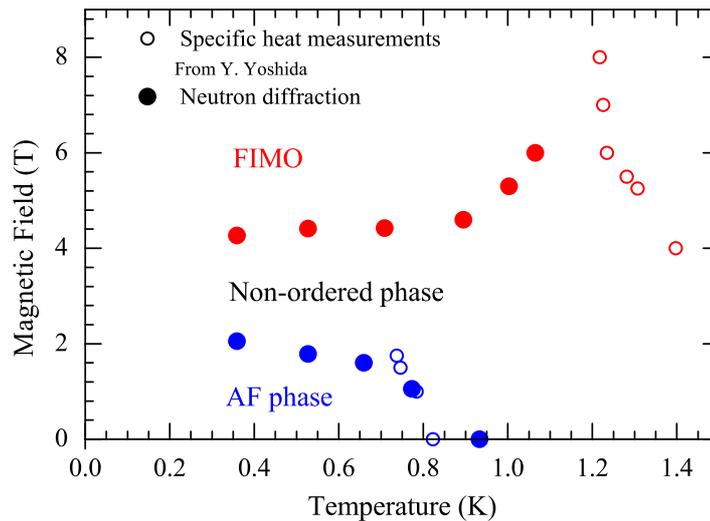
$$I = I_{bdf} \quad \text{pour } H_{c1} < H < H_{c2}$$

$$I = I_{bdf} + I_{02} \left( \frac{H - H_{c2}}{H_{c2}} \right)^{2\beta_2} \quad \text{pour } H > H_{c2}$$

où  $I_{01}$  et  $I_{02}$  sont les intensités à  $H = 0$  et  $H = 6$  T respectivement,  $H_{c1}$  est le champ critique de la transition entre la première phase ordonnée et la phase plateau,  $H_{c2}$  est le champ critique de la transition entre la phase plateau et la phase FIMO, et  $\beta_1$  et  $\beta_2$  sont les exposants critiques associés à ces deux transitions. La valeur moyenne obtenue de  $\beta_1$  est de 0.43(1) et celle de  $\beta_2$  est de 0.20(6).

Les valeurs déterminées par les ajustement des températures et des champs critiques nous ont permis d'établir le diagramme de phase  $H$ - $T$  présenté sur la figure 3.15.

Pour comparaison, nous avons également porté sur ce diagramme les valeurs de  $T_c$  et  $H_c$  obtenues par Y. Yoshida par mesures de chaleur spécifique [63]. Au regard des



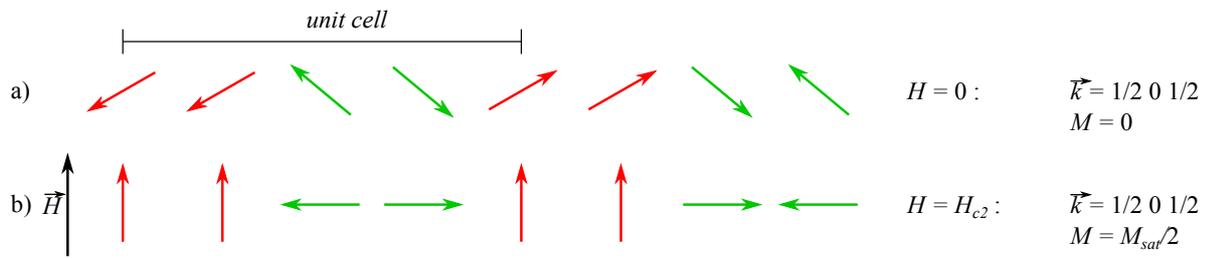
**Fig. 3.15** – Diagramme de phase champ-température obtenu par diffraction des neutrons (symboles pleins) comparé à celui obtenu par mesure de chaleur spécifique (symboles vides) [63].

résultats obtenus par diffraction neutronique et ceux de chaleur spécifique, certaines différences sont clairement visibles, certaines plus importantes que d'autres. Dans la première phase ordonnée, les valeurs de  $T_c$  obtenues par neutrons sont assez semblables à celles obtenues par Y. Yoshida. En ce qui concerne les différences entre les valeurs mesurées de  $T_c$ , une explication viendrait simplement du fait que les mesures réalisées par Y. Yoshida ont été réalisées sur des poudres, alors que nous avons travaillé sur des mono-cristaux. Ces différences seraient la preuve de la présence d'anisotropie dans DMA-CuCl<sub>3</sub>. Les plus grosses différences sont observables pour la limite de la phase FIMO. Comme nous l'avons signalé précédemment, la limite de cette zone publiée par Y. Yoshida pour  $H \rightarrow H_{c2}$  est assez discutable. Le fait que  $T_c$  ne tende pas vers 0 n'est pas un comportement généralement observé pour ce type de phase. Nos mesures au contraire correspondent mieux à ce qui est constaté habituellement dans des composés présentant des phases ordonnées sous champ.

### 3.4.3 Structure magnétique de la phase FIMO

Sur la figure 3.16 sont présentées de manière schématique la structure obtenue en champ nul et la structure de la phase FIMO à  $H = H_{c2}$  que nous proposons, qui permet d'expliquer le plateau de l'aimantation à demi-saturation et le vecteur de propagation que nous avons déterminé.

Nous avons essayé d'obtenir la structure magnétique sous champ ( $H = 6$  T). La forte diminution du signal magnétique dans la phase FIMO a rendu la collecte plus longue et seulement un faible nombre (une vingtaine) de raies magnétiques a pu être collectées. Malgré ce faible nombre de réflexions, nous avons tenté d'affiner la structure magnétique. Or, le résultat de l'affinement ne semble pas être "physique". En effet, les moments magnétiques portés par les Cu<sub>2</sub> ne sont pas contenus dans le plan perpendiculaire à la direction d'application du champ magnétique. De plus, des composantes transverses des moments magnétiques portés par les Cu<sub>1</sub> sont présentes. Ainsi, si cette structure



**Fig. 3.16** – Représentation schématique de (a) la structure magnétique obtenue en champ nul et (b) la structure magnétique proposée à  $H_{c2}$  (entrée dans la phase FIMO). Les couleurs des spins rouges ou verts correspondent aux deux sites de cuivre, respectivement Cu<sub>1</sub> et Cu<sub>2</sub>. Cette représentation schématique de la maille élémentaire permet de voir le doublement de la maille pour les deux ordres magnétiques. L'ordre magnétique (b) permet d'expliquer le plateau d'aimantation à la demi-saturation et le vecteur de propagation  $\vec{k} = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ .

était la bonne, les moments magnétiques des Cu<sub>1</sub> ne seraient plus saturés, ce qui est difficilement envisageable compte tenu du fait qu'en champ nul, ils le sont déjà. De ce fait, l'affinement de la structure n'est pas significatif.

Pour ces raisons, nous avons fait le choix de ne pas présenter ces résultats. Une expérience complémentaire permettrait de collecter un plus grand nombre de réflexions magnétiques et ainsi de voir si :

- les données collectées lors l'expérience présentée dans la phase FIMO sont de mauvaises qualités (ce que nous soupçonnons) ;
- la physique qui régit DMA-CuCl<sub>3</sub> sous champ est plus compliquée que le modèle que nous proposons.

## 3.5 Conclusion

L'étude par diffraction neutronique de DMA-CuCl<sub>3</sub> a permis d'enrichir les connaissances sur les propriétés fondamentales de ce composé. La détermination de la structure magnétique en champ nul a confirmé l'existence de deux types de dimères, antiferromagnétique et ferromagnétique. La détermination du diagramme de phase champ-température montre certaines contradictions avec le diagramme de phase obtenu par Y. Yoshida par mesures de chaleur spécifique. Cependant, les lignes de transition que nous avons obtenues semblent d'un meilleur accord avec ce qui est observé généralement, contrairement à ce qui a été publié. L'étude de la phase magnétique induite sous champ n'a malheureusement pas été concluante car nous n'avons pas pu affiner la structure magnétique. Le grande fragilité du composé et la faible intensité du signal magnétique dans cette phase sont les principales causes de ce semi-échec.

# Chapitre 4

## Chaîne de spins de type Ising : $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$

Le composé  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  est un système présentant une forte anisotropie suivant une direction. Il est décrit par l'Hamiltonien XXZ (de type Ising) (voir chapitre 1). Les différentes mesures réalisées ont permis de montrer que ce composé semble être le premier vrai candidat présentant une phase incommensurable longitudinale (ICL) sous champ.

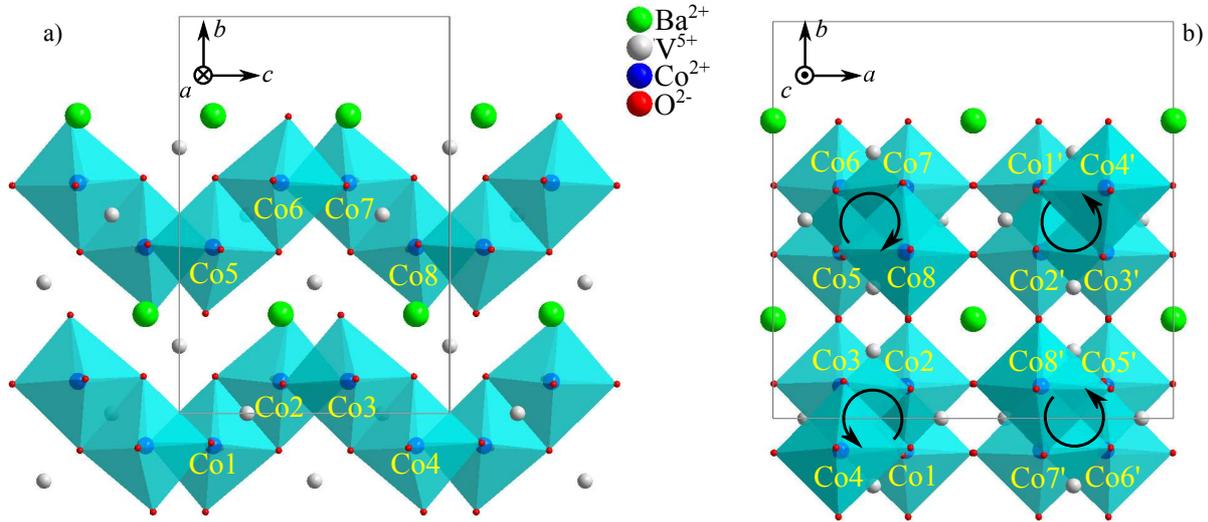
Dans un premier temps, les propriétés générales (cristallographie et magnétisme) seront présentées. Ensuite, nous exposerons les résultats que nous avons obtenus par diffraction des neutrons (structures magnétiques dans les deux phases ordonnées et diagramme de phase champ-température). En particulier, nous verrons que la structure magnétique en champ nul n'est pas aussi "simple" que ce qui aurait pu être pressenti. De plus, la structure magnétique de la phase ICL sera présentée, confirmant ainsi les prédictions de l'existence de cette phase dans  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . Notre diagramme de phase champ-température sera comparé à celui calculé par Okunishi [42]. Enfin, des résultats préliminaires sur l'étude des excitations magnétiques en champ nul obtenus par diffusion inélastique des neutrons seront présentés.

### 4.1 Généralités sur le composé

#### Cristallographie

Le composé  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  cristallise dans le groupe d'espace tétragonal  $I4_1/acd$  (No. 142). Ce groupe d'espace est centrosymétrique et la maille élémentaire est centrée. Les paramètres de maille à température ambiante sont :  $a = 12.444 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.415 \text{ \AA}$ . Chaque maille contient huit formules ( $Z = 8$ ) [65]. Deux vues de la structure nucléaire de  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  sont présentées sur la figure 4.1. Les atomes magnétiques de cobalt  $\text{Co}^{2+}$  sont contenus dans des octaèdres formés par les atomes voisins d'oxygène. Chaque octaèdre  $\text{CoO}_6$  partage une arête avec 2 voisins et forment ainsi des chaînes structurales hélicoïdales le long de l'axe  $c$ . Chaque chaîne structurale est séparée de ses quatre voisines par des tétraèdres non-magnétiques  $\text{VO}_4$  ( $\text{V}^{5+}$ ) et des ions de baryum  $\text{Ba}^{2+}$ , conférant au système de spin un fort caractère unidimensionnel. Sur la projection de la structure de long de l'axe  $c$  représentée sur la figure 4.1.b, les flèches symbolisent les axes hélicoïdaux  $4_1$  et  $4_3$  permettant de former deux types de chaînes :

- l'axe  $4_1$  parallèle à l'axe  $c$  et situé en  $(x = \frac{1}{4}, y = 0)$  fait passer le Co<sub>1</sub> ( $z = \frac{1}{8}$ ) en Co<sub>2</sub> ( $z = \frac{3}{8}$ ), puis en Co<sub>3</sub> ( $z = \frac{5}{8}$ ) et enfin en Co<sub>4</sub> ( $z = \frac{7}{8}$ ), formant ainsi une chaîne hélicoïdale tournant dans le sens trigonométrique.
- L'axe  $4_3$  parallèle à l'axe  $c$  et situé en  $(x = \frac{1}{4}, y = \frac{1}{2})$  fait passer le Co<sub>5</sub> ( $z = \frac{1}{8}$ ) en Co<sub>6</sub> ( $z = \frac{3}{8}$ ), puis en Co<sub>7</sub> ( $z = \frac{5}{8}$ ) et enfin en Co<sub>8</sub> ( $z = \frac{7}{8}$ ), formant ainsi une chaîne hélicoïdale tournant dans le sens anti-trigonométrique.



**Fig. 4.1** – Structure nucléaire de BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. a) Projection dans le plan  $(b, c)$  : pour plus de clarté, uniquement les deux chaînes avec  $0 < x \leq 0.5$  sont représentées pour  $-0.62 < z < 1.62$ . b) Projection dans le plan  $(a, b)$  des quatre chaînes contenues dans la maille élémentaire ( $0 \leq x \leq 1, -0.15 < z < 1.15$ ) : les flèches indiquent le sens de rotation (trigonométrique ou anti-trigonométrique) lorsque la coordonnée  $z$  augmente. Dans les deux figures, seuls les atomes avec  $-0.25 \leq y < 0.75$  sont représentés.

Les chaînes [Co<sub>1</sub>'...Co<sub>4</sub>'] et [Co<sub>5</sub>'...Co<sub>8</sub>'] sont obtenues simplement par l'application de la symétrie de réseau corps-centré  $I$ . L'atome Co<sub>1</sub> produit l'atome Co<sub>3</sub>', l'atome Co<sub>5</sub> produit l'atome Co<sub>7</sub>' et ainsi de suite en appliquant simplement la translation  $(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$ . Chaque maille élémentaire contient finalement 16 atomes magnétiques Co<sup>2+</sup> et 4 chaînes structurales.

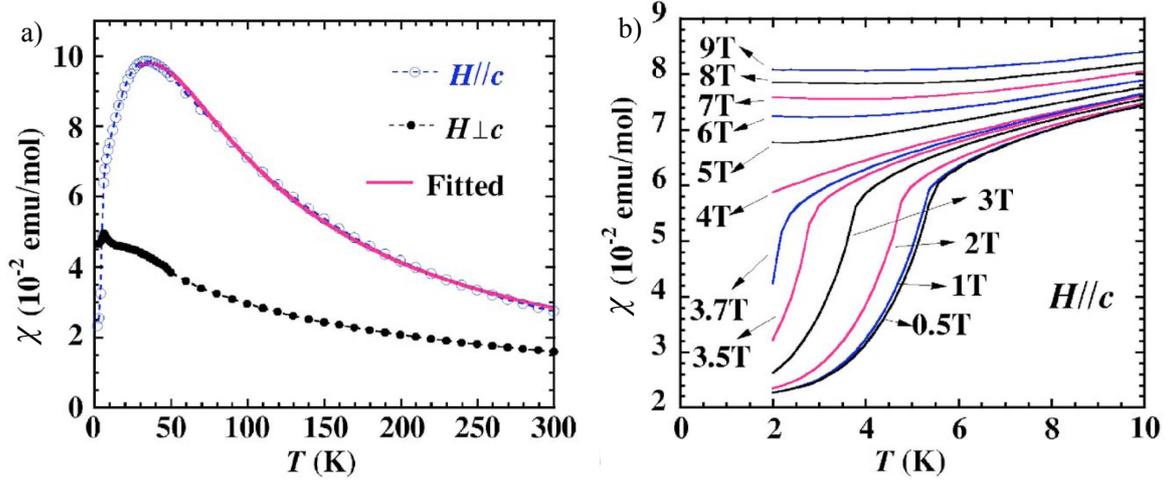
### Magnétisme

La magnétisme de BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> est porté par l'ion Co<sup>2+</sup>, de moment orbital  $L = 3$  et de spin  $S = 3/2$ . L'atome de vanadium V<sup>5+</sup> n'est pas magnétique. Afin de mieux comprendre l'originalité et donc l'intérêt porté pour ce composé, nous allons faire un historique non exhaustif des résultats obtenus avant notre étude.

Le composé a été étudié pour la première fois en 1986 par R. Wichmann et H. Müller-Buschbaum [65]. Il faut cependant attendre le milieu des années 2000 et les études exhaustives de Z. He *et al.* [66–69] ainsi que de S. Kimura *et al.* [40, 70–72] pour voir un intérêt croissant se porter sur le composé BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Les mesures de susceptibilités magnétiques réalisées montrent un fort comportement anisotrope suivant la direction d'application du champ magnétique (figure 4.2.a). L'intensité du signal mesuré pour un champ appliqué parallèlement aux chaînes est environ deux fois plus forte que pour un champ appliqué perpendiculairement. L'axe de facile aimantation de BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> est donc l'axe des chaînes  $c$ .

Lorsque le champ magnétique est appliqué suivant l'axe des chaînes, un large maximum est observé autour de  $T \approx 30$  K. Ce comportement est caractéristique de l'existence de corrélations quasi-unidimensionnelles résultant de la structure en chaînes de BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.



**Fig. 4.2** – Mesures de la susceptibilité magnétique de BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> en fonction de la température montrant : (a) un fort comportement anisotrope à  $H = 1$  T suivant la direction d'application du champ magnétique, (b) l'effet de la valeur du champ magnétique [67].

Pour  $0 < H < 4.0$  T, une forte décroissance exponentielle de la susceptibilité est observée à basse température (figure 4.2.b). Cette dernière est caractéristique d'une transition de phase s'opérant dans le composé. La décroissance exponentielle est caractéristique de l'ouverture d'un gap d'énergie  $\Delta$  dans le spectre des excitations. La susceptibilité suit une dépendance de la forme :  $\chi \approx \frac{1}{\sqrt{T}} \exp(-\frac{\Delta}{T})$ . Lorsque  $H$  augmente, la décroissance exponentielle devient moins forte, ce qui traduit la diminution du gap d'énergie, jusqu'à  $H \approx 4$  T où il s'annule. Au-dessus de cette valeur du champ, pour  $T \geq 2$  K, aucune transition de phase ne se produit.

Des mesures d'aimantation ont également été effectuées [70] (figure 4.3). Les allures du signal mesuré pour les deux directions d'application du champ ( $H//c$  ou  $H \perp c$ ) sont une nouvelle preuve de la présence d'anisotropie dans le composé.

Pour  $H//c$ , une transition induite par le champ est observée à  $H_c = 3.9$  T, confirmant les résultats obtenus par mesures de susceptibilité à différents champs (figure 4.2.b) [68]. Le champ de saturation mesuré est de  $H_s = 22.7$  T. Pour  $H \perp c$ , aucune transition à bas champ n'est observée et le champ de saturation est de 40 T.

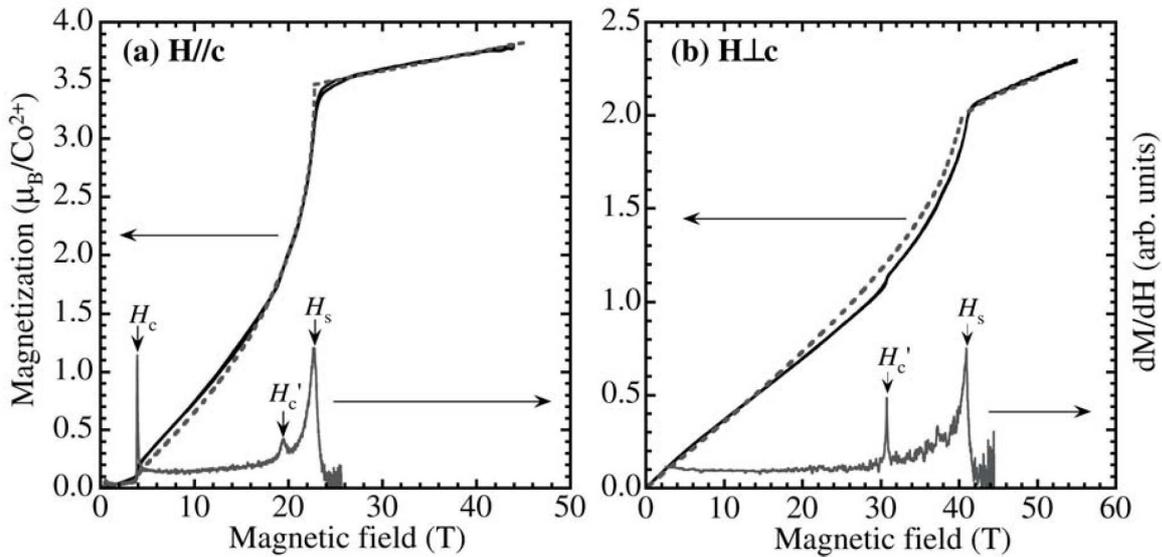
Le modèle proposé pour décrire les différentes observations expérimentales est l'Ha-

miltonien XXZ :

$$\mathcal{H} = J \sum_i \{S_i^z S_{i+1}^z + \epsilon (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y)\} - g\mu_B \sum_i S_i^z H$$

où  $J > 0$  est l'intégrale d'échange antiferromagnétique (AF),  $\epsilon < 1$  est le coefficient d'anisotropie et le champ magnétique  $H$  est appliqué suivant la direction  $c$ . Cet Hamiltonien est également appelé Hamiltonien de type-Ising (lorsque  $\epsilon \approx 0$ ).

L'ajustement de la courbe d'aimantation en utilisant ce modèle a permis à Kimura d'obtenir une première estimation des valeurs du paramètre d'échange  $J = 65$  K et du coefficient d'anisotropie  $\epsilon = 0.46 (= J_{xy}/J_z)$ , cette valeur montrant le caractère axial du système de spin.

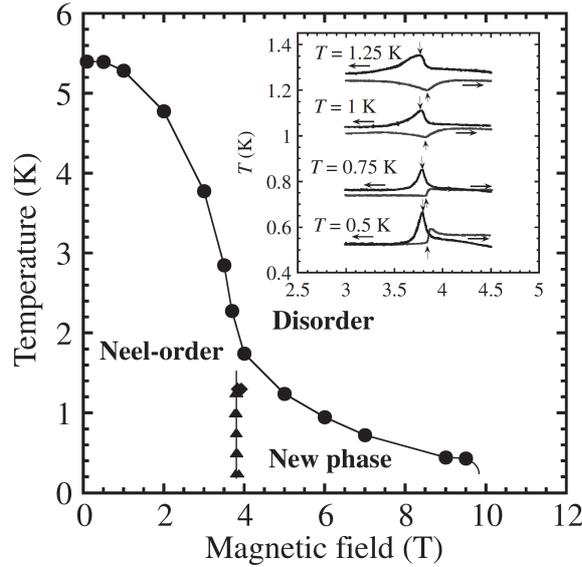


**Fig. 4.3** – Courbes d'aimantation mesurées à  $T = 1.3$  K pour un champ magnétique appliqué parallèlement à  $c$  (a) et perpendiculairement (b) [70].

### Diagramme de phase champ-température

Le dernier point concernant l'état de l'art des résultats sur BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> que nous voulons présenter est sans doute celui dont résulte toute l'originalité et l'importance de ce composé : le diagramme de phase champ-température. Les différentes mesures réalisées par Z. He et S. Kimura ont permis d'obtenir le diagramme de phase  $H$ - $T$  présenté sur la figure 4.4. Afin de mieux comprendre l'originalité de ce dernier, il n'est pas inutile de revenir brièvement sur la théorie des systèmes XXZ pour des spins effectifs  $S = 1/2$  (pour plus de détails, se reporter au chapitre 1).

L'effet de l'application d'un champ magnétique à basse température est très intéressant. N. Bogoliubov a prédit qu'en champ nul et à basse température, un ordre de Néel devait se mettre en place, *i.e.* un ordre antiferromagnétique "classique" [39]. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, une transition de type phase ordonnée-phase paramagnétique est attendue.



**Fig. 4.4** – Diagramme de phase champ-température de  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  obtenu par Kimura pour champ  $H//c$  [40].

Les mesures réalisées sur  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  montrent la présence d’une transition à  $T = 5.4$  K en champ nul, faisant passer le système dans un état ordonné magnétiquement. Cependant, sous champ, au-dessus de  $H_c = 3.9$  T et à très basse température  $T < 1.8$  K, une autre phase ordonnée magnétiquement semble exister. Cette observation de S. Kimura et de ses collaborateurs contredisant la prédiction de N. Bogoliubov, de nombreuses études théoriques essayant d’expliquer la nature de cette nouvelle phase ont été réalisées. L’étude la plus marquante est celle de K. Okunishi et T. Suzuki [42]. L’existence de cette transition induite par le champ à basse température semblerait indiquer qu’une inversion des indices de Tomonaga-Luttinger se produit dans  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . Ainsi, ce composé serait le premier système présentant la phase incommensurable longitudinale sous champ (comme nous l’avons vu au chapitre 1).

Au même moment où nous avons débuté notre investigation sur  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ , un groupe concurrent a publié des premiers résultats de diffusion neutronique [72]. L’équipe de Kimura a effectué une étude par diffraction neutronique du signal magnétique dans la phase de Néel et l’effet de l’application d’un champ magnétique sur ce dernier. De cette manière, ils ont pu montrer la transition entre la phase de Néel et la phase ICL. Cette transition est caractérisée par l’apparition de deux pics magnétiques satellites au-dessus de  $H_c = 3.9$  T. Nous reviendrons plus longuement sur ce point lorsque nous présenterons nos résultats. Insistons sur le fait que notre étude n’est pas redondante avec ce qu’ils ont réalisée. En effet, leur expérience a été effectuée sur un spectromètre 3-axes équipé d’un cryo-aimant permettant d’appliquer un champ horizontal jusqu’à 5 T. Ce montage échantillon ne leur a permis d’atteindre uniquement que deux réflexions : la  $(0\ 0\ 1)$ , qui s’avère être nulle, et la  $(4\ 0\ 3)$ . L’étude que nous allons présenter est beaucoup plus détaillée et approfondit leurs résultats (en particulier, nous avons travaillé avec des champs allant jusqu’à 12 T et nous avons affiner les structures magnétiques en champ nul et dans la phase ICL).

### Introduction expérimentale

Les échantillons utilisés lors de nos études ont été synthétisés par P. Lejay à l'Institut Néel de Grenoble. La description de la méthode de croissance cristalline et certaines mesures macroscopiques (diffraction de rayons X sur poudre, susceptibilité et microscopie électronique à balayage) sont présentées dans la référence [73]. Sur la figure 4.5 est présenté l'un des barreaux de  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  dont nos monocristaux ont été extraits pour les expériences de diffusion neutronique, ainsi que de chaleur spécifique. Différentes méthodes de caractérisation (diffraction de rayons X, diffraction de neutrons par la méthode Laue...) ont été utilisées et ont permis de confirmer que les barreaux obtenus étaient de très bons monocristaux. L'axe des chaînes  $c$  est orienté à environ  $45^\circ$  de l'axe de croissance.



**Fig. 4.5** – Cristal de  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  obtenu par P. Lejay [73] par fusion de zone à l'Institut Néel, Grenoble. L'axe  $c$  des chaînes est orienté à environ  $45^\circ$  de l'axe de croissance

Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter les différents résultats obtenus par mesure de chaleur spécifique, par diffraction des neutrons ainsi que par diffusion inélastique des neutrons. Dans un premier temps, nous présenterons nos mesures de chaleur spécifique. Ces dernières nous ont permis de vérifier la qualité de nos échantillons par comparaison aux résultats publiés et également d'obtenir une première partie du diagramme de phase champ-température. Ensuite, nous nous intéresserons aux résultats de diffraction de neutrons sur monocristal. Nous mettrons ainsi en avant les différentes transitions observées. Un diagramme de phase complet a pu être ainsi établi que nous avons comparé aux prédictions théoriques de K. Okunishi [42]. Les différentes structures magnétiques associées aux différentes phases (Néel et phase longitudinale) seront également présentées. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus par diffusion inélastique des neutrons. Les dispersions des excitations magnétiques ainsi que le premier mode de champ cristallin mesurés seront exposés.

## 4.2 Mesures de chaleur spécifique

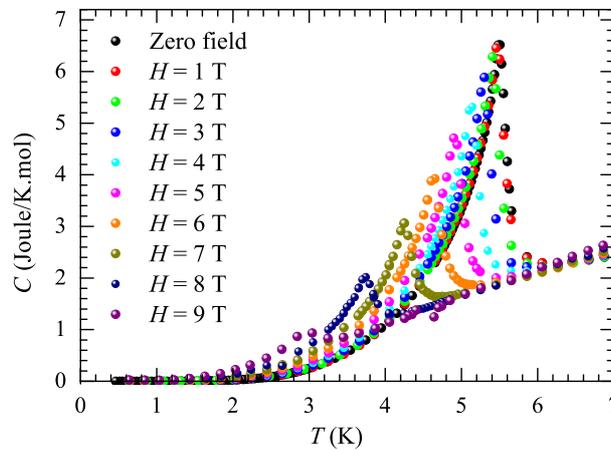
Dans cette section, nous allons présenter les résultats obtenus par mesures de la chaleur spécifique de  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  en fonction du champ magnétique. Les mesures ont été réalisées au CEA-Grenoble / SPSMS - IMAPEC, avec un appareil commercial Quantum Design PPMS (Physical Property Measurement System). D'un point de vue cryogénique, le PPMS permet de faire des études jusqu'à une température de 400 mK, et également d'appliquer un champ magnétique allant jusqu'à 9 T.

Nous avons travaillé avec deux orientations différentes d'applications du champ magnétique. Dans un premier temps, le champ magnétique était appliqué perpendiculairement aux chaînes (axe  $c$ ). Dans un second temps, nous avons étudié la partie plus originale et plus intéressante du diagramme de phase, c'est-à-dire lorsque le champ est appliqué suivant l'axe des chaînes. Afin d'obtenir la bonne orientation pour ces mesures, le barreau cristallin a été orienté par diffraction des rayons X. De cette manière, l'axe  $c$  a été parfaitement repéré et un morceau du cristal a été coupé avec une face nette perpendiculaire à la direction  $c$  et une autre face parallèle à ce même axe.

Sur les figures 4.6 et 4.7 sont représentées les différentes mesures de chaleur spécifique totale effectuées pour un champ appliqué perpendiculairement (fig. 4.6) ou parallèlement aux chaînes (fig. 4.7), pour des valeurs de champ comprises entre 0 et 9 T.

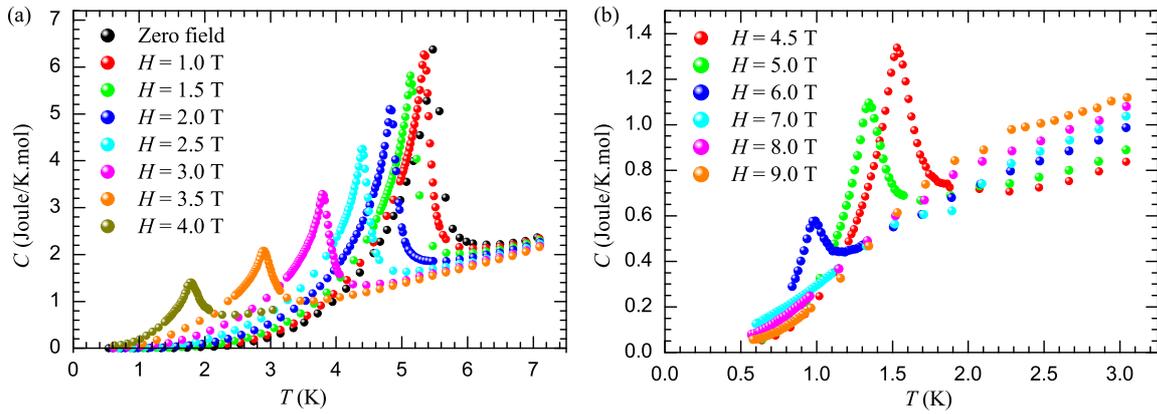
Intéressons nous tout d'abord à la mesure réalisée en champ nul. A  $T_c = 5.4$  K, la présence d'un saut de chaleur spécifique met clairement en évidence une transition de phase. Celle-ci correspond au passage de l'état désordonné paramagnétique à l'état ordonné (phase de Néel). La décroissance exponentielle en dessous de  $T_c$  est la signature de l'ouverture d'un gap dans le spectre des excitations ( $C(T) \propto \exp(-\Delta/T)$ ).

Lorsque le champ est appliqué parallèlement aux chaînes (figure 4.7), la température de transition diminue lorsque la valeur du champ augmente. Au dessus de  $H = 6$  T, l'anomalie a complètement disparu contrairement aux mesures de Kimura [72]. Deux raisons peuvent expliquer cette observation : (i) la température de transition est trop basse pour pouvoir être atteinte avec le montage expérimental utilisé, (ii) l'intensité du signal est trop faible et la résolution expérimentale ne permet plus l'observation de l'anomalie.



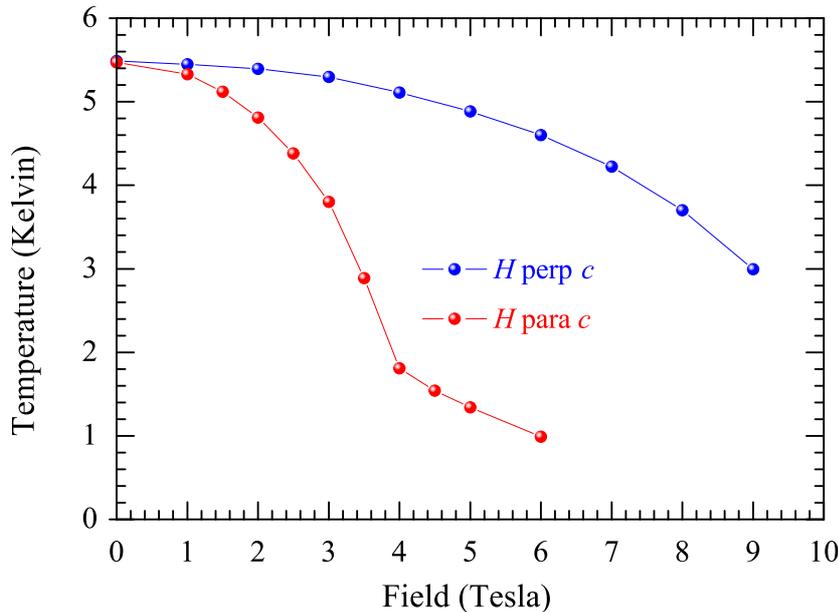
**Fig. 4.6** – Chaleur spécifique totale mesurée pour un champ magnétique appliqué perpendiculairement à l'axe des chaînes  $c$ .

Les mesures réalisées ont permis d'obtenir le diagramme de phase champ-température présenté sur la figure 4.8. Pour un champ appliqué perpendiculairement aux chaînes, en-dessous de  $T = 3$  K à  $H = 9$  T, le système est toujours dans la phase de Néel. La ligne reliant les différents points de mesure représente la ligne de transition ordre (phase de Néel) – désordre.



**Fig. 4.7** – Chaleur spécifique totale mesurée pour un champ magnétique appliqué suivant l’axe des chaînes  $c$ .

En ce qui concerne les mesures pour un champ appliqué suivant les chaînes, en-dessous de  $H_c = 3.9$  T, la ligne représente la transition phase de Néel – phase paramagnétique. Pour  $H > 3.9$  T, la ligne correspond à la transition entre la phase incommensurable longitudinale (ICL) et la phase paramagnétique. Lors des mesures de chaleur spécifique, nous avons tenté de caractériser la ligne de transition, ordre de Néel - ICL. Pour faire cela, nous avons mesuré la chaleur spécifique en fonction du champ à température constante ( $T = T_{min} = 400$  mK). Cependant, les mesures ne nous ont pas permis d’observer la transition.



**Fig. 4.8** – Diagramme de phase de  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  obtenu à partir de nos mesures de chaleur spécifique.

Ce diagramme de phase met une nouvelle fois en évidence la présence d’anisotropie dans  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . Les limites d’existence des phases sont complètement différentes suivant la direction d’application du champ magnétique.

La comparaison de notre diagramme de phase préliminaire (fig. 4.8) avec celui ob-

tenu par S. Kimura (fig. 4.4) montre un bon accord entre les résultats mais également quelques différences. S. Kimura a caractérisé la transition phase de Néel – phase ICL par mesures de l’effet magnétocalorique. Nous avons vu qu’elle n’était pas observable par des mesures de chaleur spécifique. Un autre point important est le fait que nous n’ayons pas pu observer de transition au-dessus de  $H = 6$  T alors que leurs mesures ont permis de montrer qu’elle était toujours présente jusqu’à  $H = 9$  T. La seule raison possible pouvant expliquer cette différence est le manque de résolution de notre appareillage. En effet, la température de transition mesurée à  $H = 7$  T est d’environ 600 mK par S. Kimura [40], c’est-à-dire bien au-dessus de notre  $T_{mini}$ . L’échantillon utilisé ne peut pas être la cause de cette différence, les différentes caractérisations réalisées précédemment prouvant sa bonne qualité et également une bonne composition chimique.

Les mesures de chaleur spécifique nous ont permis d’obtenir un diagramme de phase préliminaire. Cette étude, bien qu’identique à ce qui avait déjà été réalisé par S. Kimura [70], nous a permis également de caractériser notre cristal, les échantillons utilisés pour les mesures de diffusion neutronique provenant du même barreau original.

L’étude principale que nous avons faite a été réalisée par des expériences de diffusion neutronique. Les nombreux résultats obtenus sont nouveaux et originaux. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux différentes transitions induites par la température (section 4.3) et par le champ (sections 4.4 et 4.5). Ainsi, nous avons pu obtenir un diagramme de phase  $H$ - $T$  complet, délimitant les différentes zones d’existence des phases (section 4.6).

## 4.3 Phase de Néel

### 4.3.1 Préliminaires expérimentaux

Pour l’étude en diffraction, deux mono-cristaux différents ont été utilisés. Le premier cristal est une tranche du barreau de la figure 4.5, d’une épaisseur de 2.2 mm coupée de telle manière à avoir l’axe  $c$  des chaînes perpendiculaire aux faces, de forme elliptique et de dimension  $(3 \times 6.5)$  mm<sup>2</sup>. Le volume de ce premier cristal est donc d’environ 135 mm<sup>3</sup>. Le second cristal utilisé a été coupé de manière à obtenir un cube avec une arête de 3 mm, et donc un volume de 25 mm<sup>3</sup> environ. La raison de l’utilisation d’un second cristal, ayant un volume bien plus faible, est principalement lié à la forme désirée. En effet, les atomes de vanadium absorbant énormément les neutrons, une forme cubique permet d’obtenir des parcours des neutrons dans le cristal assez similaires, quelques soient les réflexions mesurées, et ainsi de réduire les problèmes de traitement des intensités liés à l’absorption et l’extinction.

Les mesures de diffusion neutronique ont toutes été réalisées sur les instruments du réacteur à haut flux de l’Institut Laue Langevin à Grenoble. Les deux cristaux utilisés ont été préalablement orientés sur le diffractomètre Laue neutron Orient-Express afin d’avoir l’axe  $c$  vertical. Une première série de trois expériences a été réalisée avec le premier cristal (forme elliptique). La première s’est déroulée sur le diffractomètre D15 en mode 4-cercles et équipé d’un displax permettant d’atteindre une température de  $T_{min} = 2$  K. Les deux autres expériences se sont déroulées sur le diffractomètre deux

axes bras levant D23. Pour ces deux expériences, l'échantillon était placé dans un insert à dilution afin d'atteindre une température minimale de 50 mK. Un cryo-aimant de 6 T a été utilisé pour la première expérience puis de 12 T pour la seconde. Le champ était appliqué suivant l'axe des chaînes  $c$ . Enfin, une dernière expérience a été réalisée sur D23 avec le second cristal (de forme cubique) en champ nul. L'échantillon était placé dans un cryostat standard orange de l'ILL permettant ainsi d'atteindre des températures jusqu'à  $T = 2$  K. Les longueurs d'onde incidente étaient fixées à 1.173 Å et 1.280 Å, respectivement sur D15 et D23.

Des diaphragmes ont été positionnés avant et après l'échantillon afin d'optimiser le rapport signal/bruit. En ce qui concerne les études sous champ magnétique sur D23, l'important était d'obtenir une bonne résolution verticale (suivant  $l$  puisque, d'après l'étude de S. Kimura [72], le signal magnétique apparaît suivant cette direction). En plus du diaphragme circulaire placé avant le détecteur, nous avons refermé l'ouverture verticalement à l'aide de plaques de cadmium. L'ouverture ainsi obtenue était de 4 mm permettant d'augmenter le rapport signal/bruit sans couper le signal. Avec ce montage, une résolution d'environ 0.07 r.l.u. (largeur à mi-hauteur) a pu être atteinte suivant la direction  $c$ . L'utilisation respective sur D23 du cryostat et des cryo-aimants de 6 T et 12 T permettent des déplacements respectifs du détecteur de  $\pm 28^\circ$ ,  $-5/ + 20^\circ$  et  $-3/ + 10^\circ$  hors du plan horizontal. Ainsi, les réflexions ( $hkl$ ) accessibles jusqu'à  $l = \pm 3$  ont pu être collectées avec le cryostat orange,  $-0.5 < l < 2$  avec l'aimant 6 T et enfin  $-0.3 < l < 1.1$  avec la bobine 12 T.

L'expérience réalisée en champ nul sur D15 était principalement dédiée à la détermination de la structure nucléaire à  $T = 14$  K ( $> T_c$ ), des structures cristallographique et magnétique à  $T = 2$  K ( $< T_c$ ) et au suivi précis de la dépendance en température des pics magnétiques. L'expérience sur D23 en champ nul avec le cryostat orange avait pour but une nouvelle fois d'affiner la structure magnétique à  $T = 2$  K avec un cristal ayant une forme mieux adaptée (cristal de forme cubique). L'expérience sur D23 avec le cryo-aimant de 6 T réalisée sur le cristal de forme cubique était dédiée à affiner la structure dans la phase incommensurable longitudinale à  $H = 4.2$  T ( $> H_c$ ) et  $T = 50$  mK ainsi que de suivre de manière précise la dépendance en champ des réflexions magnétiques (pour  $0 < H < 6$  T) et en température ( $50$  mK  $< T < 8$  K). Enfin, la dernière expérience réalisée sur D23 avec la bobine 12 T avait pour but de suivre la dépendance en champ des réflexions magnétiques à plus haut champ.

### 4.3.2 Structure nucléaire à basse température

Le premier point important de l'étude a été de déterminer la structure nucléaire de BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> au-dessus et en-dessous de  $T_c \approx 5.6$  K et ainsi de voir si aucune transition structurale ne se produisait. Dans un premier temps, nous avons affiné les paramètres de maille en centrant une trentaine de réflexions. L'analyse des résultats donne  $a = b = 12.42(1)$  Å et  $c = 8.409(8)$  Å, valeurs très voisines de celles obtenues à température ambiante [65]. Afin de déterminer de manière précise la structure nucléaire à  $T = 14$  K, nous avons collecté 2883 réflexions nucléaires (dont 383 indépendantes) autorisées par le groupe d'espace  $I4_1/acd$ . Environ 200 réflexions interdites ont également été collectées (dont 109 indépendantes) et nous avons vérifié qu'elles étaient bien nulles (après correction de la pollution en  $\lambda/2$ ).

La structure nucléaire a été affinée en utilisant le logiciel Fullprof [64]. Les coordonnées atomiques  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , les facteurs de Debye-Waller isotropes  $B_{iso}$ , les paramètres d'extinction, le facteur d'échelle et enfin la contamination en  $\lambda/2$  ont pu être ajustés. Remarquons cependant que les coordonnées et le  $B_{iso}$  du vanadium n'ont pas été affinés, le signal lié à cet élément étant purement incohérent. Concernant les paramètres d'extinction, le modèle phénoménologique à six paramètres a été utilisé (suivant les six directions  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $a + b$ ,  $a + c$  et  $b + c$ ). Le facteur de confiance obtenu est  $R_F = 5.09$  %. Cette valeur un peu élevée vient du fait que les atomes de cobalt absorbent énormément les neutrons et de la forme allongée du premier échantillon dans une direction. Un affinement après correction de l'absorption a également été réalisé mais sans améliorer sensiblement le résultat.

Pour cette raison, nous avons collecté une deuxième fois des réflexions nucléaires avec le second cristal de forme cubique sur D23. Les réflexions ont été mesurées à  $T = 1.8$  K et les mêmes paramètres ont été affinés. Etant donné la symétrie tétragonale du groupe d'espace et le fait que le cristal est de forme cubique, les contraintes suivantes ont été imposées pour les paramètres d'extinction :  $Ext_a = Ext_b$  et  $Ext_{a+c} = Ext_{b+c}$ . Au préalable, nous avons affiné les paramètres de maille en centrant 22 réflexions avec comme résultat :  $a = b = 12.404(2)$  Å et  $c = 8.375(12)$  Å. 799 réflexions autorisées par le groupe d'espace ont été mesurées, dont 195 indépendantes. L'affinement avec le nouveau cristal aboutit à un facteur de confiance bien meilleur de  $R_F = 2.62$  %. Le résultat de cet affinement est présenté dans le tableau 4.1.

Atom	Wyckoff site	$x$	$y$	$z$	$B_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )
Ba	8a	0.00000(0)	0.25000(0)	0.37500( 0)	0.041(21)
V	16e	0.08000(0)	0.00000(0)	0.25000( 0)	0.200( 0)
Co	16f	0.16897(5)	0.41897(5)	0.12500( 0)	0.398(28)
O1	32g	0.15868(3)	0.07501(3)	0.38171(14)	0.301(10)
O2	32g	0.49845(2)	0.08729(3)	0.34872(12)	0.247(11)

**Tab. 4.1** – Coordonnées atomiques et facteurs de Debye-Waller isotropes obtenus par l'affinement de la structure nucléaire à  $T = 1.8$  K dans le groupe d'espace  $I4_1/acd$  (facteur de confiance  $R_F = 2.62$  %). Une barre d'erreur de (0) signifie que le paramètre était fixé.

### 4.3.3 Vecteur de propagation en champ nul

Avant de déterminer la structure magnétique en champ nul, nous avons recherché son vecteur de propagation. Le signal magnétique dans la phase de Néel a été observé pour la première par S. Kimura *et al.* [72] comme nous l'avons signalé précédemment. Cette observation nous a permis de trouver plus rapidement le vecteur de propagation de la phase de Néel.

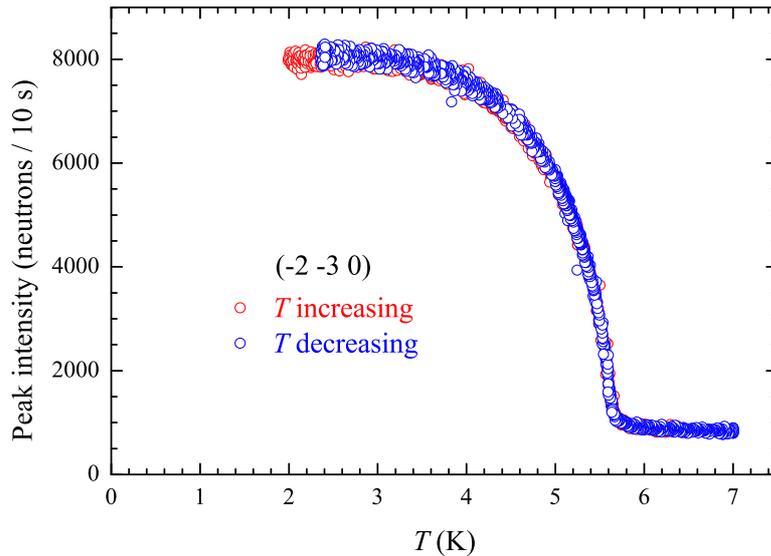
Afin de déterminer le vecteur de propagation, nous avons mesuré le signal des réflexions interdites au-dessus de  $T_N = 5.6$  K. Ensuite, nous avons descendu la température en-dessous de  $T_N$  et avons regardé si du signal apparaissait sur ces réflexions interdites par le groupe d'espace  $I4_1/acd$ . Les différentes raies mesurées nous ont permis

d'obtenir le vecteur de propagation suivant :

$$\vec{k}_{AF} = (1 \ 0 \ 0).$$

Le signal des réflexions nucléaires autorisées par le groupe d'espace ne change pas, et en particulier n'augmente pas. La structure n'est donc pas ferromagnétique. Il s'avère que le signal magnétique pousse sur les réflexions de type  $(hkl)$  avec  $h + k + l = 2n + 1$ , c'est-à-dire les réflexions interdites par la symétrie de réseau  $I$  (corps centré). Le vecteur de propagation  $\vec{k}_{AF} = (1 \ 0 \ 0)$  est équivalent à  $\vec{k}_{AF} = (0 \ 1 \ 0)$  du fait que le groupe d'espace est tétragonal. Notons que le vecteur de propagation ne peut pas être égal à  $(0 \ 0 \ 1)$  car  $a > c$ , et le vecteur de propagation doit être contenu dans la première zone de Brillouin [74].

Sur la figure 4.9 est présentée la dépendance en température du signal magnétique sur la réflexion  $(\bar{2} \ \bar{3} \ 0)$  pour des rampes en température croissante et décroissante. Comme nous avons pu le voir par les mesures de chaleur spécifique, aucun phénomène d'hystérésis n'est observé. La transition en champ nul est donc vraisemblablement du second ordre. La transition se produit à  $T_N = 5.6$  K, valeur en bon accord avec la mesure de chaleur spécifique.



**Fig. 4.9** – Dépendances en température de la réflexion magnétique  $(\bar{2} \ \bar{3} \ 0)$  à  $H = 0$  pour  $T$  croissant (cercles rouges) et  $T$  décroissant (cercles bleus).

#### 4.3.4 Analyse de symétries

Le vecteur de propagation de la structure magnétique connu, nous avons réalisé une analyse de symétrie en utilisant la théorie des groupes. En regardant les symétries du groupe d'espace qui conservent le vecteur de propagation, les différentes structures magnétiques possibles peuvent être prédites. On parle alors des différentes représentations possibles. Afin de réaliser cette analyse, nous avons utilisé l'outil *Basireps* de la suite Fullprof. Le résultat de cette analyse montre qu'il existe quatre structures magnétiques

possibles, décrites dans le tableau 4.2. Les deux premières représentations,  $\tau^1$  et  $\tau^2$ , prédisent que les deux chaînes structurales (Co<sub>1,2,3,4</sub> et Co<sub>5,6,7,8</sub>) sont magnétiquement indépendantes. Ainsi, dans ces représentations, la connaissance de l'orientation et de la valeur du moment magnétique sur le Co<sub>1</sub> (respectivement sur le Co<sub>5</sub>) fixe les orientations des moments et leur valeur sur les autres atomes de cobalt de la chaîne, Co<sub>2,3,4</sub>, (respectivement Co<sub>6,7,8</sub>). Les deux autres représentations,  $\tau^3$  et  $\tau^4$ , prédisent une dépendance des moments par plan le long de l'axe  $c$ . Ainsi les atomes de cobalt Co<sub>1,3,5,7</sub> situés en  $z = 1/8$  et  $z = 5/8$  sont indépendants des atomes Co<sub>2,4,6,8</sub> situés en  $z = 3/8$  et  $z = 7/8$ .

	Co	1	2	3	4	5	6	7	8
$\tau^1$	$m_x$	+	+	-	-	$\oplus$	$\oplus$	$\ominus$	$\ominus$
	$m_y$	+	-	-	+	$\oplus$	$\ominus$	$\ominus$	$\oplus$
	$m_z$	+	-	+	-	$\oplus$	$\ominus$	$\oplus$	$\ominus$
$\tau^2$	$m_x$	+	-	-	+	$\oplus$	$\ominus$	$\ominus$	$\oplus$
	$m_y$	+	+	-	-	$\oplus$	$\oplus$	$\ominus$	$\ominus$
	$m_z$	+	+	+	+	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$
$\tau^3$	$m_x$	+	$\oplus$	+	$\oplus$	-	$\ominus$	-	$\ominus$
	$m_y$	+	$\oplus$	+	$\oplus$	+	$\oplus$	+	$\oplus$
	$m_z$	+	$\ominus$	-	$\oplus$	-	$\oplus$	+	$\ominus$
$\tau^4$	$m_x$	+	$\oplus$	+	$\oplus$	+	$\oplus$	+	$\oplus$
	$m_y$	+	$\oplus$	+	$\oplus$	-	$\ominus$	-	$\ominus$
	$m_z$	+	$\ominus$	-	$\oplus$	+	$\ominus$	-	$\oplus$

**Tab. 4.2** – Composantes magnétiques des huit atomes de Co : Co<sub>1</sub> (0.169, 0.419, 1/8), Co<sub>2</sub> (0.169, 0.581, 3/8), Co<sub>3</sub> (0.331, 0.581, 5/8), Co<sub>4</sub> (0.331, 0.419, 7/8), Co<sub>5</sub> (0.669, 0.581, 1/8), Co<sub>6</sub> (0.669, 0.419, 3/8), Co<sub>7</sub> (0.831, 0.419, 5/8), Co<sub>8</sub> (0.831, 0.581, 7/8) pour chaque représentation irréductible  $\tau^1$ ,  $\tau^2$ ,  $\tau^3$ , et  $\tau^4$ . Les symboles ('+' et '-') et les symboles cerclés ( $\oplus$  et  $\ominus$ ) correspondent aux moments magnétiques indépendants.

### 4.3.5 Structure magnétique champ nul

Afin de déterminer la structure magnétique en champ nul (à  $T = 2$  K), nous avons collecté 309 réflexions magnétiques (dont 154 indépendantes). L'affinement des données en utilisant le logiciel Fullprof montre que la représentation déduite de l'analyse de symétrie décrivant la structure est  $\tau^1$ . Les moments magnétiques sont tous alignés suivant la direction  $c$ . Les composantes suivant les autres directions,  $m_x$  et  $m_y$ , sont nulles (dans les barres d'erreur). Ce résultat est cohérent avec la prédiction que le composé est bien décrit par des chaînes de type Ising avec une forte anisotropie suivant l'axe  $c$ . De plus, les moments le long des chaînes sont ordonnés de manière antiferromagnétique, confirmant la valeur positive des échanges déduite des différents ajustements des mesures macroscopiques. Enfin, deux domaines magnétiques sont nécessaires pour décrire cette structure.

Avant de continuer la description complète de la structure magnétique et en particulier de décrire les deux domaines, remarquons que l'affinement s'est déroulé en deux étapes. En effet, dans un premier temps, nous n'avons pas utilisé de domaines magnétiques. De cette manière, l'affinement en utilisant la représentation  $\tau^1$  était très bon, comme en témoigne le facteur d'accord  $R_F = 8.30\%$ . Cependant, le résultat de cet affinement ne donne pas un résultat satisfaisant d'un point de vue physique. Seulement une chaîne était magnétique, avec un moment magnétique de  $m_z = 3.206(10) \mu_B/\text{Co}^{2+}$ , alors que l'autre chaîne ne portait aucun moment magnétique ( $m'_z = 0.016(12) \mu_B/\text{Co}^{2+}$ ). Cependant, aucune raison physique ne permet d'expliquer l'existence de cobalt non magnétique dans BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

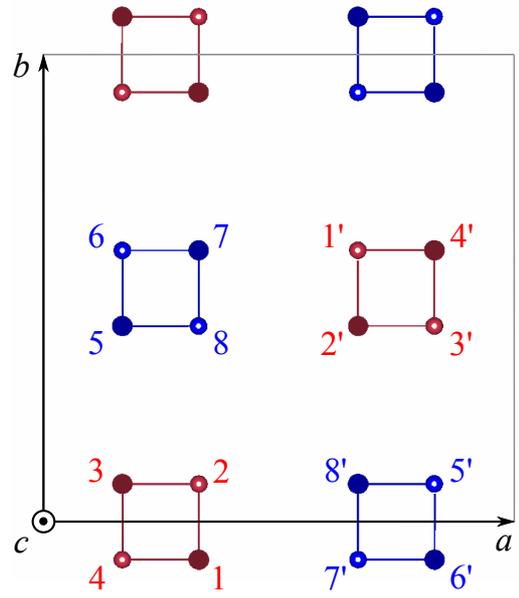
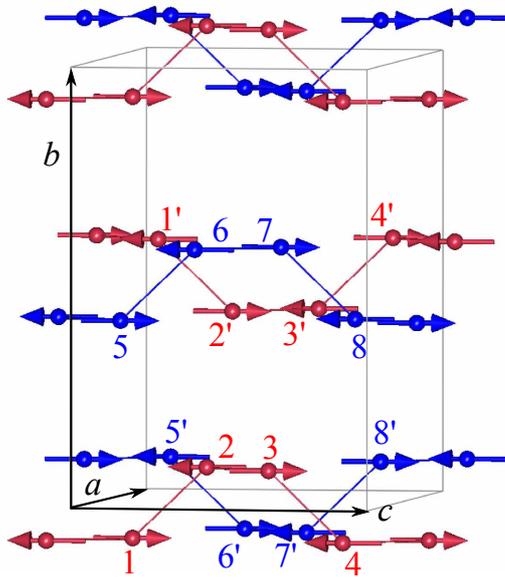
Une explication possible aurait été que, suivant une chaîne, un ordre à trois dimensions existe. Pour des raisons de frustration, fort possible dans ce composé étant donné la complexité des échanges, aucun ordre 3D n'aurait été possible dans l'autre chaîne. Cependant, dans ce cas, un ordre 1D à courte distance des moments magnétiques serait attendu suivant  $z$ , alors que dans les directions transverses  $x$  et  $y$  un désordre subsisterait. Pour vérifier cette possibilité, une expérience a été réalisée sur D23. Aucun ordre de ce type n'a été détecté (pas de plans de diffraction). Une autre possibilité aurait été l'existence d'un désordre 3D : l'une des chaînes aurait été ordonnée tandis que l'autre aurait été paramagnétique. Cependant, ce scénario n'est pas possible car la susceptibilité ne chuterait pas à zéro lorsque  $T \rightarrow 0$ , ce qui est le cas pour BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

La seconde idée a donc été de considérer l'existence de domaines magnétiques. En toute logique, les moments magnétiques devant être les mêmes sur les différentes chaînes nous avons imposé les contraintes suivantes :  $m_z^{Co1} = m_z^{Co5}$  pour le premier domaine et  $m_z^{Co1} = -m_z^{Co5}$  pour le second. Les deux domaines magnétiques sont reliés par un élément de symétrie du groupe d'espace : l'axe  $4_1$ , c'est-à-dire en appliquant l'opération suivante à la structure magnétique complète d'un domaine :  $-y+1/4$ ,  $x-1/4$  et  $z+1/4$ . Les paramètres ajustés dans l'affinement sont donc, l'amplitude du moment magnétique  $m_z^{Co1} = m_z$  et la population des domaines. Les structures magnétiques des deux domaines obtenues sont représentées sur la figure 4.10. Le facteur d'accord est le même que celui obtenu en affinant un seul domaine, soit  $R_F = 8.30\%$ . Le moment magnétique obtenu est  $m_z = 2.167(3) \mu_B/\text{Co}$  et les populations de domaines sont  $0.495(4)\%$  et  $0.505(4)\%$ , soit deux domaines équipéplés.

La comparaison des deux modèles utilisés pour l'affinement de la structure est très intéressante. En effet, les facteurs d'accord  $R_F$  sont identiques et les intensités des pics de Bragg magnétiques sont les mêmes. Dans le tableau 4.3 sont listées les intensités de certaines réflexions magnétiques calculées, ainsi que les intensités observées. Pour certaines réflexions, par exemple  $(\bar{2} \bar{3} 0)$  et  $(\bar{3} \bar{2} 0)$ , la contribution à l'intensité totale ne vient que d'un seul domaine alors que pour d'autres réflexions,  $(\bar{2} \bar{2} 1)$  et  $(\bar{2} \bar{2} 3)$ , les deux domaines contribuent de manière identique.

Intéressons nous à la description de la structure magnétique des deux domaines (figure 4.10). Dans le domaine # 1, le moment magnétique porté par le Co<sub>1</sub> est parallèle à celui porté par le Co<sub>5</sub> et antiparallèle à celui du Co<sub>5'</sub>. Dans le domaine # 2, au contraire, le spin porté par le Co<sub>1</sub> est antiparallèle à celui du Co<sub>5</sub> et parallèle à celui du Co<sub>5'</sub>. Les paires d'atomes Co<sub>1</sub>-Co<sub>5</sub> (dirigée principalement suivant l'axe  $b$ ) et Co<sub>1</sub>-Co<sub>5'</sub> (dirigée principalement suivant l'axe  $a$ ) sont équivalentes par symétrie, cependant

Magnetic domain # 1



Magnetic domain # 2

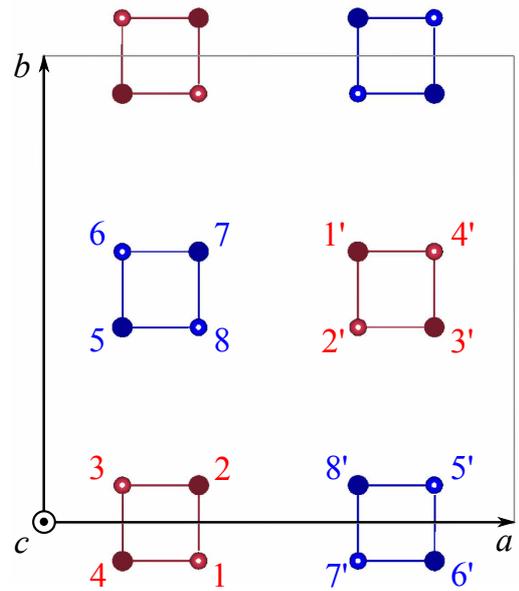
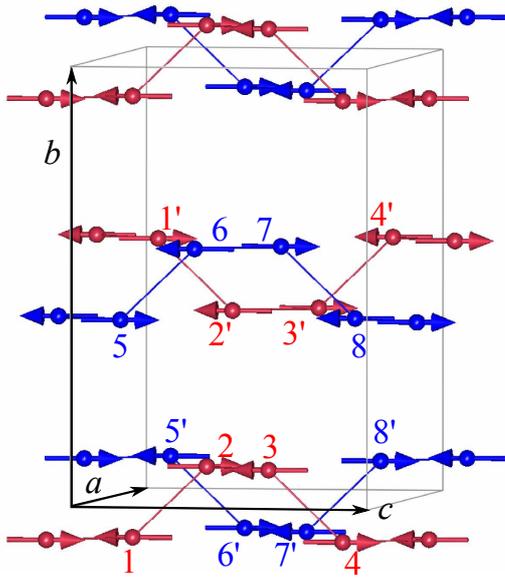


Fig. 4.10 – Structure magnétique obtenue en champ nul.

$H$	$K$	$L$	$\sin\theta/\lambda$	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}^{\text{tot}}$	$I_{\text{calc}}^1$	$I_{\text{calc}}^2$
1	0	0	0.0403	0.00(0.23)	0.00	0.00	0.00
1	1	1	0.0823	24.39(0.37)	28.70	14.20	14.50
$\bar{2}$	$\bar{3}$	0	0.1452	178.43(1.57)	181.15	181.15	0.00
$\bar{3}$	$\bar{2}$	0	0.1452	184.13(1.24)	184.73	0.00	184.73
$\bar{2}$	$\bar{4}$	1	0.1896	32.27(0.64)	33.00	19.87	13.13
$\bar{4}$	$\bar{2}$	1	0.1896	32.72(0.64)	33.15	12.87	20.28
4	$\bar{3}$	0	0.2013	145.55(1.25)	145.58	145.58	0.00
3	$\bar{4}$	0	0.2013	150.13(1.26)	148.58	0.00	148.58
$\bar{2}$	$\bar{2}$	3	0.2116	9.55(0.54)	10.08	4.99	5.09
5	$\bar{1}$	$\bar{1}$	0.2138	31.05(0.69)	31.84	19.00	12.84
1	$\bar{5}$	$\bar{1}$	0.2138	32.82(0.77)	31.97	12.57	19.40
5	2	2	0.2473	19.86(0.83)	19.17	19.17	0.00
$\bar{2}$	$\bar{5}$	2	0.2473	18.68(1.01)	19.56	0.00	19.56
3	5	3	0.2949	21.93(0.74)	19.22	19.22	0.00

**Tab. 4.3** – Intensités intégrées observées  $I_{\text{obs}}$  de quelques réflexions magnétiques ( $H K L$ ), ordonnées par  $\sin(\theta/\lambda)$  croissant, comparées aux intensités calculées :  $I_{\text{calc}}^1$  et  $I_{\text{calc}}^2$  sont les contributions de chaque domaine magnétique à l'intensité magnétique totale  $I_{\text{calc}}^{\text{tot}} = I_{\text{calc}}^1 + I_{\text{calc}}^2$ .

l'arrangement des spins au sein de chaque paire est différent, parallèle dans un cas et antiparallèle dans l'autre. L'existence de domaines magnétiques équilibre suggère la présence de frustration non négligeable entre les deux types de chaînes magnétiques (en rouge et en bleu sur la figure 4.10).

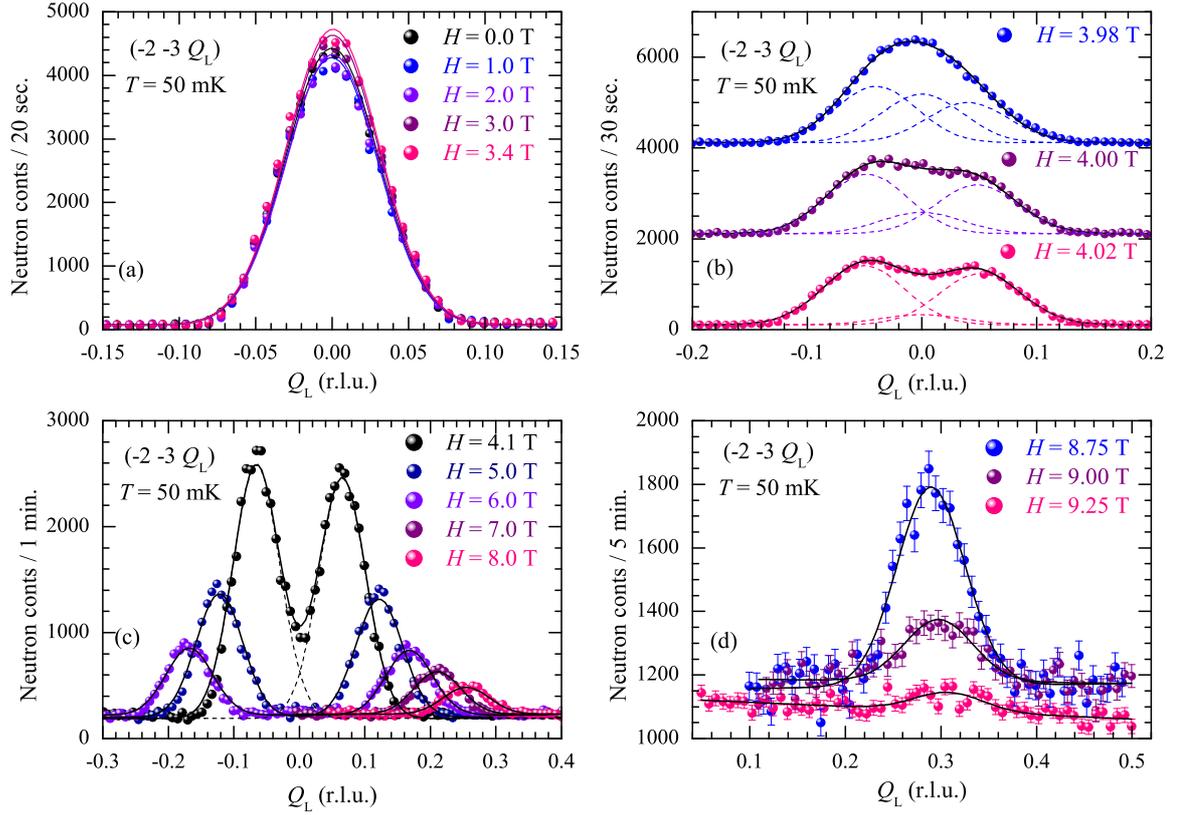
## 4.4 Effet du champ magnétique

La structure de la phase de Néel ( $H < H_c$ ) étant désormais connue et bien décrite, l'effet de l'application du champ magnétique sur le vecteur de propagation a été étudié. Pour cela, la température de l'échantillon a été maintenue fixe à  $T = 50$  mK et des rampes en champ croissant et décroissant ont été réalisées.

Afin d'observer l'effet du champ magnétique sur le vecteur de propagation de la structure magnétique lorsque le système entre dans la nouvelle phase, des scans suivant la direction  $Q_L$  ont été réalisés à différents champs autour d'une des réflexions les plus intenses ( $\bar{2} \bar{3} 0$ ). Une sélection de ce type de scans ( $Q_L$ -scans) est présentée sur la figure 4.11 pour une rampe en champ croissant.

Sur la partie (a) de cette figure, les scans pour un champ magnétique faible sont présentés ( $H \leq 3.4$  T). Dans cette gamme de champ, le système est toujours dans la phase de Néel. Un pic unique de type gaussien, de largeur moyenne 0.0715 r.l.u. est bien centré en  $Q_L = 0$ .

Au-dessus de  $H_c^\nearrow \approx 3.98$  T, et pour un champ inférieur à 4.1 T, le pic central se divise en trois : un premier centré en  $Q_L = 0$  et deux satellites centrés en  $Q_L = \pm\delta$ . Il est nécessaire d'utiliser trois gaussiennes pour reproduire le signal mesuré. L'utilisation



**Fig. 4.11** – Suivi à  $T = 50$  mK pour un champ croissant du pic magnétique ( $\bar{2} \bar{3} Q_L$ ) mesuré par des scans suivant  $Q_L$ . (a)  $H \leq 3.4$  T – phase de Néel : pic centré en  $Q_L = 0$ ; (b)  $3.98 \text{ T} \leq H \leq 4.02$  T : coexistence des deux phase (Néel et ICL) caractérisée par la présence d'un pic en  $Q_L = 0$  et par l'apparition de deux pics satellites en  $Q_L = \pm\delta$  (matérialisés par les gaussiennes en pointillés); (c) et (d)  $H \geq 4.1$  T – phase ICL : deux pics satellites en  $Q_L = \pm\delta$  caractéristiques d'une phase magnétique incommensurable.

de deux gaussiennes reproduit également le signal, mais avec une largeur à mi-hauteur beaucoup trop grande en comparaison de la largeur moyenne obtenue des ajustements en-dessous de  $H_c^\uparrow$ . Dans cette gamme intermédiaire de champ, les deux phases magnétiques, phase de Néel et phase incommensurable longitudinale (ICL), coexistent.

Au-dessus de  $H = 4.1$  T, le pic central a complètement disparu. Le système est alors complètement entré dans la phase ICL. Au-dessus de  $H = 6$  T, seulement le pic satellite avec  $\delta$  positif a été suivi. Nous voyons clairement sur les parties (c) et (d) de la figure que, plus le champ augmente, plus la valeur de  $\delta$  augmente. En d'autres termes, l'application du champ magnétique module le vecteur de propagation de la phase ICL, et ainsi module la structure magnétique.

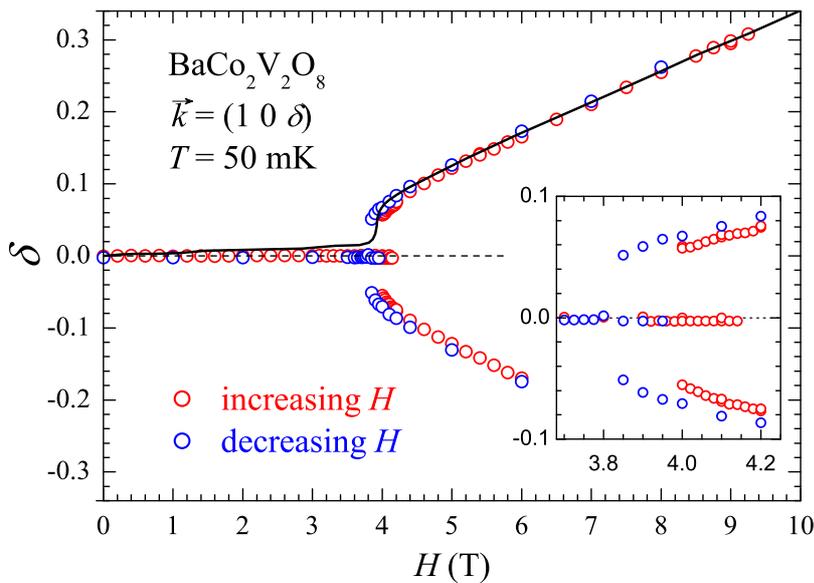
Sur la partie (d) de la figure 4.11, sont présentés les scans à haut champ, renormalisés à un temps d'acquisition de 5 min/point. Pour le scan à  $H = 9.25$  T, le temps de comptage par point était de 10 minutes. Malgré ce temps d'acquisition long, le pic est devenu très faible et difficilement visible. A  $H = 9.5$  T, le même scan a été réalisé et aucun signal n'a pu être détecté. Ce résultat implique que le système est sorti de la

phase ICL entre  $H = 9.25$  T et  $H = 9.5$  T.

Analysons d'un peu plus près les informations que nous pouvons tirer de ces scans. Tout d'abord, dans la phase de Néel, la présence d'un pic bien centré en  $Q_L = 0$  est typique d'une phase magnétique commensurable (ce que nous avons décrit dans la section précédente). Au-dessus de  $H = H_c = 3.98$  T, l'apparition de deux pics satellites indique que le système entre dans la nouvelle phase, tout en gardant cependant un pic centré en  $Q_L = 0$ . Il y a donc une coexistence des deux phases. La transition est du premier ordre. Au-dessus de  $H = 4.1$  T, seuls les deux pics satellites subsistent. L'apparition de ces pics satellites en  $(\frac{2}{3} \pm \delta)$  est caractéristique d'une phase ayant un vecteur de propagation incommensurable. Plusieurs  $Q$ -scans ont été mesurés et nous permettent d'affirmer que le vecteur de propagation de la nouvelle phase est :

$$\vec{k}_{ICL} = (1 \ 0 \ \delta).$$

Les nombreux  $Q_L$ -scans mesurés à  $T = 50$  mK pour des champs croissants et décroissants nous ont permis d'extraire la position précise de l'incommensurabilité  $\delta$  en fonction du champ magnétique. Le résultat de cette étude systématique est présenté sur la figure 4.12.



**Fig. 4.12** – Variation de l'incommensurabilité  $\delta$  sous champ magnétique pour une rampe croissante (cercles rouges) et décroissante (cercles bleus). La courbe noire est l'aimantation mesurée par Kimura [40].

Les théories pour une phase incommensurable longitudinale prédisent que la composante incommensurable du vecteur de propagation doit être proportionnelle à l'aimantation du composé [38] :  $m_z \approx \frac{gS}{2} \delta$ , où  $m_z$  est l'aimantation uniforme suivant  $c$  induite par le champ magnétique (en  $\mu_B$  par atome magnétique). Afin de comparer nos résultats sur la variation de  $\delta$  avec le champ et cette prédiction, nous avons tracé sur la figure 4.12 les données de mesure d'aimantation issues de la référence [40]. Comme

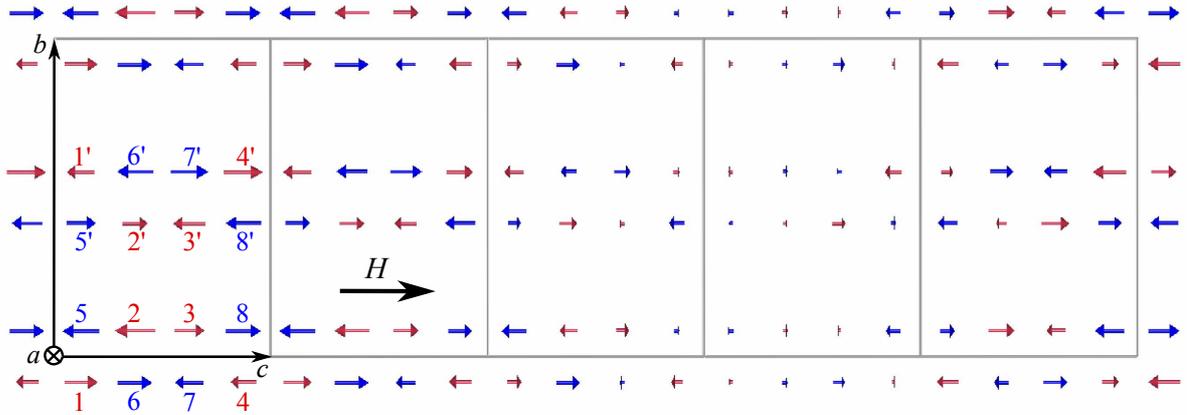
nous pouvons le voir, la variation de  $\delta$  avec le champ suit très bien l'aimantation avec le facteur de normalisation suivant :  $m_z = 1.8\delta$ . En utilisant la valeur de  $g = 6.2$  obtenue par l'ajustement de la courbe d'aimantation mesurée pour un magnétique appliqué suivant l'axe  $c$  [70], on obtient  $m_z = 1.55\delta$ . Ainsi, le facteur que nous avons trouvé de 1.8 est en bon accord avec ce qui peut être déduit de la valeur de  $g$ .

La comparaison entre les résultats issus des scans pour la rampe en champ croissant (points rouges) et décroissant (points bleus) montrent un phénomène d'hystérésis. Ainsi, le champ critique pour une rampe croissante est de  $H_c^{\nearrow} = 3.98$  T, alors que pour la rampe décroissante, il est de  $H_c^{\searrow} = 3.80$  T. La transition est donc bien du premier ordre.

## 4.5 Phase incommensurable longitudinale

Le vecteur de propagation de la phase incommensurable longitudinale est  $\vec{k}_{ICL} = (1 \ 0 \ \delta)$ . La théorie prédit que dans cette nouvelle phase, la structure magnétique doit être incommensurable (ce qui est cohérent avec notre observation et le vecteur de propagation trouvé). La forte anisotropie induisant une inversion des exposants de Tomonaga-Luttinger lorsque le champ magnétique est appliqué suivant l'axe  $c$ , l'orientation des moments magnétiques attendue est suivant la direction d'application du champ.

Afin de vérifier cette prédiction théorique, nous avons déterminé la structure magnétique sous champ. 159 réflexions magnétiques ont été collectées sur D23 à  $T = 50$  mK et  $H = 4.2$  T. A cette valeur particulière du champ, le vecteur de propagation est  $\vec{k} = (1 \ 0 \ 0.09)$ .



**Fig. 4.13** – Structure magnétique d'un domaine de la phase incommensurable longitudinale à  $H = 4.2$  T et  $T = 50$  mK projetée suivant l'axe  $a$ . Les deux différentes chaînes structurales sont différenciées par leur couleur rouge et bleu (comme précédemment).

De la même manière que pour la structure magnétique en champ nul, deux domaines sont nécessaires pour décrire la structure sous champ. Le passage de l'un à l'autre se fait par l'application de l'axe  $4_1$ . L'affinement est relativement bon, comme l'atteste le facteur d'accord obtenu  $R_F = 7.4$  %. La valeur un peu élevée de  $R_F$  peut s'expliquer par le fait que l'expérience a été réalisée sur le premier cristal (forme elliptique). Les

mêmes problèmes liés à la correction de l'extinction et de l'absorption influent sans doute le résultat de l'affinement.

Sur la figure 4.13 est présentée la structure de l'un des deux domaines obtenus. Nous n'avons volontairement pas présenté la structure des deux domaines, le passage de l'un à l'autre se faisant de la même manière que pour la structure en champ nul. Contrairement à ce qui avait été obtenu à  $H = 0$ , les deux domaines ne sont pas équipéplés, la population de l'un étant de 0.60(1) et celle de l'autre, 0.40(1). Une explication possible serait que la vitesse de rampe ait pu favoriser l'un des deux domaines. Nous reviendrons plus en détails sur l'influence de la vitesse de montée du champ sur la population des domaines dans la prochaine section.

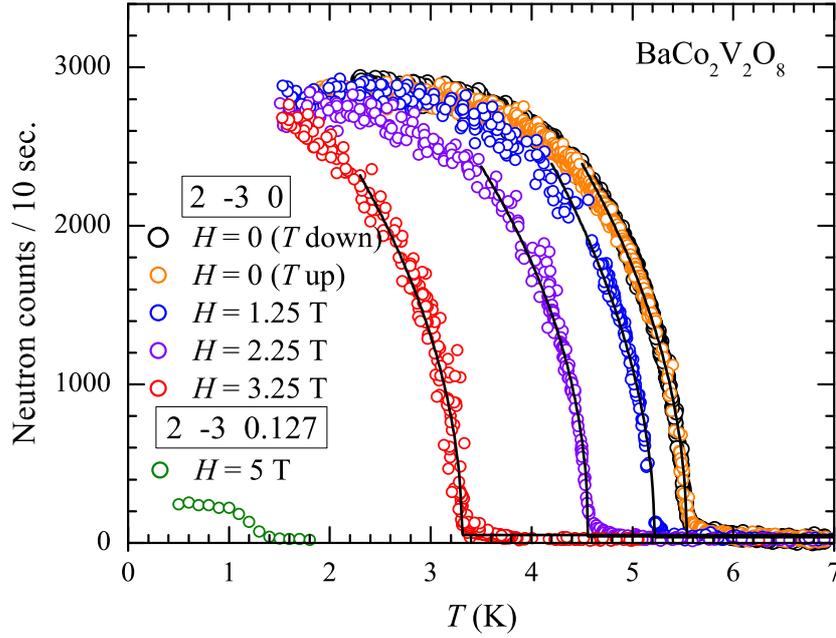
Les composantes des moments magnétiques perpendiculaires au champ appliqué des atomes de cobalt  $m_x$  et  $m_y$  sont nulles (dans les barres d'erreur). Ce résultat est très important car il vient confirmer les prédictions théoriques. Les spins, dans la phase magnétique sous champ, sont parallèles à la direction d'application du champ, et non contenus dans le plan perpendiculaire (spin flop classique). BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> est donc le premier composé présentant cette phase induite par le champ dans laquelle les exposants de Tomonaga-Luttinger sont inversés. L'amplitude de modulation de la composante  $m_z$  est de 1.37(3)  $\mu_B/\text{Co}$ .

## 4.6 Diagramme de phase champ-température

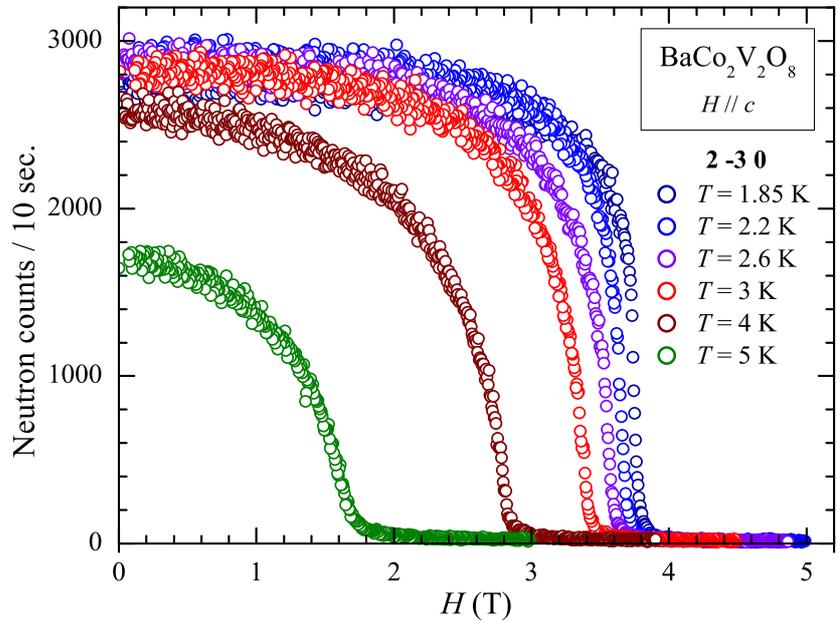
Lors des diverses expériences réalisées par diffraction des neutrons, nous avons suivi le signal au sommet des réflexions magnétiques en fonction de la température, à champ fixe, et du champ appliqué, à température fixe. Des exemples de ce type de suivi sont présentés dans les figures 4.14, 4.15. Pour caractériser la transition de la phase de Néel à la phase ICL, un suivi de l'intensité intégrée de différents pics magnétiques a été réalisé (figure 4.16). De l'analyse de ces courbes, un diagramme de phase  $H$ - $T$  complet a pu être établi (figure 4.17).

Sur la figure 4.14 sont présentées les dépendances en température du signal au sommet de la réflexion magnétique  $(2 \bar{3} 0)$  pour des champs compris entre 0 et 3.25 T (phase de Néel). La transition de la phase ordonnée de Néel vers la phase paramagnétique désordonnée est clairement visible sur ces courbes par la disparition complète du signal magnétique. Le suivi à  $H = 5$  T a été obtenu en réalisant des scans suivant  $Q_L$  autour de la position  $(2 \bar{3} 0.127)$  en comptant 1 minute par point. L'ajustement de toute la série de scans par une gaussienne montre que le pic magnétique ne change pas de position lorsque la température augmente. Aucun hysteresis n'a été détecté. Sur la figure 4.14 est reporté l'intensité mesurée au sommet de ces scans. La comparaison du signal dans la phase de Néel et la phase ICL montre également que le signal magnétique est beaucoup plus faible dans la seconde phase, plus de dix fois plus faible.

Sur la figure 4.15 sont présentées les dépendances en champ du signal sur la réflexion magnétique  $(2 \bar{3} 0)$  mesurées à différentes températures ( $T \geq 1.85$  K). La transition, caractérisée par la disparition du signal, correspond au passage de la phase de Néel à la phase paramagnétique. A certaines températures, des rampes en champ croissant et décroissant ont été réalisées (non présentées ici) suggérant la nature second ordre de la transition car aucun phénomène d'hystérésis n'a été observé. Excepté pour le suivi à  $T = 5$  K, la transition est très raide. Autour du champ critique  $H_c$ , un léger arrondi



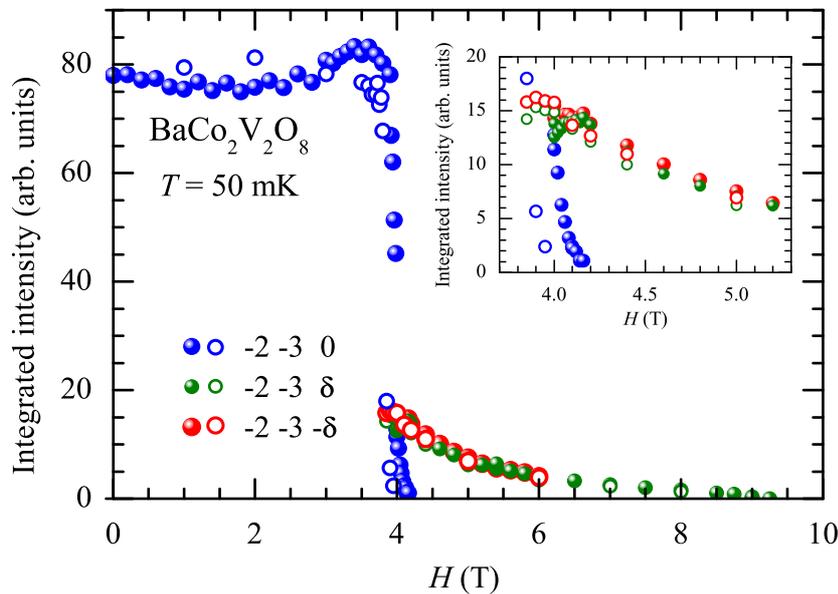
**Fig. 4.14** – Dépendance en température du signal magnétique : comptage au sommet de la réflexion forte  $(2\bar{3}0)$  dans la phase de Néel pour un champ magnétique compris entre 0 et 3.25 T et au sommet de la réflexion  $(2\bar{3}0.127)$  dans la phase longitudinale à  $H = 5$  T.



**Fig. 4.15** – Dépendance en champ du signal magnétique à différentes température comprises entre 1.85 et 5 K : comptage au sommet de la réflexion forte  $(2\bar{3}0)$  dans la phase de Néel.

semble indiquer la présence de fluctuations critiques au niveau de la transition ou d'une distribution de champs critiques.

Sur la figure 4.16 est présentée la dépendance en champ à  $T = 50$  mK des intensités intégrées de la réflexion  $(2\ \bar{3}\ 0)$  dans la phase de Néel, ainsi que des réflexions satellites  $(2\ \bar{3} \pm \delta)$  dans la phase ICL pour une rampe croissante et décroissante. Ces intensités sont issues des ajustements des  $Q_L$ -scans (tels que réalisés sur la figure 4.11). Considérons d'abord la rampe en champ croissant. Lorsque le champ augmente progressivement à partir de zéro jusqu'à environ  $H = 3$  T, l'intensité reste constante. Au-dessus de 3 T, une légère augmentation de l'intensité est observée puis une brutale disparition corrélée à l'apparition des pics satellites. Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, sur cette figure, la différence d'intensité du signal magnétique dans la phase de Néel et la phase ICL est flagrante. De plus, dans la phase ICL, l'intensité des deux pics satellites est quasiment identique (contrairement à ce qui avait été observé par S. Kimura *et al.* [72]).



**Fig. 4.16** – Dépendance en champ à  $T = 50$  mK des intensités intégrées de la réflexion magnétique forte  $(\bar{2}\ \bar{3}\ 0)$  dans la phase de Néel et des réflexions satellites  $(\bar{2}\ \bar{3}\ \delta)$  dans la phase incommensurable longitudinale. Les symboles pleins correspondent à la dépendance pour un champ croissant alors que les symboles vides sont les mesures obtenues pour une rampe décroissante.

Intéressons nous à l'augmentation du signal de la raie magnétique dans la phase de Néel entre  $H = 3$  T et  $H_c$ . Au regard des intensités calculées dans les deux domaines magnétiques (voir le tableau 4.3), nous voyons que la réflexion  $(\bar{2}\ \bar{3}\ 0)$  n'a aucune contribution dans l'un des domaines ( $I_{\text{calc}}^2 = 0$ ) et toute sa contribution à l'intensité totale provient de l'autre domaine ( $I_{\text{calc}}^1 = 181.15$ ). Ainsi, l'augmentation du signal lorsque le champ approche du champ critique peut être associée à une variation de population des domaines avant la transition et la mise en place de la structure magnétique de la phase ICL. Afin de vérifier cette possibilité, des suivis en champ d'une réflexion uniquement sensible au domaine # 1 et d'une autre uniquement sensible au domaine #

2 ont été effectués. Cependant, aucun résultat concluant n'a pu être extrait de cette étude. Sur les résultats obtenus les fois suivantes, aucune augmentation n'a été observé. Ce phénomène semble donc aléatoire ou dépendant de la vitesse de rampe, propriété caractéristique des transitions du premier ordre.

La comparaison du signal mesuré pour une rampe en champ croissant et décroissant met en évidence la nature de la transition du premier ordre par le phénomène d'hysteresis de 0.18 T observé.

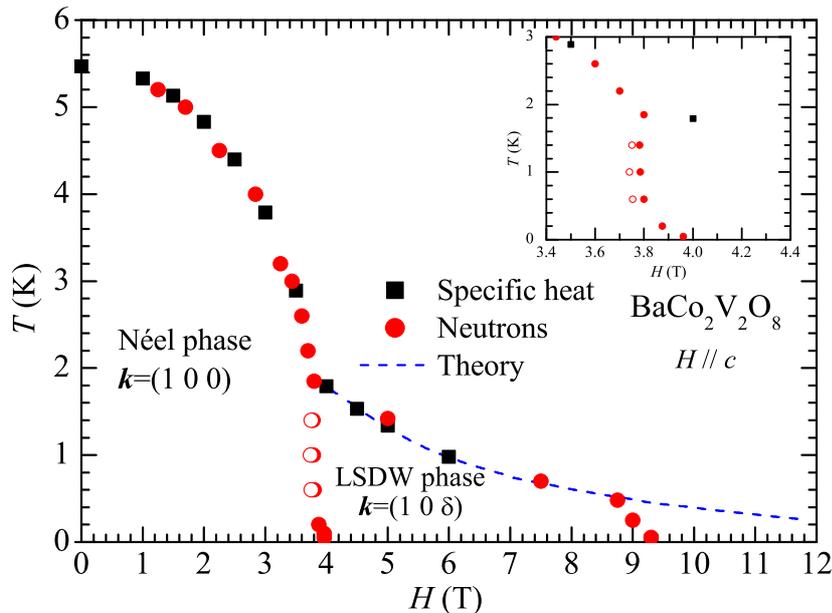
Des nombreuses dépendances en champ et en température, telles que celles présentées ici, ont été extraites les valeurs des températures critiques  $T_c$  des transitions phase de Néel/phase paramagnétique, phase de Néel/phase ICL et phase ICL/phase paramagnétique et également les champs critiques  $H_c$  de ces mêmes transitions. De ces résultats, nous avons pu compléter le diagramme de phase issu des mesures de chaleur spécifique (figure 4.8). Le diagramme  $H-T$  complet est présenté sur la figure 4.17. Sur ce diagramme, nous avons également reporté la ligne de transition théorique déterminée par K. Okunishi [42] pour la transition paramagnétique/phase ICL. Pour  $H_c < H \leq 8.75$  T, la théorie reproduit parfaitement les données expérimentales. Cependant, au-dessus de  $H = 8.75$  T, les résultats expérimentaux ne suivent plus les prédictions. Nos mesures montrent que la zone d'existence de la phase ICL se termine à très basse température à  $H = 9.25$  T. Ce résultat est cohérent avec les mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) réalisées par M. Klanjsek *et al.* [75] : (i) leur ligne de transition entre la phase ICL et la phase paramagnétique est en parfait accord avec celle que nous avons obtenue ; (ii) un désordre magnétique semble apparaître pour  $H > 9.25$  T également d'après les mesures de RMN. Au regard des calculs réalisés par K. Okunishi, ce champ correspond à l'apparition de la phase ordonnée transverse. Ainsi, une compétition entre les deux phases pourrait induire un désordre magnétique dans le système. En effet, lors de l'expérience réalisée avec le cryo-aimant de 12 T, nous avons recherché la présence de signal magnétique, signature d'un nouvel ordre, sans succès.

## 4.7 Étude des excitations magnétiques en champ nul

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux excitations magnétiques dans  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  en champ nul, dans la phase ordonnée de Néel. Cette étude est principalement qualitative. Le calcul des ondes de spin n'ayant pas pu être fait (par manque de temps et dû à la complexité des résultats obtenus), les valeurs des intégrales d'échanges n'ont pas été déterminées à partir des courbes de dispersion.

### Préliminaires expérimentaux

Les mesures des excitations magnétiques ont été réalisées par diffusion inélastique des neutrons au réacteur à haut flux de l'Institut Laue Langevin de Grenoble en deux temps. Nous avons utilisé un échantillon issu du même barreau de croissance que celui utilisé pour l'étude en diffraction, de forme cylindrique, avec des faces elliptiques (même forme que le premier échantillon utilisé en diffraction). L'objectif de ces expériences étant de mesurer les excitations magnétiques suivant la direction des chaînes, nous avons préalablement orienté le cristal par diffraction Laue des neutrons sur Orient Express de manière à obtenir le plan  $(a, c)$  comme plan de diffusion, et donc l'axe  $b$  vertical. La



**Fig. 4.17** – Diagramme de phase champ-température obtenu à partir de nos mesures macroscopiques et microscopiques pour  $H//c$ .

première expérience s’est déroulée sur le spectromètre trois-axes IN12 (neutrons froids). La gamme d’énergie accessible pour laquelle le flux reste raisonnable ( $0 \leq E \lesssim 6$  meV) nous a permis d’étudier les excitations à très basse énergie avec une résolution de 0.055 meV. La seconde expérience a été réalisée sur le spectromètre trois-axes IN22 (neutrons thermiques). Le but de l’expérience était de mesurer les excitations à plus haute énergie et également de mesurer le premier niveau de champ cristallin. Pour ces deux expériences, l’échantillon était placé dans un cryostat orange standard de l’ILL, permettant de descendre la température à  $T = 1.5$  K, soit en-dessous de la transition phase paramagnétique/ phase de Néel.

### 4.7.1 Champ cristallin

La connaissance de l’énergie du premier niveau de champ cristallin est d’une importance non négligeable pour le calcul des ondes de spin. Suivant l’écart en énergie entre les niveaux des excitations magnétiques et le premier niveau de champ cristallin, la validité de l’utilisation de la transformation de Holstein-Primakoff peut être mise en cause. Dans cette partie, la théorie du champ cristallin appliquée à l’ion  $\text{Co}^{2+}$  et les mesures du premier niveau vont être présentées.

#### Théorie du champ cristallin

La théorie du champ cristallin des ions  $\text{Co}^{2+}$  ( $d^7$ ) a été largement étudiée dans les années 1950-1960. Deux papiers font référence : celui de Abragam et Pryce en 1951 [76] et celui de Lines en 1963 [77]. Ces théories portaient principalement sur la compréhension des propriétés du composé  $\text{CoCl}_2$  mais sont directement applicables au cas de  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ .

L’ion libre  $\text{Co}^{2+}$  a pour état fondamental l’état  $^4F$  de moment orbital  $L = 3$  et de spin  $S = 3/2$  et donc de dégénérescence  $(2L + 1)(2S + 1) = 28$ . Sous l’action d’un

champ cristallin de symétrie octaédrique, octaèdre formé par les atomes d'oxygène, l'état  ${}^4F$  se décompose en deux triplets orbitaux  ${}^4T_1$  et  ${}^4T_2$  et un singulet orbital  ${}^4A_2$ . Le Hamiltonien de champ cristallin est le suivant :

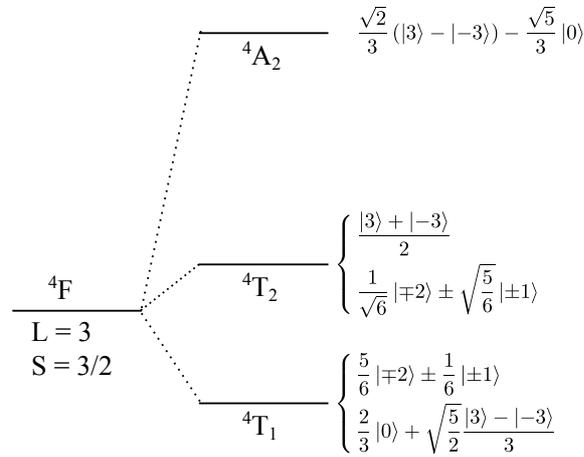
$$\mathcal{H}_c = \frac{2}{3}B_4 \left( O_4^0 + 20\sqrt{2}O_4^3 \right)$$

où  $O_4^0$  et  $O_4^3$  sont les opérateurs de Stevens exprimés en fonction des opérateurs de moment orbital :

$$\begin{aligned} O_4^0 &= 35L_z^4 - 30(L+1)LL_z^2 + 25L_z^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2 \\ O_4^3 &= \frac{1}{4} \{ L_z(L_+^3 + L_-^3) + (L_+^3 + L_-^3)L_z \} \end{aligned}$$

avec  $L_{\pm} = L_x \pm L_y$ .

La diagonalisation de  $\mathcal{H}_c$  dans la base de projection du moment orbital suivant l'axe de quantification  $|M_L\rangle$  permet d'obtenir la décomposition de l'état  ${}^4F$  de la figure 4.18 (dans le cas de l'ion  $\text{Co}^{2+}$ ).



**Fig. 4.18** – Décomposition de l'état  ${}^4F$  dans un champ cristallin de symétrie octaédrique pour l'ion  $\text{Co}^{2+}$ .

Le niveau fondamental est le triplet  ${}^4T_1$  dont les fonctions d'ondes sont données par les relations :

$$\begin{aligned} |\Psi_{+1}\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}}|-2\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|1\rangle \\ |\Psi_0\rangle &= \frac{2}{3}|0\rangle + \sqrt{\frac{5}{2}}\frac{|3\rangle - |-3\rangle}{3} \\ |\Psi_{-1}\rangle &= \sqrt{\frac{5}{6}}|+2\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}}|-1\rangle \end{aligned}$$

On peut montrer que les représentations du moment orbital s'écrivent dans la base du triplet fondamental  $\{|\Psi_{+1}\rangle; |\Psi_0\rangle; |\Psi_{-1}\rangle\}$  :

$$L_x = \alpha \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}; \quad L_y = \alpha \begin{pmatrix} 0 & \frac{-i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{-i}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}; \quad L_z = \alpha \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

avec  $\alpha = -3/2$ , de sorte que  $\vec{L} = \alpha \vec{l}$  où  $l = 1$ . Dans l'état fondamental  ${}^4T_1$ , le moment orbital  $L = 3$  du  $\text{Co}^{2+}$  est équivalent à un moment orbital réduit  $l = 1$  avec comme décomposition  $m_l = +1, 0, -1$ .

Pour tenir compte des effets de covalence, qui se traduisent par une réduction du moment orbital, on introduit usuellement un coefficient  $k$ , inférieur à 1 :  $\alpha \rightarrow \alpha k$  [77].

Nous allons exprimer par la suite l'état  ${}^4T_1$  dans la base  $|m_l, m_s\rangle$ . Cet état a une dégénérescence de  $(2l + 1)(2S + 1) = 12$ ,  $m_l$  pouvant prendre les valeurs  $\pm 1$  et 0, et  $m_s = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$ .

Introduisons maintenant une déformation trigonale aux octaèdres, c'est-à-dire une élongation ou une contraction, et également le couplage spin-orbite. On montre que la déformation trigonale peut se mettre sous la forme :

$$T = -\delta \left( l_z^2 - \frac{l(l+1)}{3} \right)$$

où  $\delta$  caractérise la levée de dégénérescence entre les niveaux  $|\pm 1\rangle$  et  $|0\rangle$  et l'axe de quantification est la direction  $c$ .

La détermination des différents niveaux est donc ramenée à la diagonalisation de l'Hamiltonien  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_c + \mathcal{H}'$ , où  $\mathcal{H}'$  va être traité comme une perturbation de l'Hamiltonien  $\mathcal{H}_c$  et s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' &= -\delta \left( l_z^2 - \frac{l(l+1)}{3} \right) + \alpha k \lambda_{\text{SO}} \vec{l} \cdot \vec{S} \\ &= -\delta \left( l_z^2 - \frac{l(l+1)}{3} \right) + \alpha k \lambda_{\text{SO}} \left\{ l_z S_z + \frac{1}{2} (l_+ S_- + l_- S_+) \right\} \end{aligned} \quad (4.1)$$

On montre que les éléments de matrice  $|m_l, m_s\rangle$  sont les mêmes que  $| -m_l, -m_s\rangle$ . L'état  ${}^4T_1$  est donc décomposé en six doublets de spin (doublets de Kramer). L'étude de l'énergie de chaque doublet en fonction de  $\delta/\alpha k \lambda_{\text{SO}}$  révèle que le même niveau d'énergie est toujours minimum. Ce dernier est donc le niveau fondamental et est décrit par :

$$\begin{aligned} |\Psi_{+1/2}\rangle &= c_1 |-1, +3/2\rangle + c_2 |0, +1/2\rangle + c_3 |+1, -1/2\rangle \\ |\Psi_{-1/2}\rangle &= c_1 |+1, -3/2\rangle + c_2 |0, -1/2\rangle + c_3 |-1, +1/2\rangle \end{aligned}$$

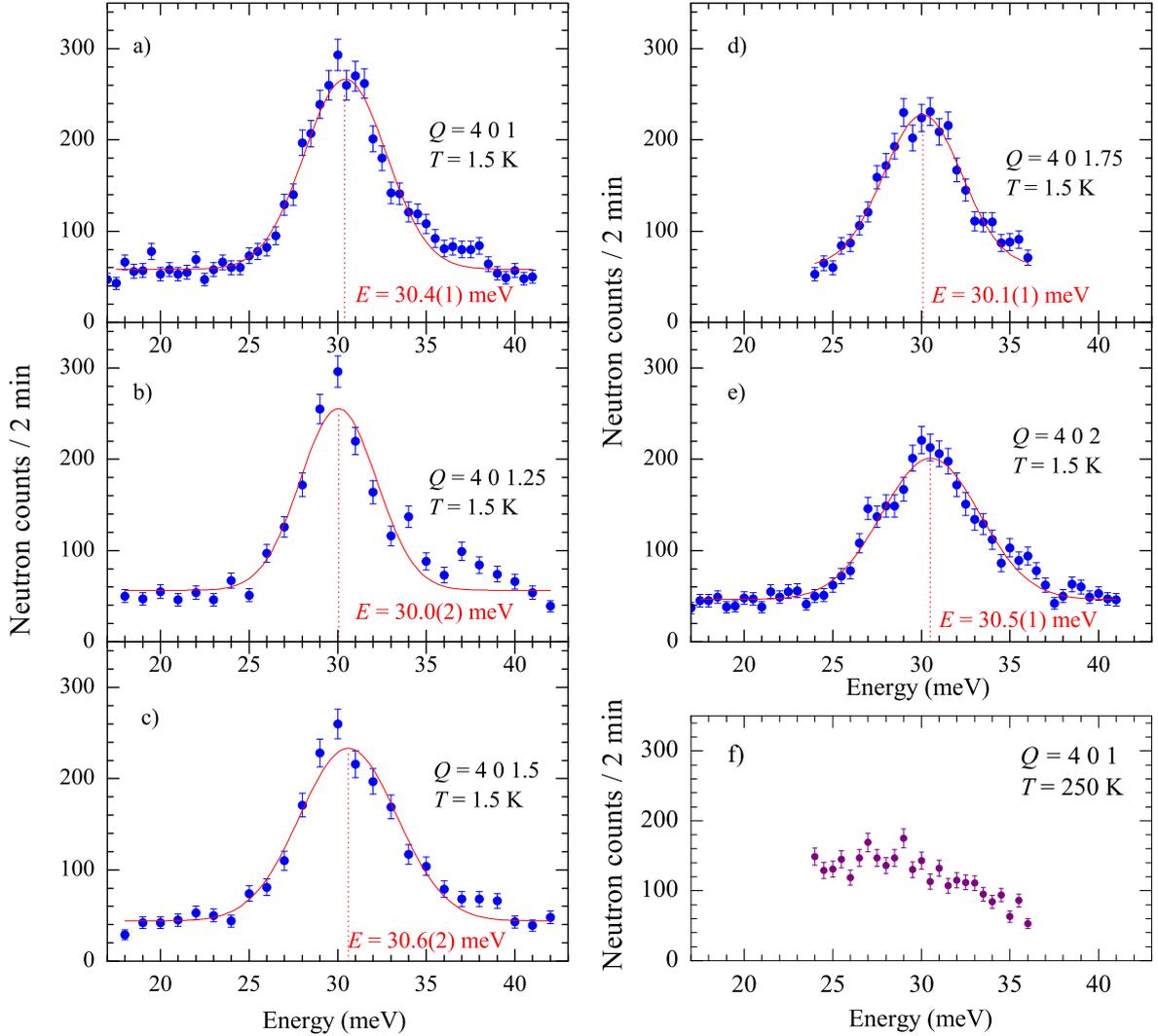
où les valeurs des coefficients  $c_1$ ,  $c_2$  et  $c_3$  sont déterminés numériquement pour chaque valeur de  $\delta/\alpha k \lambda_{\text{SO}}$ .

Puisque  $l_z + S_z$  commute avec l'Hamiltonien 4.1, les niveaux d'énergie peuvent être classifiés par  $m = \pm m_l \pm m_s$ , soit  $m = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$  et  $\pm \frac{5}{2}$ . Les états  $|\Psi_{\pm 1/2}\rangle$  correspondent à  $m = \pm 1/2$ . Les spins réels du  $\text{Co}^{2+}$  anisotrope,  $S = 3/2$ , peuvent être remplacés par des spins effectifs  $s = 1/2$ .

### Premier niveau de champ cristallin

Dans le but de comprendre l'état fondamental de BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et ainsi d'utiliser un bon modèle pour le calcul des ondes de spin, le premier point important des mesures effectuées sur IN22 a été de déterminer la valeur du premier niveau de champ cristallin. Pour cela, nous avons travaillé au vecteur d'onde fixe  $\vec{k}_f = 3.84 \text{ \AA}^{-1}$  à une température  $T = 1.5 \text{ K}$ .

Sur les figures 4.19.(a-e) sont représentés les différents scans en énergie mesurés à vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  constant. Ces mesures ont été effectuées aux vecteurs de diffusion  $\vec{Q} = (4\ 0\ Q_L)$  avec  $1 \leq Q_L \leq 2$ . Le pic centré en  $E = 30.3(3)$  meV est le premier niveau de champ cristallin. En effet, aucune dispersion de cette excitation n'est détectée ce qui est caractéristique d'un mode de champ cristallin. De plus, plus la norme du vecteur de diffusion  $\|Q\|$  augmente, plus l'intensité du signal diminue, en accord avec la nature magnétique de l'excitation. A  $T = 250$  K (figure 4.19.f), cette excitation a complètement disparu, confirmant ainsi que ce mode ne peut pas être un phonon.

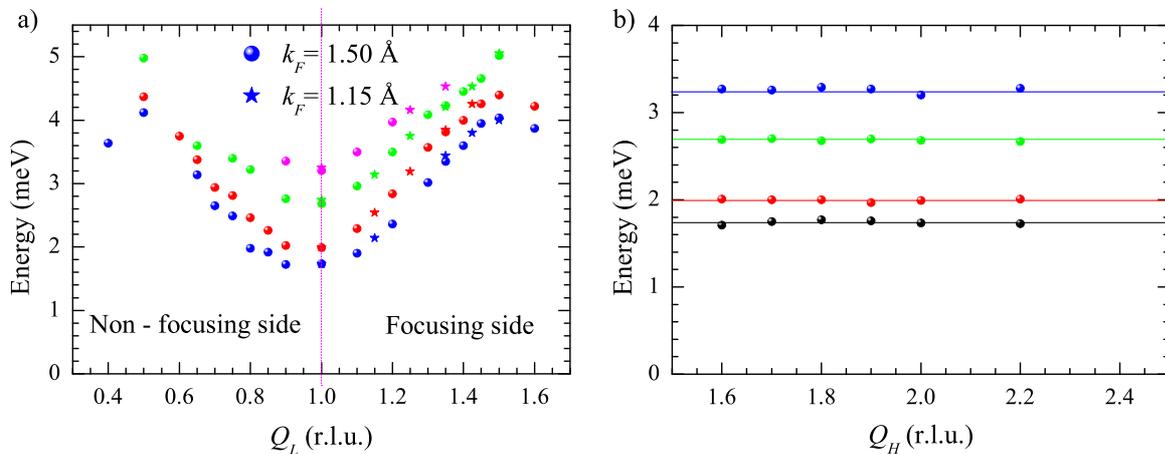


**Fig. 4.19** – (a-e) Mesures du premier niveau de champ cristallin dans  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  pour différentes valeurs du vecteur de diffusion  $Q$  à  $T = 1.5$  K. A  $T = 250$  K, ce mode a complètement disparu (f).

Nous allons voir dans ce qui suit que les excitations magnétiques sont dans une gamme d'énergie bien inférieure à 30 meV. Cette valeur du premier niveau de champ cristallin confirme la validité de l'utilisation de l'Hamiltonien XXZ pour des spins effectifs 1/2. Le premier niveau de champ cristallin étant très éloigné en énergie des excitations magnétiques, l'état fondamental du système peut donc être décrit par un doublet de spins.

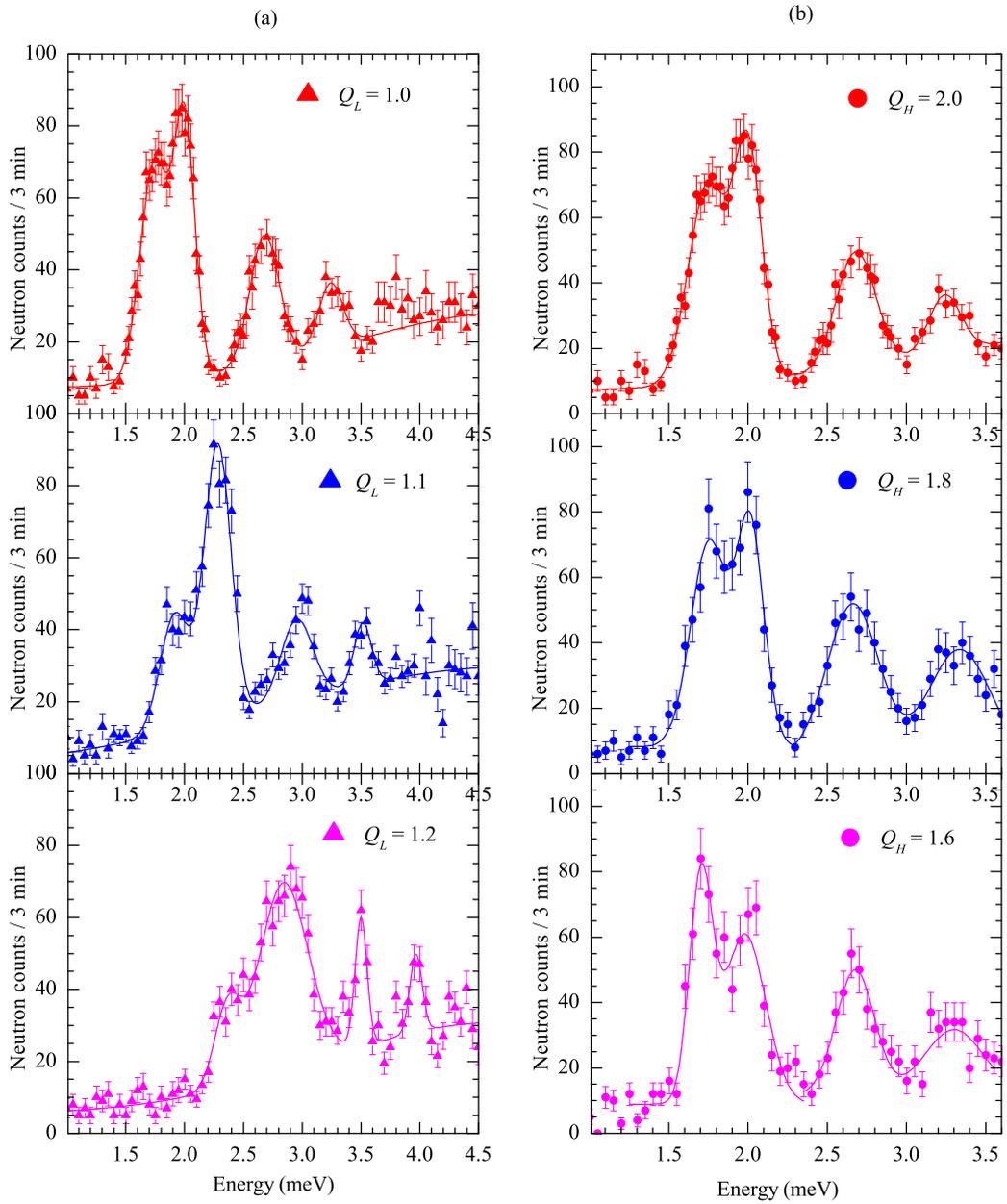
### 4.7.2 Excitations basse énergie

Sur la figure 4.20 sont présentées les dispersions parallèlement (a) et perpendiculairement (b) aux chaînes. Ces dispersions ont été obtenues à partir de scans en énergie à  $Q$  constant aux vecteurs de diffusion de la forme  $\vec{Q} = (2\ 0\ Q_L)$  et  $\vec{Q} = (Q_H\ 0\ 1)$ , le centre de zone antiferromagnétique étant en  $\vec{Q} = (2\ 0\ 1)$ . Des exemples de scans sont présentés sur la figure 4.21. La partie (a) de cette figure correspond à des mesures de dispersion parallèlement aux chaînes,  $\vec{Q} = (2\ 0\ Q_L)$ , tandis que la partie (b) correspond à des mesures perpendiculairement,  $\vec{Q} = (Q_H\ 0\ 1)$ . Sur ces scans, quatre pics distincts peuvent être observés. Lorsque l'on s'écarte du centre AF pour les scans de type  $\vec{Q} = (2\ 0\ Q_L)$ , la position des excitations magnétiques se déplace, montrant ainsi une dispersion le long des chaînes (figure 4.20.a). La figure 4.21.b montre les scans en énergie mesurés perpendiculairement aux chaînes. Dans cette direction, aucune dispersion n'est détectée (figure 4.20.b), confirmant ainsi que BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> est un bon composé 1D.



**Fig. 4.20** – Dispersion des excitations magnétiques à basse énergie (branches acoustiques) (a) dans la direction des chaînes et (b) perpendiculairement aux chaînes.

À basse énergie, quatre branches d'excitations sont observées. La maille élémentaire de BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> contenant huit atomes magnétiques, le nombre de branches attendues est donc de huit. En effet, pour un système magnétique contenant  $n$  atomes par maille,  $n$  branches sont attendues et  $3n$  modes (en  $\omega_{\vec{q}}$ ,  $\omega_{\vec{q}+\vec{k}}$  et  $\omega_{\vec{q}-\vec{k}}$ ). Seulement, dans la plupart des cas, ces modes sont dégénérés et donc une seule branche est observée. Dans le cas de BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, l'observation de quatre modes montre qu'il y a une levée de dégénérescence entraînant que chaque mode acoustique n'a pas la même énergie. Les causes possibles de cette levée de dégénérescence sont la présence d'un terme à un ion ou d'échange anisotrope dans le plan perpendiculaire à  $c$  dans l'Hamiltonien.

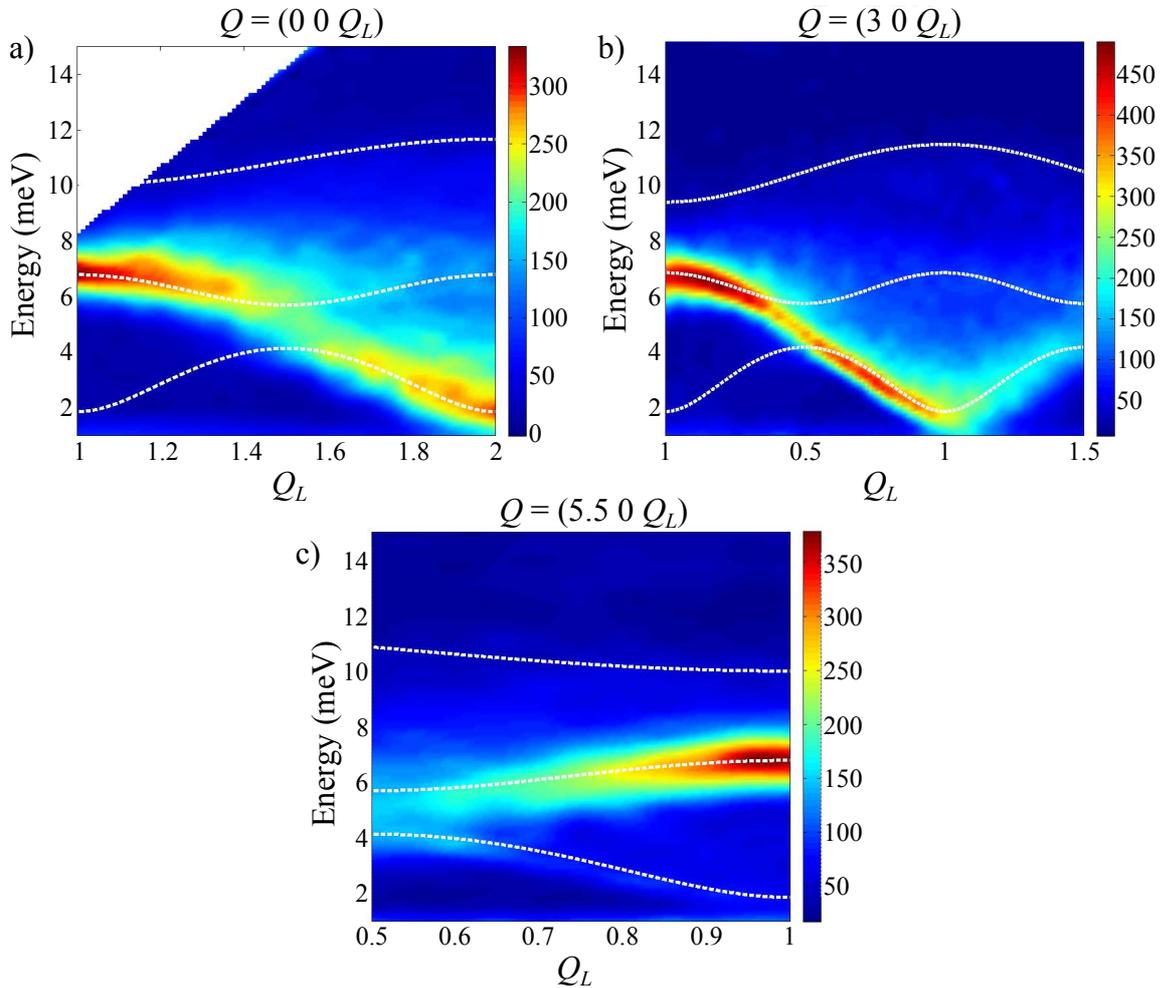


**Fig. 4.21** – Scans en énergie à  $Q$  constant mesurés (a) dans la direction des chaînes  $\vec{Q} = (2 \ 0 \ Q_L)$ ; (b) perpendiculairement aux chaînes  $\vec{Q} = (Q_H \ 0 \ 1)$

L'instrument IN12 fonctionnant avec des neutrons froids, les modes optiques n'ont pas pu être mesurés. Seules les basses énergies sont accessibles. Les modes optiques ont donc été mesurés sur IN22.

### 4.7.3 Modes acoustiques et optiques

Lors de l'expérience réalisée sur IN22, de nombreux scans en énergie à  $Q$  constant ont été effectués. Les dispersions des excitations magnétiques autour de plusieurs vecteurs de diffusion ont été mesurées :  $\vec{Q} = (0\ 0\ Q_L)$ ,  $\vec{Q} = (3\ 0\ Q_L)$  et  $\vec{Q} = (5.5\ 0\ Q_L)$ . Les résultats sont présentés sur la figure 4.22 sous forme de cartes couleur des intensités en fonction de l'énergie et de la valeur de  $Q_L$ . La résolution instrumentale sur IN22 ne permet pas de séparer les quatre branches des modes acoustiques, la résultante étant un pic relativement large.

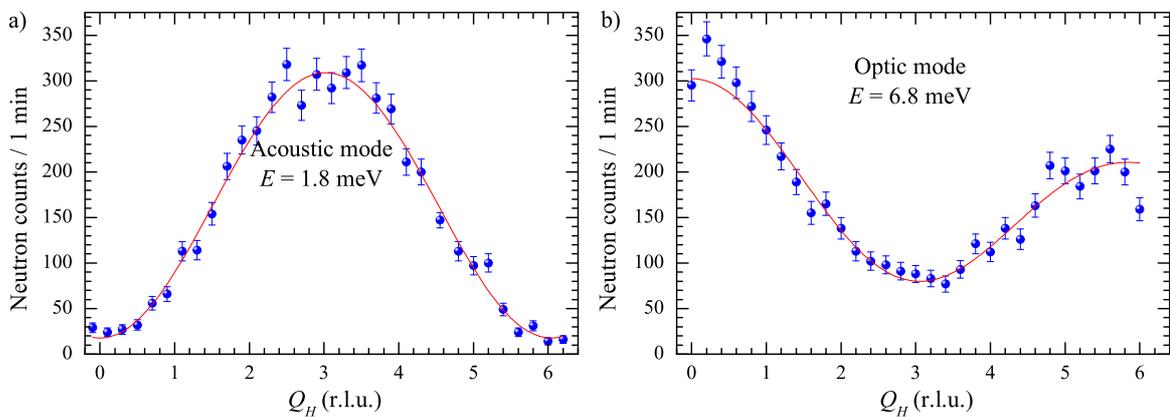


**Fig. 4.22** – Carte d'intensité des excitations magnétiques. Les lignes sont des guides pour l'oeil correspondant au mode acoustique, au mode optique et à la limite supérieure du continuum, au fur et à mesure que la gamme d'énergie augmente.

Un premier résultat intéressant que nous pouvons tirer de ces mesures est que le mode optique a approximativement la même largeur que le mode acoustique, ceci laiss-

sant penser qu'il y a également quatre branches optiques. De plus, le mode optique est "éteint" lorsque le mode acoustique est "allumé", c'est-à-dire que l'intensité de l'un est nulle lorsque l'intensité de l'autre est maximale. Pour vérifier cela, nous avons suivi le nombre de neutrons au sommet du pic au vecteur de diffusion  $\vec{Q} = (Q_H \ 0 \ 1)$  en fonction de la valeur de  $Q_H$  en se plaçant à l'énergie  $E = 1.8$  meV pour le mode acoustique et à  $E = 6.8$  meV pour le mode optique (figure 4.23). Signalons que cette méthode de procéder est possible sachant que, lors de l'expérience sur IN12, nous avons vu qu'il n'y avait pas de dispersion perpendiculairement aux chaînes.

Les courbes mesurées confirment le résultat pressenti lors de l'analyse des cartes de couleur. En effet, en  $Q_H = 0$ , le mode acoustique est quasiment nul alors que le mode optique est maximal. Lorsque  $Q_H$  augmente jusqu'à  $Q_H = 3$  r.l.u., une inversion des intensités se produit, le mode acoustique étant maintenant maximal. Si l'on continue à augmenter  $H$ , nous voyons que cette inversion se produit à nouveau, suivant une périodicité de  $Q_H = 6$  r.l.u.. De plus, sur le suivi du mode optique, le maximum en  $Q_H = 6$  r.l.u. est plus faible que celui en  $H = 0$  ce qui est tout à fait logique puisque  $|Q|$  augmente et donc que le facteur de forme magnétique diminue.



**Fig. 4.23** – Mesures du facteur de structure des modes acoustique (a) et optique (b). Sur la partie (a), la courbe en rouge est un ajustement des données expérimentales (voir texte) tandis que sur la partie (b), la ligne rouge est un guide pour l'oeil.

Intéressons nous maintenant à la périodicité du facteur de structure de 6 r.l.u.. Pour cela, calculons le facteur de structure magnétique projeté dans le plan  $(a,c)$ . En l'absence de théorie, nous allons considérer que le facteur de structure des pics de Bragg magnétiques reflètent le facteur de structure des excitations magnétiques. Ceci est généralement le cas pour les modes acoustiques. Pour les modes optiques, nous considérerons que leur intensité correspond au complémentaire de l'intensité des modes acoustiques.

Si l'on projette tous les atomes magnétiques d'une chaîne sur le plan de diffusion  $(a,c)$ , les atomes magnétiques se situent en  $(0, \frac{1}{8})$ ,  $(d_a, \frac{1}{8} + d_c)$ ,  $(d_a, \frac{1}{8} + 2d_c)$  et  $(0, \frac{1}{8} + 3d_c)$ , avec  $d_c = 1/4$  (les atomes sont obtenus en appliquant l'axe  $4_1$ ) et  $d_a \approx 1/6$ . La structure magnétique étant antiferromagnétique, si l'on prend le premier atome pointant dans la direction négative de l'axe  $c$  ( $-$ ), alors la direction des trois autres est totalement connue :  $(+)$ ,  $(-)$  et  $(+)$ . Le facteur de structure magnétique projeté dans le plan  $(a,c)$

s'écrit alors :

$$F = S(-1 + e^{2i\pi(Q_H d_a + Q_L d_c)} - e^{2i\pi(Q_H d_a + 2Q_L d_c)} + e^{2i\pi(3Q_L d_c)}) \cdot e^{2i\pi Q_H / 8}$$

et l'intensité mesurée est donc :

$$I \propto \|F\|^2 = 2S^2(2 - \cos(2\pi(Q_H d_a + Q_L d_c)) + \cos(2\pi(Q_H d_a + 2Q_L d_c)) - \cos(2\pi(3Q_L d_c)) - \cos(2\pi(Q_L d_c)) + \cos(2\pi(Q_H d_a - 2Q_L d_c)) - \cos(2\pi(Q_H d_a - Q_L d_c)))$$

Remarquons bien ici que l'intensité est proportionnelle à  $S^2$  ce qui n'est pas vrai pour les excitations magnétiques. Nous considérons que le facteur de structure magnétique **reflète** le facteur de structure des excitations magnétiques.

Les mesures du facteur de structure ont été réalisées pour  $Q_L = 1$  et sachant que  $d_a \approx 1/6$ , la formule peut donc être simplifiée :

$$I \propto 4S^2(1 - \cos(\pi Q_H / 3))$$

Nous retrouvons bien la périodicité de 6 r.l.u. suivant la direction  $a$  :

$$\begin{aligned} Q_H = 0, Q_H = 6 &\implies I = 0 \\ Q_H = 3 &\implies I = I_{max} \propto 8S^2 \end{aligned}$$

Cette petite étude du facteur de structure magnétique va nous permettre de mieux commenter les cartes des intensités des excitations magnétiques mesurées.

Pour la partie (a) de la figure 4.22, la dispersion a été mesurée pour  $Q_H = 0$ , soit pour l'intensité du mode acoustique  $I \propto 2S^2(2 - 3\cos(\pi Q_L / 2) + 2\cos(\pi Q_L) - \cos(3\pi Q_L / 2))$ . Ainsi, l'intensité du mode acoustique est maximale en  $Q_L = 2$  et est nulle pour  $Q_L = 1$ , ce qui est bien observé par nos mesures.

De la même manière, lorsque  $Q_H = 3$  (partie (b)),  $I = 2S^2(2 + \cos(\pi Q_M / 2) - 2\cos(\pi Q_M) - \cos(3\pi Q_M / 2))$ . Donc  $I = 0$  en  $Q_L = 0$  et  $I = I_{max} \propto 8S^2$  en  $Q_L = 1$ .

Au regard des dispersions en  $Q_H = 0$  et  $Q_H = 3$ , il serait possible de penser que l'amplitude de dispersion du mode acoustique serait d'environ 6 meV. Cependant, les mesures précédentes réalisées sur IN12 ont montré que le maximum atteint par ce mode était plutôt 4.5 meV. La partie haute de la dispersion correspond en effet au mode optique compris entre 5 meV et 6.8 meV. Afin d'appuyer cette affirmation, la dispersion autour d'un point de l'espace réciproque où les deux modes co-existent a été mesurée, pour  $Q_H = 5.5$  (figure 4.22.c). Sur cette figure, la présence du mode acoustique, bien que d'intensité très faible, en-dessous du mode optique peut être distinguée pour  $0.5 \leq Q_L \leq 0.65$ .

Sur toutes ces figures, les lignes en pointillés blancs ne sont pas des ajustements des dispersions mais uniquement des guides afin de mieux suivre le comportement des deux différents modes. En plus de ces derniers, une troisième ligne à plus haute énergie a été ajoutée (autour de  $E = 10$  meV). Sur ces cartes, nous voyons explicitement que l'intensité n'est pas redescendue à la valeur du bruit de fond au-dessus du mode optique ( $E \approx 7$  meV). En effet, la persistance d'un signal est toujours visible et semble indiquer la présence d'un continuum d'excitations (la ligne en pointillés marquant la limite supérieure de ce continuum).

Ces nombreux résultats n'ont malheureusement pas pu être analysés pendant la période de la thèse. Les principales raisons étant le manque de temps et la complexité des dispersions obtenues, des échanges et du nombre d'atomes magnétiques par maille. La présentation de cette partie peut donc sembler très descriptive et qualitative. Cependant nous avons tout de même souhaité les exposer car ils présentent des résultats nouveaux et très intéressants. Un appui théorique serait maintenant nécessaire pour pouvoir extraire toutes les informations de cette étude (intégrales d'échanges...).

## 4.8 Conclusion

L'étude complète par diffraction et diffusion inélastique des neutrons du composé  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  a donc abouti à de nombreux résultats importants et intéressants. L'étude des excitations magnétiques, bien que qualitative pour le moment, a mis en évidence la complexité des interactions d'échange caractérisées par la présence de quatre modes acoustiques distincts. De plus, les cartes d'intensités montrent la présence d'un continuum d'excitation. La connaissance du premier niveau de champ cristallin à une énergie grande devant celles des excitations magnétiques confirme la validité de la description des excitations magnétiques en terme de doublet fondamental de spin effectif  $S = 1/2$ . Les résultats les plus importants sont issus de l'étude en diffraction. La détermination du diagramme de phase a permis la comparaison avec les calculs théoriques de Okunishi [42] et montre un très bon accord jusqu'à un champ de  $H \approx 9.3$  T. L'affinement de la structure magnétique en champ nul a montré la présence de deux domaines magnétiques reliés par un élément de symétrie du groupe d'espace  $I4_1/acd$ , l'axe  $4_1$ . Ensuite, l'étude de l'effet du champ magnétique sur le vecteur de propagation a confirmé le passage du système dans un nouvel état magnétique au-dessus de  $H_c = 3.98$  T. Le système entre alors dans la phase incommensurable longitudinale confirmant ainsi les prédictions théoriques. La détermination de la structure magnétique dans cette phase ICL confirme que  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  est le premier composé dans lequel une inversion des exposants de Tomonaga-Luttinger est réalisée dans une gamme de champ et température.



# Chapitre 5

## Chaînes alternées AF-AF dans un composé organique : D-F<sub>5</sub>PNN

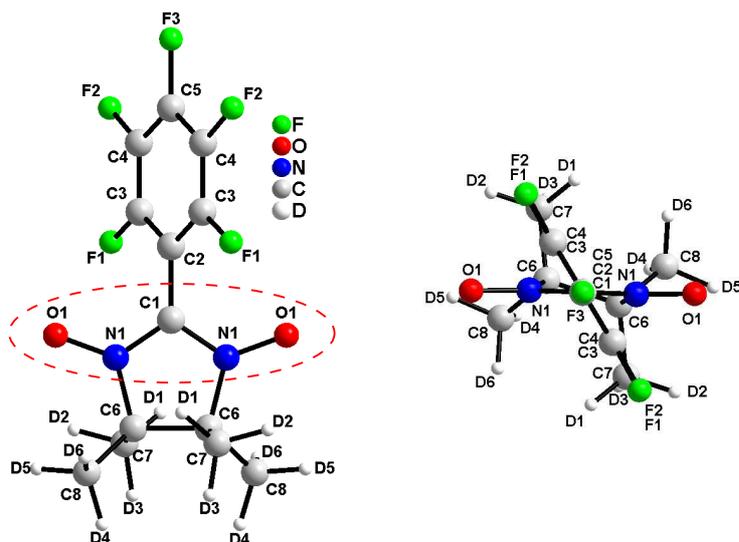
Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus sur un composé organique, le pentafluorophenyl nitronyl nitroxyde (F<sub>5</sub>PNN). L'intérêt suscité par ce composé vient des divergences entre la structure cristallographique connue à température ambiante et l'interprétation des mesures macroscopiques concernant le magnétisme faites à basse température. L'échantillon sur lequel nous avons travaillé était deutéré. Dans un premier temps, nous allons présenter quelques généralités sur les composés hydrogénés et deutérés (cristallographie et magnétisme). Ces généralités nous permettront de mettre en avant l'originalité du composé F<sub>5</sub>PNN. Ensuite nous présenterons les différentes transitions cristallographiques observées par diffraction neutronique à basse température et sous champ magnétique. Puis nous décrirons les résultats obtenus par diffusion inélastique de neutrons sur la dynamique de spin. Dans une dernière section, nous montrerons la forte complémentarité des deux techniques (diffraction et diffusion inélastique) qui nous a permis de comprendre les différents mécanismes structuraux expliquant les propriétés magnétiques. Enfin, nous proposerons un mécanisme permettant d'expliquer la transition cristallographique observée en champ nul.

### 5.1 Généralités sur le composé

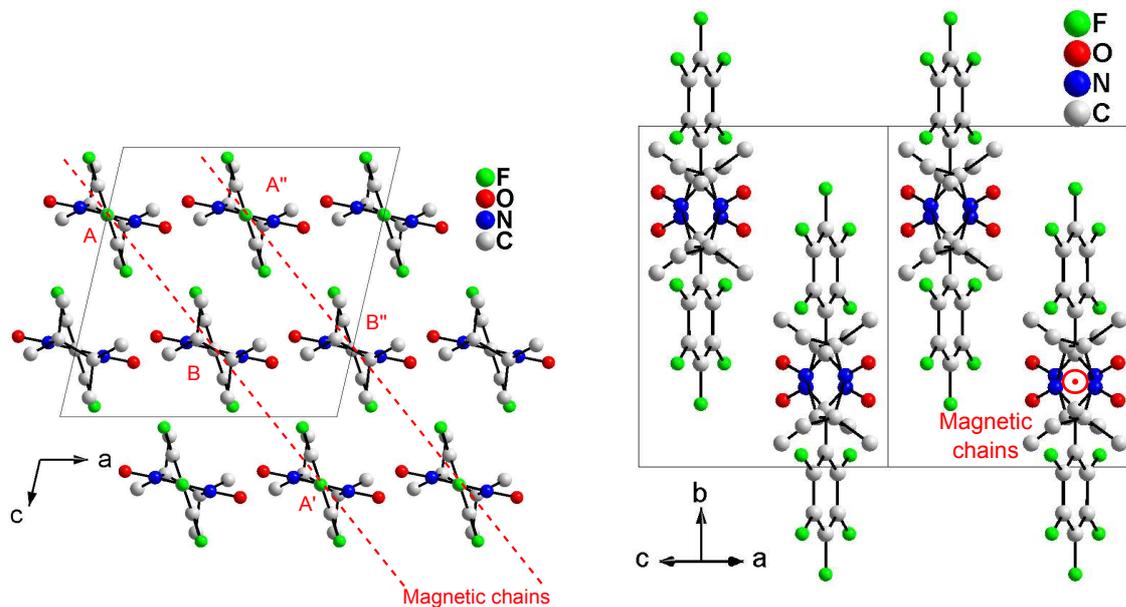
#### 5.1.1 Cristallographie et magnétisme

Le composé organique pentafluorophenyl nitronyl nitroxyde (F<sub>5</sub>PNN), de formule chimique C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, est un exemple de composé bien décrit par une chaîne de spins  $S = 1/2$ . Ses propriétés magnétiques ont été pour la première fois décrites succinctement par Hosokoshi *et al.* en 1994 [78]. Une étude plus approfondie de la susceptibilité magnétique et de l'aimantation à basse température a été publiée en 1997 par Takahashi *et al.* [79] mettant en avant plusieurs points très intrigants sur le comportement du magnétisme en fonction du champ. Nous reviendrons plus longuement sur ces résultats un peu plus loin dans cette section.

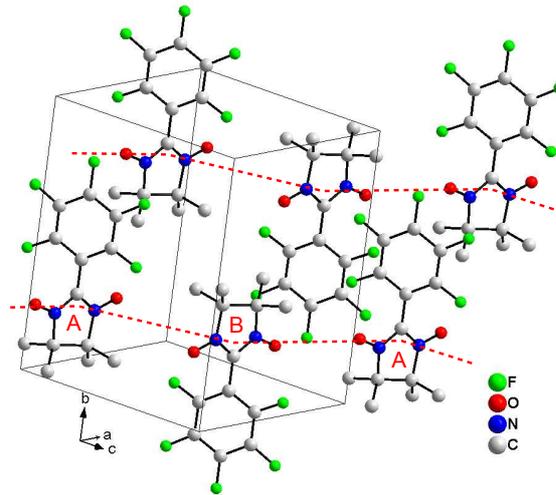
Le cristal est composé de molécules présentées sur la figure 5.1. A température ambiante, il cristallise dans le groupe d'espace monoclinique  $C2/c$  (n° 15) avec les



**Fig. 5.1** – Structure d’une molécule de D-F<sub>5</sub>PNN. A gauche : projection dans le plan formé par le groupement O1-N1-C1-N1-O1. L’ellipse rouge indique le groupement d’atomes sur lequel est délocalisé l’électron responsable du spin 1/2 de la molécule. A droite : projection dans le plan perpendiculaire à l’axe de la molécule (formé par les atomes C1-C5) qui est également l’axe unique *b*.



**Fig. 5.2** – Structure cristallographique de D-F<sub>5</sub>PNN à température ambiante projetée suivant l’axe *b* (gauche) et l’axe des chaînes *a* + *c* (droite). Sur la projection suivant *b*, les chaînes magnétiques sont matérialisées par des pointillés rouges. Les noms donnés aux molécules (A, B et A’) sont utilisés dans le texte pour faciliter la description de la structure lors des différentes transitions cristallographiques. Les atomes de deutérium ne sont pas représentés pour plus de clarté.



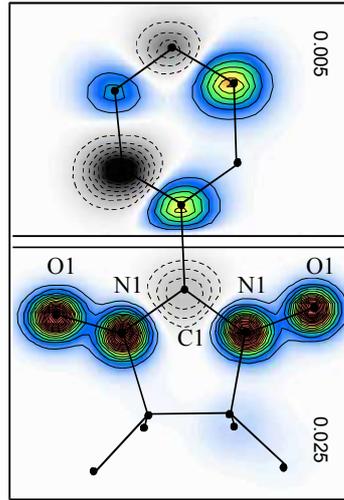
**Fig. 5.3** – Vue en perspective de la structure de D-F<sub>5</sub>PNN à température ambiante. Les pointillés rouges matérialisent les chaînes magnétiques, les atomes de deutérium ne sont pas représentés pour plus de clarté.

paramètres de maille :  $a = 10.957(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.664(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.417(3) \text{ \AA}$ , et  $\beta = 104.06(2)^\circ$ [80]. Sur les figures 5.2 et 5.3 sont présentées différentes projections de la structure cristallographique.

La molécule de F<sub>5</sub>PNN est composée de deux fragments : le radical nitronyl nitroxyde et le groupement pentafluorophenyl. Le magnétisme du composé ne provient que du radical nitronyl nitroxyde, le substituant pentafluorophenyl n'intervenant que par son encombrement stérique dans la nature des interactions entre molécules. Le magnétisme des radicaux nitronyl nitroxydes vient de la présence d'un électron délocalisé sur le groupement O–N–C–N–O. La carte de densité de spin mesurée par Zheludev *et al.* [81] sur le phenyl nitronyl nitroxyde (les atomes de fluor sont remplacés par des atomes d'hydrogène) montre la distribution du spin sur la molécule (figure 5.4). Sur cette carte, nous voyons clairement que le spin est fortement localisé sur les groupes NO et également sur le carbone C1 (avec une orientation inversée). Il a été montré que le changement du substituant ne change que très peu la distribution de spin en l'absence d'interactions fortes dans le cristal.

De nombreux composés contenant le radical nitronyl nitroxyde sont de bons modèles unidimensionnels. C'est le cas de F<sub>5</sub>PNN. Les chaînes magnétiques sont dans la direction cristallographique  $(\vec{a} + \vec{c})$  (cf figures 5.2 et 5.3). L'étude de la structure cristallographique à température ambiante permet d'affirmer que le système est constitué de chaînes uniformes pour de simples raisons de symétrie.

- La symétrie de réseau  $C$  transforme A en A". La molécule B est obtenue ensuite à partir de A" par l'inversion :  $A \xrightarrow{C} A'' \xrightarrow{\bar{1}} B$ .
- De la même manière, le réseau  $C$  permet d'obtenir B" à partir de B. La molécule A' est ensuite obtenue à partir de B" par l'inversion :  $B \xrightarrow{C} B'' \xrightarrow{\bar{1}} A'$ .
- La molécule A' est relié à A par une translation du réseau :  $A \xrightarrow{\vec{r}=\vec{a}+\vec{c}} A'$ .



**Fig. 5.4** – Carte de densité de spin obtenue par diffraction de neutrons polarisés [81]. L'échelle en niveau de gris correspond à une aimantation négative et l'échelle en couleurs correspond à une aimantation positive. L'électron libre est localisé très majoritairement sur les atomes O1-N1-C1-N1-O1. (Attention : les parties hautes et basses de cette figure ne sont pas représentées à la même échelle de couleur).

- Tout ceci implique que la distance  $d_{AB}$  est égale à la distance  $d_{BA'}$  et donc que les échanges le long de la direction  $(\vec{a} + \vec{c})$  sont uniformes.

Cependant, les mesures de susceptibilité, d'aimantation et de chaleur spécifique montrent qu'à basse température, le système est plutôt décrit par des chaînes alternées, dont nous rappelons l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H} = J \sum_{i=1}^{N/2} \vec{S}_{2i-1} \cdot \vec{S}_{2i} + \alpha \vec{S}_{2i} \cdot \vec{S}_{2i+1}$$

$\alpha$  est le paramètre d'alternance ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ) et  $J$  est l'intégrale d'échange intra-chaîne (dans notre cas  $J > 0$  implique des interactions antiferromagnétique AF).

L'ajustement des mesures de chaleur spécifique réalisées par Takahashi *et al.* [79] a permis de quantifier les interactions dans F<sub>5</sub>PNN en champ nul :  $J = 5.6$  K et  $\alpha = 0.4$  (figure 5.5.a). De plus, cette étude a également montré que l'interaction dépendait fortement du champ magnétique appliqué. En effet, l'ajustement de la courbe d'aimantation avec une valeur unique du paramètre d'alternance  $\alpha$  n'est pas possible (cf. Fig. 5.5.b). Ceci semble indiquer que  $\alpha$  varie entre les valeurs 0.4 et 0.5 lorsque  $H$  varie entre 0 et le champ de saturation.

Le dernier point intéressant concernant F<sub>5</sub>PNN est son diagramme de phase champ-température obtenu par Y. Yoshida par des mesures de chaleur spécifique [82]. Pour un champ compris entre  $H_{c1} = 3.0$  T et  $H_{c2} = 6.5$  T, la présence d'un saut de chaleur spécifique met en évidence l'existence d'une phase ordonnée induite sous champ (FIMO).

Le diagramme de phase  $H$ - $T$  est présenté sur la figure 5.6, pour les composés protonés et deutérés.

Jusqu'à présent, nous avons principalement discuté des propriétés du composé hydrogéné. Intéressons nous maintenant au composé deutéré sur lequel a porté notre étude, le D-F<sub>5</sub>PNN.

### 5.1.2 F<sub>5</sub>PNN deutéré

Nous avons réalisé notre étude sur un monocristal deutéré de F<sub>5</sub>PNN (D-F<sub>5</sub>PNN) synthétisé par N. Sakai [80]. La substitution de l'hydrogène par du deutérium permet d'améliorer les conditions de mesures par neutrons, plus particulièrement de baisser le valeur du bruit de fond. L'effet de la deutération de F<sub>5</sub>PNN a été étudiée par Y. Yoshida [84]. Le composé cristallise toujours dans le groupe d'espace monoclinique  $C2/c$  et les paramètres de maille sont légèrement modifiés :  $a = 10.918(1)$  Å,  $b = 11.625(1)$  Å,  $c = 11.464(1)$  Å, et  $\beta = 104.055(4)^\circ$  [80]. Les chaînes magnétiques restent dans la direction cristallographique  $\vec{a} + \vec{c}$ .

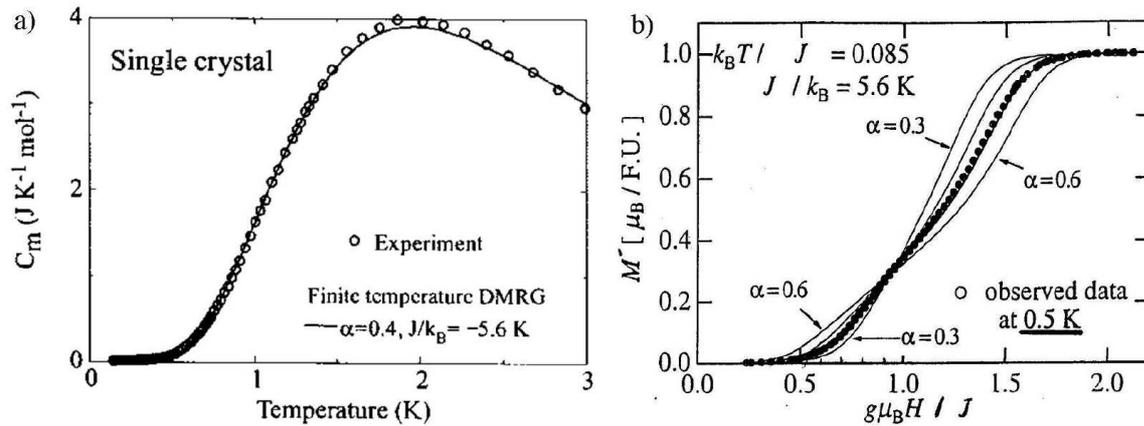
Des mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées par N. Sakai *et al.* [80]. En champ nul, l'intégrale d'échange et le paramètre d'alternance passent respectivement de  $J = 5.6$  K et  $\alpha = 0.4$  pour F<sub>5</sub>PNN à  $J = 4.84$  K et  $\alpha = 0.65$  pour D-F<sub>5</sub>PNN. Une cause possible de ces modifications peut être déduite de l'étude de M. Mito [85] qui a montré que l'application d'une pression tend à faire disparaître le caractère alterné des chaînes, *i.e.*  $\alpha$  tend vers 1. Le fait que les atomes de deutérium soient plus gros et qu'il y ait une contraction de la maille chimique (les paramètres maille sont plus petits pour le composé deutéré) induit sans doute une pression chimique, et ainsi augmente la valeur de  $\alpha$ .

L'autre effet de la deutération s'observe sur le diagramme de phase  $H$ - $T$ , obtenu par Y. Yoshida [83]. Les mesures de chaleur spécifique à différents champs sont présentées sur la figure 5.7 et le diagramme de phase, sur la figure 5.6. Comme nous pouvons le voir, le champ critique  $H_{c2}$  n'est pas modifié par rapport au composé hydrogéné. Au contraire, le premier champ critique  $H_{c1}$  passe de 3.0 T à 1.5 T. Le gap d'énergie attendu ( $\Delta \approx g\mu_B H_{c1}$ ) dans le spectre d'excitations entre le niveau fondamental et le premier état excité est de  $\Delta \approx 0.23$  meV.

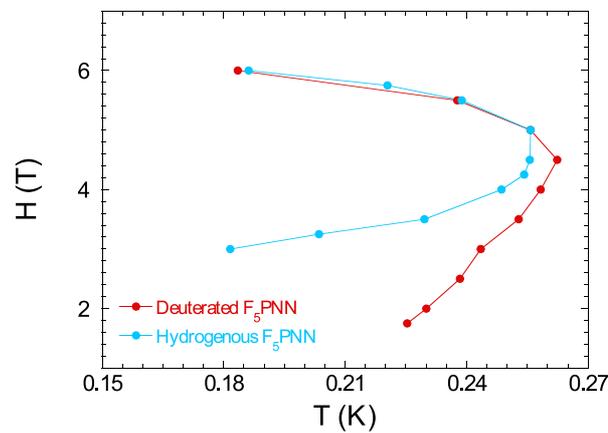
### 5.1.3 Intérêts du composé

Maintenant que nous avons pris connaissance des différentes propriétés de D-F<sub>5</sub>PNN et de son homologue hydrogéné, faisons une petite synthèse des différents problèmes existant dans la compréhension de ce système, et rendant ainsi son étude très intéressante et très importante.

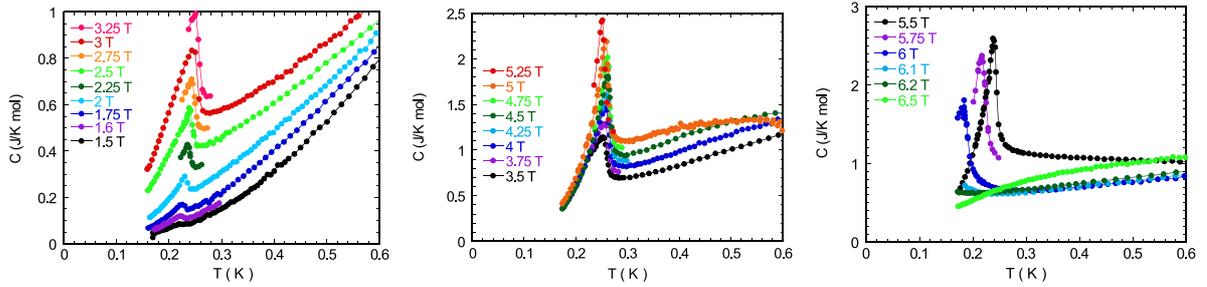
Le premier point essentiel vient de la contradiction entre la structure cristallographique connue et le modèle magnétique à basse température. En effet, la structure cristallographique obtenue à température ambiante implique que les chaînes magnétiques doivent être uniformes. Cependant, les mesures macroscopiques de type susceptibilité ou chaleur spécifique montrent, qu'à basse température, le composé est bien décrit par des chaînes à échanges alternés. Aucune indication d'une transition cristallographique induite par la température n'a été observée.



**Fig. 5.5** – a) Ajustement de la courbe de chaleur spécifique de F<sub>5</sub>PNN obtenue à champ nul permettant d’extraire les paramètres d’alternance  $\alpha$  et le valeur de l’intégrale d’échange  $J$ . b) Différents ajustements de l’aimantation de F<sub>5</sub>PNN mesurée par M. Takahashi [79] mettant en avant l’impossibilité de décrire avec une valeur unique de  $\alpha$  le comportement des chaînes sous champ.



**Fig. 5.6** – Diagramme de phase champ-température obtenu par Y. Yoshida par mesures de chaleur spécifique sur les échantillons protoné et deutéré [83]. L’effet de la deutération est principalement de réduire la valeur du champ critique  $H_{c1}$  ce qui va donc se traduire par un changement de paramètres d’échange inter-spin.



**Fig. 5.7** – Chaleur spécifique mesurée par Y. Yoshida sur le composé deutéré. L’anomalie de chaleur spécifique observée traduit l’existence d’une transition magnétique dans le composé sous champ et à basse température.

Le deuxième point très étonnant est l’effet du champ magnétique sur les interactions : sous l’application d’un champ externe, le paramètre d’alternance semble augmenter et donc les échanges deviennent moins fortement alternés.

Enfin, l’existence d’une phase ordonnée magnétiquement induite sous champ (FIMO) dans les composés est sujette à de nombreuses études actuellement dans le cadre très discuté de la condensation de Bose-Einstein de magnons.

## 5.2 Étude structurale

Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur une étude structurale de D-F<sub>5</sub>PNN. Nous avons réalisé différentes expériences de diffraction neutronique en champ nul, afin de regarder l’effet de la température, puis à très basse température, afin de regarder l’effet de l’application d’un champ magnétique. Toutes les expériences ont été réalisées sur les installations du réacteur à neutrons à haut flux, l’Institut Laue Langevin, Grenoble. L’échantillon utilisé est un monocristal de dimension  $5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$  synthétisé par N. Sakai dont la croissance est décrite dans la référence [80].

Préalablement à ces expériences, nous avons orienté l’échantillon aux rayons-X par la méthode de Laue au SP2M, CEA-Grenoble. L’orientation a été faite de telle manière que l’axe  $b$  soit vertical et ainsi que les chaînes de spins (la direction  $\vec{a} + \vec{c}$ ) soient dans le plan de diffusion. D-F<sub>5</sub>PNN étant un composé très fragile, l’échantillon a été enveloppé dans une feuille de papier aluminium. Nous l’avons ensuite collé sur un porte échantillon en cuivre à l’aide d’une colle epoxy (stycast noire) afin d’assurer une bonne conduction thermique avec l’échantillon, compte tenu de la gamme de température que nous souhaitions atteindre ( $T \approx 50 \text{ mK}$ ). Enfin, nous avons entouré le montage échantillon complet avec des fils de cuivre pour obtenir la meilleure thermalisation possible.

### Première expérience – Dépendance en température à champ nul

Les expériences de diffraction ont été réalisées en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons étudié la dépendance en température à champ nul de la structure nucléaire dans le but de voir si oui, ou non, une transition cristallographique existait à basse température permettant d’expliquer la nature alternée des interactions. Cette expérience

a été réalisée dans la gamme de température 50 mK – 2 K sur l'instrument D15 en configuration deux axes bras levant. L'échantillon a été placé dans un cryostat orange standard équipé d'un insert à dilution permettant d'atteindre les très basses températures. Nous avons travaillé à une longueur d'onde fixée,  $\lambda = 1.175 \text{ \AA}$ , utilisant la réflexion (3 3 1) d'un monochromateur en cuivre, fournissant un faisceau de neutrons monochromatique avec une contamination en  $\lambda/2$  de l'ordre de 1%.

### Seconde expérience – Dépendance en champ à basse température

La seconde partie de l'étude de diffraction a consisté à regarder l'effet du champ magnétique sur la structure à basse température afin de tenter de comprendre la variation du paramètre d'alternance  $\alpha$  avec le champ. Nous avons utilisé le même échantillon que celui de l'expérience en champ nul. L'expérience a été réalisée sur le diffractomètre 2-axes bras levant D23. Nous avons travaillé à  $T = 50 \text{ mK}$ , dans une gamme de champ magnétique compris entre 0 et 12 T. Le champ magnétique était appliqué suivant l'axe  $b$ , c'est-à-dire perpendiculairement aux chaînes. L'échantillon de D-F<sub>5</sub>PNN était placé dans un cryo-aimant 12 T, équipé d'un insert à dilution. Les données ont été collectées à une longueur d'onde  $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$ , produite par la réflexion (2 0 0) d'un monochromateur en cuivre. La contamination en  $\lambda/2$  était de l'ordre de 0.1%.

#### 5.2.1 Transition induite par la température

Afin d'élucider le désaccord entre structure cristallographique et mesures macroscopiques, nous avons entrepris une étude de la structure par diffraction des neutrons. Pour cela, nous avons suivi l'évolution de la structure nucléaire en champ nul en fonction de la température.

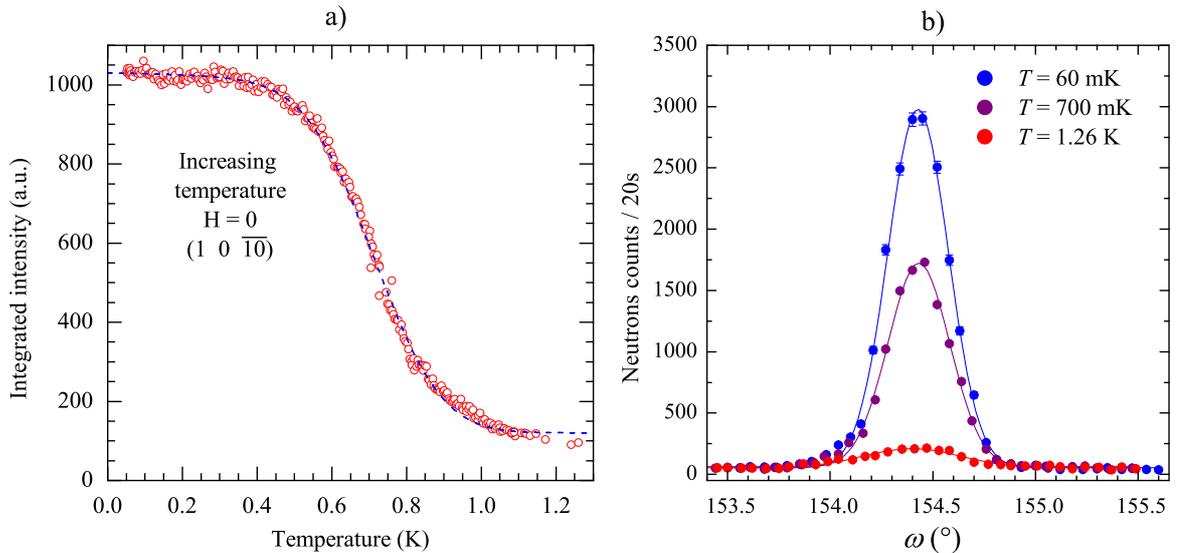
La stratégie que nous avons suivie est relativement simple. Dans un premier temps, nous nous sommes placés à  $T = 2 \text{ K}$  et nous avons vérifié que le groupe d'espace était bien identique à celui déterminé à température ambiante ( $C2/c$ ). Nous présenterons les résultats de l'affinement de la structure à cette température dans la prochaine section. Nous avons donc collecté à  $T = 2 \text{ K}$  des raies autorisées par le groupe d'espace  $C2/c$  et également des raies interdites. Nous avons bien vérifié les règles d'extinction du groupe  $C2/c$  à cette température.

Nous avons ensuite suivi l'intensité de quelques raies autorisées et interdites en fonction de la température afin de voir si des changements cristallographiques apparaissent à plus basse température. Pour une température décroissante, une augmentation soudaine du signal a été observée en dessous de  $T_c \approx 450(50) \text{ mK}$  pour les raies interdites par le groupe  $C2/c$  suivantes : les réflexions  $hkl$  telles que  $h + k = 2n + 1$  (avec  $n$  un entier). La perte de cette règle d'extinction correspond à la perte des faces  $C$  centrées. Notons que l'intensité de ces raies est très forte. L'autre règle d'extinction due à la présence du miroir glissant  $c$ , reste vérifiée à basse température. En effet, les réflexions du type  $h0l$  telles que  $l = 2n + 1$  restent interdites. L'apparition du signal sur des raies interdites et donc la perte de règles d'extinction met en évidence de manière claire l'existence d'une transition structurale induite par la température vers un groupe d'espace de symétrie plus basse.

Le suivi en température décroissante a été réalisé à une vitesse de refroidissement relativement rapide et, pour des problèmes expérimentaux (principalement des problèmes de thermalisation), nous n'avons pas pu obtenir un suivi précis de l'apparition du signal. Cependant, lors de la seconde expérience réalisée sur D23, nous avons pu suivre avec précision la disparition du signal pour une rampe en température croissante avec un taux de réchauffement relativement lent (100 mK / 37 min). Le suivi de la raie (1 0  $\bar{1}0$ ) est présenté sur la figure 5.8. La forme de la transition ne permet pas d'ajuster la courbe avec la relation habituelle suivante :

$$I = I_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{2\beta} \quad (5.1)$$

En effet, nous pouvons voir que la transition "traîne" au-dessus de  $T \approx 0.75$  K. De plus, la transition est relativement brutale et se traduit par une courbe très raide. Afin de reproduire au mieux l'allure de la transition, tout en gardant une signification physique, nous avons ajusté la courbe par une fonction échelon d'Heaviside convoluée par une distribution gaussienne centrée en  $T_c$  et de largeur  $\Delta T_c$ . Le résultat de l'ajustement est représenté sur la figure 5.8.a par la ligne en pointillés bleus. Nous obtenons comme valeur de transition  $T_c^\nearrow = 710(20)$  mK et une largeur de transition  $\Delta T_c = 150(1)$  mK. En d'autres termes, le signal varie de 70 % à 30 % de  $I_{max}$  sur une gamme de  $\Delta T_c$  centrée en  $T_c$ .



**Fig. 5.8** – a) Intensité intégrée de la raie (1 0  $\bar{1}0$ ) en fonction de la température pour une rampe croissante et à champ nul. b) "Rocking curve" à trois différentes températures de la réflexion (1 0  $\bar{1}0$ ).

Nous avons également constaté l'apparition de ce type de raies interdites à grand  $Q$  ( $\sin \theta / \lambda \approx 0.65 \text{ \AA}^{-1}$ ) possédant toujours une forte intensité. Ceci prouve que le signal observé n'est pas d'origine magnétique.<sup>1</sup>

1. Nous rappelons que le signal magnétique disparaît à grand  $Q$  à cause du facteur de forme magnétique.

## 5.2.2 Structures cristallographiques en champ nul

Cette transition observée à basse température met en évidence une transition structurale faisant passer le groupe d'espace de  $C2/c$  à un autre groupe de plus basse symétrie. La nature de cette transition ainsi que sa conséquence sur la physique de D-F<sub>5</sub>PNN seront traitées un peu plus loin dans ce chapitre.

Afin de comprendre si cette transition structurale permet d'expliquer la nature alternée des interactions dans les chaînes, nous avons affiné la structure de la phase basse température. Dans un premier temps, nous avons déterminé les coordonnées atomiques au-dessus de  $T_c$ . A  $T = 6$  K, nous avons déterminé les paramètres de maille. Ces derniers sont relativement différents de ceux obtenus à température ambiante :  $a = 10.807(7)$  Å,  $b = 11.61(7)$  Å,  $c = 10.929(7)$  Å et  $\beta = 103.20(3)^\circ$ . La descente en température a principalement modifié les paramètres  $a$  et  $c$ , mettant ainsi en avant une compression de la maille cristalline essentiellement dans le plan contenant les chaînes magnétiques.

A  $T = 2$  K, nous avons collecté 804 réflexions différentes autorisées par le groupe d'espace  $C2/c$ , dont 518 indépendantes. Dans cette phase, nous avons affiné le facteur d'échelle, les différentes coordonnées atomiques, les facteurs de Debye-Waller isotropes, les paramètres d'extinction et enfin la contamination due à la  $\lambda/2$ . L'affinement de la structure confirme parfaitement le groupe d'espace  $C2/c$  comme le montre le très bon facteur de confiance  $R_F$  de 4.18%. Nous avons également collecté un grand nombre de raies interdites par ce groupe d'espace. Une fois corrigées de la contamination par la  $\lambda/2$ , nous vérifions bien qu'elles sont nulles. Les résultats de l'affinement pour les coordonnées atomiques et les  $B_{iso}$  sont présentés dans le tableau 5.1. Les coordonnées atomiques à  $T = 2$  K sont très peu différentes de celles déterminées à  $T = 300$  K et les valeurs obtenues pour les  $B_{iso}$  sont cohérentes avec ce qui est généralement observé (la valeur élevée du facteur thermique du deutérium est normale car cet atome est petit). Le taux de  $\lambda/2$  obtenu est de 1.4% (résultat cohérent pour l'instrument D15 dont la valeur observée généralement est de 1%).

L'étape suivante a été de déterminer la structure cristallographique en dessous de  $T_c$ . Pour cela nous avons collecté des réflexions à  $T = 50$  mK. Tout d'abord, nous avons vérifié les paramètres de maille en centrant un grand nombre de raies :  $a = 10.798(5)$  Å,  $b = 11.60(5)$  Å,  $c = 10.935(4)$  Å et  $\beta = 103.25(3)^\circ$  (valeurs identiques à celles obtenues à  $T = 6$  K aux barres d'erreur près). Nous avons vérifié que le réseau était toujours monoclinique et qu'aucun doublement de la maille ne se produisait en cherchant du signal sur des réflexions du type  $(HKL)$  avec  $H$ ,  $K$  et  $L$  des entiers et/ou demi-entiers. Comme nous l'avons signalé dans la partie 5.2.1, de nombreuses réflexions de type  $(hkl)$  avec  $h + k = 2n + 1$ , c'est-à-dire interdites par les faces  $C$ -centrées, sont présentes à basse température et possèdent une forte intensité. Au contraire, les réflexions  $(h0l)$  avec  $l$  impair restent toujours interdites, ce qui prouve la persistance du miroir avec glissement  $c$  perpendiculaire à l'axe unique  $b$ . Le premier point, avant d'affiner la structure basse température, est de trouver le nouveau groupe d'espace. Considérant le fait que la symétrie de réseau faces  $C$ -centrées est perdue et que le miroir  $c$  est conservé, les différents groupes d'espace possibles sont :  $P2/c$ ,  $P2_1/c$  et  $Pc$ . De plus, d'après les différentes mesures macroscopiques réalisées, nous nous attendons à obtenir des chaînes

Site	Wyckoff	X	Y	Z	Biso
C1	2 e	0.0000( 0)	0.3311(14)	0.2500( 0)	0.307( 68)
C2	2 e	0.0000( 0)	0.4592(15)	0.2500( 0)	0.294( 67)
C3	8 f	0.0587( 2)	0.5193(10)	0.3575( 2)	0.555( 54)
C4	8 f	0.0601( 2)	0.6370(10)	0.3585( 2)	0.557( 53)
C5	2 e	0.0000( 0)	0.6987(17)	0.2500( 0)	0.663( 84)
C6	8 f	0.0703( 2)	0.1431( 6)	0.2871( 2)	0.306( 44)
C7	8 f	0.0873( 2)	0.1171( 7)	0.4288( 2)	0.517( 49)
C8	8 f	0.1607( 3)	0.0689( 7)	0.2341( 2)	0.461( 47)
F1	8 f	0.1134( 3)	0.4641( 7)	0.4611( 3)	0.759( 53)
F2	8 f	0.1167( 3)	0.6974( 8)	0.4608( 3)	0.964( 55)
F3	2 e	0.0000( 0)	0.8147(20)	0.2500( 0)	1.165(109)
O1	8 f	0.2198( 3)	0.3044( 7)	0.2977( 2)	0.660( 48)
N1	8 f	0.1052( 2)	0.2677( 4)	0.2756( 1)	0.363( 36)
D1	8 f	0.0205( 3)	0.1701( 7)	0.4681( 2)	1.172( 51)
D2	8 f	0.1833( 3)	0.1412( 7)	0.4779( 3)	1.333( 53)
D3	8 f	0.0717( 4)	0.0287( 9)	0.4434( 3)	1.960( 68)
D4	8 f	0.1316( 4)	-0.0200( 9)	0.2330( 3)	2.033( 70)
D5	8 f	0.2551( 3)	0.0752( 7)	0.2937( 3)	1.308( 51)
D6	8 f	0.1643( 3)	0.0918( 6)	0.1381( 2)	0.988( 50)

**Tab. 5.1** – Coordonnées atomiques et facteurs de Debye-Waller isotropes (en Å<sup>2</sup>) obtenus à  $T = 2$  K dans le groupe d'espace  $C2/c$  par diffraction neutronique sur un monocristal de D-F<sub>5</sub>PNN. Une barre d'erreur de (0) signifie que la valeur correspondante n'a pas été affinée (coordonnée fixée pour un site de Wyckoff particulier).

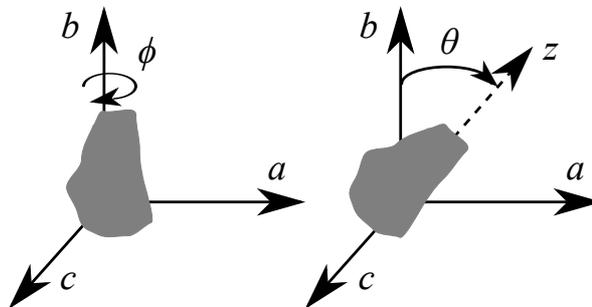
Phase	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (Å)
$H = 0, T = 6$ K	10.807(7)	11.613(68)	10.929(7)	103.206(32)
$H = 0, T = 50$ mK	10.798(5)	11.603(54)	10.935(4)	103.255(29)
$H = 3, T = 50$ mK	10.806(2)	11.626(20)	10.905(2)	103.155(11)
$H = 9, T = 50$ mK	10.793(4)	11.712(49)	10.906(4)	103.162(27)

**Tab. 5.2** – Evolution des paramètres de maille en fonction du champ et de la température mesuré sur D23 (valeurs obtenues par centrage d'une trentaine de raies).

de spins avec des couplages alternés. Pour obtenir cela, la molécule B (cf. figure 5.2) ne peut plus être déduite de la molécule A par le centre d'inversion situé en  $(1/4 \ 1/4 \ 1/2)$ , ou de manière équivalente, par le centre d'inversion situé en  $(0 \ 0 \ 1/2)$  suivi par la symétrie de réseau  $C$ . L'axe 2 ne peut plus être situé le long des deux molécules, et ne peut donc plus exister. Il en va de même pour le centre d'inversion. Cette petite réflexion permet de prédire que le groupe d'espace à basse température est  $Pc$ .

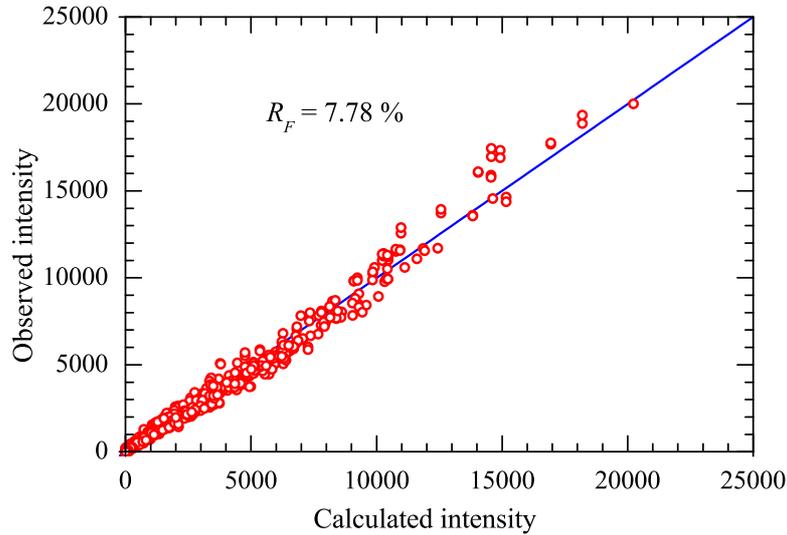
Dans le but d'affiner cette nouvelle structure, nous avons collecté 1425 réflexions différentes (dont 1146 indépendantes) sur D15. La transition cristallographique en température fait passer le système dans un groupe d'espace moins symétrique. Pour cette raison, le nombre de paramètres à affiner est beaucoup plus grand que dans la phase au-dessus de  $T_c$ . En effet, la perte de l'axe 2 passant dans la molécule de D-F<sub>5</sub>PNN implique que nous ne pouvons plus décrire uniquement la moitié de cette dernière mais l'intégralité des atomes. Nous passons de 19 atomes nécessaires pour décrire la structure à 34. De plus, la perte de la symétrie de réseau  $C$  implique que nous avons besoin désormais de 2 molécules pour décrire la structure et non plus une seule. Au final, le nombre d'atomes nécessaires pour décrire la structure est passé de 19 à 68. Malgré que le nombre de réflexions collectées est environ deux fois plus grand, le nombre de paramètres à affiner est maintenant quasiment 4 fois plus grand (en prenant en compte les autres paramètres tels que le facteur d'échelle, les paramètres d'extinction...) et nous n'avons pas pu résoudre la structure par la méthode "traditionnelle". Afin de réduire le nombre de paramètres, nous avons réalisé l'affinement de la structure en utilisant l'option "corps rigide" de Fullprof [64].

En quelques mots, cette méthode consiste à décrire la structure à partir de molécules rigides. Les degrés de liberté, qui sont les paramètres structuraux à affiner, sont : le déplacement de la molécule complète, traduite par le déplacement de son centre de gravité, et deux rotations. En accrochant un repère à la molécule avec un axe  $z$  passant par les atomes de carbone C1 et C2, la première rotation consiste en la liberté que possède la molécule de tourner sur elle-même (rotation  $\phi$  autour de cet axe). La deuxième rotation correspond à la possibilité qu'a la molécule de s'écarter de l'axe  $z$  (angle  $\theta = \widehat{(b, z)}$ ). Les différents angles sont représentés sur le schéma de la figure 5.9. Les coordonnées atomiques, et les facteurs de Debye-Waller isotropes obtenus en affinant la structure à  $T = 2 \text{ K}$  ont été utilisés comme paramètres initiaux. Signalons que nous avons fixé les Debye-Waller car, en les laissant libres, l'affinement ne converge pas.



**Fig. 5.9** – Représentation schématique des angles utilisés pour l'affinement dans Fullprof en utilisant l'option de "corps rigide".

En utilisant cette méthode, nous parvenons à affiner la structure basse température avec un bon facteur  $R_F$  de 7.78% dans le groupe d'espace  $Pc$  (figure 5.10). Nous avons également tenté d'affiner la structure dans les autres groupes d'espace possibles ( $P2_1/c$  et  $P2/c$ ) mais les résultats obtenus sont beaucoup moins bons (confirmant ainsi notre raisonnement). Les valeurs obtenues pour la position de centre de gravité des molécules A et B (figure 5.2) ainsi que les angles de rotations sont présentées dans le tableau 5.3 dans lequel sont également portées les valeurs au-dessus de  $T_c$ .



**Fig. 5.10** – Résultat de l'affinement de la structure nucléaire en champ nul en utilisant l'option "corps rigide" dans Fullprof.

Molécule	C 2/c			P c				
	X	Y	Z	X	Y	Z	$\theta$ (°)	$\phi$ (°)
A	0	0.3311(2)	1/4	0	0.329(4)	1/4	0.93(3)	-0.40(4)
B	1/2	0.8311(2)	1/4	0.5002(2)	0.831(2)	0.2536(1)	-0.82(4)	-0.61(4)

**Tab. 5.3** – Position des molécules A et B (voir figure 5.2), localisées par les coordonnées atomiques  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  de l'atome de carbone C1 (voir figure 5.1) : à  $T = 2$  K (groupe d'espace  $C 2/c$ ) et à  $T = 50$  mK (groupe d'espace  $P c$ ). Les angles  $\phi$  et  $\theta$  sont définis dans le texte et de manière schématique sur la figure 5.9. Signalons enfin qu'à  $T = 2$  K, les atomes C1 des molécules A et B sont équivalents par symétrie.

Les structures au-dessus et en-dessous de  $T_c$  étant connues, nous allons maintenant voir que cette transition permet d'expliquer l'alternance des échanges. Pour cela, nous allons comparer la distance entre les molécules voisines le long de la chaîne.

Dans la phase au-dessus de  $T_c$ , la distance entre les molécules plus proches voisines est la même. En considérant l'atome de carbone C1 comme position du spin, les distances obtenues par l'affinement sont :  $d_{AB} = d_{BA'} = 7.027(4)$  Å. Cette égalité parfaite

est tout à fait normale pour des raisons de symétrie détaillées précédemment. Du point de vue des interactions, cette égalité implique que les chaînes sont uniformes.

En-dessous de  $T_c$ , les molécules A et B ne sont plus positionnées de manière symétrique, ceci étant dû à la perte de la symétrie faces  $C$ -centrées ainsi que de l'inversion. Désormais la distance entre les molécules A et B puis entre B et A' (la position de A' se déduisant de la position de A par la translation de réseau  $\vec{a} + \vec{c}$ ) sont différentes :  $d_{AB} = 7.034(8) \text{ \AA}$  et  $d_{BA'} = 6.983(8) \text{ \AA}$ . Ainsi, une dimérisation se produit au sein des chaînes qui implique une alternance des échanges.

L'étude en champ nul nous a permis de mettre en évidence une dimérisation structurale des chaînes à basse température induite par une transition cristallographique à  $T_c^{\downarrow} = 450(50) \text{ mK}$ . Ce résultat est la première observation d'une transition basse température dans D-F<sub>5</sub>PNN et permet ainsi d'expliquer la nature alternée des interactions. Concernant la nature de la transition, nous reviendrons plus longuement sur les différentes possibilités dans la section 5.4. Nous allons maintenant nous intéresser à l'effet du champ magnétique sur la structure à basse température.

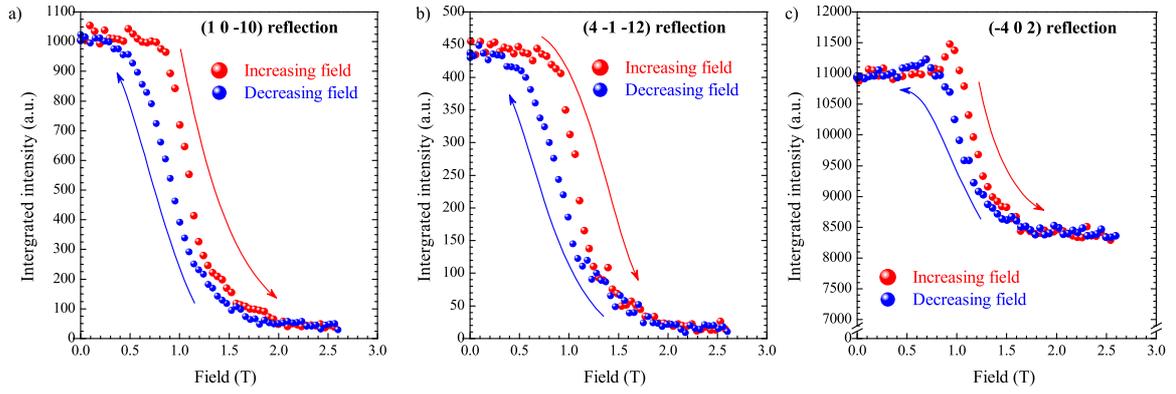
### 5.2.3 Transition cristallographique induite sous champ magnétique

Nous nous sommes ensuite intéressé à l'effet du champ magnétique sur la structure cristallographique à basse température ( $T = 50 \text{ mK}$ ). Cette étude de l'effet du champ magnétique a été réalisée sur D23. Nous allons voir qu'une certaine "symétrie" existe entre l'effet de la température et l'effet du champ magnétique sur la structure.

De la même manière que pour l'étude en température, pour regarder l'effet du champ magnétique nous avons suivi différentes raies autorisées et interdites par le groupe d'espace à basse température que nous avons déterminé précédemment ( $Pc$ ). L'expérience a été réalisée à  $T = 50 \text{ mK}$ , soit bien en-dessous de  $T_c$ .

La figure 5.11.a montre le suivi de l'intensité intégrée de la réflexion  $(1\ 0\ \overline{10})$  en fonction du champ magnétique dans la gamme  $0 < H < 3 \text{ T}$ . Comme nous pouvons le voir, pour un champ croissant, le signal a complètement disparu au-dessus de  $H = 2 \text{ T}$ . Ceci indique une nouvelle transition cristallographique induite par le champ magnétique. Lorsque nous redescendons le champ magnétique, le signal réapparaît avec un phénomène d'hysteresis non négligeable (de l'ordre de  $0.2 \text{ T}$ ).

Les suivis en champ de l'intensité des différentes réflexions possèdent également une allure très particulière, similaire à celle observée pour le suivi en température. Sur la figure 5.11, nous voyons qu'une nouvelle fois la transition est très raide autour de  $H_c$  et semble s'étaler sur une distribution  $\Delta H_c$  autour de  $H_c$ . Pour la rampe en champ croissant par exemple, le signal n'a pas complètement disparu au-dessus de  $H \approx 1.1 \text{ T}$ . Le signal "traîne" et s'annule complètement à partir  $H \approx 2 \text{ T}$ . Nous avons essayé d'ajuster les courbes avec le même type de fonction que pour la transition en température. Cependant, les ajustements n'ont pas convergé vers des valeurs physiquement acceptables. Ce problème est sans doute dû au fait que les transitions sont très larges (la queue au-dessus de  $H_c$  "traîne" sur quasiment  $0.9 \text{ T}$ ). En prenant comme critère la perte de la



**Fig. 5.11** – Suivi en champ pour une rampe croissante (rouge) et descendante (bleu) de l'intensité intégrée de : a) et b) deux réflexions interdites par le groupe d'espace  $C2/c$  :  $(1\ 0\ \bar{1}0)$  et  $(4\ \bar{1}\ \bar{1}2)$ . La disparition du signal est une preuve directe d'une transition cristallographique induite sous champ dans D-F<sub>5</sub>PNN. c) réflexion autorisée à la fois par le groupe d'espace  $C2/c$  et  $Pc$ .

moitié du signal, pour un champ croissant, le champ critique est de  $H_c^{\nearrow} = 1.10(5)$  T, tandis que pour un champ décroissant,  $H_c^{\searrow} = 0.90(5)$  T. Pour estimer la largeur de la transition, nous prenons comme critères la variation du signal entre 70 % et 30 % de  $I_{max}$ . La largeur estimée est de  $\Delta H_c \approx 0.3$  T.

#### 5.2.4 Structure cristallographique sous champ

Pour déterminer la structure nucléaire au-dessus de  $H_c$ , nous avons mesuré à  $H = 3$  T plusieurs raies autorisées et interdites par le groupe d'espace de la phase dimérisée. Les paramètres de maille à  $H = 3$  T sont peu différents de ceux observés en champ nul et à basse température et ont été obtenus en centrant une trentaine de réflexions (voir le tableau 5.2).

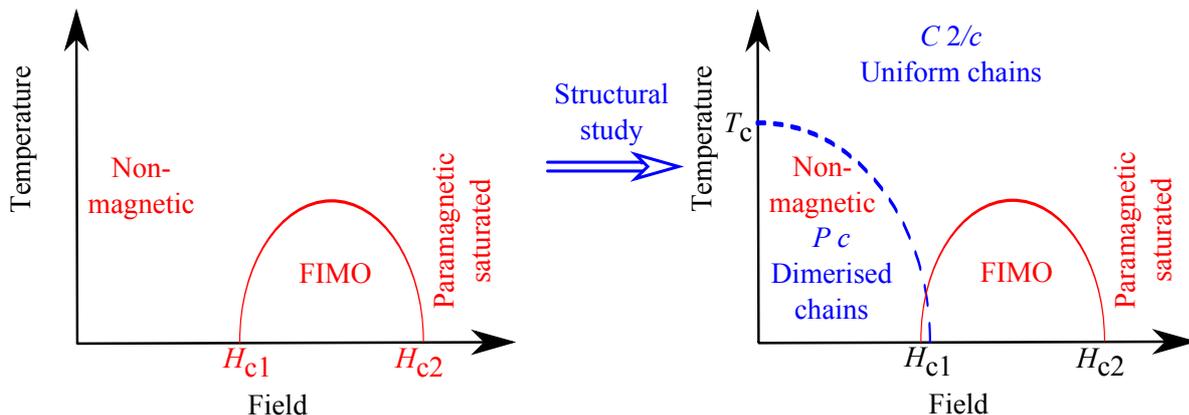
Les règles d'extinction dans la phase sous champ sont les mêmes que celles au-dessus de  $T_c$  en champ nul. Le groupe d'espace attendu est donc identique à celui de la phase en champ nul au-dessus de  $T_c$ , soit  $C2/c$ . Nous avons collecté 367 réflexions autorisées par le groupe d'espace  $C2/c$  (dont 264 indépendantes). Des raies interdites ont été également mesurées et nous avons vérifié qu'elles étaient bien nulles une fois corrigées de la contamination en  $\lambda/2$ . L'affinement de la structure dans le groupe d'espace  $C2/c$  en utilisant Fullprof nous donne un facteur  $R_F$  de 4.76% avec des valeurs de coordonnées atomiques ( $XYZ$ ) et des facteurs thermiques  $B_{iso}$  très semblables à celles affinés à  $T = 2$  K et  $H = 0$ .

Enfin, nous avons également regardé la structure à  $H = 9$  T, c'est-à-dire dans la phase paramagnétique saturée (au-dessus de  $H_{c2}$ , donc de la phase magnétique induite sous champ). En collectant 367 réflexions autorisées par le groupe d'espace  $C2/c$  (dont 264 indépendantes), l'affinement de la structure converge très bien avec un facteur  $R_F$  de 4.68%. L'affinement de la structure nucléaire à ce champ dans cette phase peut paraître un choix étrange, mais la raison se fera ressentir plus loin dans l'étude des

excitations magnétiques.

### 5.2.5 Bilan intermédiaire sur l'étude structurale

Cette étude complète de la structure de D-F<sub>5</sub>PNN en température et sous champ nous a permis de mettre en avant plusieurs transitions cristallographiques. Elle nous permet également de compléter le diagramme de phase  $H$ - $T$  obtenu par Y. Yoshida. Le nouveau diagramme de phase  $H$ - $T$  schématisé, compatible avec l'ensemble des mesures macroscopiques et microscopiques est présenté sur la figure 5.12.



**Fig. 5.12** – Diagramme de phase champ-température schématisé suite à l'étude structurale de ce travail de thèse (en bleu) et les mesures macroscopiques de Y. Yoshida (en rouge).

L'étude réalisée en champ nul sur l'effet de la température nous a permis de montrer la dimérisation des molécules en-dessous de  $T_c^{\searrow} = 450(50)$  mK. La molécule B placée avant de manière symétrique entre A et A' pour des raisons de symétries est, à très basse température plus proche de A' que de A (cf. tableau 5.4). Cette dimérisation permet d'expliquer irrévocablement la nature alternée des interactions entre spins au sein des chaînes observées antérieurement à ce travail par chaleur spécifique et susceptibilité magnétique.

	C 2/c ( $T = 2$ K, $H = 0$ )	P c ( $T = 50$ mK, $H = 0$ )
C1A - C1B	7.009(6)	7.034(8)
C1B - C1A'	7.009(6)	6.984(8)

**Tab. 5.4** – Distances inter-atomique (en Å) entre les carbone C1 des molécules A, A' et B dans les 2 phases en champ nul.

Le second résultat important de cette étude, est la transition cristallographique induite sous champ à très basse température. Le retour au-dessus de  $H_{c1} = 1.10(5)$  T au même groupe d'espace qu'à champ nul au-dessus de  $T_c$  suggère que les chaînes alternées redeviennent uniformes sous champ, ceci permettant d'expliquer l'impossibilité d'ajuster la courbe d'aimantation avec une valeur unique du paramètre d'alternance  $\alpha$  sur toute la gamme en champ.

Lors des expériences de diffraction des neutrons, nous avons essayé de détecter du signal magnétique dans la phase FIMO mais malheureusement sans succès. La dégradation de notre échantillon étant sans doute la cause.

Afin de comprendre et de connaître les paramètres d'interactions dans le composé et donc de répondre à la question de savoir si les chaînes sont uniformes sous champ, nous avons réalisé une étude des excitations magnétiques dans D-F<sub>5</sub>PNN par diffusion inélastique de neutrons.

## 5.3 Excitations magnétiques

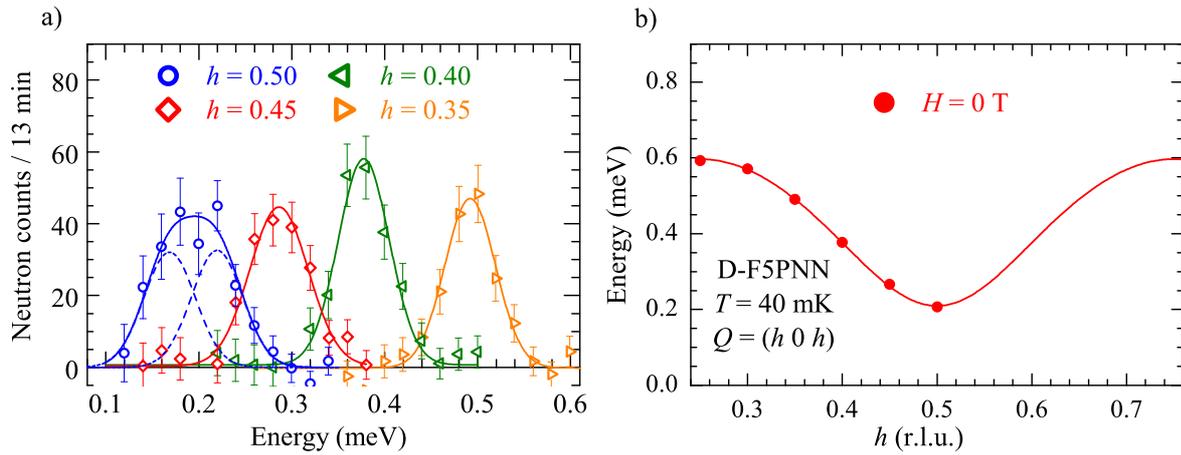
Dans cette section, nous allons présenter les résultats obtenus par diffusion inélastique des neutrons sur D-F<sub>5</sub>PNN. Nous avons mesuré les dispersions des excitations magnétiques en champ nul et dans la phase paramagnétique saturée (à  $H = 9$  T). Ces mesures nous ont permis de déterminer la valeur des interactions spin-spin (paramètre d'alternance  $\alpha$  et intégrale d'échange  $J$ ) dans ces différentes phases.

L'ensemble de cette étude a été réalisé sur le spectromètre trois axes IN12. Le même échantillon que pour l'étude en diffraction a été utilisé. Nous rappelons que le montage de l'échantillon permet d'avoir le plan  $(a, c)$  comme plan de diffusion, c'est-à-dire le plan contenant les chaînes (direction  $\vec{a} + \vec{c}$ ). Ce montage est parfait pour notre étude car nous souhaitons mesurer les excitations magnétiques le long des chaînes. L'échantillon a été placé dans un cryo-aimant permettant d'atteindre des champs verticaux de 15 T, équipé d'un insert à dilution permettant de descendre à très basse température ( $T = 40$  mK), c'est-à-dire en-dessous de  $T_c$ . Nous avons travaillé dans le mode vecteur d'onde  $\vec{k}_f$  constant, fixé à  $1.1 \text{ \AA}^{-1}$  avec un filtre béryllium placé juste avant l'analyseur de façon à supprimer la contamination en  $\lambda/2$ . Nous avons travaillé avec un monochromateur graphite (002) avec focalisation verticale variable, à la suite duquel était positionné un collimateur horizontal de  $60'$  et enfin un analyseur graphite (002) à double focalisation (variable horizontale et fixe verticale). Le champ magnétique était appliqué perpendiculairement aux chaînes (suivant l'axe  $b$ ).

### 5.3.1 Excitations magnétiques en champ nul

Pour déterminer la courbe de dispersion des excitations magnétiques, nous avons réalisé plusieurs scans en énergie pour différents vecteurs de diffusion fixés de la forme  $\vec{Q} = (h \ 0 \ h)$ . Des exemples de scans typiques après soustraction du bruit de fond (mesuré à différents vecteurs de diffusion, dans des gammes d'énergie pour lesquelles aucun signal magnétique est présent) sont présentés sur la figure 5.13.a. Ces données ont ensuite été ajustées par une gaussienne afin d'obtenir différents paramètres :

- la position du pic qui nous permet de tracer la courbe de dispersion ;
- la largeur de la gaussienne. Dans notre cas, nous l'avons fixé à  $w = 0.055$  meV qui correspond à la résolution instrumentale lors de notre expérience.
- l'intensité du pic. Nous n'allons pas nous intéresser dans ce qui suit aux valeurs obtenues car nous nous intéressons uniquement à la courbe de dispersion et non au facteur de structure dynamique.



**Fig. 5.13** – a) Exemples de scan en énergie typiques le long des chaînes magnétiques dont le bruit de fond a été soustrait à  $T = 50$  mK et  $H = 0$  obtenu sur IN12. Pour  $h = 0.5$ , le pic est plus large que la résolution attendue, caractéristique de la présence d’anisotropie (voir le texte). b) Courbe de dispersion le long des chaînes magnétiques à  $H = 0$ . La ligne rouge correspond à l’ajustement des points de mesures (points rouges) en utilisant l’expression de la courbe de dispersion déterminée par A. B. Harris [27] (voir texte).

Pour un système constitué de chaînes de spins à couplages alternés, le niveau fondamental est un état singulet de spin total  $S = 0$  et le premier état excité est un triplet d’excitations dégénérés de spin total  $S = 1$  (comme nous l’avons vu au chapitre 1). La courbe de dispersion obtenue correspond aux trois branches dégénérées du premier état excité (triplet) et est présentée sur la figure 5.13.b. Nous avons ajusté cette courbe en utilisant l’équation obtenue par A. B. Harris dans le cadre de la théorie des perturbations au troisième ordre en  $\alpha$  pour des chaînes de spin 1/2 à couplages antiferromagnétiques alternés [26, 27] :

$$E(q) = J \sum_{n=0}^3 A_n(\alpha) \cos(2n\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (5.2)$$

où  $A_n(\alpha)$  sont les polynômes d’ordre trois en  $\alpha$  suivants :

$$\begin{aligned} A_0 &= 1 - \frac{1}{16}\alpha^2 + \frac{3}{64}\alpha^3 \\ A_1 &= -\left(\frac{1}{2}\alpha + \frac{1}{4}\alpha^2 - \frac{1}{32}\alpha^3\right) \\ A_2 &= -\left(\frac{1}{16}\alpha^2 + \frac{1}{32}\alpha^3\right) \\ A_3 &= -\frac{1}{64}\alpha^3 \end{aligned}$$

$\vec{r}$  est le vecteur reliant deux dimères équivalents le long de la chaîne, c’est-à-dire la distance entre seconds voisins ( $\vec{r} = (101)$ ), et  $\vec{q}$  est le vecteur de diffusion, partant du minimum de la courbe de dispersion (centre AF),  $\vec{q} = \vec{Q} - (0.5 \ 0 \ 0.5)$ . La courbe de

dispersion peut être parfaitement ajustée par cette équation. Nous obtenons comme résultat :

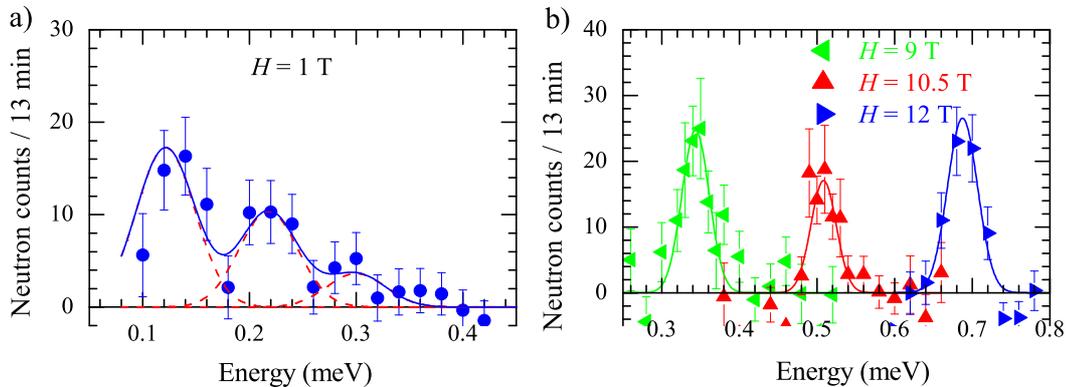
$$\begin{aligned} J &= 0.427(5) \text{ meV} = 4.99(6) \text{ K} \\ \alpha &= 0.66(2) \end{aligned}$$

Les valeurs des paramètres d'échange sont en bon accord avec les résultats obtenus par susceptibilité magnétique ( $J = 4.84 \text{ K}$  et  $\alpha = 0.65$ ) [83]. La valeur du paramètre d'alternance différent de l'unité vient confirmer le fait qu'à basse température et en champ nul, le système est très bien décrit par des chaînes à couplages antiferromagnétiques alternés. Ceci est parfaitement en accord également avec la dimérisation entre molécules observée par diffraction neutronique.

Nous avons également remarqué un autre point important sur le scan en énergie au centre AF  $\vec{Q} = (0.5 \ 0 \ 0.5)$ . Le pic est anormalement large en comparaison avec la résolution instrumentale. En effet, la largeur de la gaussienne obtenue pour un fit avec un unique pic est de  $w = 0.076 \text{ meV}$  alors que nous devons avoir une valeur aux alentours de  $w = 0.055 \text{ meV}$ . L'ajustement avec deux gaussiennes de largeur  $w = 0.055 \text{ meV}$  reproduit parfaitement les données (5.13.a). En champ nul, il semble donc qu'il y ait une levée de dégénérescence du triplet d'excitation. La raison la plus probable est sans doute l'existence dans le composé d'une source d'anisotropie. Puisque nous travaillons avec un spin 1/2, ceci ne peut être une anisotropie à un ion. Selon nous, la cause viendrait du fait que le magnétisme est porté par un électron délocalisé sur un groupement d'atomes et non lié à un spin positionné sur un seul atome.

### 5.3.2 Effet du champ magnétique sur le gap d'énergie

Avant de regarder la dispersion des excitations magnétiques sous champ, intéressons nous à la dépendance en champ du gap d'énergie, c'est-à-dire du minimum de la dispersion en  $\vec{Q} = (0.5 \ 0 \ 0.5)$ . Nous avons réalisé plusieurs scans en énergie dans les différentes zones du diagramme de phase  $H$ - $T$ . Des exemples typiques de ces scans sont présentés sur la figure 5.14. La dépendance en champ est présentée sur la figure 5.15.a.



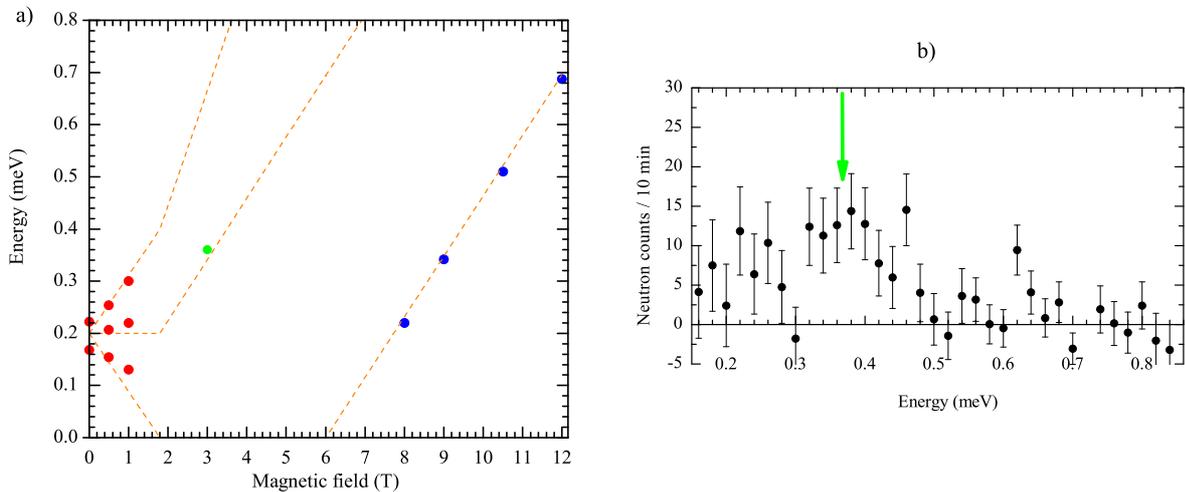
**Fig. 5.14** – Exemples de scans en énergie (soustrait du bruit de fond) au centre antiferromagnétique  $(0.5 \ 0 \ 0.5)$  à différents champs magnétiques.

Examinons les résultats obtenus pour chaque phase séparément. En-dessous de la phase FIMO ( $H < H_{c1}$ ), nous observons l'éclatement Zeeman de l'état triplet. Cependant, nous voyons que les mesures ne suivent pas les prédictions théoriques pour un système isotrope (droites en pointillés oranges). Ceci est dû au fait qu'en champ nul, nous avons observé une levée de dégénérescence de l'état triplet suggérant la présence d'anisotropie. Au regard de la courbe de variation du gap d'énergie avec le champ, nous voyons que les branches matérialisant les modes d'excitations de basse et de haute énergie sont légèrement incurvées. Ceci est tout à faire cohérent avec la théorie pour un système dont l'état triplet n'est pas dégénéré en champ nul et a déjà été observé dans des composés (NTENP par exemple [86]). Ces modes ne suivent plus alors la variation en  $\Delta_0 \pm g\mu_B H$  mais les relations suivantes [87] :

$$E_G^\pm(H) = \frac{E_{G1} + E_{G2}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{G2} - E_{G1}}{2}\right)^2 + (g\mu_B H)^2} \quad (5.3)$$

où  $E_{G1}$  et  $E_{G2}$  sont les gaps d'énergie des deux états non-dégénérés en champ nul du triplet, tels que  $E_{G2} > E_{G1}$ . Dans ce cas, les branches théoriques en  $\pm g\mu_B H$  correspondent aux asymptotes des équations de  $E_G^\pm$ .

Nous voyons sur la figure 5.15 que le mode de basse énergie ( $E_G^-$ ) ne tend pas vers l'asymptote en  $-g\mu_B H$  et donc le gap d'énergie ne semble pas se fermer à  $H = H_{c1}$ . Afin de mieux comprendre ce qu'il se passe au niveau du champ critique  $H_{c1}$ , nous avons réalisé un scan en énergie pour une valeur du champ de 1.5 T. Malheureusement, le manque de temps de faisceau ne nous a pas permis d'obtenir une bonne statistique sur la mesure et ainsi de pouvoir déterminer avec précision la position des modes d'excitations.



**Fig. 5.15** – a) Dépendance en champ des gaps d'énergie au point AF à  $T = 50$  mK pour un champ magnétique  $H$  appliqué suivant  $b$ , c'est-à-dire perpendiculairement aux chaînes. b) Scan en énergie au centre antiferromagnétique (0.5 0 0.5) à  $H = 3$  T.

Continuons maintenant notre analyse en regardant ce qu'il se passe dans la phase FIMO (points verts). Comme nous pouvons le voir, nous n'avons malheureusement pas

eu le temps d'étudier avec précision et de manière exhaustive cette phase. Nous avons eu uniquement le temps pour réaliser un seul scan en énergie à  $H = 3$  T (figure 5.15.b). Nous ne nous étendrons donc pas sur l'étude des excitations dans cette phase (nous y reviendrons dans les perspectives). Signalons tout de même quelques résultats très intéressants que nous pouvons tirer de ce scan. Premièrement, nous voyons que le mode du milieu suit bien la prédiction théorique en  $+g\mu_B H$ . Deuxièmement, ce qui est sans doute le résultat le plus important, nous n'avons pas vu de mode de basse énergie. Deux possibilités s'offrent à nous pour expliquer ce résultat. Le premier est que, si il existe un gap d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité, dans ce cas, sa valeur est inférieure à la résolution, c'est-à-dire  $E_G^- < 0.055$  meV. La deuxième explication est qu'il n'y a pas de gap d'énergie. Dans ce cas, pour un champ compris entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ , une condensation de Bose-Einstein se produit.

Terminons l'étude de la dépendance en champ du gap d'énergie par la dernière phase pour  $H > H_{c2}$  : la phase paramagnétique saturée (points bleus sur la figure). Dans cette phase, tous les spins sont alignés avec le champ magnétique  $H$  et la théorie prédit une réouverture linéaire d'un gap d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité. L'équation exacte que suit ce mode est :  $E = g\mu_B(H_{c2} - H)$ . Nos mesures suivent parfaitement cette prédiction. L'ajustement de cette branche nous permet d'en tirer les valeurs du champ critique  $H_{c2}$  et du facteur de Landé  $g$ . Nous trouvons  $H_{c2} = 6.09(4)$  T et  $g = 2.00(2)$ . La valeur de  $H_{c2}$  est cohérente avec celle obtenue par mesure de chaleur spécifique (la valeur extrapolée de la figure 5.6 est de 6.1 T). La valeur de  $g$  est également en total accord avec celle obtenue par des mesures de RPE [83].

Cette étude nous a permis de mettre en avant plusieurs points importants. Tout d'abord, l'allure des branches dans la phase bas champ vient confirmer l'existence d'une anisotropie dans le composé. L'étude dans la phase FIMO, quoique parcellaire, montre la possibilité d'avoir une condensation de Bose-Einstein dans D-F<sub>5</sub>PNN. Enfin, l'étude de la phase paramagnétique saturée nous a permis de confronter les résultats obtenus par mesures macroscopiques et nos données de neutrons en ce qui concerne les valeurs du champ critique  $H_{c2}$  et du facteur de Landé  $g$ .

### 5.3.3 Excitations magnétiques dans la phase saturée

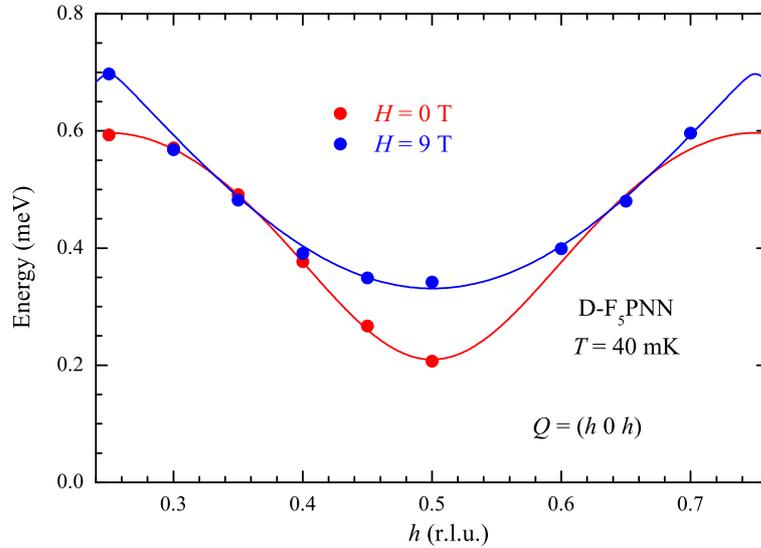
La dernière partie de l'étude des excitations magnétiques dans D-F<sub>5</sub>PNN concerne la dispersion dans la phase paramagnétique saturée à  $H = 9$  T, c'est-à-dire au-dessus du champ de saturation  $H_{c2}$ . La courbe de dispersion obtenue par l'analyse de scans en énergie à  $Q$  constant est présentée sur la figure 5.16.

Comme nous l'avons dit précédemment, nous observons la réouverture d'un gap d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité, la valeur de ce gap étant linéaire avec le champ appliqué ( $E_G = g\mu_B(H_{c2} - H)$ ). Dans cette phase, l'équation de la dispersion peut être calculée exactement [88]. La formule est la suivante :

$$E_G^-(\vec{q}, H) = g\mu_B H - S(J + \alpha J) - SJ\sqrt{1 + 2\alpha \cos(\vec{q} \cdot \vec{r}) + \alpha^2}$$

Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.16, l'ajustement des données expérimentales est très bon. Les valeurs d'échange obtenues sont :  $J = 0.36(2)$  meV = 4.2(2) K et

$\alpha = 1.00(8)$ . Dans la phase saturée, l'étude de la dispersion des excitations magnétiques permet d'affirmer que sous champ et à basse température, le système est de nouveau décrit par des chaînes uniformes ( $\alpha = 1$ ), comme dans la phase champ nul au-dessus de  $T_c$ . L'autre résultat intéressant est la valeur de l'intégrale d'échange. La valeur de  $J$  obtenue à  $H = 9$  T correspond à la moyenne des interactions en champ nul. En effet, nous avons  $J = 0.427$  meV et  $J' = \alpha J = 0.282$  meV à  $H = 0$  ce qui donne en moyenne  $J_{moy} = \frac{J+J'}{2} \approx 0.355$  meV.



**Fig. 5.16** – Courbe de dispersion des excitations magnétiques à  $H = 9$  T. La dispersion obtenue à  $H = 0$  est reportée ici pour comparaison.

### 5.3.4 Bilan de l'étude des excitations magnétiques

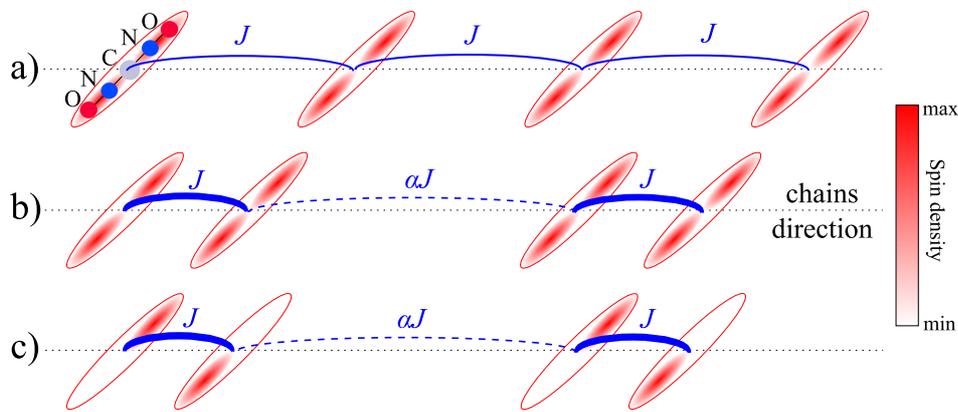
L'étude des excitations magnétiques dans D-F<sub>5</sub>PNN en champ nul nous a permis de voir qu'à basse température, en-dessous de la transition observée par diffraction neutronique, le système est en effet bien décrit par des chaînes alternées. L'étude de la dépendance en champ du gap d'énergie nous a permis de mettre en avant deux points principaux. Tout d'abord, il semblerait qu'il existe dans le composé une source d'anisotropie que nous pensons liée à la forme particulière de l'orbitale magnétique. Ensuite, dans la phase magnétique ordonnée induite sous champ ( $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$ ), nous n'avons pas observé (dans la limite de la résolution de notre expérience) de gap entre l'état fondamental et le premier état excité. Il se pourrait donc que D-F<sub>5</sub>PNN soit un bon candidat pour observer une condensation des magnons. Enfin, l'étude dans la phase saturée nous a permis de prouver que sous champ (en tout cas à  $H = 9$  T) le système est de nouveau bien décrit par des chaînes antiferromagnétiques uniformes.

Nous allons dans une prochaine section faire un bilan de tous ces résultats de diffraction et de diffusion inélastique de neutrons.

## 5.4 Nature de la transition chaînes uniformes - chaînes alternées ?

Dans cette partie, nous allons tenter de donner une explication sur la nature de la transition observée en champ nul à  $T_c^{\searrow} = 450(50)$  mK ( $T$  décroissant). Nous allons décrire deux scénarios possibles, présentés de manière schématisée sur la figure 5.17. Sur cette figure, chaque ellipse représente une molécule, et plus particulièrement le groupe ONCNO où se situe le spin. Au sein de chaque ellipse, deux autres ellipses en dégradé représentent les parties où l'électron a la plus grande probabilité de se situer. En effet, d'après la carte de densité de spin (figure 5.4), l'électron a une probabilité plus grande de se localiser sur les groupements ON, de manière symétrique, par rapport à la position de l'atome de carbone. Les trois schémas présentés sur la figure 5.17 sont identifiés de la manière suivante :

- a) Cas d'une chaîne uniforme, notre cas au-dessus de  $T_c$  ;
- b) Scénario spin-Peierls ;
- c) Scénario ordre de densité de spin + dimérisation.



**Fig. 5.17** – Différents scénarios pour la nature de la transition (voir texte).

Au regard de la transition observée, dimérisation des molécules à basse température donc couplage spin-réseau, la première idée qui vient à l'esprit est la transition de type spin-Peierls (SP) [31] (figure 5.17.b). Cependant plusieurs problèmes se posent pour conclure sur cette possibilité. Tout d'abord, la transition SP est prédite du second ordre. Or, nous avons vu que la transition observée dans D-F<sub>5</sub>PNN est du premier ordre. Cet argument cependant ne nous permet pas d'exclure une transition SP. En effet, dans plusieurs composés moléculaires, une transition SP du premier ordre a déjà été observée [89]. Ce type de transition SP particulière est couramment appelé "spin-Peierls-like".

Les deux arguments les plus importants qui nous font dire que la transition n'est pas SP sont les suivants. Tout d'abord, nous n'avons pas observé sous champ un ordre incommensurable au-dessus de  $H_{c1}$ . Cet ordre est caractéristique de la présence d'un réseau de solitons, propriété prédite dans les théories SP et qui a été observé dans CuGeO<sub>3</sub> [90, 91]. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.8, le pic de sur-structure disparaît sur place au-dessus de  $H_{c1}$ , au lieu de se décomposer en deux satellites. Ensuite, la théorie sur les systèmes spin-Peierls donne plusieurs relations entre le gap d'énergie  $\Delta$ , l'intégrale d'échange  $J$  et la température critique  $T_c$ . Par exemple, le paramètre d'al-

ternance peut être relié à  $\Delta$  et à  $J$  par l'expression suivante :  $\alpha = (1 - \delta)/(1 + \delta)$  où  $\delta = \Delta/2pJ$  (avec  $p \approx 1.6366$  à basse température). En utilisant les valeurs obtenues par diffusion inélastique des neutrons en champ nul, nous obtenons  $\alpha = 0.708$ , ce qui serait en bon accord avec la valeur issue de l'ajustement de la dispersion  $\alpha = 0.66(2)$ . Une autre quantité régulièrement calculée est la relation de type BCS qui relie le gap  $\Delta$  et la température critique  $T_c$ . La théorie prédit  $2\Delta/k_B T_c = 3.53$ . Or, pour D-F<sub>5</sub>PNN, nous obtenons un rapport de 9.58, soit une valeur beaucoup trop grande. Cet argument nous fait dire que la transition champ nul à basse température n'est pas une transition SP.

Cette valeur trop grande du rapport  $2\Delta/k_B T_c$  a déjà été observée dans un composé considéré pendant un moment comme un candidat de système spin-Peierls : NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [92]. Dans ce composé, le rapport trouvé est d'environ 6. Nous suggérons donc pour D-F<sub>5</sub>PNN un scénario du même type que dans NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dans ce composé, en plus de la dimérisation, un ordre de charge apparaît sur le vanadium (entre V<sup>4.5+ $\delta$</sup>  et V<sup>4.5- $\delta$</sup> ). Pour D-F<sub>5</sub>PNN, nous proposons donc le scénario suivant présenté sur la figure 5.17.c : en plus de la dimérisation des molécules, il apparaîtrait une mise en ordre de la densité de spin. Le spin ne serait plus alors délocalisé de manière symétrique sur tout le groupement ONCNO, mais aurait une tendance à être d'un côté sur une des molécules du dimère et de l'autre côté sur l'autre molécule.

Ce second scénario semble plus vraisemblable que le scénario spin-Peierls. Malheureusement, il est quasiment impossible de vérifier la véracité de notre proposition. L'utilisation de la diffraction de neutrons polarisés afin de déterminer la carte de densité de spin ne peut pas être réalisée pour des champs aussi faibles (il nous faudrait un champ inférieur à  $H_{c1} \approx 1$  T). Une autre possibilité aurait été de mesurer la dépendance en  $Q$  du facteur de structure des excitations magnétiques en regardant dans plusieurs zones de Brillouin comme réalisé dans NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [92]. Or, le signal magnétique mesuré dans la première zone de Brillouin est déjà très faible à cause de la rapide décroissance du facteur de forme magnétique lié à la délocalisation du spin. Il est donc quasi-impossible d'observer les excitations à plus grand  $Q$ . Ainsi, un appui théorique est l'unique solution envisageable afin de confirmer notre scénario, ou alors d'en proposer un autre.

Intéressons nous maintenant à la transition induite sous champ. Comme nous l'avons vu au-dessus de  $H_{c1}$ , aucune incommensurabilité n'a été observée. Les pics de sur-structure disparaissent tout simplement avec la transition. L'effet du champ magnétique à basse température est comparable à l'effet de la température en champ nul. En effet, les chaînes passent cette fois d'un comportement alterné à uniforme ( $Pc \rightarrow C2/c$ ). Ce résultat est la première observation de ce type de transition (à notre connaissance) et est relativement surprenant. Nous pouvons maintenant nous poser la question de la nature de la phase magnétique induite sous champ observée par mesure de chaleur spécifique. Une chaîne de spins 1/2 avec des couplages uniformes peut être décrite en terme de liquide de Luttinger. Sous champ, des incommensurabilités sont attendues. Cependant, peu d'études sur la nature de la phase ordonnée sous champ sont disponibles dans la littérature.

## 5.5 Conclusion

L'étude du composé organique D-F<sub>5</sub>PNN a permis de conclure sur de nombreuses questions restantes sur la compréhension de ce système, mais a également soulevé d'autres interrogations. Par diffraction des neutrons en champ nul, nous avons pu pour la première fois caractériser l'existence d'une transition cristallographique à basse température ( $T_c^{\searrow} = 450$  mK). La détermination de la structure cristallographique en-dessous de cette température permet d'expliquer le caractère alterné des interactions observé par différentes mesures macroscopiques. L'étude de l'effet de l'application d'un champ magnétique montre une transition structurale induite par le champ, faisant revenir le système vers des interactions uniformes à  $H = 1.1$  T. Cette transition permet d'expliquer la variation du paramètre d'alternance avec le champ magnétique observée par mesure de l'aimantation.

L'étude des excitations magnétiques a également aboutit à des résultats très intéressants. La détermination de la courbe de dispersion nous a fourni les valeurs de l'interaction d'échange et du paramètre d'alternance en champ nul. Ce même type d'étude réalisée à plus haut champ dans la phase paramagnétique saturée a confirmé le retour du système vers des chaînes à échanges uniformes, l'ajustement de la dispersion aboutissant à  $\alpha = 1$ . Enfin, le suivi des gaps d'énergie en fonction du champ magnétique montre un éclatement Zeeman du triplet excité jusqu'au champ critique  $H_{c1}$ . La forme incurvée des différents modes semble indiquer la présence d'anisotropie dans le composé que nous pensons liée au fait que l'électron est délocalisé sur un groupement d'atomes. Dans la phase magnétique induite sous champ, aucun gap d'énergie n'a été détecté entre le niveau fondamental et le premier niveau excité. Cependant, nous ne pouvons affirmer si le système est dans une phase sans gap. En effet, un gap peut subsister dans la limite de la résolution instrumentale. De plus, la nature de cette phase magnétique n'étant pas complètement comprise, aucune conclusion ne peut être prise quant à l'existence d'une condensation de Bose-Einstein dans D-F<sub>5</sub>PNN. Pour compléter ces résultats, une étude approfondie serait nécessaire dans la phase magnétique ordonnée sous champ. Le suivi précis de la variation du paramètre d'alternance avec le champ magnétique par mesures de la dispersion des excitations magnétiques à différents champs serait également intéressant.



# Conclusion

En guise de conclusion, nous allons essayer de dégager les éléments essentiels de ce travail de thèse et également essayer de présenter les perspectives pour de prochaines études. Lors de cette thèse, nous nous sommes intéressés à trois composés dont la physique régissant leurs propriétés est assez différente mais faisant tous trois partie du domaine très actif de recherche qu'est le magnétisme des systèmes de spins quantiques basse dimension. Nous nous sommes plus particulièrement intéressé aux transitions de phase induites par l'application d'un champ magnétique. Pour les trois composés, ce travail a pu apporter de nombreuses réponses aux interrogations portant sur la compréhension de leur physique. Cependant, certains points n'ont pu aboutir pour différentes raisons (manque de soutien théorique, problèmes expérimentaux...). Nos résultats ont également soulevé de nouvelles questions qui demanderaient de plus amples investigations. Nous allons revenir sur chacun de ces points composé par composé.

Dans le composé **DMA-CuCl<sub>3</sub>**, le magnétisme est porté par les atomes de cuivre de spin  $S = 1/2$ . Aucun modèle précis n'est encore disponible pour décrire les propriétés de ce composé. DMA-CuCl<sub>3</sub> est constitué de deux types de dimères de Cu différenciés l'un et l'autre par leur propre structure entraînant que l'interaction entre atomes de cuivre est totalement différente. Dans l'un des dimères, l'interaction est antiferromagnétique (AF) tandis que dans l'autre, elle est ferromagnétique (F). L'existence de deux types de dimères de nature différente rend l'étude de ce composé très intéressante. De plus, son diagramme de phase champ-température obtenu par des mesures de chaleur spécifique présente deux phases ordonnées à basse température séparées par une phase désordonnée. Une étude récente par Stone *et al.* réalisée par diffusion inélastique des neutrons a montré que les chaînes magnétiques sont perpendiculaires à la direction  $(-b+c)$ . Ainsi, DMA-CuCl<sub>3</sub> serait constitué d'une alternance de chaînes alternées. Une première chaîne serait du type  $J_{AF}-J_1$  et l'autre serait du type  $J_F-J_2$ , les natures de  $J_1$  et  $J_2$  n'étant pas connues. La présence de ces trois phases est observable sur la courbe d'aimantation mesurée par Inagaki *et al.*. A  $T = 0.5$  K, une forte croissance de l'aimantation est observée entre  $H = 0$  et  $H_{c1} = 2$  T. Pour un champ compris entre  $H_{c1}$  et  $H_{c2} = 3.5$  T, il y a un plateau d'aimantation à demi-saturation correspondant à la phase désordonnée. Au-dessus de  $H_{c2}$ , l'aimantation réaugmente jusqu'au champ de saturation  $H_s = 14$  T.

Tout le travail réalisé lors de cette thèse a été fait en utilisant la technique de diffraction neutronique. Nous avons dans un premier temps caractérisé la structure magnétique en champ nul en-dessous de  $T_c = 0.93(1)$  K. Le vecteur de propagation est  $\vec{k}_{AF} = (\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$ . L'affinement de la structure magnétique permet d'affirmer de manière indiscutable l'existence des deux types de dimères AF et F. De plus, nous avons pu conclure sur la nature des interactions entre les dimères :  $J_1$  est ferromagnétique alors

que  $J_2$  est antiferromagnétique. Nous nous sommes ensuite concentré sur l'effet du champ magnétique sur la structure à basse température ( $T = 370$  mK). Le signal magnétique disparaît au premier champ critique  $H_{c1} = 2.05$  T et le système entre dans la phase désordonnée. A  $H_{c2} = 4.27$  T, le système entre dans la phase magnétique ordonnée induite par le champ (FIMO). Dans cette phase, nous avons trouvé que le vecteur de propagation est le même que dans la première phase ordonnée, soit  $\vec{k}_{FIMO} = (\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ . De la même manière qu'en champ nul, nous avons essayé d'obtenir la structure magnétique de la phase FIMO à  $H = 6$  T. Cependant, pour différentes raisons nous n'avons pas réussi à affiner cette structure. Enfin, les différentes rampes en température et en champ ont permis de déterminer un nouveau digramme de phase champ-température que nous avons comparé avec celui obtenu par Yoshida *et al.*. Dans leur diagramme de phase, une singularité proche de  $H_{c2}$  nous avait fait émettre quelques doutes sur la forme de la ligne de transition phase paramagnétique-phase FIMO. Le diagramme que nous avons obtenu semble plus "physique" et correspond davantage à ce qui est observé généralement dans ce type de composé.

Malgré les résultats obtenus pour ce composé, des questions restent ouvertes. Nous avons proposé un scénario permettant d'expliquer le plateau d'aimantation à la demi-saturation. Malgré nos efforts, nous n'avons pas pu confirmer ou infirmer notre proposition. Des études complémentaires par diffraction des neutrons permettraient de remédier à ce problème et permettraient également de déterminer la structure magnétique de la phase FIMO. De plus, l'échantillon que nous avons utilisé était hydrogéné, rendant ainsi difficile la collecte de réflexions dans la phase FIMO (le signal magnétique étant beaucoup plus faible que dans la phase en champ nul). Ainsi, la croissance d'un échantillon deutéré pourrait aider à contourner ce problème.

La deuxième partie de ce travail de thèse a consisté en l'étude par diffraction et diffusion inélastique des neutrons d'un nouveau composé décrit par l'Hamiltonien de type XXZ :  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . Le magnétisme est porté par l'atome de cobalt de spin  $S = 3/2$ . De récents travaux théoriques pour les systèmes XXZ réalisés par Okunishi *et al.* ont prédit que pour une gamme d'anisotropie et d'interactions inter-chaînes, il devrait exister une nouvelle phase magnétique induite par le champ magnétique à basse température. Contrairement à des systèmes usuels pour lesquels un ordre de Néel existe à bas champ, l'application de  $H$  n'induirait pas une transition de type spin-flop (où tous les moments magnétiques sont alors contenus dans le plan perpendiculaire à la direction d'application du champ) mais une transition vers une phase incommensurable longitudinale ICL (où les moments magnétiques restent alignés avec le champ et l'ordre magnétique est incommensurable). De plus, la variation du champ magnétique permettrait d'induire une variation de l'incommensurabilité. Ce type de phase est rendu possible par une inversion des exposants de Tomonaga-Luttinger (TL) qui décrivent les corrélations spin-spin transverse et longitudinale. A plus haut champ, lorsqu'un croisement des indices TL se produit, le système devrait alors subir une nouvelle transition vers une phase ordonnée transverse. Les différentes mesures de susceptibilité réalisées par S. Kimura *et al.* ont permis de montrer qu'une phase de ce type semble exister dans  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . En champ nul, un premier ordre magnétique apparaît à  $T_N = 5.8$  K, c'est l'ordre de Néel. En-dessous de  $T = 1.4$  K et au-dessus de  $H = 3.9$  T, ils ont montré l'existence de cette nouvelle phase ICL. Cette même équipe a également effectué la première expérience par

diffraction de neutrons et a prouvé la transition de la phase de Néel à la phase ICL. Leur expérience ayant été réalisée sur une spectromètre 3-axes équipé d'un cryo-aimant 5 T horizontal, ils n'ont pas pu caractériser complètement ces deux phases (structures magnétiques) et n'ont pas pu explorer le diagramme de phase au-dessus de  $H = 5$  T.

Une première partie de notre étude sur  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  a été de caractériser complètement les deux phases magnétiques ainsi que le diagramme de phase champ-température par diffraction des neutrons. Dans la phase de Néel ( $T < 5.8$  K et  $H < 3.9$  T), nous avons déterminé le vecteur de propagation  $\vec{k}_{AF} = (1\ 0\ 0)$  ainsi que la structure magnétique. Contrairement à ce qui aurait pu être pressenti, la structure magnétique de cette phase n'est pas un simple ordre antiferromagnétique. La structure que nous avons obtenue est décrite par deux domaines magnétiques. Le passage de l'un à l'autre s'obtient en utilisant un élément de symétrie du groupe d'espace de  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  ( $I4_1/acd$ ) : l'axe  $4_1$ . Une fois l'ordre magnétique de la phase bas champ déterminé, nous nous sommes intéressés à la transition phase de Néel-phase ICL. A  $T = 50$  mK, nous avons trouvé que la transition se produisait à  $H = 3.9$  T, en accord avec les résultats de S. Kimura *et al.*. Dans la phase ICL, le vecteur de propagation est  $\vec{k}_{ICL} = (1\ 0\ \delta)$ , où  $\delta$  est l'incommensurabilité modulable avec le champ magnétique. A  $H = 4.2$  T, nous avons affiné la structure magnétique et avons bien confirmé que dans cette phase, la structure incommensurable est longitudinale. De la même manière qu'en champ nul, la structure est constituée de deux domaines reliés entre eux par l'axe  $4_1$ . Le suivi précis de l'incommensurabilité  $\delta$  en fonction du champ magnétique  $H$  nous a permis de comparer nos résultats avec l'aimantation mesurée par S. Kimura *et al.*. Nous avons trouvé que  $m_z = 1.8\delta$  ( $m_z$  est l'aimantation par atome de cobalt) en bon accord avec la théorie ( $m_z = 1.55\delta$ ). Grâce aux nombreuses rampes en température et en champ effectuées, nous avons obtenu un diagramme de phase champ-température détaillé. Le résultat important de ce diagramme est la limite de la transition phase paramagnétique-phase ICL. La comparaison de ce que nous avons obtenu avec les prédictions théoriques d'Okunishi *et al.* montre un très bon accord pour des champs allant jusqu'à  $H = 8$  T. Au-dessus de ce champ, nos résultats expérimentaux ne suivent plus ces prédictions. A  $H \approx 9.25$  T, le système sort de la phase ICL et entre dans une nouvelle phase. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de RMN de M. Klanjsek *et al.*. La nature de cette phase est pour le moment inconnue.

La deuxième partie de l'étude de  $\text{BaCo}_2\text{V}_2\text{O}_8$  a été effectuée par diffusion inélastique des neutrons. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au premier niveau de champ cristallin. Nous avons déterminé qu'il est situé à  $E \approx 30$  meV. La connaissance du premier niveau de champ cristallin est très importante. En effet, si l'écart en énergie entre les excitations magnétiques et ce niveau cristallin n'est pas assez grand, la description théorique pour le calcul des ondes de spin par un doublet fondamental n'est pas possible. Un autre modèle doit alors être utilisé prenant en compte le champ cristallin. Dans un second temps, nous nous sommes donc focalisés sur la mesure des excitations magnétiques. Ces dernières se situent autour de  $E = 6$  meV, soit bien en-dessous du premier niveau de champ cristallin. Nous avons détecté deux branches, une branche acoustique et une branche optique. Au-dessus de la branche optique, de l'intensité subsiste suggérant la présence d'un continuum d'excitations. Lorsque l'on s'intéresse à la branche acoustique avec une meilleure résolution, il s'avère que cette dernière est multiple : quatre modes différents sont clairement distingués.

Les résultats des mesures des excitations n'ont malheureusement pas pu être analysés quantitativement. En effet, la présence de huit atomes magnétiques par maille rend difficile le calcul des ondes de spin. Un apport théorique permettrait d'analyser en détail ces résultats et ainsi d'avancer dans la compréhension du système. La caractérisation de la nouvelle phase au-dessus de  $H = 9.25$  T et la recherche de la phase ordonnée transverse permettrait également d'obtenir des résultats significatifs pour une comparaison avec de nouvelles prédictions théoriques des systèmes XXZ.

Le dernier composé auquel nous nous sommes intéressés durant ce travail est **D-F<sub>5</sub>PNN**. Ce composé est organique et ne contient aucun atome magnétique. Son magnétisme vient d'un électron délocalisé ( $S = 1/2$ ) sur une partie de la molécule D-F<sub>5</sub>PNN. Au regard de la structure cristallographique déterminée à température ambiante ( $C2/c$ ), le système est décrit de manière irrévocable par des chaînes de spins à couplages uniformes, ceci pour de simples raisons de symétrie. Or, l'interprétation des mesures de chaleur spécifique et de susceptibilité semble indiquer qu'à basse température et en champ nul, le système est bien décrit par des chaînes de spins à couplages alternés ( $J-\alpha J$ ). Un autre problème concernant la compréhension de ce composé est lié à l'interprétation de la courbe d'aimantation. Il n'est pas possible d'ajuster cette courbe avec une valeur unique du paramètre d'alternance  $\alpha$ . Ceci semble indiquer que  $\alpha$  varie avec le champ. Le dernier point intéressant de ce composé est la présence dans son diagramme de phase champ-température d'une phase magnétique induite par le champ pour un champ compris entre  $H_{c1} = 1.5$  T et  $H_{c2} = 6.5$  T. Cette phase peut être le siège d'une condensation de Bose-Einstein de magnons.

Une première partie du travail a été de lever le désaccord entre le modèle de chaînes de spins à couplages uniformes déduit de la structure connue à température ambiante et le modèle des chaînes de spins à couplages alternés déduit des mesures macroscopiques. Pour cela, nous avons suivi l'évolution de la structure cristallographique en fonction de la température en regardant la variation de l'intensité de pics de Bragg nucléaires autorisés et interdits par le groupe d'espace  $C2/c$ . Nous avons ainsi pu mettre en évidence une transition cristallographique pour une température descendante à  $T_c^{\searrow} = 450(50)$  mK. Cette transition est clairement observable grâce à la croissance de réflexions interdites par la symétrie de réseau  $C$ . Pour une température croissante, cette transition est observée à  $T_c^{\nearrow} = 710(10)$  mK montrant un caractère premier ordre de cette transition. Nous avons pu affiner la structure cristallographique à  $T = 2$  K avec le groupe d'espace  $C2/c$  montrant qu'aucune transition ne se produit à plus haute température. En-dessous de  $T_c$ , un raisonnement simple nous a permis de prédire que le nouveau groupe d'espace était bien  $Pc$ . L'affinement de la structure à  $T = 50$  mK est venu confirmer qu'à très basse température, le nouveau groupe d'espace est  $Pc$ . D'un point de vue structural, le passage de  $C2/c$  à  $Pc$  revient à un rapprochement des molécules de D-F<sub>5</sub>PNN deux à deux. Ainsi, il y a une dimérisation des spins et cette transition permet d'expliquer le modèle de chaînes alternées déduit des mesures macroscopiques. Jusqu'à notre étude, aucune preuve de modification de la structure n'avait été détectée. De la même manière, nous avons suivi l'évolution de la structure cristallographique en fonction du champ magnétique à  $T = 50$  mK afin de comprendre la variation du paramètre d'alternance  $\alpha$  qui semble ressortir de l'ajustement de la courbe d'aimantation. Ainsi, nous avons pu observer une nouvelle transition structurale pour un champ croissant à  $H_c^{\nearrow} = 1.10(5)$  T

et pour un champ décroissant à  $H_c^{\searrow} = 0.90(5)$  T. Étonnamment, cette transition est associée à la disparition des réflexions qui étaient interdites par le groupe d'espace  $C2/c$  en champ nul. Nous avons pu affiner la structure à  $H = 3$  T et  $T = 50$  mK avec le groupe d'espace  $C2/c$ . Ainsi, l'application du champ magnétique a fait revenir la structure dans le groupe d'espace en champ nul au-dessus de  $T_c$ . A cette transition est donc associé un retour des chaînes de spins à couplages alternés vers des chaînes à couplages uniformes. Ce résultat permet donc d'expliquer la variation du paramètre d'alternance avec le champ magnétique. Lors des expériences de diffraction neutronique, nous avons également cherché du signal magnétique à  $T = 50$  mK et  $H = 3$  T afin de caractériser l'ordre magnétique de la phase FIMO. Malheureusement, nous n'avons observé aucun signal. Les deux causes les plus probables sont : (i) le signal magnétique est très faible et nous n'avons pas réussi à le détecter ; (ii) nous avons cherché du signal à des points spéciaux de l'espace réciproque (bords et centres de zone), le signal est donc peut être situé sur des positions plus générales.

La seconde partie de l'étude de D-F<sub>5</sub>PNN a été dédiée à la caractérisation des excitations magnétiques. En champ nul et à  $T = 50$  mK, soit en-dessous de  $T_c$ , nous avons déterminé la courbe de dispersion des magnons. L'ajustement nous a permis d'obtenir les paramètres des échanges  $J = 4.99(6)$  K (échange AF dans notre convention de l'Hamiltonien) et  $\alpha = 0.66(2)$ . Ce résultat confirme la nature alternée des échanges à basse température et en champ nul. Le même travail a été effectué dans la phase paramagnétique saturée à  $H = 9$  T et  $T = 50$  mK. L'ajustement de la courbe de dispersion obtenue nous a donné  $J = 4.2(2)$  K et  $\alpha = 1.00(8)$ . Cette valeur de  $\alpha$  confirme la conclusion de notre étude de la structure cristallographique sous champ, c'est-à-dire que les échanges sont redevenus uniformes. Nous avons également suivi l'évolution des gaps d'énergie entre le niveau fondamental et les premiers états excités en fonction du champ magnétique appliqué. Le premier résultat de cette étude est la mise en évidence d'une levée de dégénérescence du triplet fondamental en champ nul. Nous suggérons que ce phénomène est lié à la présence d'anisotropie dans le composé sans doute liée à la délocalisation du spin sur plusieurs atomes. A  $H = 3$  T et  $T = 50$  mK, nous n'avons pas observé de gap d'énergie entre le niveau fondamental et le premier état excité. Deux causes sont possibles : soit il n'y a pas de gap et dans ce cas, une condensation de Bose-Einstein se produit dans la phase FIMO, soit le gap est inférieur à la résolution (0.06 meV) et dans ce cas, nous n'avons pas pu extraire sa valeur. Enfin, dans la phase paramagnétique saturée, nous avons clairement observé la réouverture du gap d'énergie, l'évolution de ce gap suivant parfaitement les prédictions théoriques.

La transition observée en champ nul ressemble fortement à une transition de type spin-Peierls. Cependant, nous avons montré que cette explication n'était pas possible en calculant les grandeurs qui peuvent être déduites de la connaissance du gap d'énergie  $\Delta$ , de l'échange  $J$ , de la température de transition  $T_c$  et du paramètre d'alternance  $\alpha$ . En particulier, le rapport entre le gap d'énergie et la température critique  $2\Delta/k_B T_c$  dans la théorie spin-Peierls est égal à 3.53. Dans D-F<sub>5</sub>PNN, ce rapport est beaucoup trop grand  $2\Delta/k_B T_c = 9.58$ . Pour cette raison, nous avons proposé un nouveau type de transition par analogie avec la transition observée dans NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ordre de charge) pour lequel ce rapport était également bien plus grand  $2\Delta/k_B T_c \approx 6$ . Nous suggérons qu'à la dimérisation structurale des chaînes (rapprochement des molécules deux par deux), un ordre de densité de spin se produit. Au-dessus de  $T_c$ , l'électron portant le magnétisme est

délocalisé de manière symétrique sur le groupement ONCNO la molécule. En-dessous de  $T_c$ , cet électron aurait alors tendance à se localiser sur un côté de ce groupement d'une molécule et sur l'autre côté sur la molécule voisine. Malheureusement, à cause de la faible intensité du signal des excitations magnétiques dans la première zone de Brillouin et de la faible valeur du champ critique  $H_{c1}$ , il n'a pas été possible de valider expérimentalement ce scénario, ni par mesures de diffusion inélastiques des neutrons, ni par diffraction de neutrons polarisés respectivement.

Ce travail mené par diffraction et diffusion inélastique des neutrons est un exemple de la complémentarité des deux techniques. Leur utilisation nous a permis de répondre aux deux principales interrogations existantes pour D-F<sub>5</sub>PNN. Des études complémentaires permettraient d'apprécier davantage l'originalité et la richesse de la physique de composé. Une étude approfondie de la phase FIMO serait très intéressante, en particulier déterminer son ordre magnétique par diffraction neutronique. Un autre point très intéressant serait de suivre précisément l'évolution du paramètre d'alternance  $\alpha$  avec le champ magnétique au voisinage de la transition. Enfin, un travail théorique serait nécessaire pour valider notre scénario impliquant un ordre de densité de spin et permettant d'expliquer les caractéristiques de la transition structurale observée.

# Bibliographie

- [1] T. Giamarchi. *Quantum physics in one dimension*. Oxford science, 2004.
- [2] F. D. M. Haldane. Phys. Rev. Lett., **50** (1983), 1153–1156.
- [3] F. D. M. Haldane. Physics Letters A, **93** (1983), 464 – 468.
- [4] I Affleck. Journal of Physics : Condensed Matter, **1** (1989), 3047.
- [5] M. P. Nightingale et H. W. J. Blöte. Phys. Rev. B, **33** (1986), 659–661.
- [6] T. Sakai et M. Takahashi. Phys. Rev. B, **42** (1990), 1090–1092.
- [7] E. S. Sørensen et I. Affleck. Phys. Rev. Lett., **71** (1993), 1633–1636.
- [8] S. R. White et D. A. Huse. Phys. Rev. B, **48** (1993), 3844–3852.
- [9] U. Schollwöck et T. Jolicoeur. EPL (Europhysics Letters), **30** (1995), 493.
- [10] S. R. White et I. Affleck. Phys. Rev. B, **77** (2008), 134437.
- [11] M. E. Zhitomirsky. Phys. Rev. B, **73** (2006), 100404.
- [12] J. P. Renard, V. Gadet, L. P. Regnault, et M. Verdaguer. J. Magn. Magn. Mater., **90-91** (1990), 213 – 216.
- [13] J. P. Renard, M. Verdaguer, L. P. Regnault, W. A. C. Erkelens, J. Rossat-Mignod, et W. G. Stirling. EPL (Europhysics Letters), **3** (1987), 945.
- [14] J. P. Renard, L. P. Regnault, et M. Verdaguer. *Magnetism : Molecules to Materials I : Models and Experiments*, chapter Haldane Quantum Spin Chains, p. 49. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [15] H. Bethe. Z. Phys., **71** (1931), 205.
- [16] J. Des Cloizeaux et J. J. Pearson. Phys. Rev., **128** (1962), 2131–2135.
- [17] S. E. Nagler, D. A. Tennant, R. A. Cowley, T. G. Perring, et S. K. Satija. Phys. Rev. B, **44** (1991), 12361–12368.
- [18] B Lake, D. A. Tennant, C. D. Frost, et S. E. Nagler. Nat. Mater., **4** (2005), 329.
- [19] D. C. Dender, D. Davidović, D. H. Reich, C. Broholm, K. Lefmann, et G. Aeppli. Phys. Rev. B, **53** (1996), 2583–2589.

- [20] O. A. Starykh, R. R. P. Singh, et A. W. Sandvik. *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997), 539–542.
- [21] L. N. Bulaevskii. *Sov. Phys. JETP*, **16** (1963), 685.
- [22] J. C. Bonner et M. E. Fisher. *Phys. Rev.*, **135** (1964), A640–A658.
- [23] D. C. Johnston, R. K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klümper, S. L. Bud’ko, A. F. Panchula, et P. C. Canfield. *Phys. Rev. B*, **61** (2000), 9558–9606.
- [24] L. N. Bulaevskii. *Sov. Phys. JETP*, **17** (1963), 684.
- [25] W. Duffy et K. P. Barr. *Phys. Rev.*, **165** (1968), 647–654.
- [26] T. Barnes, J. Riera, et D. A. Tennant. *Phys. Rev. B*, **59** (1999), 11384–11397.
- [27] A. B. Harris. *Phys. Rev. B*, **7** (1973), 3166–3187.
- [28] G. S. Uhrig et H. J. Schulz. *Phys. Rev. B*, **54** (1996), R9624–R9627.
- [29] A. W. Garrett, S. E. Nagler, D. A. Tennant, B. C. Sales, et T. Barnes. *Phys. Rev. Lett.*, **79** (1997), 745–748.
- [30] J. C. Bonner, S. A. Friedberg, H. Kobayashi, D. L. Meier, et H. W. J. Blöte. *Phys. Rev. B*, **27** (1983), 248–260.
- [31] A. I. Buzdin et L. N. Bulaevskii. *Sov. Phys. Usp.*, **23** (1981), 409.
- [32] M. Hase, I. Terasaki, et K. Uchinokura. *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993), 3651–3654.
- [33] J. P. Boucher et L. P. Regnault. *J.Phys. I*, **6** (1996), 1939.
- [34] K. Hida. *Phys. Rev. B*, **45** (1992), 2207–2212.
- [35] K. Hida. *Journal of the Physical Society of Japan*, **63** (1994), 2514–2517.
- [36] W. Zheng, C. J. Hamer, et R. R. P. Singh. *Phys. Rev. B*, **74** (2006), 172407.
- [37] C. N. Yang et C. P. Yang. *Phys. Rev.*, **150** (1966), 321–327.
- [38] F. D. M. Haldane. *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980), 1358–1362.
- [39] N. M. Bogoliubov, A. G. Izergin, et V. E. Korepin. *Nuclear Physics B*, **275** (1986), 687 – 705.
- [40] S. Kimura, T. Takeuchi, K. Okunishi, M. Hagiwara, Z. He, K. Kindo, T. Taniyama, et M. Itoh. *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008), 057202.
- [41] M. Steiner, J. Villain, et C. G. Windsor. *Advances in Physics*, **25** (1976), 87.
- [42] K. Okunishi et T. Suzuki. *Phys. Rev. B*, **76** (2007), 224411.
- [43] T. Giamarchi, C. Rüegg, et O. Tchernyshyov. *Nat. Phys.*, **4** (2008), 198.

- [44] S. Wessel, M. Olshanii, et S. Haas. Phys. Rev. Lett., **87** (2001), 206407.
- [45] E. G. Batyev et L. S. Braginskiĭ. Sov. Phys. JETP, **60** (1984), 781.
- [46] T. Nikuni, M. Oshikawa, A. Oosawa, et H. Tanaka. Phys. Rev. Lett., **84** (2000), 5868–5871.
- [47] C. Rüegg, N. Cavadini, A. Furrer, H.-U. Gudel, K. Kramer, H. Mutka, A. Wildes, K. Habicht, et P. Vorderwisch. Nature, **423** (2003), 62.
- [48] M. Jaime, V. F. Correa, N. Harrison, C. D. Batista, N. Kawashima, Y. Kazuma, G. A. Jorge, R. Stern, I. Heinmaa, S. A. Zvyagin, Y. Sasago, et K. Uchinokura. Phys. Rev. Lett., **93** (2004), 087203.
- [49] S. E. Sebastian, N. Harrison, C. D. Batista, L. Balicas, M. Jaime, P. A. Sharma, N. Kawashima, et I. R. Fisher. Nature, **441** (2006), 617.
- [50] G. L. Squires. *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Cambridge university press, 1978.
- [51] S. W. Lovesey. *Theory of neutron scattering from condensed matter*. Clarendon press, Oxford, 1971.
- [52] F. Hippert, E. Geissler, J.L. Hodeau, E. Lelièvre-Berna, et J.R. Regnard. *Neutron and X-ray spectroscopy*. Springer, 2006.
- [53] J. Chadwick. Nature, **129** (1932), 312.
- [54] P. J. Brown. *International tables for crystallography vol. C*. chapter 4.4.5, A. J. C. Wilson, ed.
- [55] E. Ressouche. *Magnetic structure determinations by neutron diffraction*. School "Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism", Yesa, Spain, 2001.
- [56] R. D. Willett. The Journal of Chemical Physics, **44** (1966), 39–42.
- [57] R. D. Willett, B. Twamley, W. Montfrooij, G. E. Granroth, S. E. Nagler, D. W. Hall, J.-H. Park, B. C. Watson, M. W. Meisel, et D. R. Talham. Inorganic Chemistry, **45** (2006), 7689–7697.
- [58] Y. Inagaki, A. Kobayashi, T. Asano, T. Sakon, H. Kitagawa, M. Motokawa, et Y. Ajiro. Journal of the Physical Society of Japan, **74** (2005), 2683–2686.
- [59] S. O'Brien, R. M. Gaura, C. P. Landee, B. L. Ramakrishna, et R. D. Willett. Inorganica Chimica Acta, **141** (1988), 83 – 89.
- [60] Y. Ajiro, K. Takeo, Y. Inagaki, T. Asano, A. Shimogai, M. Mito, T. Kawae, K. Takeda, T. Sakon, H. Nojiri, et M. Motokawa. Physica B, **329-333** (2003), 1008 – 1009.
- [61] M. B. Stone, W. Tian, G. E. Granroth, M. D. Lumsden, J. H. Chung, D. G. Mandrus, et S. E. Nagler. Physica B, **385-386** (2006), 438 – 440.

- [62] M. B. Stone, W. Tian, M. D. Lumsden, G. E. Granroth, D. Mandrus, J.-H. Chung, N. Harrison, et S. E. Nagler. *Phys. Rev. Lett.*, **99** (2007), 087204.
- [63] Y. Yoshida, O. Wada, Y. Inagaki, T. Asano, K. Takeo, T. Kawae, K. Takeda, et Y. Ajiro. *Journal of the Physical Society of Japan*, **74** (2005), 2917–2920.
- [64] J. Rodriguez-Carvajal et T. Roisnel. International Union for Crystallography, Newsletter No 20 (1998).
- [65] R. Wichmann et Hk. Müller-Buschbaum. *Z. anorg. allg. Chem.*, **534** (1986), 153–158.
- [66] Z. He, D. Fu, T. Kyomen, T. Taniyama, et M. Itoh. *Chemistry of Materials*, **17** (2005), 2924–2926.
- [67] Z. He, T. Taniyama, T. Kyômen, et M. Itoh. *Phys. Rev. B*, **72** (2005), 172403.
- [68] Z. He, T. Taniyama, et M. Itoh. *Journal of Crystal Growth*, **289** (2006), 734 – 736.
- [69] Z. He, T. Taniyama, et M. Itoh. *Applied Physics Letters*, **88** (2006), 132504.
- [70] S. Kimura, H. Yashiro, M. Hagiwara, K. Okunishi, K. Kindo, Z. He, T. Taniyama, et M. Itoh. *J. Phys. : Conf. Ser.*, **51** (2006), 99.
- [71] S. Kimura, H. Yashiro, K. Okunishi, M. Hagiwara, Z. He, K. Kindo, T. Taniyama, et M. Itoh. *Phys. Rev. Lett.*, **99** (2007), 087602.
- [72] S. Kimura, M. Matsuda, T. Masuda, S. Hondo, K. Kaneko, N. Metoki, M. Hagiwara, T. Takeuchi, K. Okunishi, Z. He, K. Kindo, T. Taniyama, et M. Itoh. *Phys. Rev. Lett.*, **101** (2008), 207201.
- [73] P. Lejay, E. Canévet, S. K. Srivastava, B. Grenier, M. Klanjsek, et C. Berthier. Submitted to *Journal of Crystal Growth*.
- [74] J. Rossat-Mignod. In K. Sköld et D. L. Price, editors, *Neutron Scattering*, volume 23, Part 3 of *Methods in Experimental Physics*, 69 – 157. Academic Press, 1987.
- [75] M. Klanjsek, C. Berthier, et M. Horvatić. Private comm.
- [76] A. Abragam et M. H. L. Pryce. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* (1934-1990), **206** (1951), 173–191.
- [77] M. E. Lines. *Phys. Rev.*, **131** (1963), 546–555.
- [78] Y. Hosokoshi, M. Tamura, D. Shiomi, N. Iwasawa, K. Nozawa, M. Kinoshita, H. Aruga Katori, et T. Goto. *Physica B*, **201** (1994), 497 – 499.
- [79] M Takahashi, Y Hosokoshi, H Nakano, T Goto, M Takahashi, et M Kinoshita. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **306** (1997), 111–118.
- [80] N. Sakai, N. Kawane, T. Goto, K. Taguma, J. Yamauchi, Y. Yoshida, T. Kawae, Y. Fujii, Y. Hosokoshi, et B. Grenier. To be published.

- 
- [81] A. Zheludev, V. Barone, M. Bonnet, B. Delley, A. Grand, E. Ressouche, P. Rey, R. Subra, et J. Schweizer. *Journal of the American Chemical Society*, **116** (1994), 2019.
- [82] Y. Yoshida, N. Tateiwa, M. Mito, T. Kawae, K. Takeda, Y. Hosokoshi, et K. Inoue. *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005), 037203.
- [83] Y. Yoshida. Not published.
- [84] Y. Yoshida, O. Wada, Y. Nakaie, T. Kawae, N. Sakai, N. Kawame, Y. Fujii, Y. Hosokoshi, B. Grenier, et J-P. Boucher. *J. Magn. Magn. Mater.*, **310** (2007), 1215 – 1217.
- [85] M. Mito, T. Kawae, Y. Hosokoshi, K. Inoue, M. Kinoshita, et K. Takeda. *Solid State Commun.*, **111** (1999), 607 – 611.
- [86] M. Hagiwara, L. P. Regnault, A. Zheludev, A. Stunault, N. Metoki, T. Suzuki, S. Suga, K. Kakurai, Y. Koike, P. Vorderwisch, et J.-H. Chung. *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005), 177202.
- [87] O Golinelli, T Jolicoeur, et R Lacaze. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **5** (1993), 7847.
- [88] B. Grenier, J.-P. Boucher, J.-Y. Henry, L.-P. Regnault, et T. Ziman. *J. Magn. Magn. Mater.*, **310** (2007), 1269 – 1271.
- [89] W. Fujita et K. Awaga. *Science*, **286** (1999), 261–262.
- [90] H. M. Rønnow, M. Enderle, D. F. McMorrow, L.-P. Regnault, G. Dhahlenne, A. Revcolevschi, A. Hoser, K. Prokes, P. Vorderwisch, et H. Schneider. *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000), 4469–4472.
- [91] Y. Fagot-Revurat, M. Horvatić, C. Berthier, P. Ségransan, G. Dhahlenne, et A. Revcolevschi. *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996), 1861–1864.
- [92] B. Grenier, O. Cepas, L. P. Regnault, J. E. Lorenzo, T. Ziman, J. P. Boucher, A. Hiess, T. Chatterji, J. Jegoudez, et A. Revcolevschi. *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001), 5966–5969.









## Résumé

Cette thèse porte sur l'étude de trois systèmes de spins à basse dimension par diffraction et diffusion inélastique de neutrons. Dans le composé **DMACuCl<sub>3</sub>**, les mesures macroscopiques semblent indiquer la coexistence de deux types de dimères : antiferromagnétique et ferromagnétique. Une étude par diffraction nous a permis de déterminer sa structure magnétique en champ nul qui prouve l'existence des deux dimères de manière irrévocable. Il a été montré que le composé de type Ising **BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>** serait le premier système présentant un ordre magnétique incommensurable longitudinal (ICL) sous champ. Tout d'abord, nous avons déterminé la structure magnétique en champ nul. Ensuite, nous avons suivi l'évolution du vecteur de propagation en fonction du champ magnétique caractérisant ainsi l'entrée dans la phase ICL à  $H_c = 3.9$  T. La détermination de l'ordre magnétique de la phase ICL confirme que **BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>** est le premier composé présentant un ordre magnétique colinéaire à la direction du champ. Il a été montré que le composé organique **DF<sub>5</sub>PNN** est bien décrit à basse température par des chaînes de spins à couplages alternés. Or la structure cristallographique connue à température ambiante implique des couplages uniformes. Notre étude par diffraction montre l'existence d'une transition structurale à basse température ( $T_c = 450$  mK) faisant passer du groupe d'espace  $C2/c$  à  $Pc$ , et expliquant la nature alternée des interactions. Nous avons également caractérisé une transition structurale induite sous champ ( $H_c = 1.1$  T) faisant revenir le groupe d'espace à  $C2/c$ . Cette transition implique un retour à l'uniformité des échanges, ce que nous avons confirmé en étudiant les excitations magnétiques.

**Mots-clés** Magnétisme basse dimension - Chaîne de spins - Diffusion neutronique - Diffraction - Structure magnétique - Excitations magnétiques

## Abstract

In this PhD thesis, three low dimensional spin systems are studied by means of elastic and inelastic neutron scattering. Macroscopic measurements in the **DMACuCl<sub>3</sub>** compound indicate the coexistence of two kinds of dimers : antiferromagnetic and ferromagnetic. The magnetic structure determined by our neutron diffraction survey at  $H = 0$  shows irrevocably the existence of these two kinds of dimers. It has been shown that the Ising-like compound **BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>** should be the first realization of a system in which a longitudinal spin density wave (LSDW) magnetic order occurs when a magnetic field is applied. In a first time, we have determined the magnetic structure in zero magnetic field. Then, we focused on the effect of a magnetic field on the propagation vector, showing an entrance in the LSDW phase at  $H_c = 3.9$  T. The magnetic structure refined above this critical field confirms that **BaCo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>** is the first compound in which occurs a LSDW phase. In the organic compound **DF<sub>5</sub>PNN**, it has been shown that this compound is well described at low temperature by spin chains with alternating couplings. However, the crystallographic structure determined at room temperature implies that the interactions are uniform. By means of neutron diffraction, we characterized a structural transition at low temperature ( $T_c = 450$  mK) making the system evolve from  $C2/c$  space group to  $Pc$ . This transition explains the alternating behavior of the interactions. We have also evidenced a field-induced structural transition ( $H_c = 1.1$  T). Above this field, the system is back to the  $C2/c$  space group, implying that the interactions are back to uniform. We have confirmed this by studying the magnetic excitations.

**Keywords** Low dimensional magnetism - Spin chain - Neutron scattering - Diffraction - Magnetic structure - Magnetic excitations