

Étude de systèmes magnétiques par rotations de spins de muons et chaleur spécifique

par

Djamel Ziat

Mémoire présenté au département de physique
en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ des SCIENCES
UNIVERSITÉ de SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 3 mars 2017

Le 3 mars 2017

le jury a accepté le mémoire de Monsieur Djamel Ziat dans sa version finale.

Membres du jury

Professeur Jeffrey Quilliam
Directeur de recherche
Département de physique

Professeur Ion Garate
Membre interne
Département de physique

Professeur Louis Taillefer
Président rapporteur
Département de physique

À mes parents et amis

Sommaire

Ce manuscrit décrit les projets de recherche qui ont porté sur l'étude de deux familles de matériaux magnétiques frustrés. La première partie traite de la réalisation d'expériences de chaleur spécifique sur le pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ces expériences ont eu lieu dans un réfrigérateur à dilution ^3He - ^4He , à l'Université de Sherbrooke, dont le fonctionnement est décrit en amont. Ces expériences ont notamment permis l'étude de ce matériau aux températures inédites de 160 mK, où une transition magnétique du second ordre a été mise en évidence. La deuxième partie de ce mémoire porte sur l'étude des perovskites 6H , $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$, à l'aide de la technique de rotation de spins de muons (μSR). Un chapitre de ce manuscrit est consacré à la description de cette technique, et les expériences ont eu lieu au centre de recherche TRIUMF, à Vancouver. Cette technique consiste à sonder le magnétisme local des matériaux placés dans un cryostat, afin de pouvoir remonter à la configuration magnétique de leur état fondamental. Contrairement à la RMN, la technique de μSR présente le grand avantage de pouvoir sonder des matériaux avec des moments nucléaires nuls, et des expériences pouvant être réalisées sans l'application de champ externe, garantissant la conservation de l'état fondamental des matériaux étudiés. Nos expériences ont été réalisées sur quatre échantillons, avec $M = \text{La}, \text{Lu}, \text{In}$ et Y , et bien que de précédentes études par diffraction de neutrons n'ont révélé aucune ordre magnétique à longue portée dans deux de ces composés, nos expériences ont pu mettre en évidence l'existence d'un état fondamental avec un faible moment magnétique. Enfin, l'importance des résultats de ces deux projets réside dans le fait d'avoir observé un état fondamental ordonné même si ces états n'ont pas pu être sondé à l'aide d'autres techniques, du fait des faibles moments magnétiques des matériaux étudiés.

Remerciements

Je tiens à adresser mes premiers remerciements à Jeffrey Quilliam, mon superviseur, pour la confiance qu'il m'a accordée durant toutes ces années. Faire partie de son groupe de recherche fut une expérience très enrichissante tant sur le plan professionnel, où j'ai eu l'opportunité d'explorer ce vaste et magnifique pays et ses infrastructures, que sur le plan humain, où j'ai eu la chance de rencontrer des personnes formidables. Ce fut un plaisir d'avoir contribué à la mise en route de son laboratoire.

Je remercie aussi toute les personnes qui ont contribué à ce travail de recherche, à commencer par Mario et Stéphane pour le travail exceptionnel qu'ils réalisent avec la liquéfaction et distribution de l'hélium au département de physique de l'université de Sherbrooke. Merci à Gerald, Bassam, Donald et toute l'équipe du centre de recherche TRIUMF à Vancouver, pour leur dévouement et leur expertise dans le domaine de la μSR . Merci à nos collaborateurs : Adam Aczel, pour m'avoir initié à la μSR , Haidong Zhou et Chris Wiebe pour nous avoir fourni les échantillons étudiés.

Je remercie très chaleureusement les étudiants du département qui m'ont accompagné durant ces années, merci à Aimé pour sa bonne humeur, à Redha pour nos nombreuses et passionnantes discussions sur le "soccer", je vous souhaite beaucoup de réussite dans votre projet de doctorat les gars ! Merci à Arash pour son soutien et son amitié, ainsi que pour nos aventures dans l'ouest du pays, et en attendant qu'il se familiarise avec la langue de Molière (Je ne suis malheureusement pas très optimiste...) Thank you Arash !

Enfin, ceux dont l'amitié a été inconditionnelle et m'a permis de tenir la distance durant toutes ces années, je remercie Mélanie et Amin, ainsi que tous mes amis d'outre atlantique : Clémence, Adam, Ali et Bouamrane, j'ai hâte qu'on se retrouve tous bientôt.

Table des matières

Sommaire	3
1 Introduction à la frustration magnétique	1
1.1 Phases magnétiques frustrés	2
1.1.1 Glace de spin	4
1.1.2 Verre de spin	5
1.1.3 Liquide de spin	6
2 Chaleur spécifique	7
2.1 Technique de chaleur spécifique	7
2.2 Dispositif expérimental	9
2.3 Réfrigérateur à dilution	11
3 Étude du $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par chaleur spécifique	14
3.1 La structure Pyrochlores	14
3.2 Travaux précédents sur $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	15
3.3 Résultats et discussion	20
4 Rotation de spins de muons	24
4.1 Technique μSR et montage expérimental à TRIUMF	24
4.1.1 Production et caractéristiques des muons	24
4.1.2 Détection des muons	26
4.1.3 Dispositif expérimental	27
4.2 Temps de relaxation	29
4.3 Mesure de champs locaux statiques	31
4.3.1 Mesures en champ nul	31
4.3.2 Mesures sous champ longitudinal	32
4.4 Mesure de champs locaux dynamiques	33
4.4.1 Mesures en champ nul	33

<i>Table des matières</i>	7
4.4.2 Mesures sous champ longitudinal	35
5 Étude des $Ba_3MRu_2O_9$ par rotation de spin muonique	36
5.1 Introduction et structure des perovskites 6H	36
5.2 Échantillons de $Ba_3MRu_2O_9$	37
5.2.1 Mesure en champ transverse	40
5.2.2 Mesure en champ nul	42
5.2.3 Mesure en champ longitudinal	45
5.2.4 Interactions dipolaires dans la limite paramagnétique	48
5.3 Discussion	49
Conclusion	52
Bibliographie	53

Table des figures

1.1	Triangle de spins Ising	2
1.2	Analogues 3D des réseaux frustrés	3
1.3	extrapolation linéaire inverse de la susceptibilité	4
1.4	Analogie entre molécule d'eau et glace de spin	5
2.1	Diagramme chaleur spécifique	8
2.2	Dispositif expérimental chaleur spécifique	10
2.3	Schéma séparation des phases / Schéma réfrigérateur à dilution	13
3.1	Réseaux pyrochlores	15
3.2	Structure $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	16
3.3	Chaleur spécifique $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ entre 0.5 et 300K	17
3.4	Susceptibilité magnétique DC du STO	18
3.5	Aimantation du STO en fonction du champ magnétique appliqué	19
3.6	Chaleur spécifique de l'échantillon STO entre 0.16 et 4 K	21
3.7	Structure <i>all – in all – out</i>	22
3.8	Comparaison chaleur spécifique STO et ETO	23
4.1	Désintégration du pion en muon et neutrino	25
4.2	Précession d'un muon / Probabilité d'émission d'un positron	27
4.3	dispositif expérimental Triumf / Schéma du dispositif	28
4.4	Nombre d'événements détectés / Asymétrie correspondante	29
4.5	Relaxation en fonction de la fréquence	30
4.6	Précession d'un muon dans un champ magnétique local	32
4.7	Fonction Kubo-Toyabe statique	33
4.8	Kubo-Toyabe dynamique / Découplage de la fonction Kubo-Toyabe en champ longitudinal	34
5.1	Structure des $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$	37

5.2	Susceptibilité magnétique des quatre composés	38
5.3	Chaleur spécifique des composés étudiés / Structure fondamentale des composés La et Y	39
5.4	Asymétries de l'échantillon La sous champ transverse	41
5.5	Fractions gelées des quatre échantillons	42
5.6	Asymétrie du composé Lu en champ nul	43
5.7	Asymétries des quatre échantillons en champ nul 1.8 K	44
5.8	Transformée de Fourier des courbes d'asymétrie des quatre composés	45
5.9	Asymétrie des quatre échantillons sous différents champs longitudinaux	46
5.10	Asymétrie en champ nul et sous champ longitudinal des composés Y et In	47
5.11	Calcul de la contribution dipolaire à la relaxation	48
5.12	Résultats diffusion inélastique de neutrons	50
5.13	Ajustement susceptibilité	51
5.14	Orbitales moléculaires	52

Chapitre 1

Introduction à la frustration magnétique

L'un des enjeux majeurs de la physique de la matière condensée moderne réside dans la compréhension des systèmes à fortes corrélations électroniques. Alors que le comportement des métaux est parfaitement bien décrit par la théorie des liquides de Fermi, la mise en place de concepts novateurs est indispensable à la compréhension des systèmes où les interactions entre les électrons sont trop fortes pour être décrites dans le cadre de cette théorie. En magnétisme, l'illustration d'un tel système a été conceptualisée par Tomonaga et Luttinger dans les années 1960, sous la forme d'un nouvel état quantique nommé *liquide de spin*. C'est un composé de basse dimension qui peut être modélisé par une chaîne de spins dans laquelle le mouvement de chaque spin affecte nécessairement son voisin, provoquant ainsi des excitations collectives. À plus hautes dimensions, la majorité des systèmes magnétiques présentent un ordre de Néel stable à basses températures. Parmi les modèles envisagés susceptibles d'avoir un ordre de Néel déstabilisé nous trouvons les composés abritant le phénomène de *frustration magnétique*.

Ce phénomène est présent notamment dans des minéraux appelés pyrochlores. Matériaux qui font parfois l'objet d'études expérimentales depuis plus d'une vingtaine d'années. Ces systèmes sont dans l'incapacité d'avoir, dans leur état fondamental, un ordre à longue portée en accord avec la troisième loi de thermodynamique, donnant lieu à des configurations magnétiques géométriquement frustrées. Nous présenterons dans ce manuscrit une étude de la chaleur spécifique d'un de ces composés à ultra basse température.

Une autre famille de matériaux qui continue à susciter un grand intérêt en physique de la matière condensée pour ses propriétés magnétiques et électroniques, est la famille des oxydes de ruthénium, qui présente une myriade d'états exotiques tels que des métaux ferromagnétiques ou des supraconducteurs. Nous présenterons dans ce mémoire une étude de

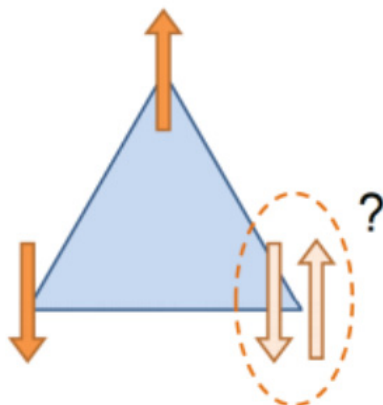


FIGURE 1.1 Triangle de spins Ising antiferromagnétique schématisant le concept de frustration magnétique. Extrait de [2]

ces composés possédant une structure 6H-perovskite, à l'aide d'une technique de résonance de spin muonique (μ SR).

1.1 Phases magnétiques frustrés

Le concept de *frustration* est présent dans de nombreux domaines de la physique. En magnétisme, il peut se définir comme l'impossibilité de pouvoir minimiser simultanément tous les termes d'interaction de paires de l'hamiltonien du système. Les premiers travaux dans ce domaine ont porté sur l'étude du modèle d'Ising premiers voisins avec un couplage antiferromagnétique sur un réseau triangulaire, et le terme de *frustration* est attribué à G. Toulouse [1].

La situation de frustration magnétique, dite géométrique, peut se produire sous des conditions particulières dans un réseau bidimensionnel. Le cas le plus simple a lieu dans un réseau triangulaire avec des spins d'Ising antiferromagnétique. Comme le montre la figure 1.1, si l'énergie entre deux spins ayant une interaction antiferromagnétique peut être minimisée, l'énergie des deux autres interactions ne peut pas être minimisée simultanément, quelque soit l'orientation du troisième spin. Autrement dit, il est possible de minimiser l'interaction entre deux spins en les anti-alignant, mais le troisième ne saurait pas comment s'orienter, faisant de lui un spin frustré.

Notons que les systèmes géométriquement frustrés ont souvent une géométrie triangulaire, et ce même dans des systèmes en trois dimensions constitués de tétraèdres reliés

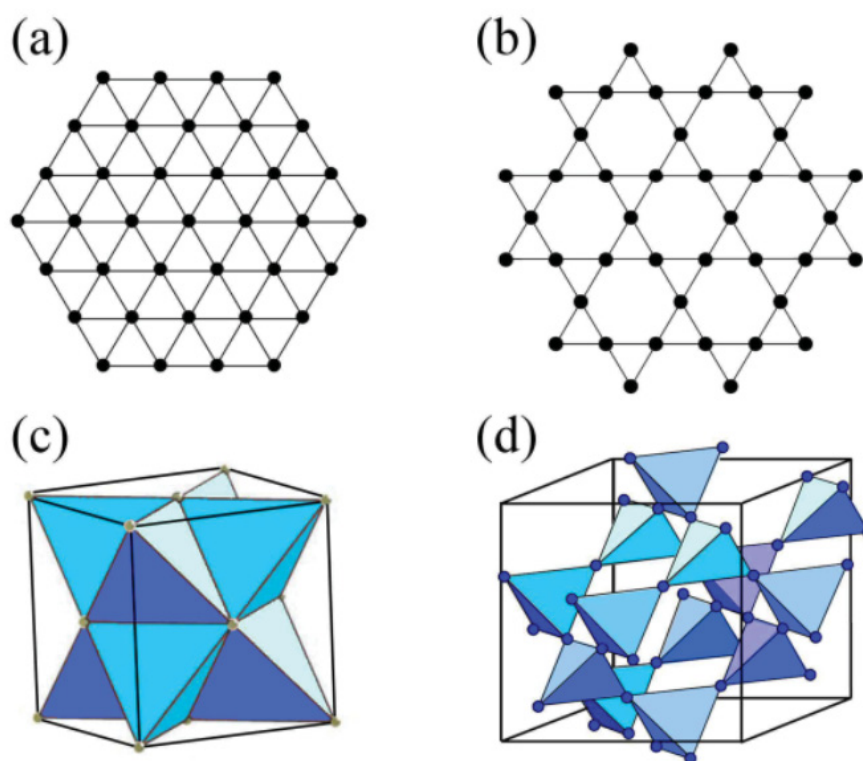


FIGURE 1.2 Analogues 3D des réseaux frustrés. (a) : Réseau triangulaire en cubique face centré. (b) : Réseau kagomé en pyrochlore. Extrait de [3]

par leurs sommets ou arêtes. Comme le montre la figure 1.2 où nous pouvons apercevoir le réseau triangulaire et kagomé avec leurs analogues en 3D, le réseau cubique face centré et pyrochlore respectivement.

Une des méthodes permettant de jauger le degré de frustration d'un système consiste à comparer la susceptibilité magnétique à la loi de Curie-Weiss. Cette méthode consiste à tracer l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, ce qui, à hautes températures donne le comportement linéaire suivant :

$$\chi^{-1} \propto T - \Theta_{CW} \quad (1.1)$$

Où la constante de Curie-Weiss Θ_{CW} caractérise la force des interactions, et est négative dans le cas des interactions antiferromagnétiques. Cette constante peut être déterminée en extrapolant linéairement l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température. En la comparant avec la température de Néel, température à laquelle le système s'ordonne, nous constatons que le système n'est pas frustré pour $T_N \sim \Theta_{CW}$, alors que $T_N \ll \Theta_{CW}$ dans

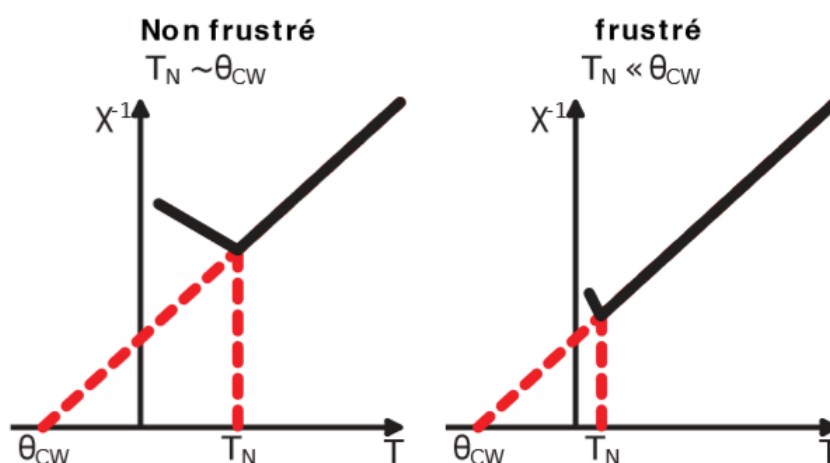


FIGURE 1.3 Extrapolation linéaire de l'inverse de la susceptibilité dans le cas non frustré à gauche, et dans le cas frustré à droite. Extrait de [4]

le cas frustré. Le rapport $f = |\theta_{CW}| / T_N$ est en général un bon indicateur du degré de frustration du système. (figure 1.3)

L'entropie résiduelle est aussi un indicateur de frustration. En effet, dans le cas de spins d'Ising en interaction antiferromagnétique disposés sur un triangle (figure 1.1, deux états équivalents d'énergie $E = J$ chacun sont équivalents, avec J étant la constante de couplage. L'entropie décrivant l'ensemble des états accessibles Ω par site qui s'écrit $S = k_B \ln \Omega$, est finie à température nulle et vaut $S/k_B = 1/3 \ln 2 \simeq 0.23$. L'entropie calculée à la limite thermodynamique de ce système par [5] vaut $S \simeq 0.323$. Ces systèmes peuvent explorer, durant un temps infini, tous les états de plus basses énergies équivalents, rendant ainsi leur état fondamental désordonné.

1.1.1 Glace de spin

Alors que la frustration géométrique a lieu principalement dans des systèmes dont les spins se situent sur les sommets ou arêtes d'un réseau triangulaire (ou en tétraèdre), et ont une interaction antiferromagnétique au plus proche voisin, comme présenté précédemment, une autre forme de frustration géométrique peut se produire dans des systèmes possédant une forte anisotropie non colinéaire, et un couplage ferromagnétique entre spins. Dans ce cas, le spin total de chaque tétraèdre doit être maximisé, en ayant deux spins pointant vers l'intérieur et deux spins pointant vers l'extérieur du tétraèdre (*two - in, two - out*). Ce problème est analogue à celui des liaisons hydrogènes dans une molécule d'eau à l'état

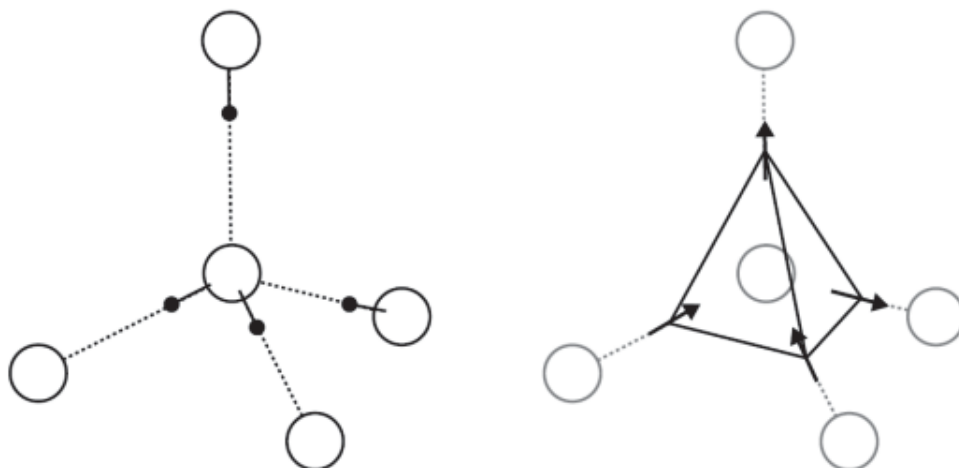


FIGURE 1.4 Analogie entre molécule d'eau et glace de spin. (gauche) Organisation des protons représentés par des petits cercles noirs, autour d'ions d'oxygène, représentés par des grands cercles, dans la glace d'eau. (droite) Même modèle, avec le centre de gravité des protons représenté par des flèches, dans une glace de spin. Extrait de [9]

solide (figure 1.4), où chaque atome d'oxygène est entouré de quatre autres occupant les sommets d'un tétraèdre. Ces atomes d'oxygène doivent avoir deux atomes d'hydrogène proches reliés par liaison covalente, et deux atomes d'hydrogène plus éloignés qui leur sont reliés par liaison hydrogène (*two – in, two – out*). Cette analogie est donc à l'origine de l'appellation *glace de spin* attribuée à ces systèmes frustrés. Ces systèmes possèdent une entropie résiduelle $S_0 = (Nk_B/2)\ln(3/2)$, identique à celle obtenue par Pauling dans la glace d'eau [6]. Les interactions entre proches voisins couplés ferromagnétiquement dans ces matériaux sont des interactions dipolaires. On retrouve les glaces de spin sur les réseaux pyrochlores, comme le $Dy_2Ti_2O_7$ [7] et le $Ho_2Ti_2O_7$ [8].

1.1.2 Verre de spin

Contrairement aux glaces de spin, les verres de spin sont des systèmes magnétiques dans lesquels les interactions peuvent être aléatoirement ferromagnétiques ou antiferromagnétiques. Il est possible d'observer dans ces systèmes des phénomènes de "vieillessement" et une dynamique vitreuse en dessous de la température de gel. Cette dynamique lente est à l'origine de l'appellation *verre de spin*. L'analogie avec les systèmes vitreux est aussi due au fait que ces systèmes restent constamment hors équilibre en dessous de la température de transition magnétique, propriétés que l'on retrouve également dans des systèmes

rhéologiques tels que les polymères ou les solutions colloïdales.

1.1.3 Liquide de spin

L'appellation liquide de spin est attribuée à des systèmes qui demeurent dynamiques et désordonnés bien en dessous de leur température de transition. En effet, même les glaces de spin peuvent être considérées comme des liquides de spin du fait qu'elles restent désordonnées à basse température sans pour autant pénétrer dans une zone gelée propre aux verres de spin, et ce même avec une dynamique extrêmement faible dans leur état fondamental[10][11]. Contrairement aux liquides de spin quantiques qui demeurent dynamiques jusqu'aux plus basses températures. Ces systèmes possèdent un état fondamental qui présente un degré d'enchevêtrement très élevé, et n'ont souvent qu'un seul spin demi entier participant au moment magnétique[12].

En plus de la configuration glace de spin, certains pyrochlores présentent une configuration en liquide de spin à basse température, à l'instar des $Tb_2Ti_2O_7$ [13], et $Yb_2Ti_2O_7$ [14]. Ce dernier présente une nette transition magnétique à ~ 250 mK, et un état fondamental qui a longtemps été considéré comme étant désordonné, mais une récente étude semble avoir trouvé des évidences pour un ordre à longue portée [15]. Le système kagomé $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$ (Herbersmithite) [2], semble présenter la même configuration à l'état fondamental et a été au centre d'un grand intérêt ces dernières années. Enfin, le $Nd_2Zr_2O_7$ est un nouveau candidat pour le liquide de spin sur un réseau pyrochlore[16].

Chapitre 2

Chaleur spécifique

Dans ce chapitre nous allons introduire la technique expérimentale de chaleur spécifique, dont les mesures ont été réalisées sur les échantillons $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, que nous présenterons par la suite, dans un réfrigérateur à dilution, permettant d'atteindre des températures de 100 mK.

2.1 Technique de chaleur spécifique

Cette technique consiste à mesurer la réponse thermique d'un échantillon suite à la variation de sa température. On définit la chaleur spécifique d'un matériau comme étant la quantité d'énergie à apporter, par changement de température, pour élever sa température d'un kelvin, tel que :

$$C_P = \lim_{dT \rightarrow 0} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \quad (2.1)$$

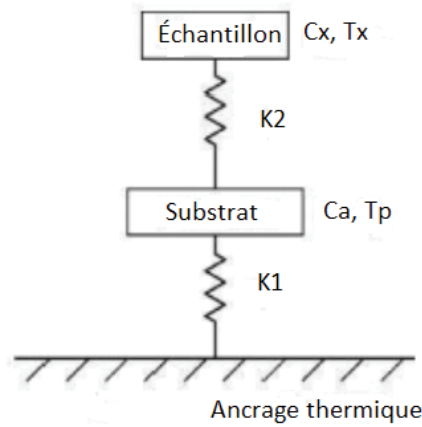


FIGURE 2.1 Schéma d'un dispositif expérimental usuellement utilisé pour des expériences de chaleur spécifique.

où la variation de température dT de l'échantillon est provoquée par la variation de chaleur dQ . Le dispositif expérimental généralement utilisé pour ces expériences est représenté à la figure 2.1, où l'échantillon, de chaleur spécifique C_x est placé sur un substrat (en saphir usuellement), de chaleur spécifique C_a , avec K_2 la conductance thermique résultante. Le substrat, de chaleur spécifique C_a , est relié au frigo par des fils qui permettent à la fois de créer un lien thermique de conductance K_1 entre le cryostat et le substrat, et les connexions électriques nécessaires pour chauffer l'échantillon et recueillir sa température. Les équations différentielles couplées qui régissent le système lorsqu'une puissance P est envoyée au système sont :

$$P = C_a \frac{dT_P}{dt} + K_2 (T_P - T_x) + K_1 (T_P - T_0) \quad (2.2)$$

$$0 = C_x \frac{dT_x}{dt} + K_2 (T_x - T_P) \quad (2.3)$$

Où l'équation (2.2) décrit le bilan d'énergie du substrat et l'équation (2.3) celui de l'échantillon, avec T_0 , T_a et T_x les températures du cryostat, du substrat et de l'échantillon respectivement. Dans le cas où l'échantillon est fortement couplé au substrat ($K_2 \gg K_1$), on peut considérer que $T_x \simeq T_P$, le bilan d'énergie devient alors :

$$P = (C_a + C_x) \frac{dT_P}{dt} + K_1 (T_P - T_0) \quad (2.4)$$

Une fois l'arrêt du chauffage, le système substrat-échantillon se stabilise à la température

d'équilibre T_0 , obtenue après résolution de l'équation différentielle (2.4) pour $P = 0$, tel que

$$T_P(t) = T_0 + \Delta T e^{-t/\tau} \quad (2.5)$$

où le taux de relaxation $\tau = (C_x + C_a) / K_1$. En connaissant la conductance K_1 et la chaleur spécifique du substrat, il est possible de déterminer celle de l'échantillon en mesurant le taux de relaxation τ . C'est ce qu'on appelle la méthode de relaxation. Alternativement, on peut mesurer la variation en température après une impulsion beaucoup plus courte que τ , qu'on appelle la méthode quasi-adiabatique. Un tel dispositif est pratique dans la mesure où il permet de facilement remplacer l'échantillon étudié, mais peut engendrer une sous estimation de la chaleur spécifique de l'échantillon, notamment dans le cas où ce dernier n'est pas bien relié au substrat, ou présente une grande capacité calorifique, auquel cas l'impulsion de chaleur ne fera que chauffer le substrat et se dissiper avant d'atteindre l'échantillon.

2.2 Dispositif expérimental

Afin de pallier les problèmes énoncés dans la section précédente, nous avons mis en place, dans le cadre de nos expériences, un dispositif dans lequel le thermomètre, le chauffage et un faible lien thermique sont directement reliés à l'échantillon, comme nous pouvons l'apercevoir à la figure 2.2. Même si un tel dispositif nécessite un nouveau montage pour chaque échantillon étudié, il permet de réduire de manière considérable les erreurs liées à la température étant donné que l'échantillon est directement relié au chauffage.

Ce dispositif est constitué d'un anneau en cuivre vissé à l'intérieur d'une boîte en cuivre. Cette dernière étant scellée par un écran de radiation pour bloquer les radiations provenant des hautes températures, et vissée à la chambre des mélange du réfrigérateur. L'échantillon, placé au centre de l'anneau, est soutenu par quatre fils en nylon très fins, sur lesquels il est collé à l'aide d'un vernis *General Electric* (GE). Ces fils sont ensuite soudés à l'anneau en cuivre. Ceci permet d'éviter que l'échantillon soit au contact du cryostat.

Le thermomètre et le chauffage sont fixés directement sur l'échantillon à l'aide du vernis GE. Le thermomètre est constitué d'une puce RuO_2 de résistance $1\text{ k}\Omega$, à température ambiante, placé sur un substrat d'aluminium. Le chauffage est constitué d'une puce métallique dont la résistance est de $500\ \Omega$.

Le faible lien thermique est constitué de fils de manganine, un alliage composé de cuivre, nickel et manganèse. Il relie l'échantillon à l'anneau de cuivre, et y est fixé avec de l'époxy d'argent. Sa longueur et son diamètre sont choisis après estimation de la capacité calorifique

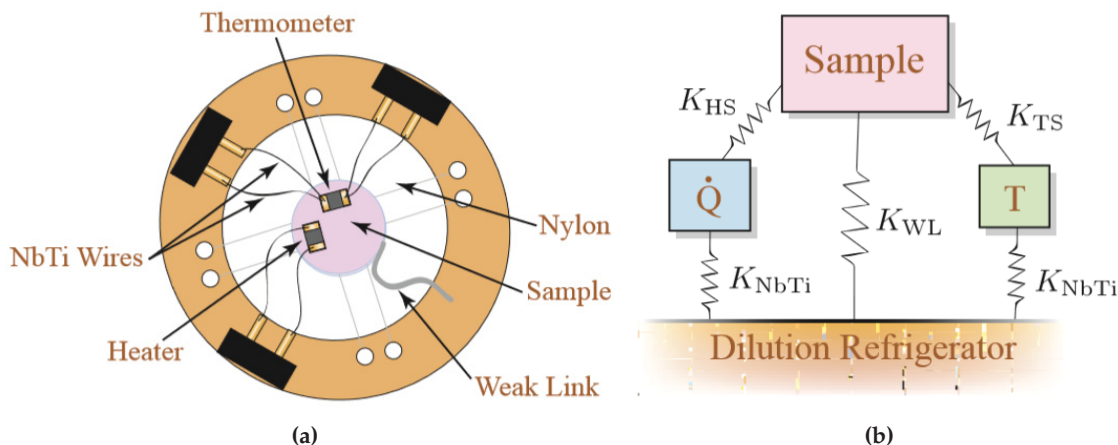


FIGURE 2.2 (a) Schéma de la cellule de chaleur spécifique utilisée dans nos expériences (b) Schéma représentant les liens thermiques et capacités calorifiques de notre système. Extrait de [17]

de l'échantillon, de sorte que le rapport C/K reste constant. La conductance thermique K du lien peut être calculée à l'aide de la loi de Wiedemann-Franz, en connaissant la résistivité du fil.

Le thermomètre et le chauffage sont reliés au réfrigérateur par des fils supraconducteurs de NbTi de $6 \mu\text{m}$ de diamètre. Un tel diamètre est obtenu en enlevant le cuivre entourant les fils de NbTi multi-filamentaires en les trempant dans un bain humide d'acide nitrique. Ces fils sont des alliages supraconducteurs jusqu'à une température de 10 K, et sont donc de très mauvais conducteurs de chaleur pour des températures allant jusqu'à 1 K. Ceci permet un meilleur contrôle de la chaleur qui entrera dans l'échantillon essentiellement par le faible lien thermique et non pas par les connexions électriques.

Les expériences de chaleur spécifique consistent à appliquer des impulsions de chaleur quasi-adiabatique Q , généralement comprises entre 10 nJ et $10 \mu\text{J}$, à notre échantillon, par le chauffage, et mesurer le changement de sa température ΔT . Si l'échantillon possède une très grande conductivité thermique, et que le temps durant lequel l'impulsion de chaleur appliquée est beaucoup plus court que le temps de relaxation à la température du cryostat, alors la différence de température ΔT est obtenue en extrapolant l'ajustement linéaire des données avant et après l'impulsion de chaleur, et en calculant la différence de température au point correspondant au milieu de l'impulsion. En revanche, dans le cas où l'échantillon présente une capacité calorifique plus faible, à certaines températures, avec un temps de relaxation à la température du cryostat plus faible, les données après impulsion peuvent

être ajustées par une exponentielle. La différence de température ΔT va donc être obtenue en calculant la différence à la moitié de l'impulsion de l'ajustement linéaire avant impulsion et de l'ajustement exponentiel après impulsion.

2.3 Réfrigérateur à dilution

Les expériences de chaleur spécifique ont été menées dans le réfrigérateur à dilution du département de physique de l'Université de Sherbrooke. À l'instar des réfrigérateurs conventionnels, le réfrigérateur à dilution utilise la chaleur latente de refroidissement d'un liquide en évaporation. Le choix du liquide étant lié aux températures que l'on souhaite atteindre. Ainsi, pour atteindre des températures inférieures à 20 K, l'utilisation de l'hélium s'impose dans la mesure où tout autre élément serait gelé à ces températures. Une fois la température de l'hélium liquide atteinte (4.2 K), le processus de circulation et d'évaporation de l'hélium se fait dans le 1 K pot, qui se stabilise aux environs de 1.2 K, du fait que la pression de vapeur de ^4He devient très petite à ces températures. Pour atteindre de plus basses températures, il est nécessaire d'utiliser l'isotope ^3He qui est plus léger, et qui a une pression de vapeur beaucoup plus faible que l'isotope ^4He . En circulant avec ^3He nous pouvons atteindre des températures de 250 mK. En combinant ces deux isotopes dans un réfrigérateur à dilution ^3He - ^4He , nous sommes capables d'atteindre des températures encore plus basses. Tel qu'il est décrit dans le livre *Matter and methods at low temperatures* [18], le réfrigérateur à dilution ^3He - ^4He fonctionne suivant deux principes : Le premier est que l'enthalpie H de ^3He est plus élevée lorsqu'il est mélangé à ^4He que lorsqu'il est pur. Le second est que pour des températures inférieures à 0.7 K, le mélange ^3He - ^4He se sépare en une phase diluée de ^3He et une phase concentrée de ^3He pure. À température nulle, la phase diluée contient une concentration de ^3He de 6.6%, alors que la phase concentrée ne contient que du ^3He pure.

Le premier principe est donc à l'origine du refroidissement aux plus basses températures, dans la mesure où l'enthalpie H résultante de l'évaporation du ^3He diluée, dans la chambre des mélanges, sera très grande et aboutira à un refroidissement conséquent. La différence d'enthalpie ΔH s'écrit :

$$\Delta H = T \int_0^T \left(\frac{C_D}{T'} - \frac{C_C}{T'} \right) dT' \quad (2.6)$$

Lorsque la phase concentrée et la phase diluée sont à l'équilibre chimique, avec $\mu_C = \mu_D$. La chaleur spécifique de ^3He dilué, $C_D \simeq (106 \text{ J/K}^2 \text{ mol}) T$ est beaucoup plus grande que celle de ^3He concentré, $C_C \simeq (22 \text{ J/K}^2 \text{ mol}) T$, il en résulte donc une différence d'enthalpie

$\Delta H \simeq (84\text{J}/\text{K}^2\text{mol}) T^2$ entre les deux phases. Cela se produit à des températures inférieures à 40 mK, où le rapport C/T est constant.

Plus généralement, le réfrigérateur à dilution fonctionne suivant deux voies de circulation. La première, appelée still, est la voie par laquelle le mélange est injecté. La seconde est celle par laquelle le mélange retourne une fois que la séparation des phases a eu lieu dans la chambre des mélanges, où la phase concentrée, plus légère, va flotter au dessus de la phase diluée, comme le montre la figure 2.3. La pression de valeur de ^3He étant plus élevée que celle de ^4He , le ^3He sera évaporé vers le still en premier, par pression osmotique. Cette extraction va permettre à plus de ^3He de retourner dans la phase diluée, augmentant ainsi la différence d'enthalpie ΔH entre la phase concentrée et la phase diluée, et aboutissant à plus de refroidissement.

Pour garantir un refroidissement optimal, le secret de fabrication d'un réfrigérateur à dilution réside dans pré-refroidissement de ^3He entrant dans le frigo. Ce dernier est en premier lieu condensé par le 1K pot, puis refroidit par le still qui est maintenu à 0.7 K. Enfin, il pénètre dans la chambre des mélanges dans la phase diluée à travers les échangeurs de chaleur.

Cette étape de pré-refroidissement est cruciale au bon fonctionnement du réfrigérateur à dilution, et permet aux systèmes les plus avancés d'atteindre une température de 2 mK [18]. Le réfrigérateur utilisé dans le cadre de ce projet a été fabriqué par *Janis Research*, et peut atteindre une température de 20 mK.

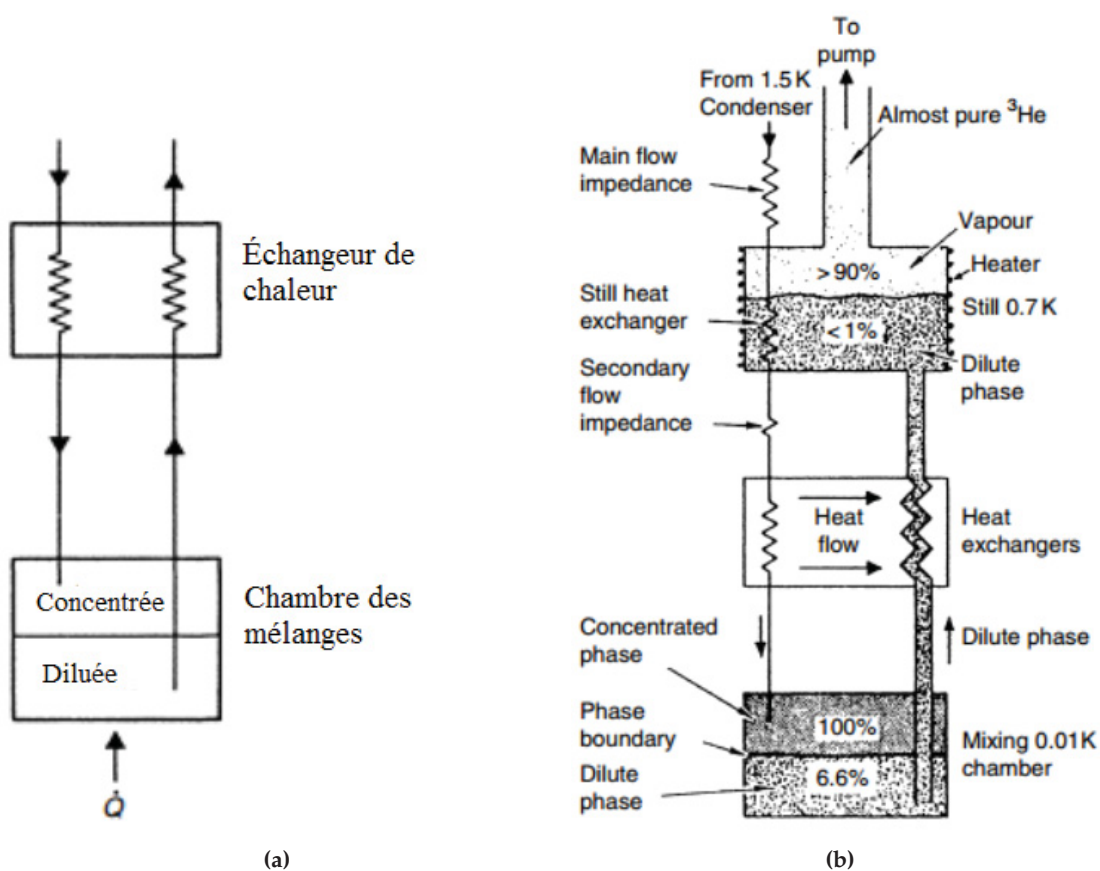


FIGURE 2.3 (a) Diagramme de séparation des phases dans la chambre des mélanges d'un réfrigérateur à dilution. (b) Schéma de la partie du réfrigérateur à dilution qui se trouve dans le vide, et entourée par le bain de ^4He liquide. Le ^3He arrivant par le still est condensé en premier par le pot à 1.5 K. Extrait de [18].

Étude du $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ par chaleur spécifique

3.1 La structure Pyrochlores

Parmi les systèmes magnétiques frustrés susceptibles de présenter des fluctuations de spin quantiques, et dont l'état fondamental peut présenter des configurations de spin exotiques, les oxydes de pyrochlore, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, où les ions A et B se situent sur les sommets de deux sous réseaux en tétraèdres distincts qui s'interpénètrent (figure 3.1), ne cessent d'attirer l'attention depuis plus de 20 ans. Ces matériaux sont fortement frustrés géométriquement si au moins un seul de ces ions est magnétique, et que l'interaction entre plus proches voisins est antiferromagnétique. Par conséquent, les spins Heisenberg couplés dont le couplage est antiferromagnétique sur un réseau pyrochlore sont dans l'incapacité de développer un ordre à longue portée à température nulle, rendant leurs études à très basses températures très intéressantes. En réalité, les interactions autres que les échanges entre plus proches voisins jouent toujours un rôle important. Les interactions entre spins éloignés, interactions dipolaires, et les couplages magnétoélastiques sont des exemples concrets de contributions faites à l'Hamiltonien Heisenberg des premiers voisins, \mathcal{H}_H . Ces interactions complémentaires que l'on note \mathcal{H}_E , sont en général plus faibles que \mathcal{H}_H et souvent plusieurs termes de \mathcal{H}_E rivalisent pour apporter leur contribution et ainsi dicter le comportement du couplage entre spins en dessous de la température de transition magnétique. Ces derniers vont notamment être à l'origine d'un ordre magnétique à longue portée, ou d'éventuelles fluctuations quantiques dans l'état fondamental. C'est ainsi que les oxydes de pyrochlore magnétiques semblent présenter une large gamme de phénomènes magnétiques et thermodynamiques. Parmi ces phénomènes rencontrés dans les oxydes de pyrochlore, nous retrouvons un gel de type verre de spin dans le $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [19], un comportement liquide de

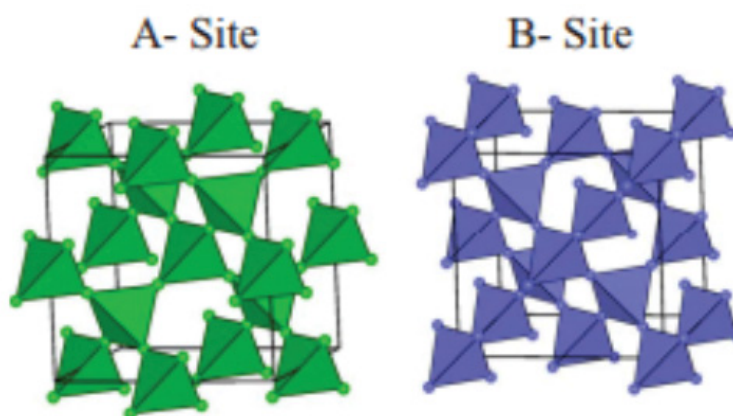


FIGURE 3.1 Représentation des ions A et B sur les sous réseaux d'un pyrochlore. Extrait de [20]

spin dans le $Tb_2Ti_2O_7$ [20], une glace de spin désordonnée dans les $Ho_2Ti_2O_7$ et $Dy_2Ti_2O_7$ [21], une glace de spin ordonnée dans le $Tb_2Sn_2O_7$ [22] et de la supraconductivité dans le $Cd_2Re_2O_7$ [23]. Les glaces de spin, mentionnés dans l'introduction, font aussi partie de cette catégorie de matériaux mais avec une anisotropie Ising et une interaction ferromagnétique. Dans le cas d'une anisotropie Ising et un échange antiferromagnétique, la frustration est perdue et un ordre *all – in all – out* à tendance à se former.

La structure cristalline de $Sm_2Ti_2O_7$ est cubique et appartient au groupe d'espace $Fd3m(3.2)$. Le monocristal de $Sm_2Ti_2O_7$ utilisé dans le cadre de ce projet a été préparé par technique de la zone fondue, et nous a été fourni par le groupe de recherche de Chris Wiebe à University of Manitoba.

3.2 Travaux précédents sur $Sm_2Ti_2O_7$

Une précédente étude de l'échantillon $Sm_2Ti_2O_7$ a été réalisée en 2008 par Singh *et al.* [25]. Cette étude consista à mesurer la chaleur spécifique de l'échantillon entre 0.5 et 300 K, et sa susceptibilité magnétique entre 2 et 300 K. Les résultats de chaleur spécifique de l'échantillon STO sont présentés à la figure 3.3(a), avec ceux des échantillons SZO et LZO (non magnétique). La chaleur spécifique de l'échantillon STO est plus élevée que celle de l'échantillon non magnétique LZO jusqu'à 150 K. Comme la chaleur spécifique d'origine phononique de ces deux composés homogènes est supposée être du même ordre, la différence est donc d'origine magnétique et proviendrait de la contribution Schottky émanant d'un gap dans le champ cristallin du multiplet $Sm^{3+} J = 5/2$. Au dessus de 150 K,

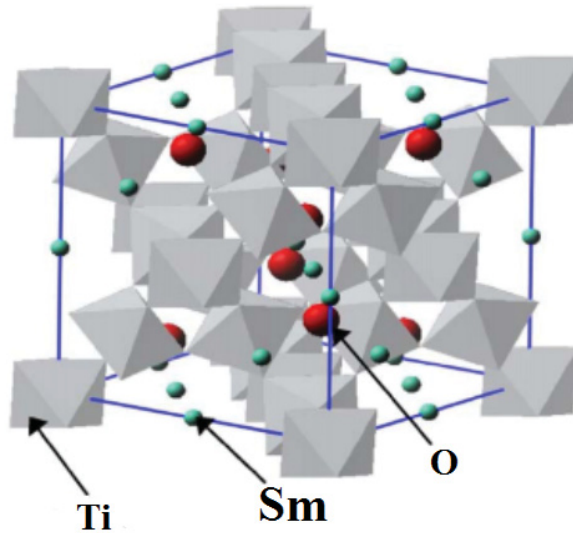


FIGURE 3.2 Cellule unitaire du pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Extrait de [24]

le fait que la chaleur spécifique du STO semble être plus faible que celle de l'échantillon LZO est attribué au fait que la masse moléculaire du STO soit plus faible.

La chaleur spécifique des isolants magnétiques tels que le STO peut s'exprimer comme la somme algébrique de la chaleur spécifique nucléaire (C_N), la chaleur spécifique du réseau (C_{res}), et la chaleur spécifique magnétique (C_{mag})¹. La contribution nucléaire du composé Sm^{3+} n'est conséquente qu'en dessous de 0.4 K [27]. De ce fait, la chaleur spécifique mesurée entre 0.5 et 300 K ne peut être due qu'à la composante magnétique et la composante du réseau. Par la suite, la composante magnétique de l'échantillon STO, C_{mag} , a été déterminée en soustrayant la composante du réseau, C_{res} , du composé non magnétique LZO entre 2 et 300 K. Le changement d'entropie associé, à basses températures, ΔS_{mag} est calculé par la formule :

$$\Delta S(T) = \int_{T_0}^T \left(\frac{C_{mag}}{T} \right) dT \quad (3.1)$$

avec $T_0 \sim 0.5\text{K}$, la plus basse température mesurée.

1. Notons que dans ces systèmes le couplage entre réseau et spins sont très faibles. Par exemple, dans le composé $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, les mesures ultrasonores, ont montré un maximum dans les vitesses ultrasonores de l'ordre de 400 parties par million. On peut considérer qu'avec des vitesses aussi faibles, le couplage entre le réseau et les spins est également faible [26].

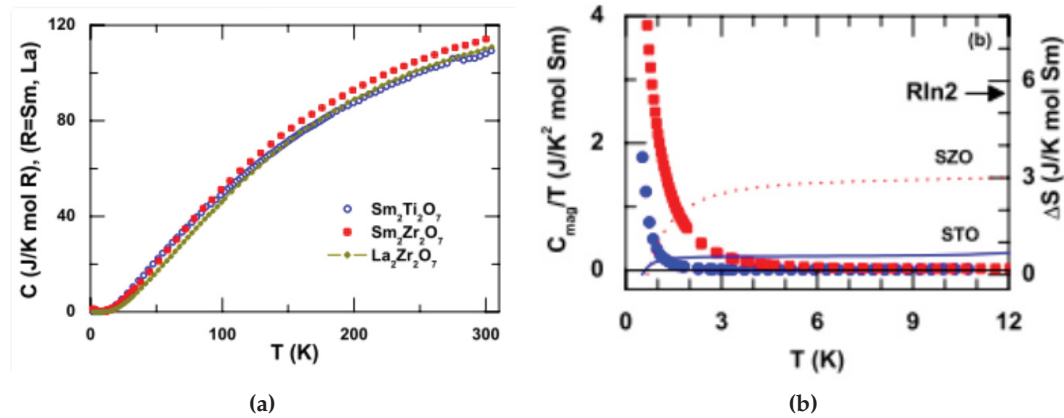


FIGURE 3.3 (a) Chaleur spécifique (C) des pyrochlores $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en fonction de la température entre 2 et 300 K. (b) La variation de l'entropie ΔS (axe de droite) et C_{mag}/T (axe de gauche) des pyrochlores STO et SZO en fonction de la température. Extrait de [25]

La variation de C_{mag} et ΔS_{mag} en fonction de la température du STO à basse températures est représentée à la figure 3.3(b). À basses températures, C_{mag} du STO augmente fortement en refroidissant l'échantillon en dessous de 2 K, et est négligeable entre 2 et 10 K. Cette augmentation de C_{mag} en dessous de 2 K est probablement due à des corrélations à courte portée entre spins Sm. En revanche, aucun ordre magnétique ni de gel n'est observé jusqu'aux plus basses températures mesurée $T = 0.5\text{K}$. La variation de l'entropie magnétique entre 0.5 et 10 K ne représente que 13% de $R \ln 2$.

La susceptibilité magnétique (χ) en courant continu en fonction de la température du STO est représentée à la figure 3.4. Cette dernière dépend fortement de la température et connaît un maximum à $T_{\text{max}} = 140\text{K}$. En refroidissant l'échantillon, la susceptibilité magnétique décroît de 12% de la valeur de T_{max} avant d'augmenter fortement en dessous de 50 K.

Pour comprendre l'origine du maximum de la susceptibilité du STO, ce dernier a été comparé à l'échantillon $\text{Sm}_{0.05}\text{Y}_{1.95}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (SYTO), dans lequel près de 98.5% des ions Sm^{3+} ont été remplacés par les ions non magnétiques Y^{3+} . Si seulement 2.5% des ions Sm^{3+} sont bien isolés les uns des autres dans l'échantillon SYTO, alors toutes les caractéristiques magnétiques de cet échantillon pourraient être attribuées aux propriétés de spin de l'ion Sm dérivant du champ cristallin, dans la structure pyrochlore. Dans l'encart de la figure 3.4 sont représentés les susceptibilités du SYTO et STO, où nous pouvons constater une bosse dans la susceptibilité du SYTO à la même température où celle du STO connaît un maximum, ce

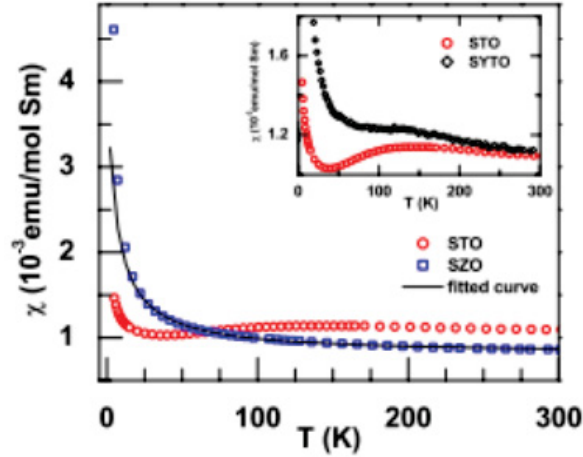


FIGURE 3.4 Susceptibilité magnétique du pyrochlore STO en fonction de la température entre 2 et 300 K. L'encart montre la susceptibilité du STO avec celle du $\text{Sm}_{0.05}\text{Y}_{1.95}\text{Ti}_2\text{O}_7$ (SYTO) en fonction de la température entre 2 et 300 K. Extrait de [25]

qui indique que la susceptibilité magnétique du STO est très probablement liée au champ cristallin.

La variation linéaire de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué du STO, représenté à la figure 3.5, semble être cohérente en dessous de 5 K. Par suite, la susceptibilité de cet échantillon a pu être ajustée, entre 5 et 20 K, en suivant l'équation suivante :

$$\chi = \chi_{CW} + \chi_{VV} \quad (3.2)$$

où $\chi_{CW} = N_A \mu_{eff}^2 / 3k_B (T - \theta_P)$ est la contribution Curie-Weiss émanant du splitting Zeeman du multiplet $J = 5/2$ de l'ion Sm^{3+} , et $\chi_{VV} = 20\mu_B^2 / 7k_B \Delta_J$ est la contribution de Van Vleck indépendante de la température provenant du premier multiplet excité $J = 7/2$ de l'ion Sm^{3+} à $\Delta_J \approx 4T_{labo}$ ($T_{labo} \sim 300\text{K}$), et θ_P la température de Curie-Weiss. Dans le cas du STO, χ_{CW} provient essentiellement du doublet de Kramers dans l'état fondamental de l'ion Sm^{3+} , les états excités du champ cristallin sont à plus hautes températures que la gamme choisie pour l'ajustement. Ce procédé a permis d'obtenir un $\mu_{eff} = 0.15\mu_B$, $\chi_{VV} = 9.4 \times 10^{-4} \text{emu/mol}$, and $\theta_P = -0.26\text{K}$. La valeur du moment effectif de l'ion Sm^{3+} dans le doublet de fondamental est beaucoup plus petite que la valeur du moment effectif d'un ion isolé de Sm de $\mu_{eff} = 0.83\mu_B/\text{Sm}$, qui peut être calculé à partir du facteur de Landé :

$$g_J \simeq \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.3)$$

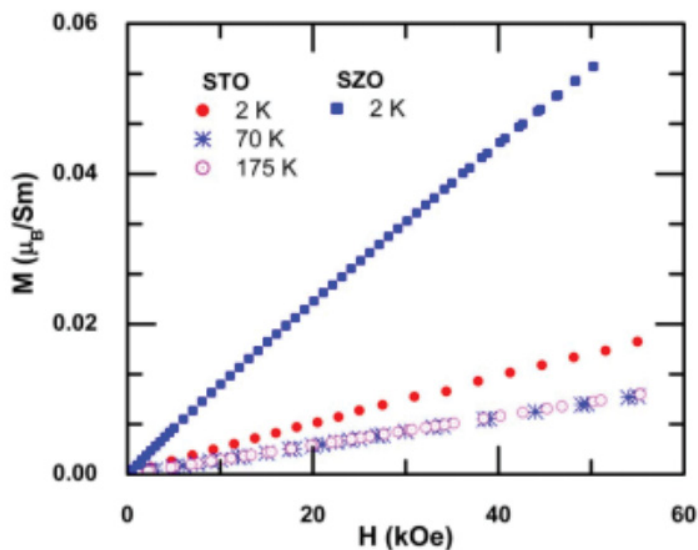


FIGURE 3.5 Aimantation du pyrochlore STO à 2, 70 et 175 K en fonction du champ magnétique appliqué. Extrait de [25]

et

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (3.4)$$

Une petite température négative de Curie-Weiss indique une faible interaction antiferromagnétique entre spins Sm, ce qui est cohérent avec la dépendance en champ magnétique de l'aimantation (figure 3.5).

Ainsi, cette étude suggère que ce pyrochlore commence à développer une corrélation à courte portée entre spins Sm en dessous de 2 K, qu'aucun ordre magnétique n'est visible jusqu'à 0.5 K, et que l'entropie entre 0.5 et 10 K ne représente que 12% de sa valeur totale théorique. Ajouté à cela, l'augmentation du terme magnétique de la chaleur spécifique en dessous de 2 K pourrait présager l'existence d'une transition magnétique à plus basses températures. C'est dans cette perspective que nous avons décidé d'explorer le comportement de ce matériau à plus basses températures avec des expériences de chaleur spécifique.

3.3 Résultats et discussion

Nos expériences ont été menées dans un réfrigérateur à dilution $^3\text{He } ^4\text{He}$ présenté dans le chapitre précédent, où la chaleur spécifique de l'échantillon STO a été mesurée entre 0.16 et 1 K. Ces données ont ensuite été combinées avec celles de Chris Wiebe de l'université du Manitoba, et vont jusqu'à 4 K. Ces résultats sont présentés à la figure 3.6, l'augmentation de la chaleur spécifique magnétique observée par Singh *et al* s'avère donc être une nette transition magnétique, avec un pic à 0.36 K. à plus basses températures, la chaleur spécifique semble s'ajuster avec une loi de puissance T^3 , ce qui indique une forte implication des magnons et un ordre antiferromagnétique avec une faible anisotropie. Si l'anisotropie était forte, la chaleur spécifique aurait une dépendance exponentielle.

La variation d'entropie obtenue avec l'équation (3.1) est représentée dans l'encart de la figure 3.6(b). Alors qu'elle ne représentait que 12% de $R \ln 2$ entre 0.5 et 10 K dans l'étude faite par Singh *et al*, elle représente désormais 79% de $R \ln 2$ après intégration de la transition. Les 21% manquants n'aurait pas été atteint en extrapolant la loi de puissance T^3 à 0 K, ce qui aurait eu pour effet de faire passer la variation d'entropie à 82% de $R \ln 2$, tel qu'il est présenté dans l'encart de la figure 3.6(b). Ce manque pourrait être dû à une faible chaleur latente, en considérant la transition comme étant faiblement de premier ordre.

Notons aussi que la contribution nucléaire ($C_N = a/T^2$) est extrêmement faible, du fait des faibles énergies nucléaires et du pic de la courbe Schottky se situant à très basses températures (3.6). À défaut de pouvoir le calculer, nous pouvons l'estimer en se basant sur la valeur obtenue pour le $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ par Quilliam *et al.*[28], et la ré-échelonner suivant le moment magnétique de Sm, étant donné que les noyaux Sm et Gd sont très semblables en terme d'abondance naturelle et de rapport gyromagnétique. Pour le $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, le terme nucléaire est $a = 1.35 \times 10^{-4}$ JK/mol de Gd pour un moment magnétique de $7.95 \mu\text{B}$. Avec un moment magnétique de $0.15 \mu\text{B}$, le terme nucléaire du $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ est $a = 2.55 \times 10^{-6}$ JK/mol de Sm seulement.

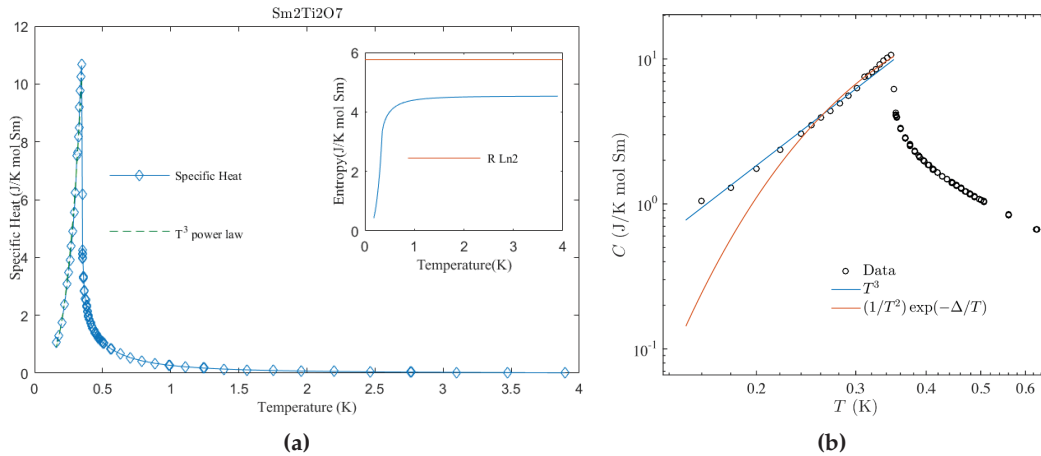


FIGURE 3.6 (a) Chaleur spécifique de l'échantillon STO entre 0.16 et 4 K. (Encart) : Variation de l'entropie magnétique entre 0.16 et 4 K. (b) Chaleur spécifique de l'échantillon STO à l'échelle log, avec ajustements exponentiel et T^3 .

En somme, ces expériences réalisées sur l'échantillon Sm₂Ti₂O₇ s'inscrivent dans la continuité des expériences précédentes. La basse température de transition magnétique est cohérente avec les faibles valeurs d'interaction d'échange ($\theta_{CW} = -0.26K$) et interaction dipolaire (car un moment de $\mu_{\text{eff}} = 0.15\mu_B$ mène à une interaction dipolaire négligeable) déterminées par mesures de susceptibilité magnétique. Certains systèmes magnétiques possédant la même structure et dont les interactions sont principalement dipolaires, présentent un état fondamental fortement dégénéré, avec une entropie non nulle à $T = 0K$. Ce sont les glaces de spin Dy₂Ti₂O₇ et le Ho₂Ti₂O₇, dont les études en susceptibilité ont montré une dépendance en fréquence jusqu'à $T = 2K$. En revanche, le Sm₂Ti₂O₇ n'a montré aucune dépendance en fréquence de sa susceptibilité, dans la même gamme de température, ceci prouve que les ions Sm restent non corrélés jusqu'à très basse température, et que les faibles interactions sont à l'origine de la faible température de transition.

Par contre dans un système avec une interaction d'échange antiferromagnétique dominante, une interaction dipolaire importante lève la dégénérescence de l'état fondamental et induit de l'ordre magnétique, comme dans les Gd₂Ti₂O₇ [29] et Gd₂Sn₂O₇ [30]. Dans le Sm₂Ti₂O₇, le moment magnétique est suffisamment faible pour que l'interaction dipolaire soit complètement négligeable. La levée de dégénérescence est également provoquée par une anisotropie Ising, ce qui est possiblement le cas dans le Sm₂Ti₂O₇. Dans ce cas on aurait un ordre à longue portée de type *all – in all – out*, comme illustré à la figure 3.7. Une telle configuration est notamment rencontrée dans le pyrochlore iridate Sm₂Ir₂O₇[31]

Cependant, le fait que l'on obtienne une dépendance T^3 de la chaleur spécifique en

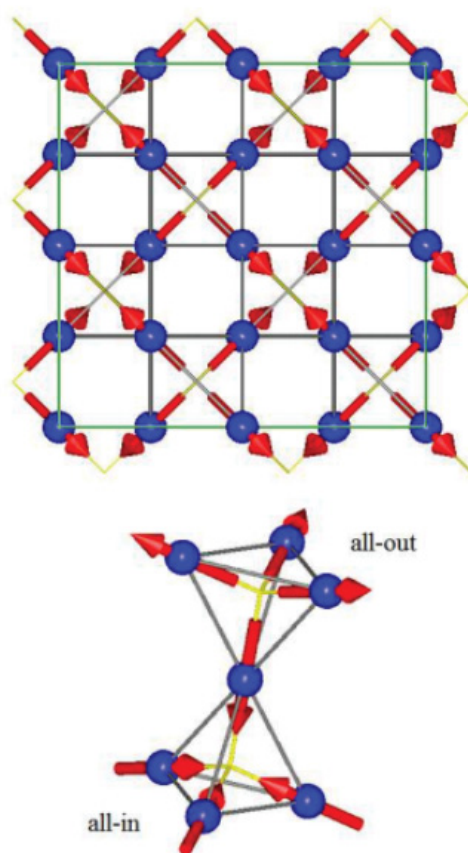


FIGURE 3.7 (haut) vue en deux dimensions de la structure magnétique *all – in all – out* du $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. (bas) vue en trois dimensions de la structure tétraédrale du $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Extrait de [32]

dessous de la transition, et non une tendance exponentielle $e^{-\Delta/T}$ (figure 3.6 b), nous indique que cette anisotropie est relativement faible. On pourrait donc supposer que des fluctuations quantiques aident le système à trouver son état fondamental par un processus qu'on appelle l'ordre-par-désordre[33].

Une autre possibilité consiste à comparer la chaleur spécifique du $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à celle du $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, ce dernier à été étudié par Dalmas de Réotier *et al.*[34] et dont l'état fondamental a été prouvé comme étant un aimant XY. La figure 3.8(a) présente une comparaison de la chaleur spécifique du $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et celle du $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Alors que les données de ces composés semblent similaires, nous nous intéressons par la suite à leurs comportements critiques dans la phase paramagnétique, qui du fait de la transition de second ordre, suit la loi de puissance suivante :

$$C_{elec}(T) = \frac{C_{sh}}{\alpha} \left[\left(\frac{T - T_N}{T_N} \right)^{-\alpha} - 1 \right] \quad (3.5)$$

où C_{sh} est une constante, α l'exposant critique après la transition et T_N la température de transition. La figure 3.8(b) montre l'ajustement de la chaleur spécifique après la transition. L'exposant critique obtenu est de -0.1427 alors que celui obtenu dans le cas du ETO est de -0.015, ce qui exclut la possibilité d'un état fondamental XY. Le comportement critique obtenu dans notre cas est néanmoins semblable à un modèle Heisenberg observé dans le pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [35],[36].

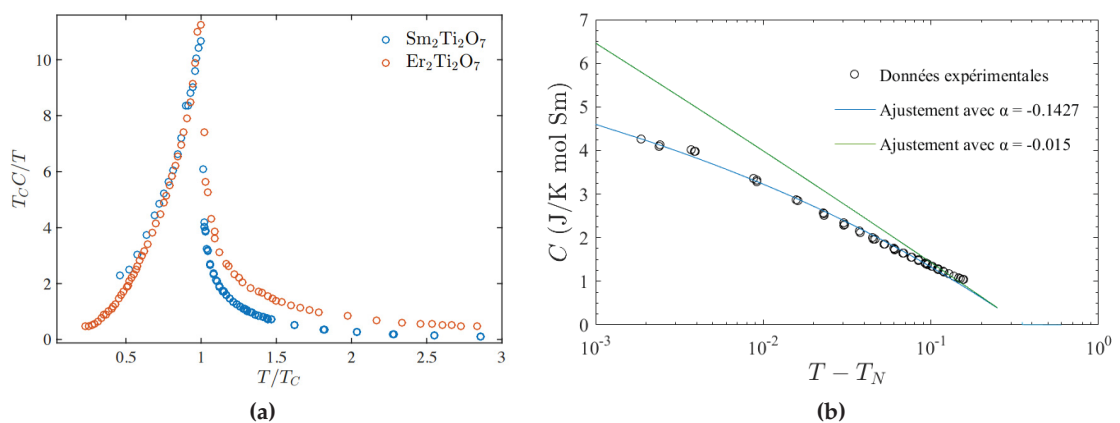


FIGURE 3.8 (a) Comparaison entre la chaleur spécifique du STO et du ETO extraite de [34].
(b) Ajustement de la chaleur spécifique après la transition pour $\alpha = -0.1427$ et $\alpha = -0.015$.

Chapitre 4

Rotation de spins de muons

4.1 Technique μ SR et montage expérimental à TRIUMF

La technique de μ SR, dont l'acronyme signifie *Muon Spin Relaxation, Rotation and Resonance*, est utilisée dans des domaines tels que la chimie, la physique du solide ou la fusion nucléaire assistée, et qui consiste à implanter des muons (positifs ou négatifs) dans des matériaux afin d'étudier leur magnétisme local. Le muon est une particule élémentaire de spin demi entier, que l'on retrouve principalement dans les rayons cosmiques arrivant sur terre. Toutefois, il est possible de les produire dans des cyclotrons pour un usage expérimental.

4.1.1 Production et caractéristiques des muons

Les expériences menées en cyclotrons visent à produire des muons positifs principalement, car contrairement aux muons négatifs, qui s'implantent au niveau des noyaux atomiques, l'implantation des muons positifs a lieu loin des noyaux et dans les régions à fortes densités électroniques, ce qui en fait une particule de choix pour l'étude du magnétisme dans les matériaux, ou en physique de la matière condensée de manière générale. En effet, les muons sont des particules élémentaires appartenant à la famille des leptons, mais sont souvent considérés comme des protons de masse inférieure, dans le cadre de ces expériences.

Biens qu'ils soient les constituants principaux des rayons cosmiques arrivant sur terre, leur production à grande échelle qui permettrait leur application pour des fins expérimentales nécessite la mise en œuvre d'expériences au sein de grands instruments tels que des

cyclotrons ou synchrotrons. Ces expériences consistent à envoyer des faisceaux de protons (p) à haute énergie (généralement 600 MeV) sur des cibles contenant des protons immobiles (graphite usuellement) pour générer des pions π^+ . Ces derniers se désintègrent au bout de 26 ns et donnent naissance aux muons μ^+ , selon les réactions suivantes :



où ν_μ est un neutrino à saveur muonique. Ces réactions sont aussi à l'origine de la création de muons de charges négatives, μ^- , qui seront toutefois piégés par la cible et n'entrent pas en jeu dans les expériences.

Afin de respecter la conservation de la quantité de mouvement du pion, ainsi que la neutralité de son spin, les muons et neutrinos résultants de la désintégration de ce dernier, doivent avoir des quantités de mouvement et des spins opposés. Or le neutrino possède naturellement un spin colinéaire et opposé à sa quantité de mouvement (du fait de son hélicité négative). Il est donc possible de produire des faisceau de muons 100% polarisés en spin, avec un spin pointant dans la direction opposée à leur direction de propagation, comme le montre la figure 4.1.

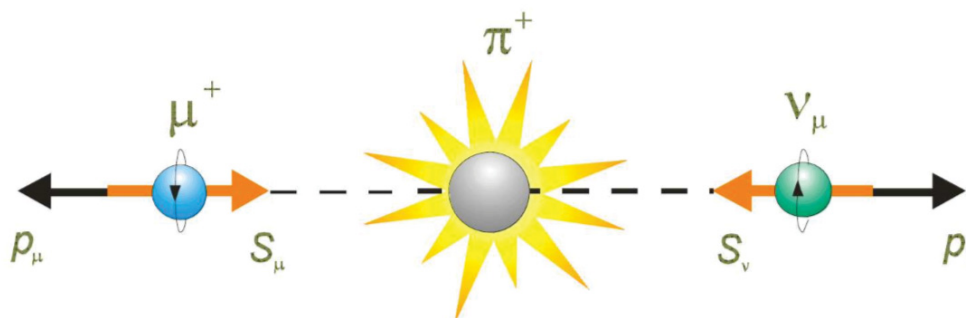


FIGURE 4.1 Désintégration du pion π^+ en un muon μ^+ (à gauche) et un neutrino ν_μ (à droite) avec les directions de spin et impulsions associées. Extrait de[2]

Le muon est une particule ayant une masse d'environ $106 \text{ MeV} \cdot c^{-2}$. il est 9 fois plus léger que le proton et 200 fois plus lourd que l'électron. Les muons sont de charge positive et possèdent un rapport gyromagnétique particulièrement élevé, $\gamma_\mu/2\pi = 135.5 \text{ MHz} \cdot \text{T}^{-1}$, 3 fois plus grand que celui du proton, leur assurant ainsi une grande sensibilité au magnétisme. Le muon va donc se comporter comme une véritable sonde du magnétisme local du fait

de son spin. Les expériences de μ SR nous permettent donc d'étudier tous les types de matériaux, contrairement à la RMN qui nécessite la présence d'un noyau de spin non nul.

4.1.2 Détection des muons

Les expériences de μ SR consistent à remonter au magnétisme local des matériaux étudiés à partir du produit de désintégration du muon, une fois implanté dans le matériau. Étant une particule instable, le muon se désintègre avec un temps de demi vie de $\tau \simeq 2.2 \mu\text{s}$, selon la loi de décroissance $e^{-t/\tau}$ [37]. Il se désintègre en un positron et une paire neutrino-antineutrino, d'après l'équation suivante :



Le neutrino et l'antineutrino interagissant très peu avec la matière, seul le positron est détecté. Contrairement aux muons qui sont émis avec un spin parfaitement parallèle à leur quantité de mouvement, la direction d'émission du positron est reliée au spin du muon par la relation suivante :

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

où $a(\epsilon)$ est un paramètre dépendant de l'énergie du positron émis, et qui définit l'asymétrie de désintégration du muon. Les paramètres ϵ et θ représentent l'énergie du positron émis et son angle d'émission par rapport à la direction du spin du muon respectivement (4.2). La distribution de probabilité angulaire est représentée dans la figure 4.2, avec en (a), la représentation de la précession du muon à la fréquence de Larmor ($\omega = -\gamma_\mu B$), où B est le champ magnétique local perçu par le muon et γ_μ son rapport gyromagnétique. C'est donc en détectant le nombre de positrons émis à différents angles que nous allons pouvoir remonter au spin du muon au moment de sa désintégration, et donc aux aimantations locales de notre échantillon.

Contrairement aux expériences de RMN, où la position de la sonde est bien connue d'après la structure cristallographique, il n'est pas évident de connaître avec précision la position de la sonde en μ SR. La position où s'arrêtent les muons dans l'échantillon dépend principalement de sa nature. Dans les oxydes, on estime que les muons s'arrêtent préférentiellement au voisinage des ions oxygène, à une distance d'environ 1 Angstrom [38], où ils ont tendance à former une liaison avec l'ion électronégatif d'oxygène.

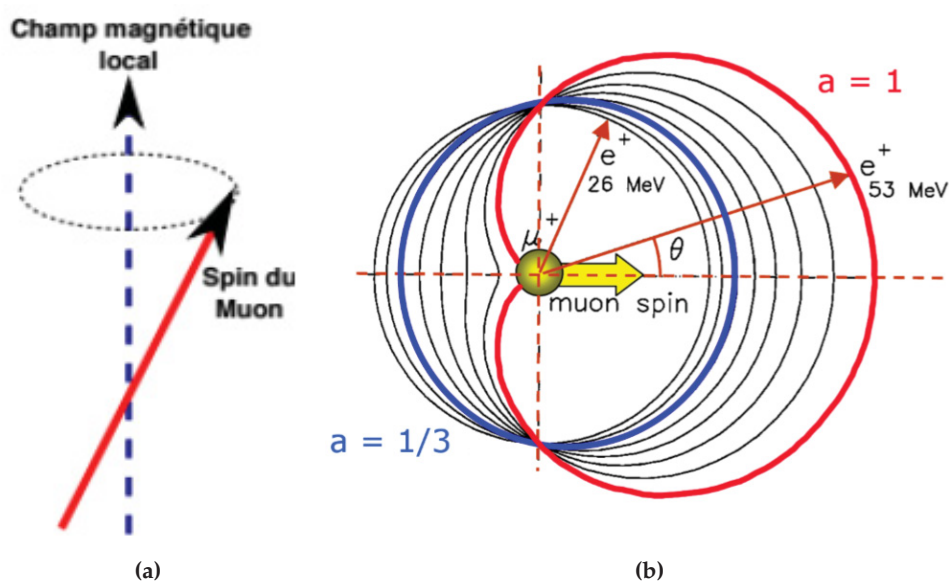


FIGURE 4.2 (a) Précession d'un muon dans un champ magnétique local. (b) distribution de probabilité angulaire du positron selon son énergie ε et l'angle θ . Extrait de [39]

4.1.3 Dispositif expérimental

Les expériences menées dans le cadre de ce projet ont été réalisées au centre de recherche TRIUMF à Vancouver. La source de muons qui y est produite est dite continue et consiste à émettre un faisceau de muons dont l'intensité est quasi-continue. À son arrivée, le muon porté par ce faisceau déclenche un chronomètre placé devant l'échantillon au temps t_0 , et une fois que le positron résultant de sa désintégration est détecté par les détecteurs en amont (Backward) ou en aval (Forward), le chronomètre s'arrête au temps t , tel qu'il est représenté sur la figure 4.3. Pour être sûr que le positron détecté au temps t provient bien de la désintégration du muon ayant déclenché le chronomètre à t_0 , l'événement est rejeté dans le cas où un deuxième muon est détecté dans l'intervalle $[t_0, t]$. Cette technique permet donc l'acquisition de mesures ayant une bonne résolution en temps de l'ordre de $1ns$. Cependant, ces sources présentent un comptage relativement faible (environ 20 millions de muons par heure à Triumf). Une autre source utilisant la même technique est disponible au Paul Scherrer Institute (PSI) à Villigen en Suisse. Cette technique s'oppose à celle dite pulsée, qui consiste à implanter les muons par paquets, d'environ 250, ce qui permet d'avoir une plus grande statistique de comptage (environ 80 millions par heure) et qui est disponible au Rutherford Appleton Laboratory au Royaume Uni, ainsi qu'au High Energy Accelerator Research Organisation à Tokai Au Japon, mais qui a une résolution beaucoup plus faible.

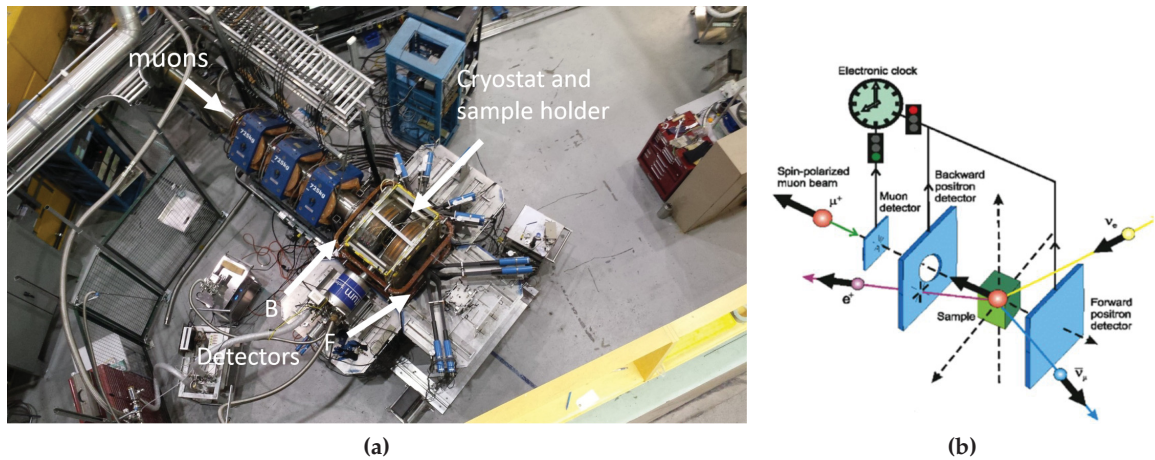


FIGURE 4.3 (a) Photo du dispositif expérimental du faisceau M20 à Triumf, montrant le faisceau de muons, le cryostat et le porte échantillon ainsi les détecteurs Backward and Forward. (b) Schéma du dispositif expérimental. Extrait de [39]

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 4.3 (a), où l'échantillon est placé le long d'un support métallique et inséré perpendiculairement dans un cryostat de type VTI (Variable Temperature Insert) dont la température varie entre 1.8K et 300K. Les expériences de μ SR permettent aussi de descendre à plus basses températures (20 mK dans le cas d'un réfrigérateur à dilution), car contrairement aux expériences de RMN, elles ne nécessitent pas de pulses radio-fréquences qui réchauffent le mélange. Nous apercevons sur la figure 4.3 (b) le schéma de l'expérience, où le muon, avec sa polarisation antiparallèle à sa quantité de mouvement, est implanté dans l'échantillon. Si le muon se désintègre avant d'atteindre l'échantillon alors le positron résultant sera émis préférentiellement dans la direction du spin du muon, et ainsi détecté par le détecteur en amont (Backward). Mais si au contraire, il vit assez longtemps pour atteindre l'échantillon, il aura eu le temps de "sentir" le champ magnétique local et sera émis préférentiellement dans la direction de ce dernier, et pourrait même être détecté par le détecteur placé en aval (Forward) en cas de demi révolution.

L'évolution dans le temps du nombre de positrons détectés par les détecteurs Backward et Forward est décrite par les fonctions $N_B(t)$ et $N_F(t)$ respectivement, représentées dans la figure 4.4 (a). Étant donné que la désintégration du muon est un procédé radioactif, la somme de ces deux fonctions aboutit à une exponentielle décroissante. De ce fait, la polarisation du muon est usuellement mesurée par l'asymétrie $A(t)$ représentée dans la figure 4.4 (b) et donnée par :

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

Où α est un paramètre expérimental lié à la géométrie des détecteurs et leur efficacité, et qui

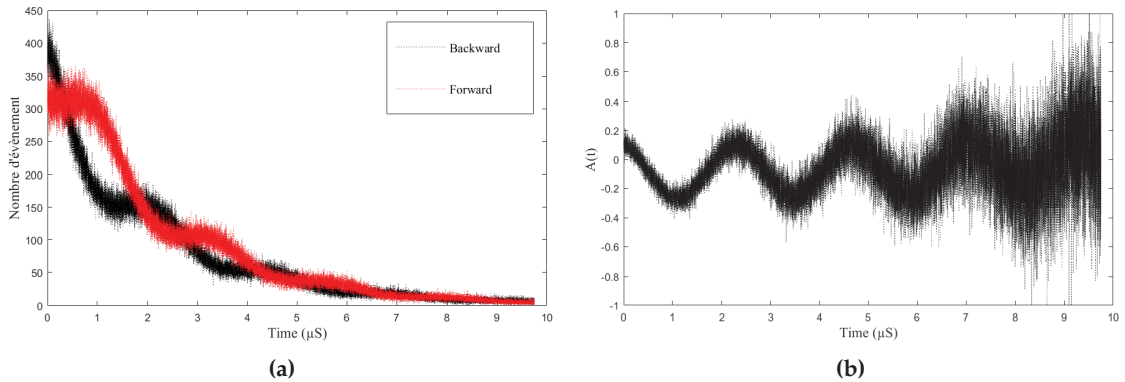


FIGURE 4.4 (a) Nombre d'événement détectés par les détecteurs Backward et Forward pendant une expérience sous un champ transverse de 50 G (b) Asymétrie correspondant à ces événements.

nécessite d'être déterminé à chaque fois que nous changeons d'échantillon.

4.2 Temps de relaxation

Dans cette partie nous allons brièvement introduire les différents temps de relaxation caractéristiques rencontrés lors des expériences de μ SR et de RMN, avant de présenter leur utilité en μ SR.

- T_1 : *Relaxation spin-réseau*, correspond au temps de vie d'un état excité, typiquement relié à des fluctuations magnétiques.
- T_2 : *Relaxation spin-spin*, correspond à un temps de décohérence relatif aux interactions entre les spins.
- T_2^* : *Relaxation spin-spin*, incluant des inhomogénéité dans le champ interne.

Notons que contrairement aux mesures de RMN, où il est facile de distinguer entre les temps T_2 et T_2^* , il n'est pas possible de les distinguer en μ SR, où on parle de T_2 pour désigner les deux temps de relaxation.

En μ SR il n'est possible de sonder le temps de relaxation T_1 que pour les excitations de basses énergies. La théorie de Redfield permet néanmoins de déterminer l'expression de T_1 dans la limite des fortes fluctuations [40] :

$$\frac{1}{T_1^\mu} = \frac{2\gamma_\mu^2 \Delta^2 \nu}{\nu^2 + \gamma_\mu^2 H_{LF}^2} \quad (4.6)$$

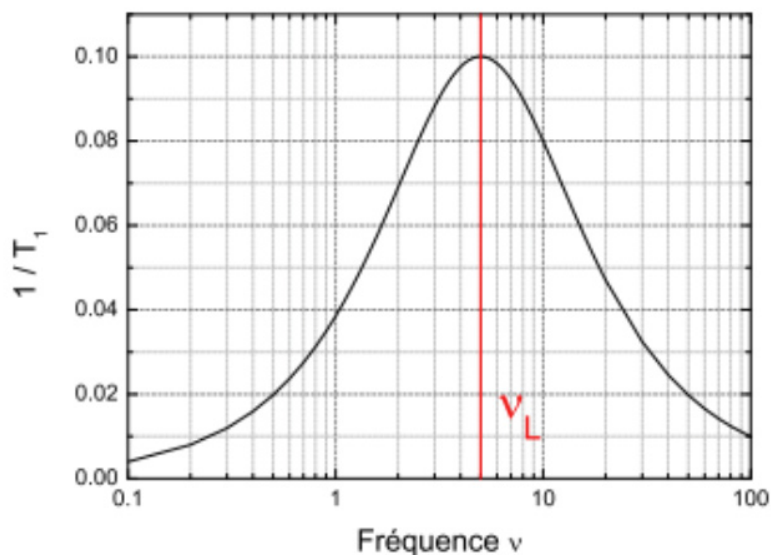


FIGURE 4.5 Évolution du taux de relaxation $1/T_1^\mu$ en fonction de la fréquence de fluctuation ν pour un spectre d'excitation lorentzien. Extrait de [2]

Avec des mesures de découplage, nous pouvons remonter à la fréquence caractéristique des fluctuations. La figure 4.5 présente l'évolution du taux de relaxation en fonction de la fréquence de fluctuation du système, avec un maximum à la fréquence $\nu_L = \gamma_\mu H_{LF}$. Cette dépendance en fréquence est communément rencontrée dans les systèmes paramagnétiques (à haute température), et dont les fluctuations ralentissent en fonction de la température, avec un pic à la transition magnétique. Une autre dépendance en fréquence pourrait indiquer l'existence d'un comportement plus exotique, comme un liquide de spin par exemple.

Dans le cas d'une distribution inhomogène du champ, on considère une distribution de taux de dépolarisation $\rho(1/T_1^\mu)$. La dépolarisation s'écrit donc :

$$P(t) = \int_0^{+\infty} \rho \left(\frac{1}{T_1^\mu} \right) \exp \left(-\frac{t}{T_1^\mu} \right) dt \quad (4.7)$$

Pour une distribution assez large, nous obtenons une fonction exponentielle étirée :

$$P(t) = \exp \left(-\frac{t}{T_1^\mu} \right)^\beta \quad (4.8)$$

Notons qu'en pratique, et en particulier dans la limite des fluctuations rapides, nous ne mesurons souvent qu'une relaxation exponentielle $\exp(-t/T_1)$

4.3 Mesure de champs locaux statiques

Dans cette partie nous traiterons le cas où le muon sonde un champs local statique, sans application de champ et avec application de champ longitudinal, dans des cas simples où la distribution du champ interne est une gaussienne.

4.3.1 Mesures en champ nul

Lorsque l'échantillon n'est soumis à aucun champ externe, le spin du muon précesse autour du champ local (\vec{H}_{loc}) ressenti dans un région du matériau comme le montre la figure 4.6. la polarisation $P_z(t)$ du muon, suivant z , est donné d'après l'équation de Larmor :

$$P_z(t) = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos (\gamma_\mu H_{loc} t) \quad (4.9)$$

Les expériences présentées par la suite ont été réalisées sur des poudres non orientées, il est important de considérer une distribution des champs locaux sphériques en intégrant l'équation de polarisation du muon selon tous les angles solides $D(\theta, \phi) = \sin \theta d\theta d\phi / 4\pi$. S'il n'existe pas de valeur unique du champ magnétique local, comme dans un système statique désordonné, nous considérons une distribution des champs locaux $\rho(H_{loc})$, telle que $\int_0^\infty dH_{loc} \rho(H_{loc}) = 1$. L'équation (4.9) s'écrit donc :

$$P_z(t) = \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{+\infty} dH_{loc} \rho(H_{loc}) (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos (\gamma_\mu H_{loc} t)) \quad (4.10)$$

Dans le cas où des champs statiques existent, l'équation se réécrit :

$$P_z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \int_0^{+\infty} dH_{loc} \rho(H_{loc}) \cos (\gamma_\mu H_{loc} t) \quad (4.11)$$

La première partie de cette équation, dite "composante 1/3" correspond aux composantes vectorielles des moments qui sont parallèles au champ magnétique. La deuxième partie est relative à la dépolarisation du muon, et son analyse permet de déterminer la valeur du champ local. Dans le cas d'une distribution de champ gaussienne pour chaque composante, la distribution isotrope des champs locaux de largeur Δ est donnée par :

$$\rho(H_{loc}) = 4\pi H_{loc}^2 \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \right)^3 \exp \left(-\frac{H_{loc}^2}{2\Delta^2} \right) \quad (4.12)$$

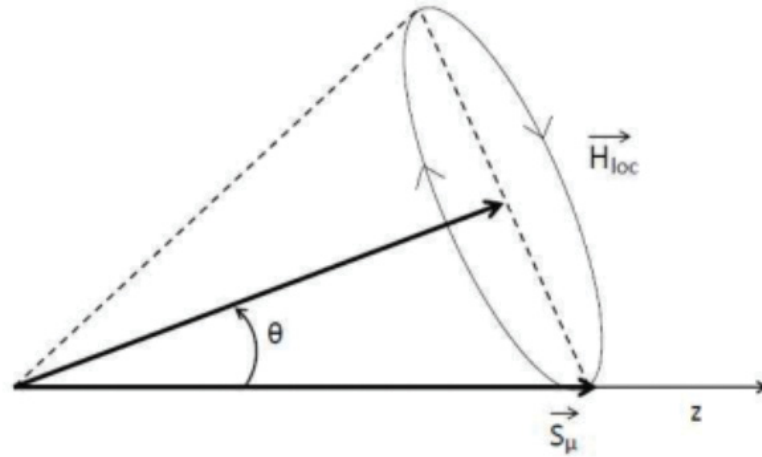


FIGURE 4.6 Précession du muon de spin S_μ autour d'un champ magnétique local H_{loc} , formant un angle θ avec sa direction de polarisation. Extrait de [37]

Après intégration de l'équation (3.11), la fonction obtenue est appelée Kubo-Toyabe [41] et s'écrit :

$$P(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - \gamma_\mu^2 \Delta^2) \exp\left(-\frac{\gamma_\mu^2 \Delta^2 t^2}{2}\right) \quad (4.13)$$

Cette polarisation est souvent rencontrée dans des matériaux présentant un état paramagnétique à haute température, où les spins nucléaires sondés fluctuent assez faiblement pour être perçus comme étant statiques en μ SR, pour des distributions de champ de largeur $\Delta \sim 1$ G. Les spins électroniques fluctuent trop vite et ne participent donc pas à cette relaxation.

4.3.2 Mesures sous champ longitudinal

Lorsqu'on applique un champ longitudinal H_{LF} , parallèle à la direction de propagation des muons, on obtient une distribution de champ gaussienne centrée suivant z . Sa relaxation a été calculée par [41] et vaut :

$$P_z(t) = 1 - \frac{2\Delta^2}{H_{LF}^2} \left[1 - \cos(\gamma_\mu H_{LF} t) \exp\left(-\frac{\gamma_\mu^2 \Delta^2 t^2}{2}\right) \right] + \frac{\gamma_\mu \Delta^4}{H_{LF}^3} \int_0^t \sin(\gamma_\mu H_{LF} \tau) \exp\left(-\frac{\gamma_\mu^2 \Delta^2 \tau^2}{2}\right) d\tau \quad (4.14)$$

Si le champ que l'on applique est assez fort ($H_{LF} \geq 10\Delta$), la polarisation des muons est

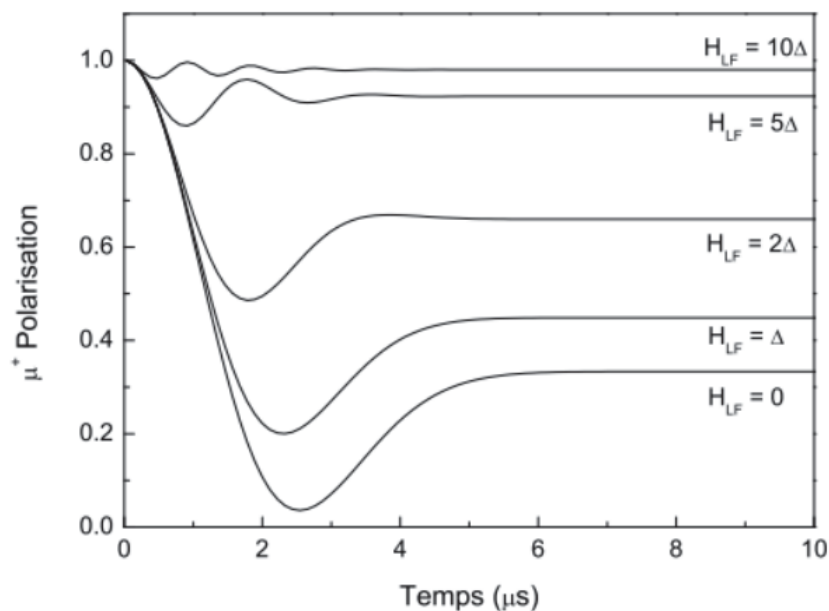


FIGURE 4.7 Fonction Kubo-Toyabe statique pour différents champs longitudinaux appliqués, pour une distribution gaussienne de champs locaux de largeur 10 G. Le découplage est complet pour un champ longitudinal appliqué de 10Δ . Extrait de [37]

constante est vaut 1, elle est complètement découplée, comme le montre la figure 4.7, pour une distribution de champ de largeur $\Delta = 10\text{G}$

4.4 Mesure de champs locaux dynamiques

Dans cette partie seront présentées les fonctions de polarisation conventionnelles, dans le cas de champs locaux dynamiques, sans application de champ et sous application de champ longitudinal.

4.4.1 Mesures en champ nul

Dans le cas où le matériau comporte des fluctuations magnétiques, le champ magnétique sondé par le muon va fluctuer dans le temps. Pour décrire l'évolution temporelle de la polarisation dans cette situation, l'approximation des collisions fortes [41, 42, 43] est généralement utilisée. Dans cette approximation, le champ magnétique local change de direction à chaque instant t avec un taux de probabilité ν qui désigne la fréquence de fluctuation du système. Si on considère les champs locaux comme étant décrits par une gaussienne, alors le

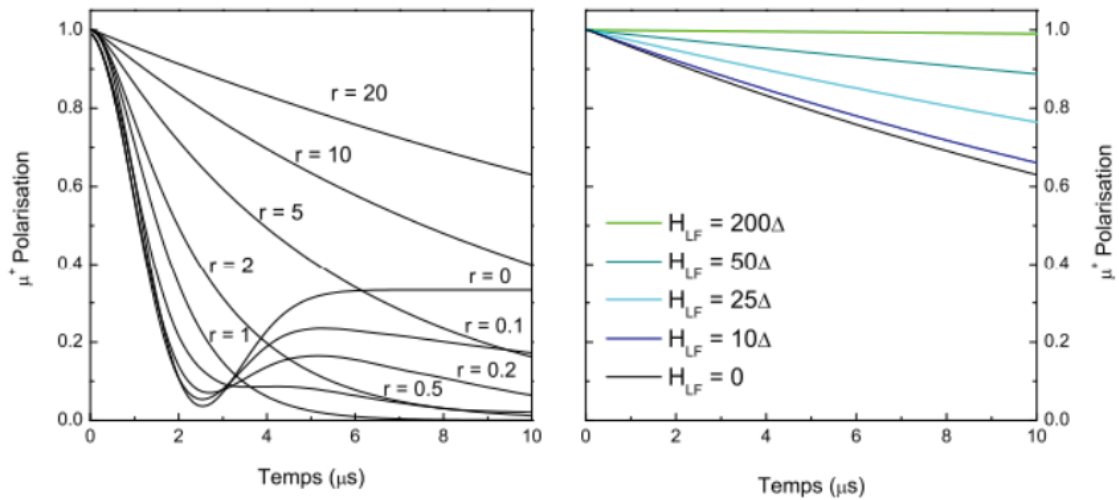


FIGURE 4.8 Gauche : Évolution de la polarisation Kubo-Toyabe dynamique (1.15) en fonction du rapport $r = \frac{\nu}{\gamma_{\mu}\Delta}$. Extrait de [37]. Droite : Découplage de la polarisation Kubo-Toyabe dynamique pour un rapport de fluctuations $r = 20$ sous différents champs longitudinaux appliqués. Extrait de [2]

muon se dépoliarise suivant la fonction Kubo-Toyabe, notée $P_{KT}(t)$, entre chaque fluctuation temporelle de champs locaux. En appliquant l'approximation des collisions fortes, il est possible d'écrire la fonction de dépoliarisation de Kubo-Toyabe dynamique, notée $P_{DKT}(t)$:

$$P_{DKT}(t) = e^{-\nu t} P_{KT}(t) + e^{-\nu t} \nu \int_0^t P_{KT}(t_1) P_{KT}(t - t_1) dt_1 + e^{-\nu t} \nu^2 \int_0^t \int_0^{t_1} P_{KT}(t_2) P_{KT}(t_1 - t_2) P_{KT}(t - t_1) dt_1 dt_2 + \dots \quad (4.15)$$

La solution de cette fonction n'est pas analytique et doit être évaluée numériquement. La figure 4.8 gauche représente l'évolution de la polarisation en fonction du rapport $r = \frac{\nu}{\gamma_{\mu}\Delta}$. Nous constatons que la composante 1/3 est déjà dégradée pour un $r = 0.1$, alors qu'à partir de la valeur $r = 0.5$, la composante 1/3 est inexistante et le signal relaxe vers 0 aux temps longs de façon exponentielle, typique d'une relaxation d'un système dynamique. Cependant, cette polarisation peut aussi être rencontrée dans le cas où les spins électroniques sont gelés dans une configuration aléatoire. Notons aussi que pour $r > 5$, la polarisation est approximée par une décroissance exponentielle (e^{-t/T_1}), typique d'un régime paramagnétique, ou d'un liquide de spin après découplage des spins nucléaires avec un faible champ longitudinal.

4.4.2 Mesures sous champ longitudinal

Lorsqu'on applique un champ longitudinal à un système magnétique dynamique, la polarisation dans ce cas est notée $P_{DLF}(t)$, et peut être approchée par l'expression suivante, extraite de [44] :

$$P_{DLF}(t) = \exp(-\Gamma(t)t) \quad (4.16)$$

$$\Gamma(t) = \frac{2\gamma_\mu^2 \Delta^2}{\omega_L^2 + \nu^2} [(\omega_L^2 + \nu^2) \nu t + (\omega_L^2 - \nu^2) (1 - e^{-\nu t} \cos(\omega_L t) - 2\nu\omega_L e^{-\nu t} \sin(\omega_L t))] \quad (4.17)$$

avec $\omega_L = \gamma_\mu H_{LF}$, pulsation de Larmor du muon. La figure 4.8 de droite représente l'évolution de la polarisation dynamique sous l'effet d'un champ longitudinal pour un rapport de fluctuations $r = 20$. Notons que dans ce cas, le champ longitudinal nécessaire au découplage complet de la polarisation est de $H_{LF} \sim 200\Delta$, contrairement au cas statique vu précédemment où un champ longitudinal $H_{LF} \sim 10\Delta$ suffisait. Il est donc possible, dans un cas dynamique, d'appliquer un faible champ longitudinal pour complètement découpler la partie nucléaire et ne sonder que les fluctuations d'origine électronique.

Étude des $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ par rotation de spin muonique

5.1 Introduction et structure des perovskites 6H

Les perovskites 6H, de formule $\text{Ba}_3\text{AB}_2\text{O}_9$, ont une structure hexagonale constituée de plans triangulaires avec un empilement de type $A - B - B - A - B - B$ etc. Ces matériaux peuvent être composés d'un élément A magnétique, à l'instar du $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ [45]. Ces matériaux sont bien modélisés par des spins sur un réseau triangulaire, et s'ordonnent avec un ordre à 120° , comme le prédit la théorie. D'autres matériaux de cette famille sont composés d'un élément B magnétique et A non magnétique, comme le liquide de spin $\text{Ba}_3\text{ZnIr}_2\text{O}_9$ [46], ou les $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$, représentés à la figure 5.1, et dont l'étude par μSR sera présentée dans ce manuscrit.

Il existe des matériaux au sein de cette famille, dont le 6HA- $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$, mais aussi le $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$, dans lesquels les sites magnétiques sont très aléatoires. Plus précisément, ces matériaux présentent des plans propres d'ions non magnétiques, intercalés avec des dimères ($A - B$ ou $B - A$), avec un ordre aléatoire. Le $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ étant un potentiel liquide de spins et orbitales[47], et le 6HA- $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$ semble être un liquide de spin[48], au même titre que le $\text{Ba}_3\text{IrTi}_2\text{O}_9$ [49]. Il existe aussi des matériaux au sein de cette famille versatile où A et B sont tous les deux magnétiques, comme le $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_9$ [50].

De manière générale, ces systèmes peuvent avoir des degrés de liberté de spins, d'orbitales et de charges, de sorte qu'ils sont parfois très difficiles à comprendre.

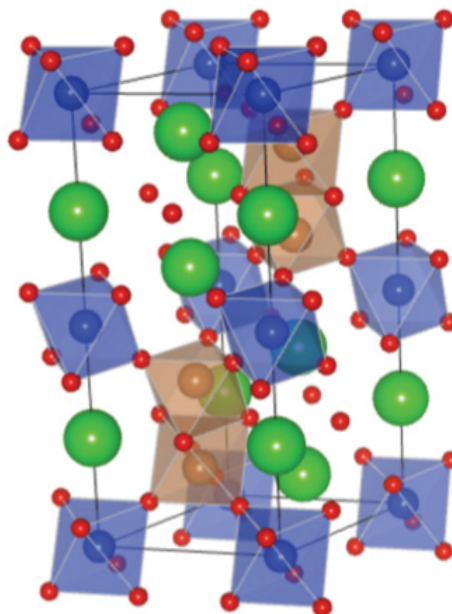


FIGURE 5.1 Structure cristalline des $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$, où les ions Ru^{4+} (en marron) forment des dimères sur un réseau triangulaire séparés par les ions M^{3+} (en bleu). Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge et les baryums en vert.

5.2 Échantillons de $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$

Nous avons présenté en introduction la famille des ruthénates, $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$, composés qui dans la plupart des cas peuvent accommoder des ions de charge 2+ sur les sites M, et où les moments des Ru^{5+} ont un fort couplage antiferromagnétique au sein des dimères. Ce qui aboutit à une décroissance exponentielle de la susceptibilité magnétique à basses températures, et donc à une formation de singulets.

Dans le cadre de notre projet, nous avons considéré un cas plus complexe, où les atomes des sites M possèdent des charges 3+, donnant lieu à des ions $\text{Ru}^{4.5+}$ de valence mixte. Dans ce cas, il serait judicieux de prendre en compte les degrés de liberté de la charge des ions Ru par dimère, et une possible apparition d'un ordre de charge. En outre, la simple situation d'interactions antiferromagnétiques entre singulets par dimère est à exclure du fait de l'existence d'un extra $S = 1/2$ par dimère.

Les échantillons choisis pour ces expériences sont $\text{M}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ et In^{3+} non magnétiques, pour simplifier le problème autant que possible.

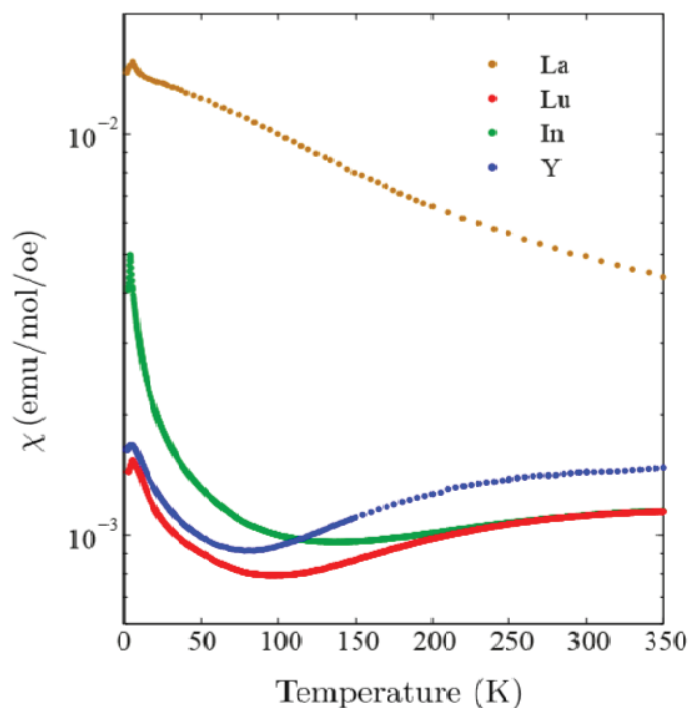


FIGURE 5.2 Susceptibilité magnétique des quatre échantillons étudiés en fonction de la température.

La première étude faite sur ces matériaux a été réalisée par Doi *et al.*[51] dans laquelle il a effectué une caractérisation structurale et mesuré la résistivité, la susceptibilité magnétique ainsi que la chaleur spécifique (Figure 5.3) de ces matériaux. Les 4 composés semblent présenter une transition de phase magnétique à environ 4 K pour les composés Y et In, 8 K pour le composé Lu et 22 K pour le composé La. Transitions mises en évidence par des pics de chaleur spécifique ainsi que des anomalies en susceptibilité magnétique (Figure 5.2). (Avec de larges plateaux pour Y, In et Lu).

Afin d'étudier le comportement magnétique de ces matériaux, il est important de comprendre les interactions au sein des dimères. Dans le cas des composés Y, In et Lu, les ions $\text{Ru}^{4.5+}$ semblent avoir un couplage antiferromagnétique entre eux. À plus hautes températures (jusqu'à environ 350 K), la susceptibilité décroît à mesure que la température diminue, suggérant la formation de singulets. L'analyse apportée par Doi *et al.* suggère que la formation de singulets et le fort couplage antiferromagnétique ne laisserait qu'un seul moment $S = 1/2$ à l'origine de l'ordre à longue portée.

Le composé La est quelque peu inhabituel dans la mesure où il affiche un maximum en

chaleur spécifique à la transition magnétique mais présente un léger plateau en susceptibilité magnétique à cette température, suivi d'un net pic aux environs de 4 K. De plus, le composé La se différencie des autres matériaux de par sa susceptibilité magnétique qui, à haute température, est inversement proportionnelle à la température, et dont le comportement peut être de type Curie-Weiss avec $\Theta_W \simeq 100$ K. Ceci pourrait impliquer un couplage ferromagnétique par dimère et des interactions antiferromagnétiques entre dimères.

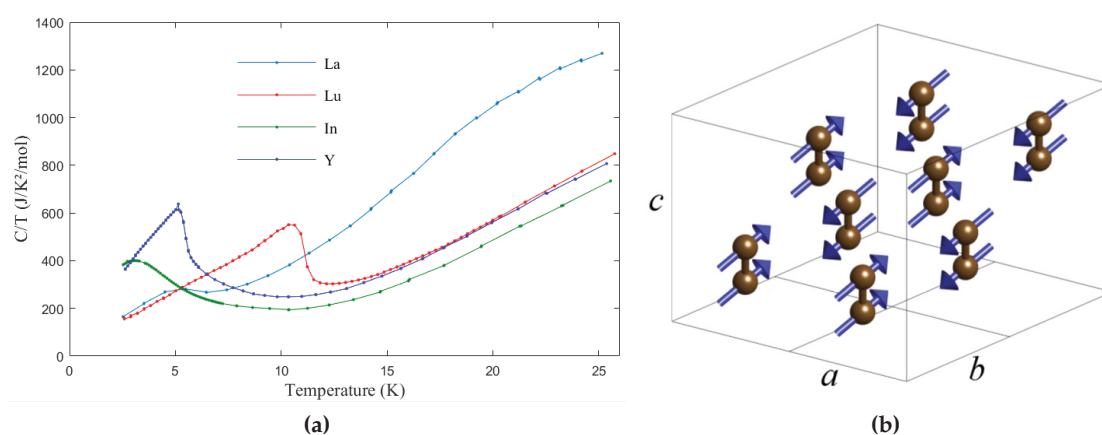


FIGURE 5.3 (a) Chaleur spécifique des quatre composés étudiés dans ce projet, indiquant des transitions de phase magnétique en fonction de la température. (b) Structure de l'état fondamental des composés Y et La, de [52]

Senn *et al.* dans une étude plus récente[52], ont réalisé des mesures de diffraction de neutrons sur les composés Y et La, leur état fondamental semble être antiferromagnétique avec un vecteur d'onde de coordonnées $(0 \frac{1}{2} 0)$, un couplage ferromagnétique par dimère ainsi que des moments ordonnés considérablement faibles ($1.4\mu_B$ pour La et $0.5\mu_B$ pour Y). Les composés In et Lu ont quant à eux été étudiés par diffraction de neutrons par Adam Aczel, un des membres ayant contribué à ce projet, et malgré de claires indications de transition en chaleur spécifique et susceptibilité magnétique, ces matériaux n'ont présenté aucun pic de Bragg magnétique. Cela pourrait présager l'existence de nouveaux états quantiques désordonnés, et donc une absence totale d'ordre magnétique à basse température. Sinon, les moments magnétiques ordonnés pourraient simplement être trop petits pour être observés par diffraction de neutrons, particulièrement dans le cas où il ne resterait qu'un seul $S = 1/2$ par dimère Ru pour participer à l'ordre magnétique dans l'échantillon. Ce phénomène est assez commun dans les matériaux à réseaux triangulaires qui possèdent des états fondamentaux frustrés avec de fortes fluctuations quantiques qui pourraient réduire l'amplitude des moments magnétiques.

Pour répondre à ces questions, la technique de μSR serait parfaitement adaptée, notamment

pour la détection de faibles moments magnétiques statiques, car si la diffraction de neutrons peut connaître des difficultés à mesurer des moments de $1\mu B$, le μSR a le potentiel de détecter des moments aussi petits que $10^{-4}\mu B$. Cela nous permettra de vérifier avec une meilleure incertitude si certains échantillons se trouvent dans un état quantique désordonné de type liquide de spin, ou s'ils sont ordonnés avec des moments magnétiques trop petits pour être détectés avec d'autres techniques.

5.2.1 Mesure en champ transverse

Cette configuration consiste à appliquer un champ magnétique perpendiculaire à la direction de polarisation des muons, qui vont se mettre à précesser avec une vitesse de précession qui dépend de la phase magnétique dans laquelle se trouve l'échantillon. Si l'échantillon est dans la phase paramagnétique, les muons qui thermalisent dans cette phase vont "sentir" le champ magnétique statique appliqué, et se mettent à précesser à la fréquence constante. la figure 5.4 (b) est un exemple de l'asymétrie de l'échantillon La, dans sa phase paramagnétique, sous un champ transverse de 32 G. En revanche, si l'échantillon se trouve dans une phase ordonnée, le champ transverse appliqué pourrait ne pas être assez élevé pour perturber l'orientation de ses champs internes, nous aurons donc une perte de l'amplitude d'oscillation dans la fonction d'asymétrie, ainsi qu'une éventuelle relaxation de l'asymétrie dans le cas d'une dynamique de spin. Cette perte est proportionnelle au nombre de muons thermalisés dans la partie gelée de l'échantillon, et donc à la fraction gelée dans l'échantillon.

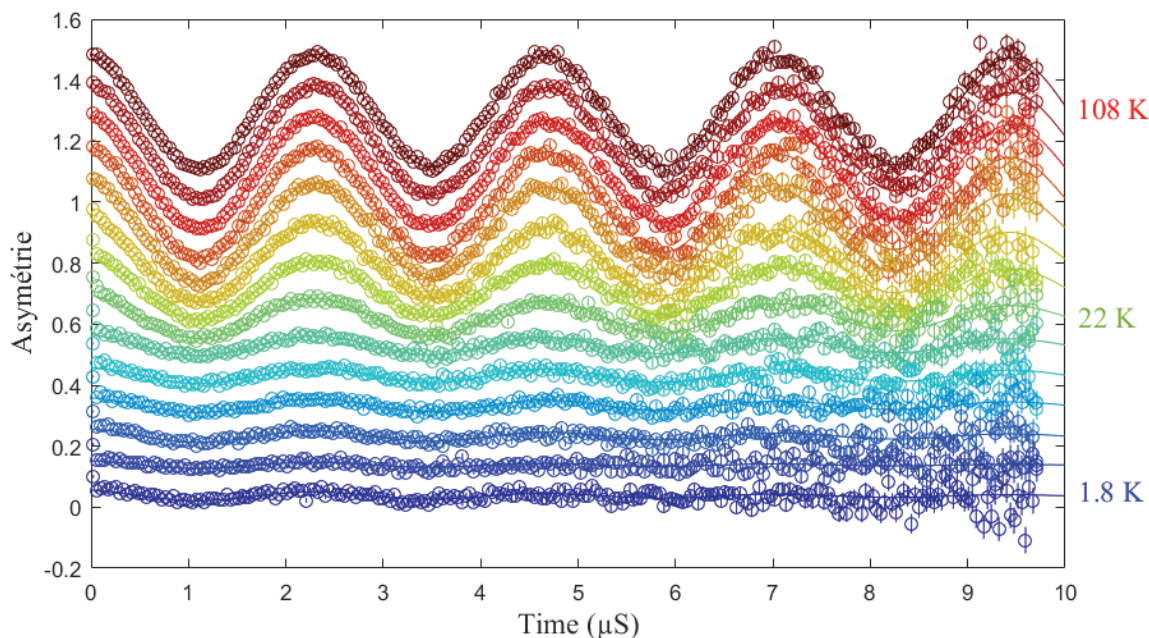


FIGURE 5.4 Asymétries échelonnées de l'échantillon La sous un champ transverse de 32 G à différentes températures.

Pour nos expériences, nous avons appliqué un faible champ transverse de 32 G, à différentes températures pour chacun de nos quatre échantillons. la figure 5.4 est un exemple de courbes d'asymétrie (que nous avons étalées par souci de clarté) de l'échantillon La, où nous pouvons observer de grandes oscillations à haute température, dont la fréquence est ($\omega = \gamma_{\mu}B$), avec B le champ transverse appliqué et γ_{μ} le rapport gyromagnétique du muon. Ces oscillations sont réduites à mesure que l'échantillon est refroidi et sont quasiment inexistantes une fois la température de transition d'ordre magnétique dépassée.

En appliquant ce procédé aux trois autres échantillons, nous pouvons déterminer leur fraction gelée, et ainsi avoir une estimation de leurs températures de transition, comme nous pouvons le voir sur la figure 5.5, avec des températures de transition de 22 K, 10 K, 8 K et 7 K pour les composés La, Lu, Y et In respectivement. Il est important de souligner que l'échantillon La s'ordonne à 22 K, où nous pouvons apercevoir un plateau en chaleur spécifique et non à 4 K où il présente un pic en susceptibilité.

Notons aussi que les oscillations seront perdues même dans le cas où les spins ne sont pas complètement gelés, mais ont juste une dynamique assez lente à basse température. C'est probablement ce qui se passe pour les échantillons Y et In, ce qui expliquerait pourquoi les transitions vues par les mesures de chaleur spécifique sont à des températures beaucoup plus faibles que le gel vu par la μ SR. On parle alors d'une large région critique autour de la

transition.

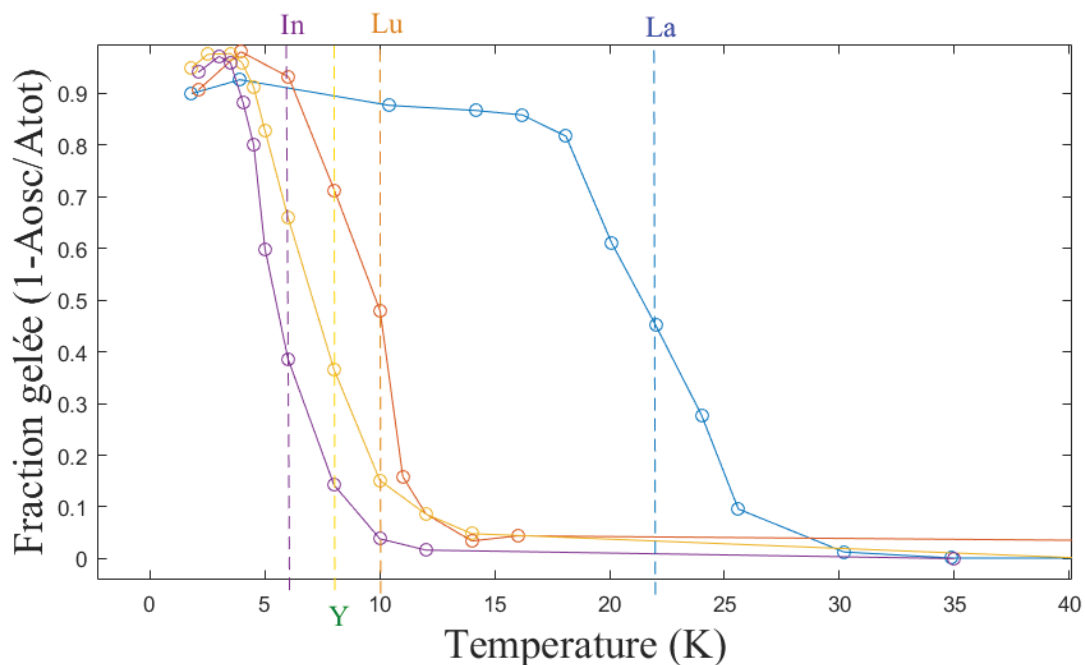


FIGURE 5.5 Fractions gelées des quatre échantillons avec la mise en évidence de leurs températures de transitions estimées.

5.2.2 Mesure en champ nul

Dans cette configuration, l'échantillon n'est soumis à aucun champ magnétique externe. Les muons qui arrivent polarisés sur l'échantillon, vont se mettre à précesser suivant le champ magnétique local produit par les atomes périphériques au site d'implantation. À titre d'exemple, la figure 5.6 montre l'évolution de la fonction d'asymétrie de l'échantillon Lu à différentes températures, où nous constatons la présence d'oscillations à basse température provenant de moments magnétiques internes. Notons une progression en température de ces oscillations, qui tendent à disparaître au delà de la température de transition, avec une faible relaxation à haute température provenant des fluctuations de spin.

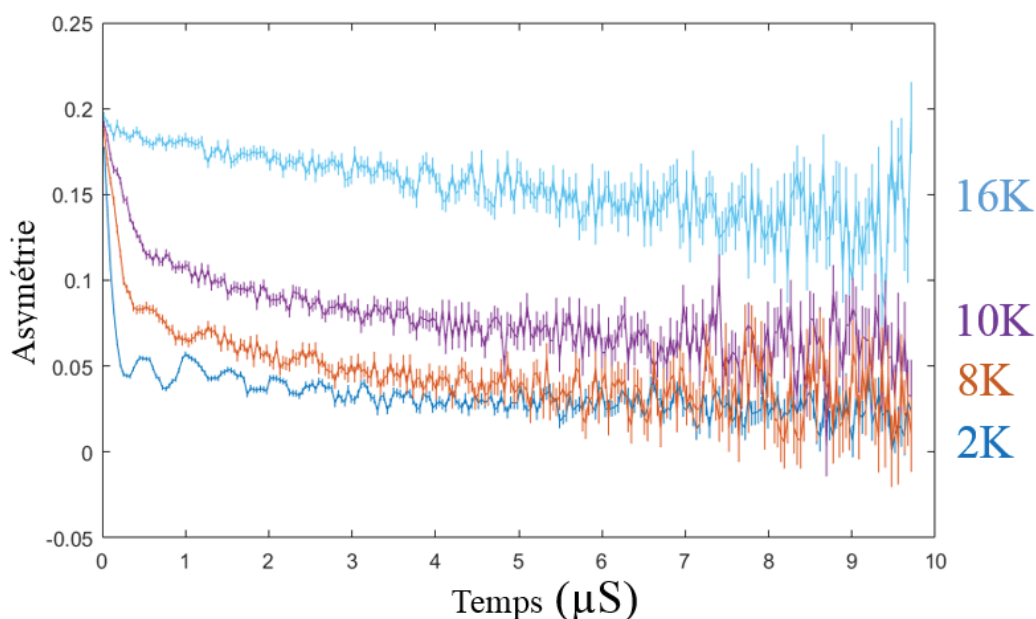


FIGURE 5.6 Évolution de la fonction d'asymétrie de l'échantillon Lu en champ nul, à différentes températures.

La figure 5.7 représente la fonction d'asymétrie des quatre échantillons à 1.8 K. Seuls les composés La et Lu montrent des oscillations caractéristiques d'un état fondamental ordonné. Étant donné que la fréquence d'oscillation est proportionnelle à la valeur des moments ordonnés, ces données indiquent que les moments présents dans le composé La sont beaucoup plus grands à ceux présents dans le composé Lu. Ceci est cohérent avec les mesures de diffraction de neutrons présentées par Senn *et al.* [52] mentionnées plus haut. En revanche, les composés Y et In ne semblent pas présenter d'oscillations à basse température. Pour le composé In, cela semble renforcer la thèse d'un état fondamental frustré de type verre de spin. Quant au composé Y, ces données contredisent les mesures de diffractions de neutrons, où des pics de Bragg ont été observés, laissant présager l'observation d'oscillations en μ SR.

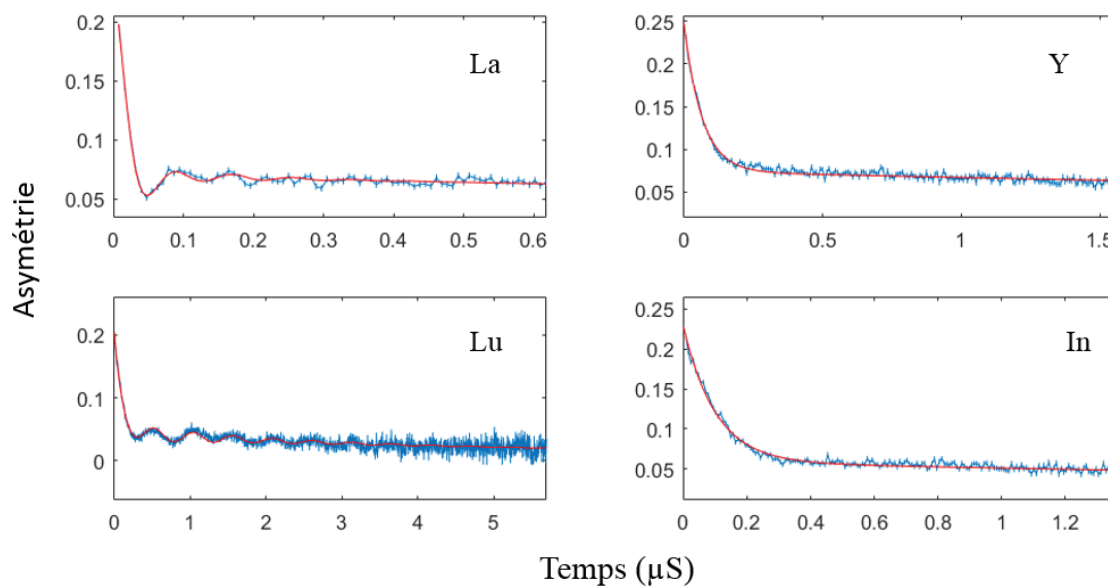


FIGURE 5.7 Asymétrie des quatre échantillons à 1.8 K, en champ nul.

En faisant la transformée de Fourier de ces courbes d'asymétrie, nous pouvons déterminer le nombre et la nature des fréquences d'oscillation pour chaque échantillon, comme le montre la figure 5.8. Les composés La et Lu présentant un état fondamental ordonné, nous pouvons apercevoir une large fréquence dans le composé La correspondant à la présence d'un seul moment magnétique interne. Le composé Lu présente deux fréquences d'oscillations distinctes correspondant à la présence de deux moments magnétiques différents.

Nous avons présenté dans la section 1.5 l'étude de diffraction de neutrons réalisées par Senn *et al.*[52], dans laquelle le composé La possède un moment magnétique de $2.8\mu_B$ par dimère Ru. Ces quatre composés sont isostructuraux, par conséquent nous pouvons déterminer la valeur des moments magnétiques des autres composés par identification, ce qui nous donne un moment magnétique de $0.46\mu_B$ par dimère Ru pour le composé Lu, ainsi qu'une moyenne vectorielle de $0.36\mu_B$ par dimère pour le composé In, et $0.6\mu_B$ par dimère pour le composé Y.

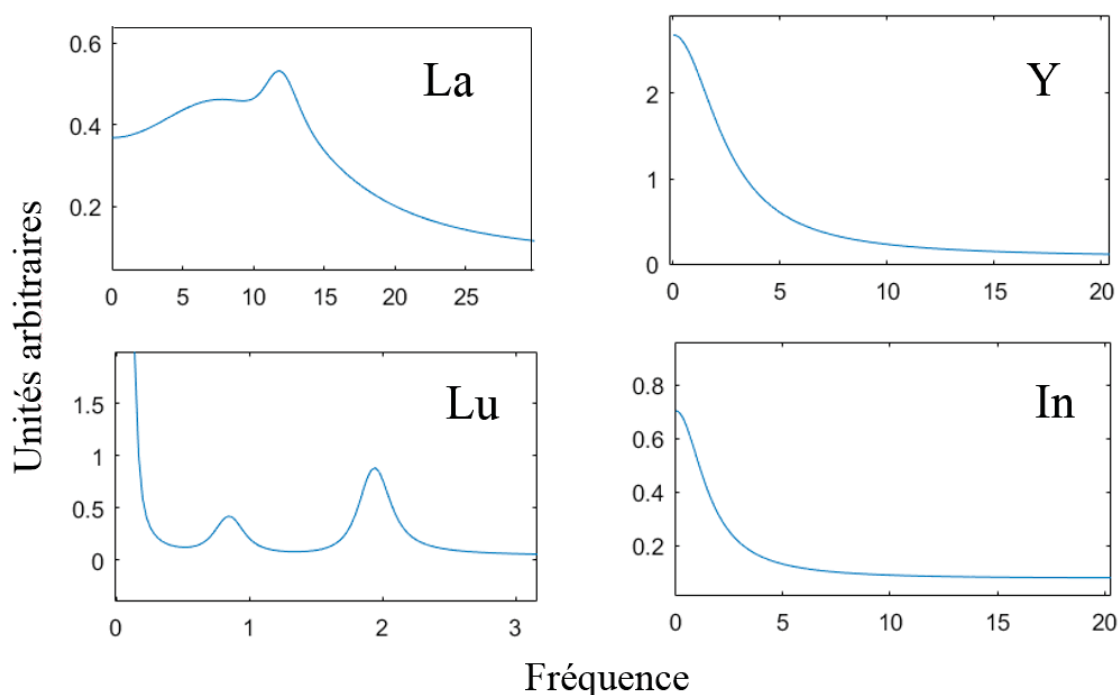


FIGURE 5.8 Transformée de Fourier des courbes d'asymétrie à basse température des quatre échantillons. Les axes de fréquences n'étant pas les mêmes, l'échantillon de La possède une fréquence beaucoup plus élevée que les autres.

5.2.3 Mesure en champ longitudinal

Dans cette configuration, le champ magnétique extérieur est appliqué le long de l'axe de polarisation des muons. Comme nous l'avons vu pour les cas conventionnels, cette configuration permet d'étudier la dynamique de spin dans les matériaux sondés. La figure 5.9 représente l'asymétrie des quatre échantillons à 1.8 K sous différents champs longitudinaux, ainsi que l'asymétrie en champ nul (ZF). Les échantillons La et Lu possèdent des champs statiques à basse température du fait de leur ordre de charge, et leur polarisation est totalement découplée sous un champ de 2000 G. Notons aussi que la composante 1/3 de l'échantillon La se découple sous un faible de champ de 400 G. Cette dernière étant à l'origine de relaxations spin-réseau (T_1), son découplage est probablement la conséquence d'impuretés magnétiques, faiblement couplées au réseau de spins.

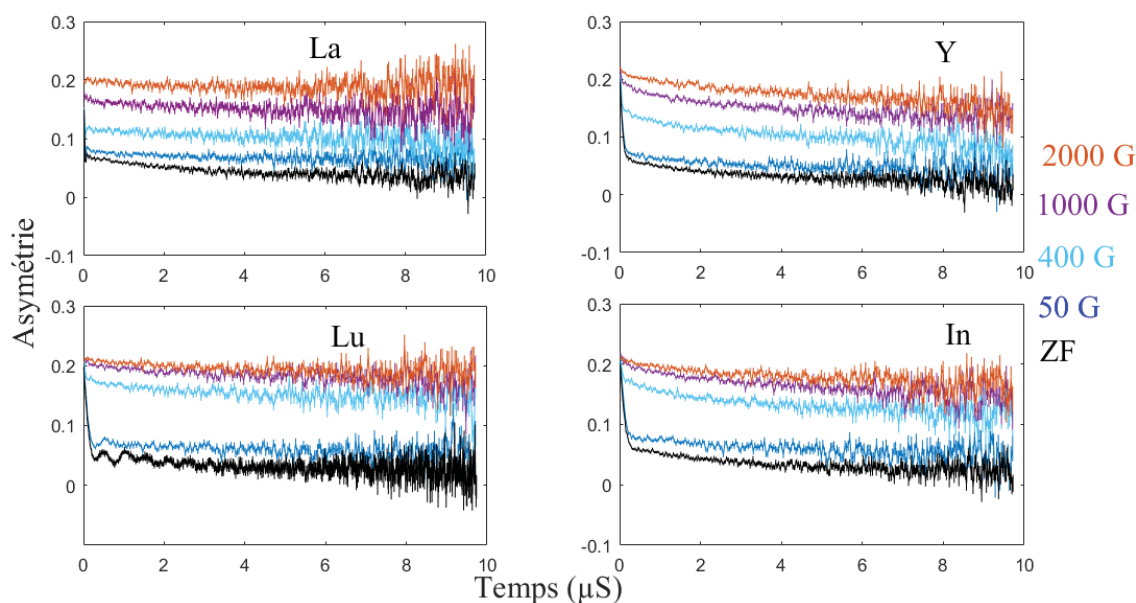


FIGURE 5.9 Asymétrie des quatre échantillons à 1.8K, sous un champ longitudinal de 50 G, 400 G, 1000 G, 2000 G et en champ nul (ZF).

Il est cependant plus difficile de se prononcer quant à la dynamique des échantillons In et Y. En l'absence d'oscillations dans leur polarisation, il n'est pas évident de distinguer entre une relaxation due à une distribution de champ statique, ou une relaxation d'origine dynamique. Les fonctions d'asymétrie des échantillons Y et In en champ nul et sous différents champs longitudinaux est représenté dans la figure 5.10, où les cercles représentent les données de l'expérience, et les lignes représentent une simulation en champ nul et du découplage en champs longitudinaux, si les systèmes étaient entièrement gelés. Le champ magnétique longitudinal simulé va jusqu'à une intensité de l'ordre de dix fois le champ interne moyen des deux échantillons.

Alors que les simulations reproduisent parfaitement les données en champ nul, nous observons un net désaccord avec les données sous champ, principalement au niveau de la composante 2/3. Il est donc fort possible que la relaxation qui affecte cette dernière n'est pas entièrement d'origine statique, et que nous ayons des fluctuations lentes qui affectent la relaxation spin-spin¹ (T₂). Toutefois, le fait que nous ayons une composante 1/3 prouve que la relaxation des échantillons Y et In est majoritairement due au magnétisme statique. Dans le cas où la relaxation serait d'origine purement dynamique, les champs longitudinaux appliqués ne changerait presque rien.

1. Ce sont les fluctuations de champ magnétique longitudinales, donc parallèles au champ magnétique statique, qui sont à l'origine de cette relaxation

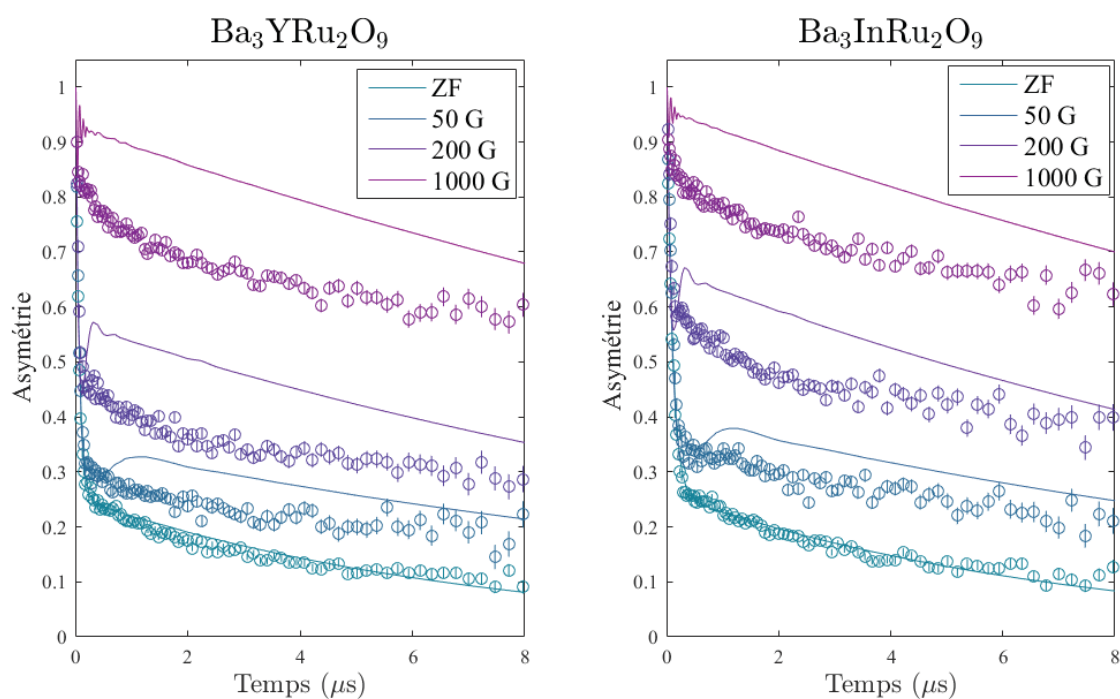


FIGURE 5.10 Asymétries en champ nul et sous différents champs longitudinaux des échantillons Y et In. (lignes) : simulations de systèmes entièrement gelés, (cercles) : données de l'expérience.

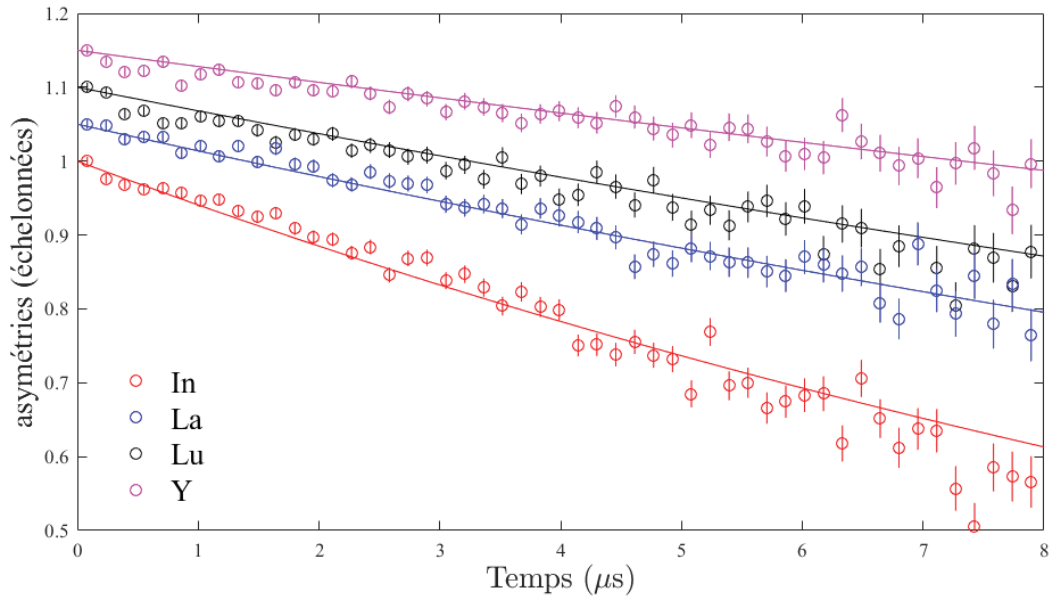


FIGURE 5.11 (cercles) : Asymétries échelonnées des quatre échantillons dans la phase paramagnétique. (lignes) : Calcul de la contribution de l'ensemble des dipôles magnétique pour les quatre composés.

5.2.4 Interactions dipolaires dans la limite paramagnétique

Comme nous l'avons présenté dans la section 1.3.1, dans une phase paramagnétique à haute température, les spins nucléaires fluctuent assez faiblement pour être perçus comme étant statiques en μSR , et les spins électroniques fluctuent trop vite pour participer à la relaxation. Afin de nous assurer que la relaxation d'un muon, sur un site donné, dans cette phase est bien le fruit de la contribution de l'ensemble des dipôles nucléaires statiques sur ce site, nous présentons à la figure 5.11 les données de polarisation à haute température des quatre composés avec la simulation des contributions dipolaires, qui consistent à calculer, pour chacun des composé, la somme suivante :

$$\langle \delta\omega^2 \rangle = \mu_0^2 \gamma_\mu^2 \hbar^2 \sum_i \gamma_i^2 I_i (I_i + 1) \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_i}{3r_i^6} \quad (5.1)$$

Ce calcul est en bon accord avec les données, ce qui nous permet de comprendre les différences entre les relaxations dans la phase paramagnétique, pour les quatre composés.

5.3 Discussion

Grâce à la μ SR, nous avons pu approfondir notre compréhension de ces matériaux, notamment dans le composé Lu où un ordre magnétique a clairement été détecté contrairement à son étude par diffraction de neutron qui n'avait rien révélé. Avec ces expériences nous pouvons aussi confirmer la présence de moments ordonnés dans le composé La, ainsi que l'absence de moments visibles dans le composé In. D'autres questions demeurent toutefois ouvertes, notamment dans le composé Y, où ces expériences ont été incapables d'y détecter les moments ordonnés observés par diffraction de neutrons, mais encore dans les composés Y et In, où la dynamique observée par μ SR est en mesure d'exclure l'hypothèse d'un état fondamental en verre de spin. Nous tenterons de répondre à ces questions dans cette section, où d'autres études à la fois expérimentales et théoriques seront présentées, et dont la combinaison nous permettra de remonter aux états fondamentaux moléculaires de ces matériaux.

Une récente étude de diffusion inélastique de neutrons a été effectuée sur nos échantillons, et dont les spectres sont présentés sur la figure 5.12². Ces spectres montrent des excitations magnétiques, qui correspondent à des transitions dans les niveaux moléculaires des dimères de ruthénium. Ces données ont été obtenues par soustraction des données à haute température, afin d'isoler la diffusion magnétique. Ces données semblent montrer une excitation autour de 35 meV pour le composé Lu et In, une excitation autour de 30 meV pour le composé Y, et possiblement deux excitations autour de 20 et 40 meV pour le composé La³. Dans les trois premier cas, ces excitations pourraient correspondre à des transition entre un spin total de 1/2 à 3/2 par dimère. Le cas du composé La est plus compliqué, dans la mesure où les deux excitations magnétiques peuvent correspondre au scénario suivant : Si à l'état fondamental le dimère possède un spin total de 3/2, alors ces excitations pourraient correspondre à des transitions vers un $S_{tot} = 1/2$ et $S_{tot} = 5/2$ respectivement.

2. Il s'agit de données non-publiées, prises par Adam Aczel de Oakridge National Laboratory.

3. Les données du composé La ne sont pas encore publiés et donc ne sont pas montrés ici.

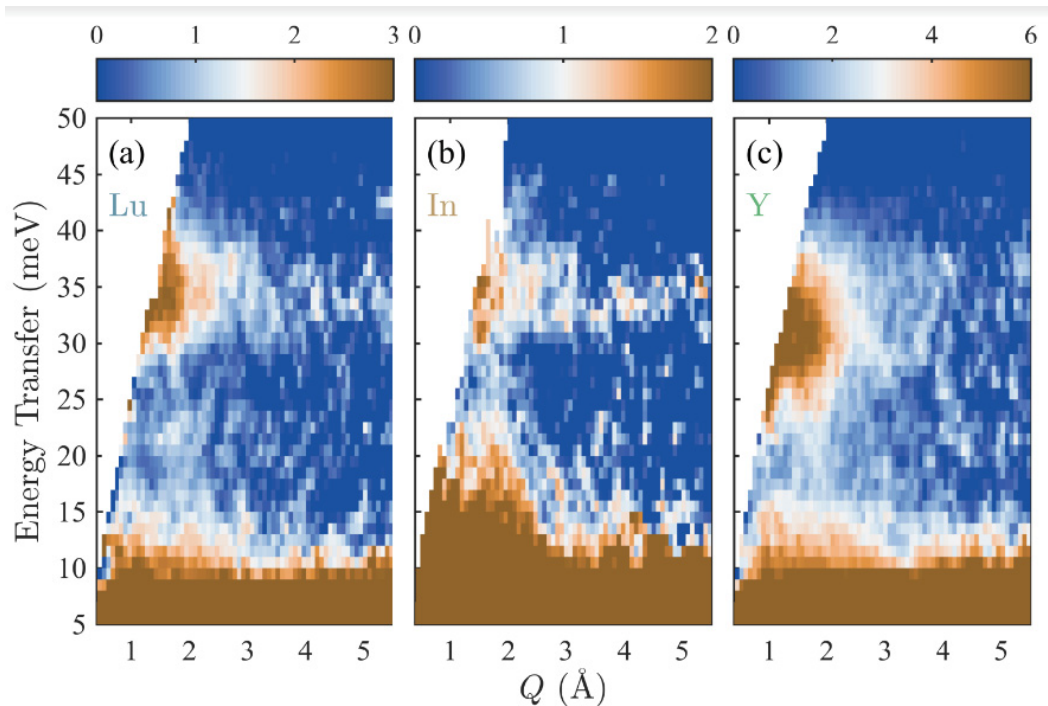


FIGURE 5.12 Résultats de la diffusion inélastique de neutrons pour les quatre composés.

Un moyen permettant de vérifier si ces excitations correspondent bien aux transitions associées est d'utiliser le modèle de Bleaney-Bowers pour les interactions entre dimères, cité dans [51]. Ce modèle nous permet d'utiliser les résultats de la diffusion inélastique de neutrons pour ajuster les courbes de susceptibilité à haute température de nos composés. Pour les composés Y, In et Lu l'équation utilisée est :

$$\chi = \frac{K}{T + \Theta} \frac{1 + 10e^{-\Delta_1/T} + 35e^{-\Delta_2/T}}{1 + 2e^{-\Delta_1/T} + 3e^{-\Delta_2/T}} \quad (5.2)$$

Où $K = N_A g^2 \mu_B^2 / 4k_B$. Δ_1 correspond au niveau $S_{tot} = 3/2$ et Δ_2 au niveau $S_{tot} = 5/2$. La valeur de Δ_1 est fixée à l'excitation obtenue par diffusion inélastique de neutrons associée au niveau correspondant et Δ_2 est laissé libre.

Pour le composé La l'équation utilisée est :

$$\chi = \frac{K}{T + \Theta} \frac{10 + a_1 e^{-\Delta_1/T} + 35a_2 e^{-\Delta_2/T}}{2 + e^{-\Delta_1/T} + 3e^{-\Delta_2/T}} \quad (5.3)$$

Où Δ_1 correspond au niveau $S_{tot} = 1/2$ et Δ_2 au niveau $S_{tot} = 5/2$, et leurs valeurs sont fixées aux niveaux correspondants respectifs. a_1 et a_2 sont des paramètres qui laissent le

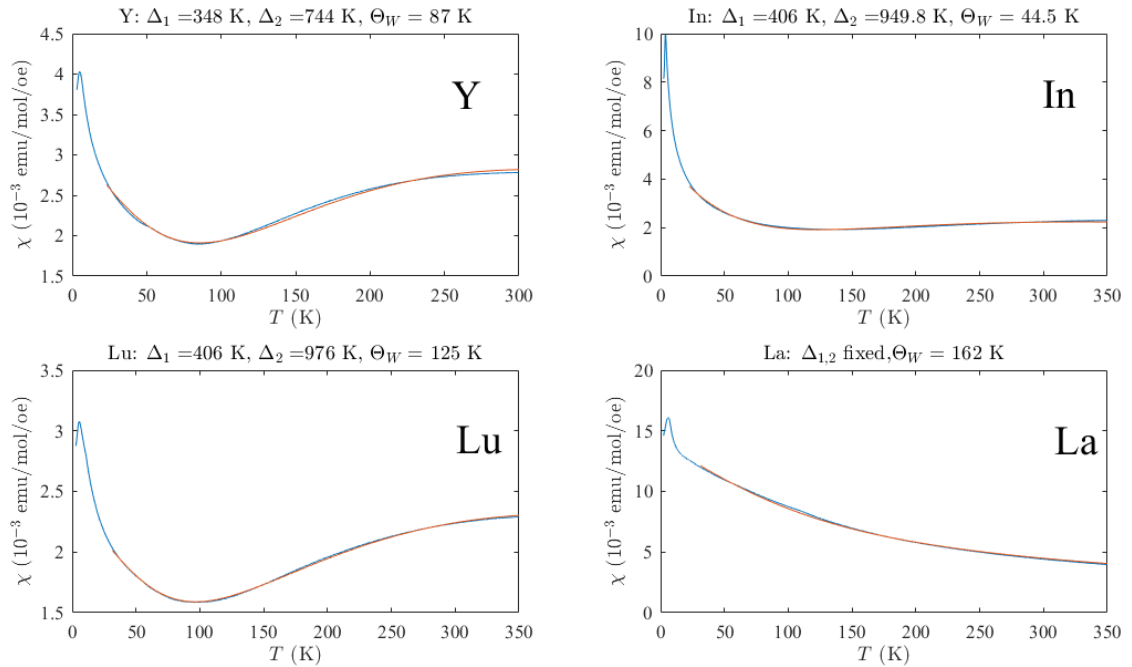


FIGURE 5.13 Ajustement de la susceptibilité magnétique des quatre composé à haute température, avec le modèle de Bleaney-Bowers, en incluant les résultats de la diffusion inélastique de neutrons.

facteur g varier légèrement entre les différents états de spin total. Ces ajustements sont présentés à la figure 5.13, où nous constatons qu'ils s'accordent assez bien avec les courbes de susceptibilité pour les quatre composé. Ainsi, les excitations obtenues par diffusion inélastique de neutrons correspondent très probablement aux transitions supposées, et confortant l'idée d'un état moléculaire fondamental de $S_{tot} = 1/2$ pour les composés Y, In et Lu, et un état fondamental de $S_{tot} = 3/2$ pour le composé La.

Dans les composés Y et In, l'absence d'ordre de charge à longue portée détecté par la μ SR pourrait laisser croire à l'existence d'un état aléatoirement gelé, c'est à dire un verre de spin. Cependant, une récente étude en susceptibilité alternative a été réalisé par notre collaborateur Haidong Zhou sur ces composés, et n'a révélé aucun changement dans leur susceptibilité à différentes fréquences, écartant ainsi la thèse de tels états. Ces mesures n'ont pas encore été publiées et nous sommes dans l'incapacité d'en présenter les résultats dans ce manuscrit.

Les composés Y et In ont donc très probablement un ordre à longue portée mais avec des moments de différentes intensités, les rendant désordonnés du point de vu de la μ SR. Une telle situation a déjà été rencontrée dans l'étude de la visignéite $Cu_3Ba(VO_5H)_2$, menée

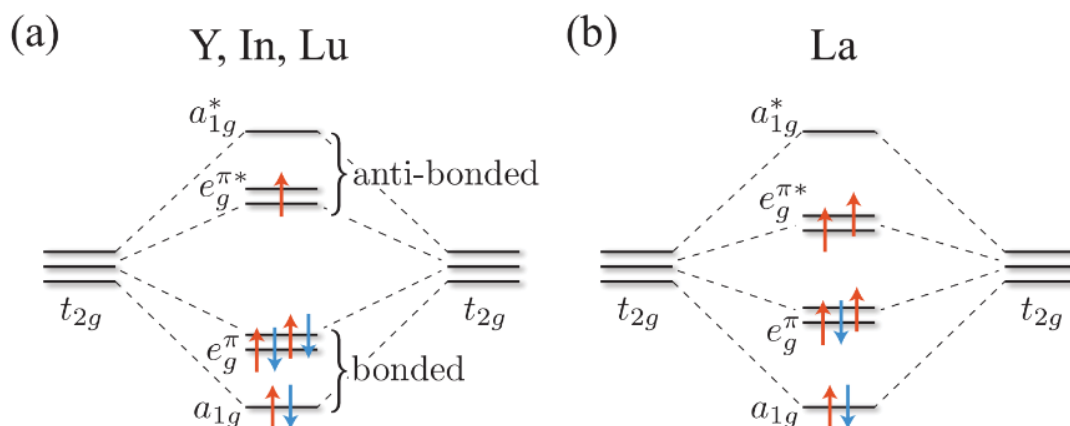


FIGURE 5.14 Découplage des niveaux moléculaires au sein d'un dimère de ruthénium, dans le composé La à droite (b) avec $S_{tot} = 3/2$, et dans les composés Y, In et Lu à gauche (a) avec $S_{tot} = 1/2$, au niveau de l'orbitale moléculaire t_{2g} . inspirée par [55]

par *Yoshida et al.*[53], qui a révélé l'existence d'un ordre magnétique interne, alors que les expériences de μSR menée par *Colman et al.*[54] n'ont pas montré d'oscillations en champ nul à basse température.

Enfin, pour comprendre l'arrangement moléculaire de ces composés dans leur état fondamental, Streltsov et Khomskii dans une étude théorique [55], ont utilisé le modèle des liaisons fortes pour remonter à la configuration des orbitales moléculaires au sein des dimères de ruthénium, dans les composés La et Y. Ainsi, le fait que le composé Y possède un plus faible moment pourrait être lié à la distorsion de sa molécule qui engendrerait plus d'enchevêtrement entre orbitales moléculaires. Cet enchevêtrement donnerait lieu à un gap (Δe_g^{π}) ne laissant qu'un seul spin libre par dimère, contrairement au composé La, où la règle de Hund est respectée, aboutissant à trois spins demi entiers dans l'état fondamental (figure 5.14).

L'ordre de remplissage des couches dépend de la compétition entre l'énergie du champ cristallin et celle liée à l'interaction coulombienne créée par deux électrons placés sur la même orbitale, plus connue sous le nom d'énergie de liaison. Si l'énergie du champ cristallin est plus faible que l'énergie de liaison, comme dans le composé La, les électrons vont occuper de manière individuelle chaque couche avant qu'un deuxième électron vienne la remplir. En revanche, si l'énergie du champ cristallin est plus grande que l'énergie de liaison, comme dans les composés Lu, Y et In, le gap généré par la distorsion trigonale va forcer les électrons à doublement occuper les couches de basses énergie avant de remplir les couches d'énergies supérieures.

Conclusion

Dans ce manuscrit, nous avons présenté deux techniques expérimentales appliquées sur deux familles de matériaux magnétiques potentiellement frustrés. La technique développée pour l'étude de la chaleur spécifique à basse température a montré toute son efficacité dans la mesure où les résultats qu'elle a produit ont pu s'inscrire dans la suite de précédentes études et prédictions théoriques.

Les expériences de μ SR s'avèrent donc être un outil très efficace pour l'étude du magnétisme local des matériaux. En effet, des situations dans lesquelles l'échantillon se trouve dans une phase de gel peuvent être détectées avec une bonne incertitude, permettant notamment de déterminer les températures de transition magnétique de certains matériaux. Cette technique permet aussi l'étude de la dynamique des systèmes et peut sonder des fluctuations magnétiques dans une large gamme de fréquence allant de 10^4 Hz à 10^8 Hz [37]. Contrairement à la technique de RMN, les expériences de μ SR peuvent être faites sur des matériaux possédant des moments nucléaires nuls, et la possibilité de les réaliser sous champ nul garantit la conservation potentielle de l'état fondamental des composés étudiés. Enfin, il est plus facile de mener à bien les expériences à très basses températures dans la mesure où l'utilisation de radio fréquences, qui peuvent potentiellement chauffer l'environnement, n'est pas nécessaire.

Notons tout de même que le désavantage de la μ SR réside dans la difficulté à connaître avec précision la position du muon. De plus, nous avons vu que la μ SR est incapable de détecter les oscillations d'un système ordonné dans une certaine configuration, il est donc indispensable de combiner les mesures de μ SR à celles d'autres techniques, comme par exemple des mesures de chaleur spécifique, qui à très basses températures peuvent apporter des éléments indispensables à la compréhension des systèmes magnétiques.

Bibliographie

- [1] Gérard Toulouse. Theory of the frustration effect in spin glasses : I. *SPIN GLASS THEORY AND BEYOND: AN INTRODUCTION TO THE REPLICA METHOD AND ITS APPLICATIONS*. Edited by MEZARD M ET AL. Published by World Scientific Press, 1987. ISBN# 9789812799371, pp. 99-103, pages 99–103, 1987.
- [2] Edwin Kermarrec. *New quantum spin states induced by magnetic frustration on the kagome lattice*. Theses, Université Paris Sud - Paris XI, December 2012.
- [3] Julien Robert. *Systèmes magnétiques à frustration géométrique: approches expérimentale et théorique*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.
- [4] Alexandre Desilets-Benoit. Effet de la symétrie sur la supraconductivité. 2010.
- [5] GH Wannier. Antiferromagnetism. the triangular ising net. *Physical Review*, 79(2) :357, 1950.
- [6] Linus Pauling. The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement. *Journal of the American Chemical Society*, 57(12) :2680–2684, 1935.
- [7] Kazuyuki Matsuhira, Zenji Hiroi, Takashi Tayama, Seishi Takagi, and Toshiro Sakakibara. A new macroscopically degenerate ground state in the spin ice compound. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(29) :L559, 2002.
- [8] MJ Harris, ST Bramwell, DF McMorro, Th Zeiske, and KW Godfrey. Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore. *Physical Review Letters*, 79(13) :2554, 1997.
- [9] Claudine Lacroix, Philippe Mendels, and Frédéric Mila. *Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory*, volume 164. Springer Science & Business Media, 2011.
- [10] J. A. Quilliam, L. R. Yaraskavitch, H. A. Dabkowska, B. D. Gaulin, and J. B. Kycia. Dynamics of the magnetic susceptibility deep in the coulomb phase of the dipolar spin ice material $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, 83 :094424, Mar 2011.
- [11] Ludovic DC Jaubert and Peter CW Holdsworth. Signature of magnetic monopole and dirac string dynamics in spin ice. *Nature Physics*, 5(4) :258–261, 2009.

- [12] Leon Balents. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature*, 464(7286) :199–208, 2010.
- [13] J. S. Gardner, S. R. Dunsiger, B. D. Gaulin, M. J. P. Gingras, J. E. Greedan, R. F. Kiefl, M. D. Lumsden, W. A. MacFarlane, N. P. Raju, J. E. Sonier, I. Swainson, and Z. Tun. Cooperative paramagnetism in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1012–1015, Feb 1999.
- [14] JA Hodges, P Bonville, A Forget, A Yaouanc, P Dalmas De Réotier, G André, M Rams, K Królas, C Ritter, PCM Gubbens, et al. First-order transition in the spin dynamics of geometrically frustrated. *Physical review letters*, 88(7) :077204, 2002.
- [15] J Gaudet, KA Ross, E Kermarrec, NP Butch, G Ehlers, HA Dabkowska, and BD Gaulin. Gapless quantum excitations from an icelike splayed ferromagnetic ground state in stoichiometric. *Physical Review B*, 93(6) :064406, 2016.
- [16] J Xu, C Balz, C Baines, H Luetkens, and B Lake. Spin dynamics of the ordered dipolar-octupolar pseudospin. *Physical Review B*, 94(6) :064425, 2016.
- [17] Jeffrey Quilliam. Disorder, geometric frustration and the dipolar interaction in rare-earth magnets. 2010.
- [18] Frank Pobell. *Matter and methods at low temperatures*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [19] MJP Gingras, CV Stager, NP Raju, BD Gaulin, and JE Greedan. Static critical behavior of the spin-freezing transition in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet. *Physical review letters*, 78(5) :947, 1997.
- [20] Jason S. Gardner, Michel J. P. Gingras, and John E. Greedan. Magnetic pyrochlore oxides. *Rev. Mod. Phys.*, 82 :53–107, Jan 2010.
- [21] Arthur P Ramirez, A Hayashi, RJ Cava, R Siddharthan, and BS Shastry. Zero-point entropy in ‘spin ice’. *Nature*, 399(6734) :333–335, 1999.
- [22] Y Chapuis, A Yaouanc, P Dalmas de Réotier, S Pouget, P Fouquet, A Cervellino, and A Forget. Ground state of the geometrically frustrated compound. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(44) :446206, 2007.
- [23] Hironori Sakai, Kazuyoshi Yoshimura, Hiroyuki Ohno, Harukazu Kato, Shinsaku Kambe, Russell E Walstedt, Tatsuma D Matsuda, Yoshinori Haga, and Yoshichika Onuki. Superconductivity in a pyrochlore oxide. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(33) :L785, 2001.
- [24] Masayoshi Uno, Atsuko Kosuga, Mihoko Okui, Kentarou Horisaka, and Shinsuke Yamanaka. Photoelectrochemical study of lanthanide titanium oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 400(1) :270–275, 2005.
- [25] Surjeet Singh, Surajit Saha, S. K. Dhar, R. Suryanarayanan, A. K. Sood, and A. Revcolevschi. Manifestation of geometric frustration on magnetic and thermodynamic properties of the pyrochlores. *Phys. Rev. B*, 77 :054408, Feb 2008.

- [26] Subhro Bhattacharjee, S Erfanfiam, EL Green, M Naumann, Zhaosheng Wang, S Granovsky, M Doerr, J Wosnitzer, AA Zvyagin, R Moessner, et al. Acoustic signatures of the phases and phase transitions in $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Physical Review B*, 93(14) :144412, 2016.
- [27] AC Anderson, B Holmström, M Krusius, and GR Pickett. Calorimetric investigation of the hyperfine interactions in metallic Nd, Sm, and Dy. *Physical Review*, 183(2) :546, 1969.
- [28] JA Quilliam, KA Ross, AG Del Maestro, MJP Gingras, LR Corruccini, and JB Kycia. Evidence for gapped spin-wave excitations in the frustrated $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlore antiferromagnet from low-temperature specific heat measurements. *Physical review letters*, 99(9) :097201, 2007.
- [29] M Maczka, J Hanuza, K Hermanowicz, AF Fuentes, K Matsuhira, and Z Hiroi. Temperature-dependent raman scattering studies of the geometrically frustrated pyrochlores. *Journal of Raman Spectroscopy*, 39(4) :537–544, 2008.
- [30] P Bonville, JA Hodges, M Ocio, JP Sanchez, P Vulliet, S Sosin, and D Braithwaite. Low temperature magnetic properties of geometrically frustrated. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(45) :7777, 2003.
- [31] C Donnerer, MC Rahn, M Moretti Sala, JG Vale, D Pincini, J Strempler, M Krisch, D Prabhakaran, AT Boothroyd, and DF McMorrow. All-in all-out magnetic order and propagating spin-waves in $\text{Sm}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$. *arXiv preprint arXiv:1604.06401*, 2016.
- [32] VK Anand, AK Bera, J Xu, T Herrmannsdörfer, C Ritter, and B Lake. Observation of long-range magnetic ordering in pyrohafnate a neutron diffraction study. *Physical Review B*, 92(18) :184418, 2015.
- [33] Lucile Savary, Kate A Ross, Bruce D Gaulin, Jacob PC Ruff, and Leon Balents. Order by quantum disorder. *Physical review letters*, 109(16) :167201, 2012.
- [34] P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc, Y. Chapuis, S. H. Curnoe, B. Grenier, E. Ressouche, C. Marin, J. Lago, C. Baines, and S. R. Giblin. Magnetic order, magnetic correlations, and spin dynamics in the pyrochlore antiferromagnet $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, 86 :104424, Sep 2012.
- [35] AS Wills, ME Zhitomirsky, B Canals, J P Sanchez, P Bonville, P Dalmas de Réotier, and A Yaouanc. Magnetic ordering in $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: the archetypal heisenberg pyrochlore antiferromagnet. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(3) :L37, 2006.
- [36] Avinoam Kornblit and Guenter Ahlers. Heat capacity of rbmn f 3 near the antiferromagnetic transition temperature. *Physical Review B*, 8(11) :5163, 1973.
- [37] S. J. Blundell. Spin-polarized muons in condensed matter physics. *Contemporary Physics*, 40(3) :175–192, 1999.
- [38] J. H. Brewer, R. F. Kiefl, J. F. Carolan, P. Dosanjh, W. N. Hardy, S. R. Kreitzman, Q. Li, T. M. Riseman, P. Schleger, H. Zhou, E. J. Ansaldo, D. R. Noakes, L. P. Le, G. M. Luke, Y. J.

- Uemura, K. Hepburn-Wiley, and C. E. Stronach. Site of the positive muon. *Hyperfine Interactions*, 63(1) :177–181, 1991.
- [39] P Dalmas de Réotier. Introduction to muon spin rotation and relaxation (μ sr). 2010.
- [40] Charles P Slichter. *Principles of magnetic resonance*, volume 1. Springer Science & Business Media, 2013.
- [41] R. S. Hayano, Y. J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki, and R. Kubo. Zero-and low-field spin relaxation studied by positive muons. *Phys. Rev. B*, 20 :850–859, Aug 1979.
- [42] T. McMullen and E. Zaremba. Positive-muon spin depolarization in solids. *Phys. Rev. B*, 18 :3026–3040, Oct 1978.
- [43] Y. J. Uemura, T. Yamazaki, D. R. Harshman, M. Senba, and E. J. Ansaldo. Muon-spin relaxation in *Au Fe* and *Cu Mn* spin glasses. *Phys. Rev. B*, 31 :546–563, Jan 1985.
- [44] Amit Keren. Generalization of the abragam relaxation function to a longitudinal field. *Phys. Rev. B*, 50 :10039–10042, Oct 1994.
- [45] H. D. Zhou, Cenke Xu, A. M. Hallas, H. J. Silverstein, C. R. Wiebe, I. Umegaki, J. Q. Yan, T. P. Murphy, J.-H. Park, Y. Qiu, J. R. D. Copley, J. S. Gardner, and Y. Takano. Successive phase transitions and extended spin-excitation continuum in the $s=\frac{1}{2}$ triangular-lattice antiferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :267206, Dec 2012.
- [46] Abhishek Nag, Srimanta Middey, Sayantika Bhowal, SK Panda, Roland Mathieu, JC Orain, F Bert, P Mendels, PG Freeman, M Mansson, et al. Origin of the spin-orbital liquid state in a nearly. *Physical review letters*, 116(9) :097205, 2016.
- [47] S Nakatsuji, K Kuga, K Kimura, R Satake, N Katayama, E Nishibori, H Sawa, R Ishii, M Hagiwara, F Bridges, et al. Spin-orbital short-range order on a honeycomb-based lattice. *Science*, 336(6081) :559–563, 2012.
- [48] Jeffrey Quilliam, Fabrice Bert, Philippe Mendels, Jean-Christophe Orain, Anthoni Manseau, Céline Darie, Christophe Payen, and Catherine Guillot-Deudon. Local probe study of $s=1$ spin liquid candidate. In *APS Meeting Abstracts*, volume 1, page 29010, 2015.
- [49] Tusharkanti Dey, AV Mahajan, P Khuntia, M Baenitz, B Koteswararao, and FC Chou. Spin-liquid behavior in triangular lattice compound. *Physical Review B*, 86(14) :140405, 2012.
- [50] HD Zhou, A Kiswandhi, Y Barlas, JS Brooks, T Siegrist, G Li, L Balicas, JG Cheng, and F Rivadulla. Orbital, charge, and spin couplings. *Physical Review B*, 85(4) :041201, 2012.
- [51] Yoshihiro Doi, Kazuyuki Matsuhira, and Yukio Hinatsu. Crystal structures and magnetic properties of 6h-perovskites. *Journal of Solid State Chemistry*, 165(2) :317 – 323, 2002.

- [52] Mark S Senn, Angel M Arevalo-Lopez, Takashi Saito, Yuichi Shimakawa, and J Paul Attfield. Nonmagnetic spin-singlet dimer formation and coupling to the lattice in the 6h perovskite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(49) :496008, 2013.
- [53] Makoto Yoshida, Yoshihiko Okamoto, Masashi Takigawa, and Zenji Hiroi. Magnetic order in the spin-1/2 kagome antiferromagnet vesignieite. *Journal of the Physical Society of Japan*, 82(1) :013702, 2012.
- [54] R. H. Colman, F. Bert, D. Boldrin, A. D. Hillier, P. Manuel, P. Mendels, and A. S. Wills. Spin dynamics in the $s = \frac{1}{2}$ quantum kagome compound vesignieite. *Phys. Rev. B*, 83 :180416, May 2011.
- [55] Sergey V Streltsov and Daniel I Khomskii. Covalent bonds against magnetism in transition metal compounds. *arXiv preprint arXiv:1602.06425*, 2016.