

ORSAY, N° D'ORDRE

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE
présentée pour obtenir
le GRADE de DOCTEUR en SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY
PAR

Laurent LIMOT

**Etude par RMN de la susceptibilité et des effets de
dilution dans le composé magnétique
géométriquement frustré $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$**

Soutenu le 23 novembre 2000 devant la commission d'examen :

C. Berthier, Rapporteur
P. Carretta
M. Gabay, Président
A. Keren
P. Mendels
F. Mila, Rapporteur

KAGOME

トマトキッチンスタジオ



KAGOME

MISSION STATEMENT

WE SHALL CREATE AND OFFER
NEW VALUES BASED ON QUALITY
THAT MAKES A CONTRIBUTION
TO SOCIETY.

(concurrent du Ketchup Heinz au Japon...)

Grazie Mille

Mots clefs : merci, reconnaissance, amitiés (et peut-être oublié impardonnable !)

Je remercie Michel Héritier et Jean Charvolin, Directeurs successifs du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et permis de mener à bien ce travail dans d'excellentes conditions.

Je suis très reconnaissant à Claude Berthier et Frédéric Mila pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, et je remercie Pietro Carretta, Marc Gabay et Amit Keren d'avoir accepté de faire partie du jury.

Il serait très difficile d'énumérer tout ce que le travail présenté ici doit à Philippe Mendels, mon directeur de thèse. Avec calme et enthousiasme il m'a indiqué de nombreuses directions, son influence et ces idées sont présentes tout au long de ces pages : je le remercie sincèrement.

Rien n'aurait été possible sans la synthèse d'excellents échantillons. Je tiens donc à remercier tout particulièrement Gaston Collin et Nicole Blanchard.

Je remercie également Claudia Mondelli, doctorante du kagomé, et Hanu Mutka de l'ILL avec qui nous avons collaboré.

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous les membres du « ex-groupe Alloul unifié » : Julien, Véronique, Virginie, Olivier, Bertrand, Sophie, Françoise, Hélène, et bien sûr Henri Alloul.

Merci aux doctorants que j'ai côtoyés pendant ma thèse (et pour certains pendant le DEA) : Mathieu, Richard, Dorothée, Sébastien et Fatih.

J'adresse un grand merci à tout le personnel du LPS qui m'a aidé au cours de ce travail : l'administration (Christiane, Sophie, Marie-France, Jacqueline), l'équipe de l'atelier Nord et Yvette pour la reprographie.

Infine, approfittò di questo piccolo spazio che mi è impartito per buttare giù qualche parola in italiano. Solo il mio computer sa che scrivere in francese è farmi violenza e questa tesi è stata sofferta.

Voglio dedicare la tesi ai miei genitori, Shirley e André, che hanno contribuito a modo loro a questo lavoro.

Grazie a Roma d'esistere, grazie a Aurelie, Romina, Federica, Dominique e er Vazquez, l'amico di sempre.

Infine c'è Simona. Ma per lei, le parole non bastano.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
Chapitre I – FRUSTRATION DANS UN SYSTEME MAGNETIQUE	5
I. FRUSTRATION MAGNETIQUE.....	6
I.1 Frustration par le désordre.....	6
I.2 Frustration géométrique.....	7
II. RESEAUX KAGOME ET PYROCHLORE : DES LIQUIDES DE SPINS ?.....	10
II.1 Un état fondamental à dégénérescence macroscopique.....	10
II.2 Excitations d'énergie nulle et dynamique basse température.....	12
II.3 Un ordre magnétique est-il possible ?.....	15
II.4 « Gap » de spin.....	16
II.5 Un liquide de spins.....	17
III. COMPOSES MAGNETIQUES GEOMETRIQUEMENT FRUSTRES.....	18
III.1 Susceptibilité macroscopique : quelques propriétés caractéristiques.....	18
III.2 L'archétype des composés géométriquement frustrés : $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$	21
III.3 Autres réalisations expérimentales.....	27
IV. CONCLUSION.....	29
Chapitre II – LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	33
I. SPECTROSCOPIE RMN : PRINCIPES ELEMENTAIRES.....	34
I.1 La résonance magnétique.....	34
I.2 Détection de la résonance.....	35
I.3 La relaxation.....	36
I.4 Le spectre RMN.....	38
II. INTERACTION DU NOYAU AVEC SON ENVIRONNEMENT ELECTRONIQUE.....	39
II.1 Interaction avec les électrons.....	39
II.1.1 <i>Déplacement chimique σ</i>	39
II.1.2 <i>Déplacement magnétique K</i>	40
II.2 Interaction avec le gradient de champ électrique.....	42
II.3 Anisotropie et spectre de poudre.....	44
II.3.1 <i>Spectre d'un monocristal</i>	44
II.3.2 <i>Spectre de poudre</i>	46
III. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	47
III.1 Le spectromètre.....	47
III.2 Limitations techniques.....	50
III.2.1 <i>Filtrage et limite de la RMN par transformée de Fourier</i>	50
III.2.2 <i>Le temps mort et la RMN à temps courts</i>	52
III.3 RMN des spectres larges.....	53
III.3.1 <i>Spectres larges avec un champ variable</i>	53
III.3.2 <i>Spectres larges avec un champ fixe</i>	54
RESUME.....	57
Chapitre III – $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$: STRUCTURE ET ECHANTILLONS	59
I. STRUCTURE DE $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$: SITES ET COUPLAGES MAGNETIQUES.....	60
I.1 Les sites magnétiques.....	60
I.2 Les couplages Cr-Cr.....	61
I.2.1 <i>Nature des couplages</i>	61
I.2.2 <i>Les couplages dans $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$</i>	62
I.3 Conclusion.....	64
II. LES ECHANTILLONS.....	65
II.1 Méthode de synthèse.....	66
II.2 Caractérisation des échantillons.....	66

II.2.1	<i>Susceptibilité macroscopique</i>	67
II.2.2	<i>Diffraction de rayons X et de neutrons : concentration et phase parasite en Cr₂O₃</i>	68
II.2.3	<i>Substitution Ga/Cr</i>	70
RESUME	72
Chapitre IV – ETUDE DU SPECTRE RMN DE ^{69,71}Ga DANS SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉	73
I. RMN DE ^{69,71} Ga(4f) ET ^{69,71} Ga(4e) DANS SrCr _{9p} Ga _{12-9p} O ₁₉	74
I.1	Présentation des sites nucléaires.....	74
I.2	Hamiltonien nucléaire de ^{69,71} Ga(4e). Rappels sur l'étude pour $\nu_{\text{rf}}=131$ MHz.....	76
I.3	Hamiltonien nucléaire de ^{69,71} Ga(4f). Etude à $\nu_{\text{rf}}\approx 40$ MHz.....	80
I.3.1	<i>Minimisation de la contribution de ^{69,71}Ga(4e) au spectre</i>	80
I.3.2	<i>Hamiltonien nucléaire de ^{69,71}Ga(4f)</i>	80
I.4	Effets des substitutions Ga/Cr sur les paramètres quadrupolaires.....	82
I.5	Nature du couplage hyperfin.....	86
II. LE GALLIUM NON-STœCHIOMETRIQUE	87
II.1	Présentation des sites	87
II.2	Paramètres quadrupolaires : étude de SrGa ₁₂ O ₁₉	89
II.3	Substitutions Ga/Cr dans le spectre de SrCr _{9p} Ga _{12-9p} O ₁₉	92
RESUME	95
Chapitre V – ETUDE RMN DE LA SUSCEPTIBILITE DU RESEAU FRUSTRE : EFFET DES CORRELATIONS	97
I. SUIVI EN TEMPERATURE DES SPECTRES DE Ga(4f)	98
I.1	Spectres haute température.....	98
I.2	Spectres basse température.....	100
II. ETUDE DU DEPLACEMENT K: SUSCEPTIBILITE DE LA BI-COUCHE KAGOME	102
II.1	Présentation des résultats.....	102
II.1.1	<i>Evolution du déplacement K avec la température</i>	102
II.1.2	<i>Mise en évidence d'une susceptibilité macroscopique à deux composantes</i>	104
II.2	Discussion.....	106
II.2.1	<i>Comparaison avec les modèles existants</i>	106
II.2.2	<i>Interprétation en termes de corrélations magnétiques</i>	108
II.3	Conclusions.....	111
III. ETUDE HAUTE TEMPERATURE DE K: COUPLAGES DE LA BI-COUCHE KAGOME	112
III.1	Modèle de champ moyen pour le comportement haute température.....	112
III.1.1	<i>Susceptibilités champ moyen de Cr(12k) et Cr(2a)</i>	112
III.1.2	<i>Analyse haute température du déplacement K</i>	115
III.2	Retour sur la susceptibilité macroscopique.....	118
III.2.1	<i>Analyse haute température de la susceptibilité macroscopique</i>	118
III.2.2	<i>Ordre de grandeur du champ hyperfin de ^{69,71}Ga(4f)</i>	120
IV. PERTE D'INTENSITE ET DYNAMIQUE BASSE TEMPERATURE	121
IV.1	Perte d'intensité de ^{69,71} Ga(4f).....	121
IV.2	Discussion.....	123
IV.3	Comparaison avec les mesures de relaxation μ SR.....	124
IV.3.1	<i>Rappels sur la relaxation T₁</i>	124
IV.3.2	<i>Evaluation de l'ordre de grandeur du T₁ en RMN</i>	125
RESUME	127
Chapitre VI – EFFETS DE DILUTION DANS LE RESEAU GEOMETRIQUEMENT FRUSTRE	129
I. SUSCEPTIBILITE MACROSCOPIQUE BASSE TEMPERATURE : LES EFFETS DE LA SUBSTITUTION Ga/Cr	131
II. LARGEUR DE RAIE RMN A BASSE TEMPERATURE	135

II.1 Un élargissement magnétique.....	135
II.2 Analyse fine des résultats pour $H_{ref}=3$ Tesla.....	137
II.3 Discussion des effets locaux de la substitution Ga/Cr.....	141
II.3.1 <i>Effet mineur des substitutions Ga/Cr sur la raie haute température : mise en évidence pour $p=.95$</i>	141
II.3.2 <i>Une susceptibilité spatialement inhomogène dans la bi-couche kagomé liée à des défauts magnétiques</i>	145
III. DISCUSSION SUR LA NATURE DU DEFAUT MAGNETIQUE.....	146
III.1 Echec d'un modèle à deux lacunes de spins adjacentes.....	146
III.2 Echec d'un modèle de défauts décorrés.....	147
IV. UNE INTERPRETATION BASEE SUR DES DEFAUTS CORRELES.....	150
IV.1 Présentation du modèle.....	151
IV.2 Un modèle compatible avec la RMN et la susceptibilité macroscopique.....	153
V. QU'EN EST-IL DE LA PHASE VERRE DE SPINS ?.....	156
RESUME.....	159
CONCLUSION.....	161
ANNEXE A : Singularités quadrupolaires dans un spectre de poudre.....	163
ANNEXE B : Susceptibilités haute température de Cr(12k), Cr(2a) et Cr(4f _{vi}). Calcul champ moyen.....	166
ANNEXE C : Susceptibilités des paires Cr(4f _{vi})-Cr(4f _{vi}).....	168
REFERERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	171

Introduction

Au début des années '30, Landau ainsi que Néel proposent que l'état fondamental classique d'un système antiferromagnétique correspond à la configuration où chaque spin est anti-aligné par rapport à ses plus proches voisins. Ce résultat est rapidement sujet à controverse dans la mesure où cet état fondamental, nommé état de Néel, n'est pas un état propre de l'hamiltonien de Heisenberg. Peu de temps après, Bethe montre qu'une chaîne de spins avec des interactions antiferromagnétiques n'a pas d'ordre à température nulle [Bethe, 1931] ; la majorité des physiciens, y compris Landau, estiment alors que la solution exacte de Bethe est probablement valable aux dimensions supérieures de l'espace.

Vingt ans plus tard, le développement de la diffraction de neutrons permet à Schull, Strauser et Wollman de découvrir l'état de Néel dans l'oxyde de manganèse [Schull, 1951]. Suit alors une intense activité théorique. Anderson et Kubo améliorent la théorie, en prenant en compte les fluctuations quantiques (ou fluctuations de point zéro) [Anderson, 1952 ; Kubo, 1952]. Ces dernières détruisent à une dimension tout ordre antiferromagnétique, confirmant ainsi les travaux de Bethe, cependant elles ne sont pas suffisantes pour déstabiliser l'état de Néel à $T=0$ K pour des dimensions supérieures. L'état fondamental à température nulle correspond à un état de Néel « habillé » par des fluctuations quantiques. Le développement ultérieur des sources neutrons conduit alors à la découverte d'une large variété de composés Néel, et la théorie de l'antiferromagnétisme semble bien établie.

Existe-t-il une alternative à un fondamental de type Néel ? En 1973, Anderson constate en effet qu'aucun composé bidimensionnel de spin 1/2 Heisenberg semble présenter un état de Néel [Anderson, 1973]. Il propose un nouvel état, qu'il baptise « Resonating Valence Bond », construit sur l'appariement à longue portée de spins en singulets. Un spin sur le site i et un spin sur le site j d'un réseau forment un singulet RVB $|i, j\rangle = |i \uparrow, j \downarrow\rangle - |i \downarrow, j \uparrow\rangle$. L'état fondamental RVB est

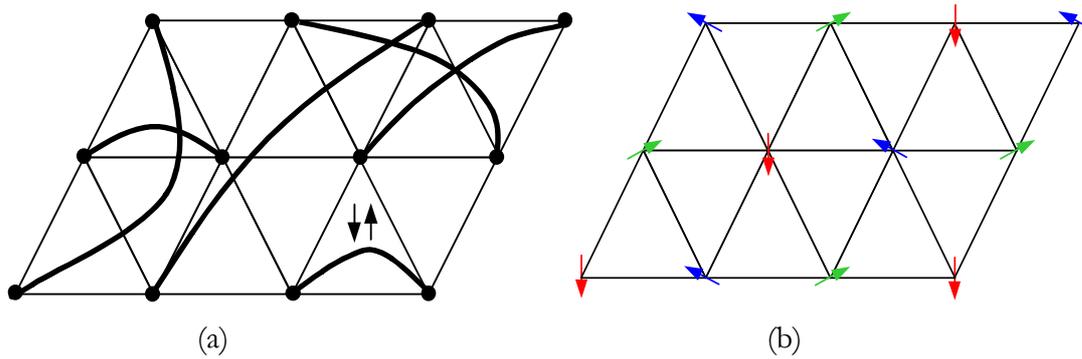


Figure 1 : (a) Etat RVB d'Anderson sur un réseau triangulaire. L'état fondamental est construit sur l'appariement à longue portée de spins en singlets. (b) Etat fondamental classique sur un réseau triangulaire : les spins sont à 120° les uns des autres à cause de la frustration géométrique.

une superposition de l'ensemble des configurations correspondant aux différents appariements $|i, j\rangle$ possibles des spins en singlets (Fig. 1a). Contrairement à l'état de Néel, le fondamental RVB ne brise aucune symétrie de l'hamiltonien de Heisenberg, par conséquent il n'entraîne pas de transition de phase d'après la théorie de Ginzburg-Landau. Anderson décrit ce nouvel état magnétique comme étant un « liquide de spins » :

« We visualize the relation between the two as being that of a quantum liquid vs. a quantum solid. The Néel state is like a solid : it has condensed into a spin lattice, whereas the real ground state is a fluid of mobile valence bonds, i.e. pairs of spins correlated together into singlets. »

Toutefois, dans son article de 1973, Anderson ne considère pas un réseau carré de spins $1/2$ en interaction antiferromagnétique pour calculer l'énergie de l'état fondamental RVB, mais un réseau triangulaire. Bien que cela ne soit pas dit explicitement par Anderson, le réseau triangulaire antiferromagnétique est *géométriquement frustré* contrairement au réseau carré, de sorte que l'état de Néel sur un réseau triangulaire correspond à un arrangement non-colinéaire des spins Heisenberg (Fig. 1b). D'après Anderson, cette configuration est énergiquement moins favorable que l'état RVB. Ainsi, la frustration géométrique est l'élément stabilisant de l'état liquide RVB.

La découverte du composé $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ en 1988 [Obradors, 1988] a motivé beaucoup d'études sur la frustration géométrique. La frustration géométrique de ce composé provient de spins $3/2$ disposés sur un réseau kagomé. Ce réseau, constitué d'étoiles de David ou de nœuds papillons, est de plus basse coordinance que le réseau triangulaire (quatre au lieu de six), et l'état de Néel est fortement déstabilisé. Le réseau kagomé est ainsi un candidat encore plus sérieux que le réseau triangulaire pour posséder un état fondamental RVB, ou du moins d'un nouveau genre.

L'absence d'ordre magnétique à longue portée et une forte dynamique basse température le suggèrent fortement pour $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$.

Ce travail de thèse est consacré aux propriétés magnétiques locales mises en évidence par la RMN du gallium dans $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, première étude du genre entreprise sur ce composé. Le plan de ce mémoire est le suivant :

Chapitre I : Nous introduirons les concepts et les acquis théoriques concernant la frustration géométrique dans un système magnétique, et décrirons plusieurs réalisations expérimentales, en mettant l'accent sur l'archétype des composés géométriquement frustrés $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. Nous montrerons notamment que toute réalisation expérimentale présente du désordre (dilution du réseau magnétique pour $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$), dont il faut bien cerner les propriétés afin de les dissocier de celles liées à la frustration géométrique.

Chapitre II : Nous présenterons la spectroscopie RMN, les concepts de base et la mise en œuvre expérimentale, tout en insistant sur les techniques spectroscopiques utilisées.

Chapitre III : La structure de l'isolant $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ sera présentée en détail, en soulignant le caractère non trivial des couplages entre moments magnétiques. La synthèse et les différentes techniques de caractérisation seront exposées. Nous insisterons notamment sur les dilutions dans $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, telles qu'elles sont mises en évidence par des études structurales.

Chapitre IV : Les spécificités du spectre RMN du gallium seront mises en exergue : sites du gallium dans $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, détermination de l'hamiltonien nucléaire du gallium, optimisation des conditions d'observation. Nous montrerons que la RMN est aussi une technique fine de caractérisation des échantillons.

Chapitre V : L'absence d'un composé stœchiométrique de $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ nécessite une étude de l'influence de la dilution si l'on veut identifier les propriétés intrinsèques caractéristiques de la frustration géométrique. Nous présenterons la première partie de l'étude comparative de RMN que nous avons menée sur les échantillons $p=.72, .81, .89, .90$ et $.95$. L'observation au niveau **local de la susceptibilité** par la RMN nous permettra d'identifier des propriétés nouvelles pour ce composé. Ces résultats seront comparés aux différents modèles qui existent dans la littérature, construits sur un état fondamental liquide de spins, et nous proposerons une interprétation de nos données.

Chapitre VI : Nous présenterons le deuxième volet de l'étude comparative sur nos échantillons. Par une comparaison RMN/susceptibilité macroscopique, nous démontrerons le rôle joué par la **dilution** dans $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. A l'heure actuelle, cette problématique suscite l'intérêt tant au niveau expérimental que théorique. A partir de nos résultats RMN, nous donnerons une modélisation possible, qui s'insère dans le contexte général des systèmes antiferromagnétiques corrélés.

Chapitre I :

Frustration dans un système magnétique

Un système magnétique cherche toujours à minimiser son énergie d'interaction. Cependant en présence d'interactions magnétiques en compétition les unes avec les autres, le minimum d'énergie du système ne correspond pas à une minimisation de l'énergie de chaque interaction : le système est alors frustré. La frustration dans un système magnétique est à l'origine de comportements tout à fait originaux. Elle peut conduire à des états désordonnés, tels les verres de spins. Dans une variété de systèmes magnétiques, la frustration peut résulter de la géométrie même du réseau. Les réseaux kagomé et pyrochlore sont des exemples typiques de réseaux géométriquement frustrés. La frustration dans ces réseaux peut inhiber totalement l'ordre et conduire à un état fondamental non magnétique fortement fluctuant, connu sous le nom de liquide de spins. Dès 1956 [Anderson, 1956], les systèmes géométriquement frustrés ont fait l'objet de nombreuses études théoriques, mais connaissent un regain d'intérêt depuis la découverte de nouvelles réalisations expérimentales au début des années '90. L'une de ces réalisations est le composé $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$, candidat potentiel à la physique liquide de spins, et au centre des études expérimentales dans ce domaine.

Le but de ce chapitre est d'introduire les notions nécessaires à la compréhension de la physique des systèmes magnétiques géométriquement frustrés. Nous commencerons par présenter la frustration géométrique, en veillant à la différencier des effets de frustration qu'on rencontre dans les verres de spins (§ I), et nous résumerons l'essentiel des acquis théoriques pour des systèmes kagomé et pyrochlore (§ II). Nous décrirons ensuite plusieurs réalisations expérimentales de la frustration géométrique, afin de montrer la richesse des comportements basse température,

en mettant l'accent sur l'archétype des composés géométriquement frustrés $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ auquel cette thèse est consacrée (§ III).

I. Frustration magnétique

Un système magnétique est constitué d'un réseau de sites distribués régulièrement ou non en interaction. Un système est frustré si les interactions entre sites sont contradictoires. On distingue deux classes de systèmes magnétiques frustrés :

- les verres de spins où le désordre induit la frustration,
- les systèmes magnétiques géométriquement frustrés où la frustration est générée par la géométrie du réseau, sans la présence de désordre.

I.1. Frustration par le désordre

Afin d'illustrer la différence entre frustration géométrique et frustration par le désordre que l'on rencontre dans les verres de spins, nous présentons dans la Fig. I-1 une plaquette carrée avec des spins Ising, où l'interaction spin-spin est de signe aléatoire, c'est-à-dire soit ferromagnétique (F) soit antiferromagnétique (AF). Pour une plaquette avec un nombre pair d'interactions AF ou F (Fig. I-1a), il existe une configuration de spin où toutes les énergies d'interaction sont minimisées. Au contraire, quand le nombre d'interactions AF (ou F) est impair aucune des configurations de spin ne peut satisfaire simultanément les quatre interactions, et la plaquette est alors frustrée. A l'image de la plaquette carrée, un réseau carré où les spins interagissent avec les proches voisins par des interactions de signe aléatoire est frustré. C'est le désordre des interactions qui est à l'origine de la frustration.

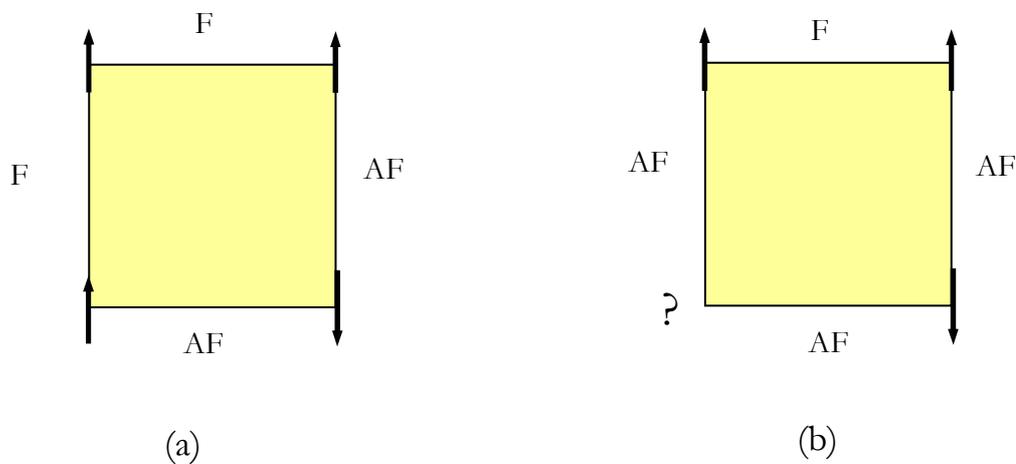


Figure I-1 : (a) Plaquette carrée avec spins Ising non frustrés, (b) Plaquette carrée avec spins Ising frustrés par des interactions de signe aléatoire.

Un exemple classique est celui du verre de spin $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x$, où le manganèse magnétique est distribué aléatoirement sur le réseau métallique hôte des cuivre non magnétiques. La frustration provient de la nature RKKY de l'interaction Mn-Mn, oscillante et changeant de signe avec la distance $1/k_F$, où k_F est le vecteur de Fermi du réseau hôte.

I.2. Frustration géométrique

Deux processus distincts peuvent conduire à la frustration géométrique :

Frustration par la géométrie du réseau. Considérons un triangle avec spins Ising (Fig. I-2). Une interaction spin-spin AF entraîne l'impossibilité de satisfaire les trois interactions en même temps : on a bien de la frustration, mais elle trouve ici sa source dans la géométrie du réseau. Tout réseau à **base de triangles** avec des **interactions AF entre premiers voisins** est frustré.

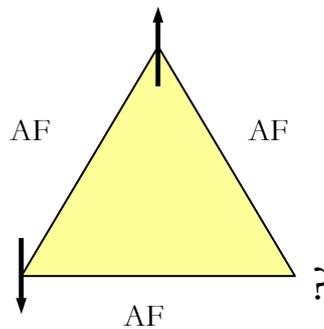


Figure I-2 : Triangle avec spins Ising en interaction AF. La frustration est géométrique, sans désordre.

Frustration par la « géométrie » des interactions. Considérons l'exemple du réseau « carré avec interactions croisées » (Fig. I-3). Dans la Fig. I-3a, les spins sont au sommet d'un carré, couplés seulement avec leurs proches voisins par une interaction AF ($J_1 > 0$), sans frustration. Si on introduit une interaction J_2 , AF ou F, entre seconds voisins, donc suivant la diagonale du carré, le système est géométriquement frustré dès lors que $|J_1/J_2| = .5$ (Fig. I-3b). Tout écart à cette valeur « critique » fait basculer le système dans un état ordonné à $T=0$ K différent suivant que $J_1 > .5 |J_2|$ ou $J_1 < .5 |J_2|$ (Fig. I-3c), ainsi la valeur $|J_1/J_2| = .5$ peut être considérée comme un point critique quantique. Le réseau « carré avec interactions croisées » est un exemple de réseau frustré par la « géométrie » des interactions. On trouvera dans l'ouvrage de Liebmann une présentation de l'ensemble de ces réseaux [Liebmann, 1986].

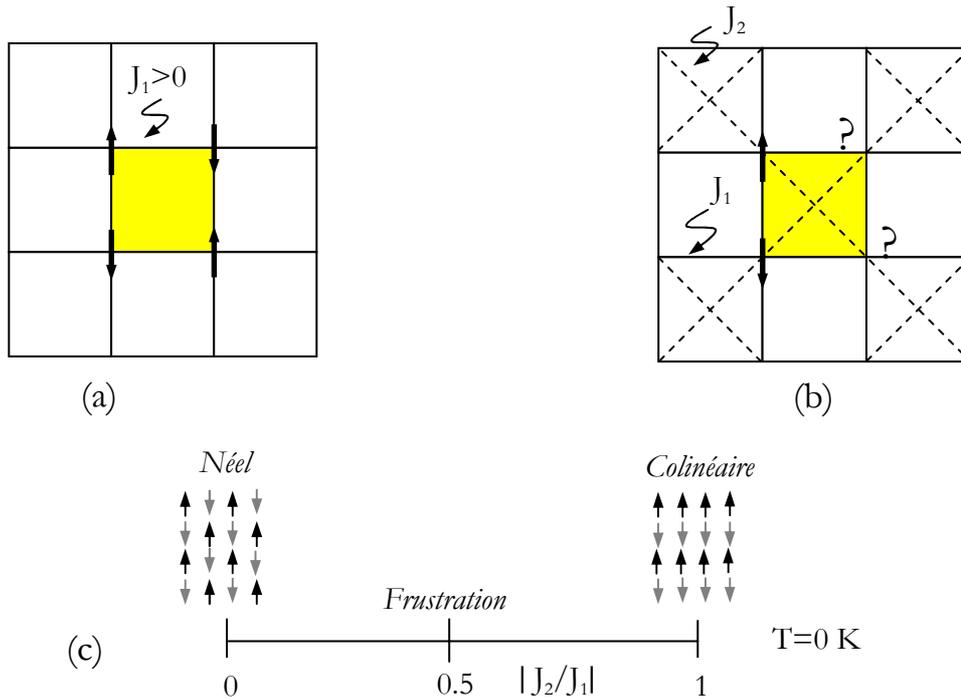


Figure I-3 : (a) Réseau carré avec interactions AF ($J_1 > 0$). (b) Réseau carré avec interactions croisées. L'interaction J_2 (F ou AF) est suivant la diagonale des carrés. (c) Le réseau carré avec interactions croisées est frustré si $|J_2/J_1| \neq 5$. Pour des spins Heisenberg, si $|J_2/J_1| \ll 1$ le système présente un ordre de Néel à $T=0$ K, et si $|J_2/J_1| \gg 1$ le système présente un ordre « colinéaire » à $T=0$ K.

L'expérimentateur a peu de contrôle sur l'amplitude des interactions, et la grande majorité des composés géométriquement frustrés qu'on rencontre dans la nature sont des réseaux AF à base de triangles. A notre connaissance, seul les composés $\text{LiVO}_2\text{SiO}_4$ et LiVOGeO_4 de spin $S=1/2$ Heisenberg pourraient présenter une frustration géométrique induite par les interactions [Millet, 1998 ; Melzi, 2000]. Dans la suite, nous nous focaliserons exclusivement sur la frustration par la géométrie du réseau.

Nous présentons dans la Fig. I-4 des exemples de réseaux à base de triangles. L'exemple le plus simple est le réseau triangulaire ($d=2$) constitué de triangles possédant des *côtés en commun*. Le réseau kagomé¹ ($d=2$) est construit à partir du réseau triangulaire en supprimant un site sur deux, une rangée sur deux ; il est défini par le pavage d'un motif ayant la forme d'une étoile de David ou d'un nœud papillon. Les triangles, contrairement au réseau triangulaire, ont des *sommets en commun*.

¹ kagomé : du japonais « kago » qui veut dire panier, et « mé » qui veut dire réseau. Le réseau kagomé est un maillage caractéristique de certains paniers japonais.

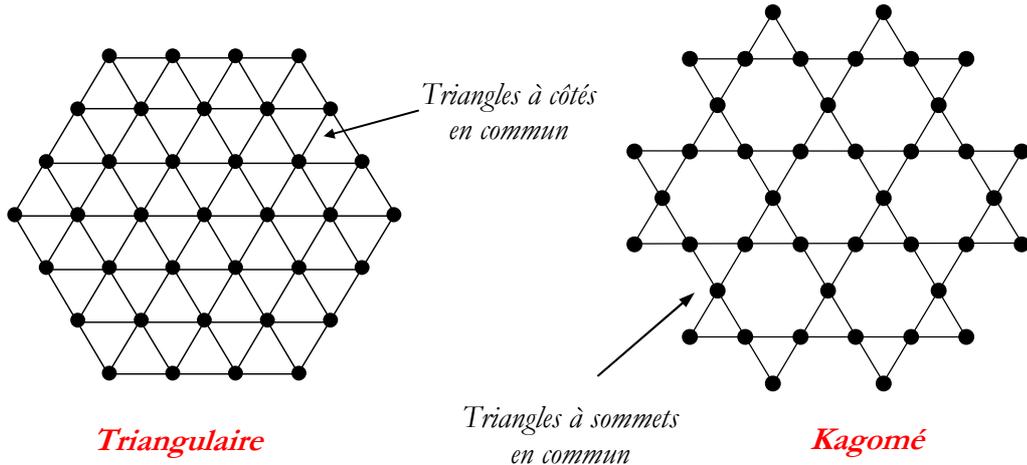
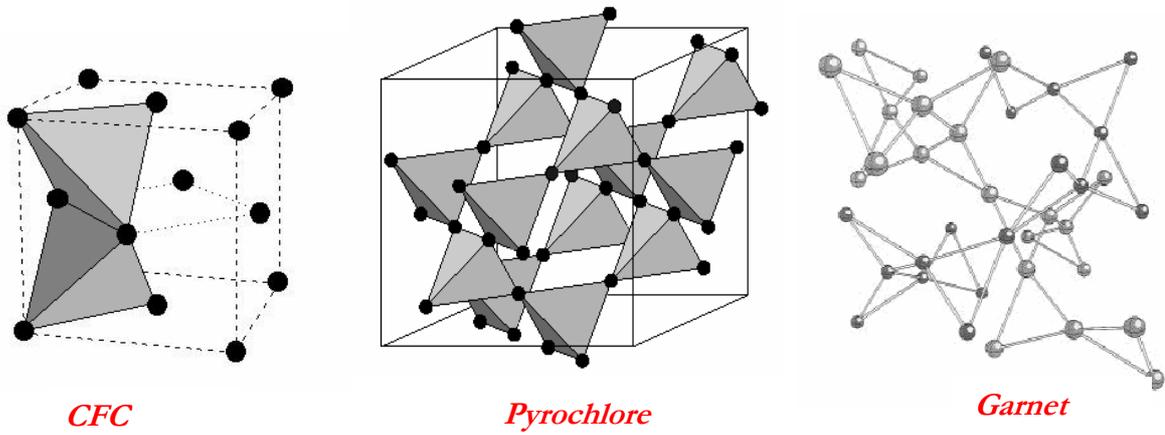
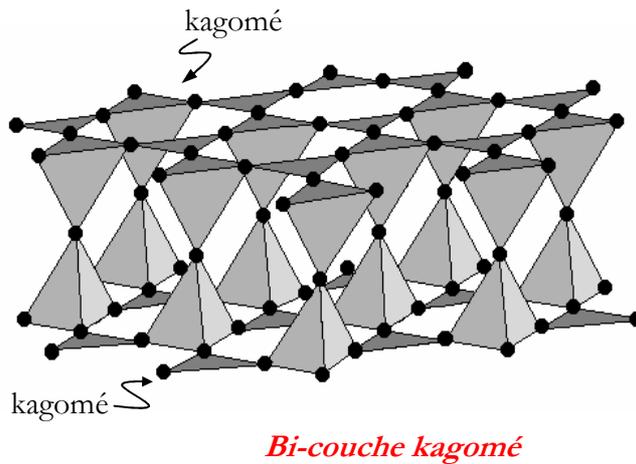
d=2d=3quasi-2d

Figure I-4 : Exemples de réseaux géométriquement frustrés à base de triangles et/ou tétraèdres. Les réseaux triangulaire ($d=2$) et CFC ($d=3$) sont à côtés en commun. Les réseaux kagomé ($d=2$), pyrochlore ($d=3$), garnet ($d=3$), et bi-couche kagomé (quasi-2d) présentent seulement des sommets en commun.

Nous avons aussi reporté dans la Fig. I-4 des exemples de réseaux $d=3$ qui constituent la généralisation à trois dimensions des réseaux bidimensionnels à base de triangles :

- le réseau cubique faces centrées (CFC) : il est plus réaliste de considérer le CFC comme étant constitué de tétraèdres avec un côté en commun, le tétraèdre étant la plaquette frustrée ;
- le réseau pyrochlore aussi à base de tétraèdres, mais à sommets en commun ;
- le réseau « garnet », plus complexe, à base de triangles à sommets en commun.

Enfin, citons le réseau « bi-couche kagomé » à l'origine de la frustration géométrique du composé $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$, constitué de deux réseaux kagomé connectés via un troisième site, où les plaquettes frustrées sont à la fois des triangles et des tétraèdres.

II. Réseaux kagomé et pyrochlore : des liquides de spins ?

II.1. Un état fondamental à dégénérescence macroscopique

Avant de présenter en détail le cas des spins Heisenberg, nous mentionnons les propriétés des réseaux triangulaire et kagomé pour le modèle plus simple de spins Ising. Beaucoup de travaux théoriques ont été consacrés au cas Ising. La frustration géométrique dans les réseaux triangulaire et kagomé Ising entraîne une dégénérescence infinie (ou macroscopique) de l'état fondamental, donnant lieu à une entropie par site non nulle. Il n'y a pas d'ordre magnétique. Une différence importante entre les réseaux kagomé et triangulaire provient de la nature de la fonction de corrélation spin-spin $\langle S_i S_j \rangle$. Dans les cas du réseau triangulaire, la fonction décroît algébriquement $\langle S_i S_j \rangle \sim (r_{ij})^{-1/2}$ et, de fait, on peut parler de quasi-ordre. Par contre, pour le réseau kagomé, la fonction de corrélation est exponentiellement décroissante à toute température : $\langle S_i S_j \rangle \sim \exp(-r_{ij}/\xi)$ avec une longueur de corrélation $\xi \approx 1.7a$, où a est le paramètre de maille [Liebmann, 1986]. Cette différence est liée à la coordinance plus faible du réseau kagomé : on la retrouve dans l'état fondamental Heisenberg, présenté dans ce qui suit.

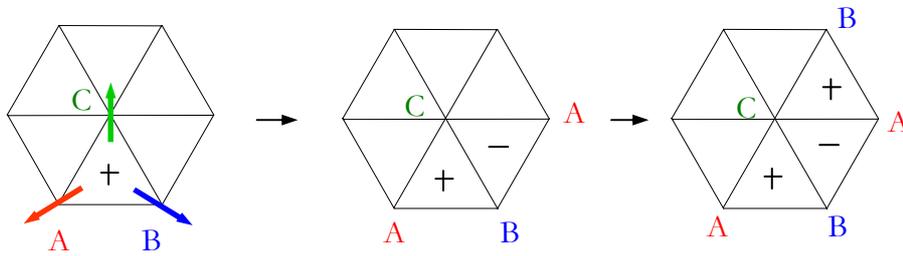
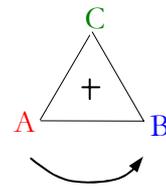
L'octroi de degrés de libertés supplémentaires en passant de spins Ising à spins Heisenberg lève la dégénérescence du fondamental du réseau triangulaire, mais pas celle du réseau kagomé. L'hamiltonien Heisenberg sur ces réseaux s'écrit sous la forme usuelle

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

où la somme s'effectue sur les paires de sites proches voisins, et $J > 0$ est la constante d'échange AF. Dans le cadre d'un traitement classique, les opérateurs de spin \mathbf{S}_i sont de simples vecteurs de norme S . L'état fondamental des réseaux kagomé et triangulaire est obtenu en exprimant l'hamiltonien Heisenberg sous la forme :

$$H = \frac{J}{2} \sum_{\text{triangles}} |\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_C|^2 - \frac{J}{2} \sum_i (\mathbf{S}_i)^2$$

(a) Réseau triangulaire

*Chiralité*

(b) Réseau kagomé

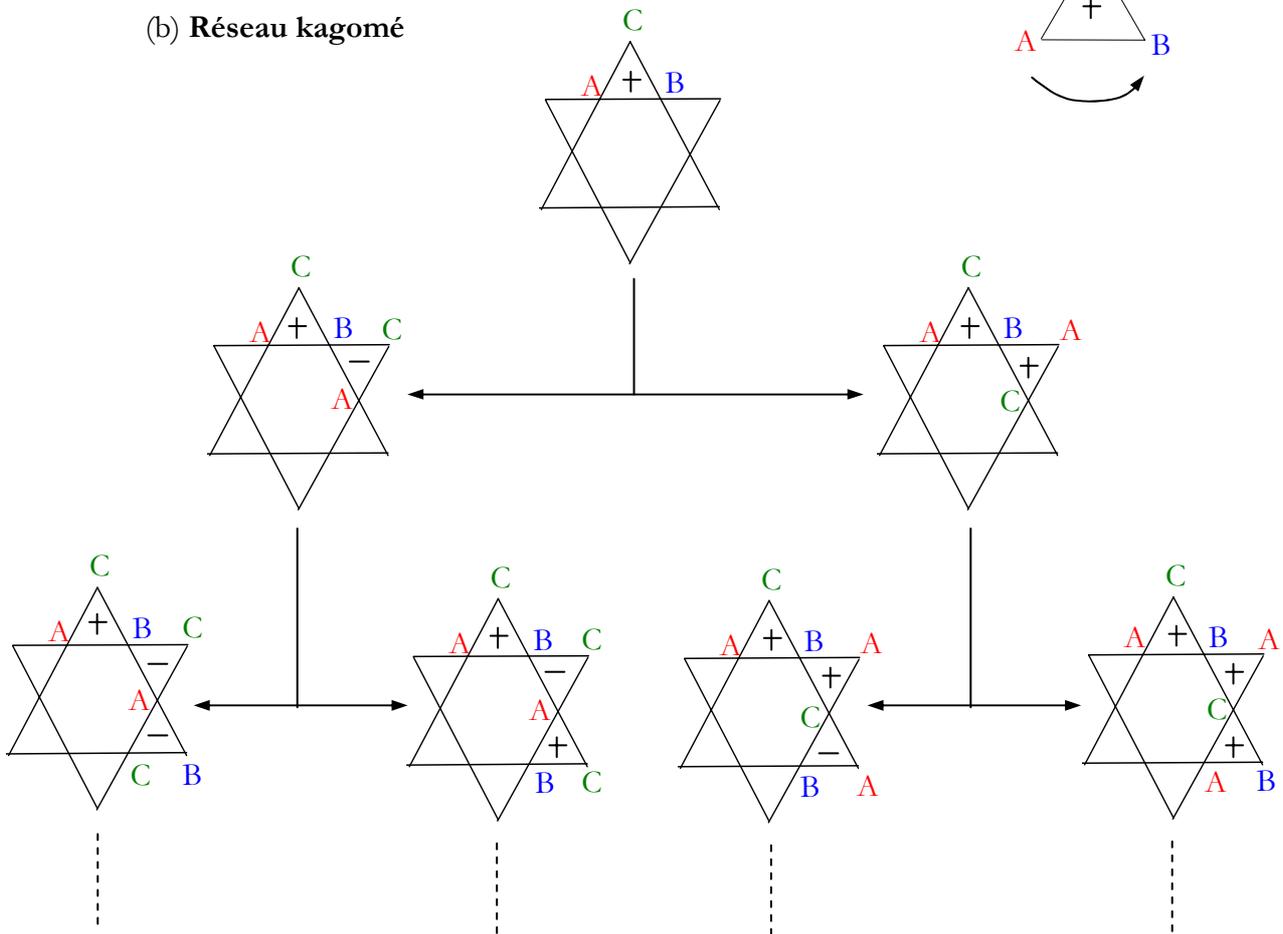


Figure I-5 : La chiralité d'un triangle est définie par le sens de rotation des trois spins A , B , C autour d'un axe perpendiculaire au triangle. La chiralité est positive lorsque la rotation est dans le sens anti-horaire. (a) Pour le réseau triangulaire la chiralité d'un triangle fixe la chiralité de l'ensemble des triangles. (b) Pour le réseau kagomé, la chiralité d'un triangle n'est pas suffisante à fixer la chiralité de l'ensemble des triangles.

où A, B, C sont les sommets d'un triangle, et la somme porte sur la totalité des triangles qui constituent le réseau. L'énergie est minimisée en disposant les trois spins de chaque triangle de façon à ce que leur somme vectorielle soit nulle :

$$\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_C = \mathbf{0} \quad [1]$$

les spins étant à 120° les uns des autres. De même pour les réseaux Pyrochlore et CFC, où l'énergie est minimisée sur chaque tétraèdre du réseau par :

$$\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_C + \mathbf{S}_D = \mathbf{0}$$

où A, B, C, D sont les sommets d'un tétraèdre. A noter que nous avons là un premier effet de la frustration géométrique : la minimisation de l'énergie conduit à une structure non colinéaire des spins, contrairement à l'état de Néel. A partir des relations précédentes on peut quantifier la dégénérescence de l'état fondamental. Considérons le réseau triangulaire AF. Dès lors que la relation [1] est satisfaite sur tous les triangles, la dégénérescence macroscopique de l'état fondamental est levée. Si l'on se donne une chiralité sur un triangle, c'est-à-dire si on choisit un sens de rotation des spins aux sommets d'un triangle, on fixe la chiralité de l'ensemble de triangles (Fig. I-5a). L'état fondamental du réseau triangulaire, en dehors de la dégénérescence par rotation globale des spins, présente seulement une double dégénérescence liée au choix de chiralité. Par contre, la relation [1] n'est pas suffisante pour déterminer une seule configuration de spin pour le réseau kagomé (Fig. I-5b). L'état fondamental présente toujours une dégénérescence macroscopique : pour la géométrie à sommets en commun, rien n'impose à la chiralité d'un triangle d'être transmise aux triangles voisins. **La dégénérescence macroscopique de l'état fondamental est en fait une propriété des réseaux géométriquement frustrés Heisenberg à sommets en commun (kagomé, pyrochlore, garnet, etc.).** Toute la richesse de ces systèmes découle de cette dégénérescence : comme nous allons le voir, elle entraîne l'existence d'excitations d'énergie nulle qui déstabilisent l'ordre de Néel.

II.2. Excitations d'énergie nulle et dynamique basse température

La géométrie à sommets en commun confère à ces systèmes magnétiques la possibilité d'avoir un fondamental invariant sous une rotation d'un nombre *fini* de spins, en plus de l'invariance par rotation globale des spins. Pour s'en convaincre, considérons les configurations de spin du réseau kagomé présentées dans la Fig. I-6 et la Fig. I-7. La somme des spins aux sommets A, B, C de chaque triangle est nulle : $\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_C = \mathbf{0}$, et l'énergie du système est minimisée. Considérons le cas de la Fig. I-6 où les spins \mathbf{S}_A et \mathbf{S}_B sont aux sommets d'un hexagone. La rotation collective de ces six spins autour de la direction définie par \mathbf{S}_C permet de passer continûment d'un état fondamental à un autre. Cette rotation est en tout point analogue à la précession des spins dans un champ magnétique, et son coût en énergie est nul. De même, on constatera dans la Fig. I-7 qu'on peut

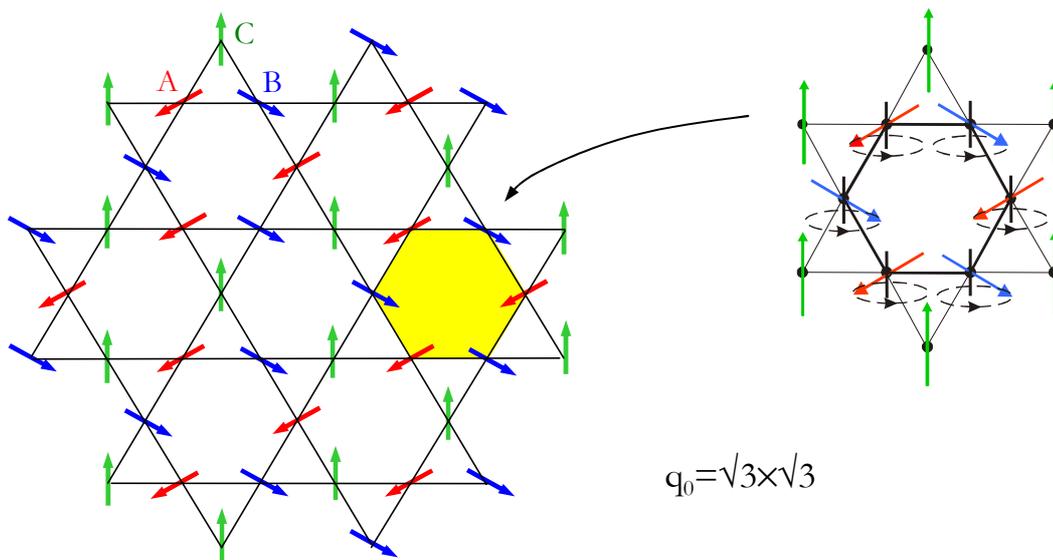


Figure I-6 : Configuration de spin coplanaire $q_0 = \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ du réseau kagomé. La périodicité magnétique est 3 fois (ou $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ fois) plus grande que la périodicité de la maille. La rotation collective des spins S_A et S_B d'un hexagone autour de S_C est sans coût en énergie. Elle met en jeu six spins, et correspond à un mode mou dans l'espace réciproque.

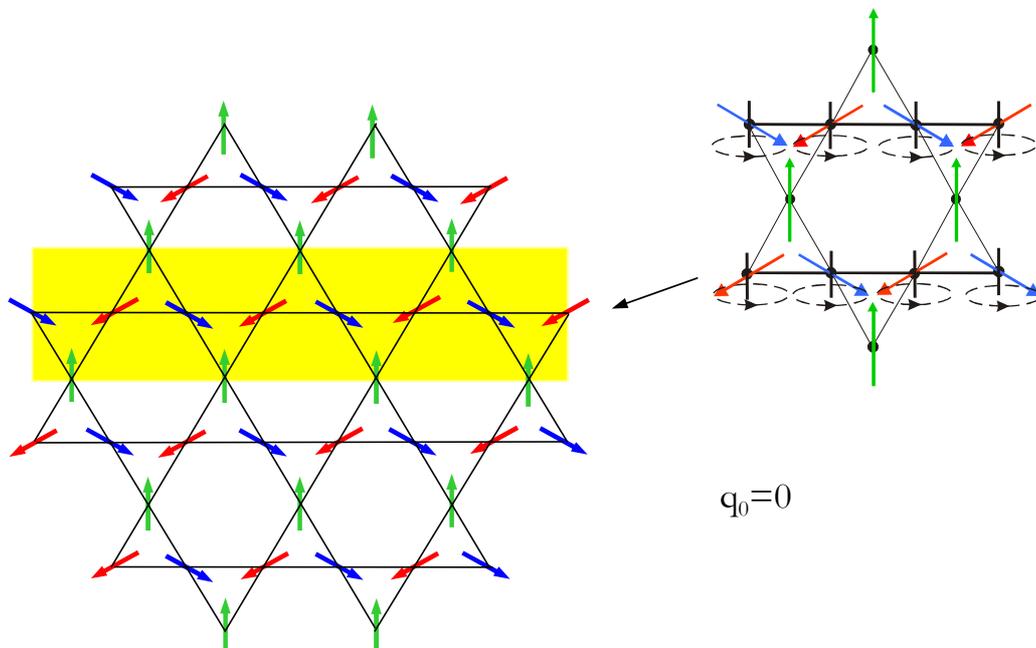


Figure I-7 : Configuration de spin coplanaire $q_0 = 0$ du réseau kagomé. La périodicité magnétique et de la maille coïncident. La rotation collective des spins S_A et S_B à l'intérieur d'une bande rectiligne délimitée par S_C est sans coût en énergie. Elle met en jeu un nombre macroscopique de spins, et correspond à un mode mou dans l'espace réciproque.

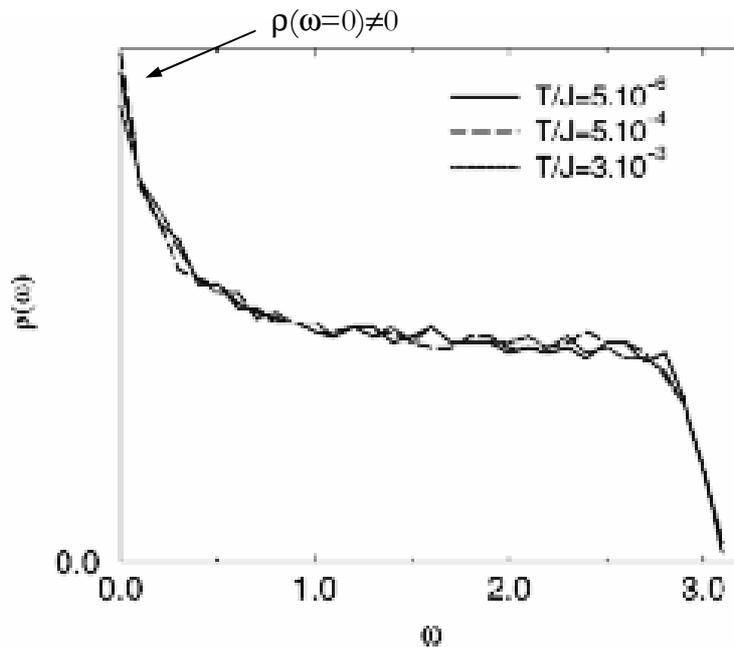


Figure I-8 : Densité d'états $\rho(\omega)$ des excitations magnétiques ω dans le réseau pyrochlore calculée par une simulation Monte-Carlo [d'après Moessner, 1998].

effectuer une rotation collective de \mathbf{S}_A et \mathbf{S}_B à l'intérieur d'une bande rectiligne délimitée par \mathbf{S}_C . A ces rotations dans l'espace direct, qui mettent en jeu un nombre minimum de 6 spins, correspondent dans l'espace réciproque des excitations d'énergie nulle dénommées *modes mous* [Chandra, 1991]. L'existence de modes mous dans le réseau pyrochlore a été démontrée récemment par Moessner et al. [Moessner, 1998]. Ces modes mous confèrent une grande souplesse au système. En particulier ceux mettant en jeu un nombre fini de spins (**modes mous localisés**) seront particulièrement destructeurs vis-à-vis de tout ordre magnétique à longue portée, limitant les corrélations magnétiques aux spins proches voisins (§ II.3).

Tous ces systèmes possèdent donc classiquement un réservoir d'excitations magnétiques d'énergie nulle, susceptibles de contribuer à la dynamique basse température. Des simulations Monte-Carlo classiques sur le réseau kagomé [Keren, 1994] et sur le réseau pyrochlore [Moessner, 1998] ont permis de calculer la densité d'états $\rho(\omega)$ des excitations magnétiques ω . Nous avons reporté dans la Fig. I-8 la densité d'états pour le réseau pyrochlore. L'allure de $\rho(\omega)$ est très semblable dans le cas des deux réseaux. On constate la forte contribution émanant des excitations $\omega \rightarrow 0$, avec un maximum pour $\rho(\omega=0)$. Ce comportement se démarque nettement d'un ordre de Néel ($d=3$) pour le quel $\rho(\omega) \sim \omega^2$ à $\omega \rightarrow 0$, et du cas verre de spin pour le quel $\rho(\omega) \sim \text{constant}$ [Meschede, 1980 ; Fischer, 1991]. A cause du **déplacement du poids spectral vers $\omega \rightarrow 0$** , on peut s'attendre à une **dynamique importante à $T \rightarrow 0$ K**.

II.3. Un ordre magnétique est-il possible ?

A priori, les modes mous permettent à ces systèmes d'explorer continuellement l'ensemble des configurations de spin. Finissent-ils à une certaine température par choisir une configuration ? Si oui, laquelle ? Ces questions sont au cœur de la majorité des études théoriques consacrées à ce domaine.

Un mécanisme invoqué pour l'établissement d'un ordre à longue portée est connu sous le nom d'« ordre par le désordre ». Cette appellation, introduite par Villain [Villain, 1979; Villain, 1980], est employée pour désigner toute sélection d'un ordre magnétique à partir d'effets qui normalement devraient déstabiliser l'ordre. Ainsi, l'ajout de fluctuations, quelle que soit leur nature, est susceptible de sélectionner une configuration de spin. La sélection d'une configuration particulière dans le réseau kagomé s'effectue en deux étapes :

1. La prise en compte de fluctuations thermiques par un développement haute température [Harris, 1992 ; Elstner, 1994] ou par des simulations Monte-Carlo classiques [Chalker, 1992 ; Reimers, 1993] montrent que les configurations coplanaires sont sélectionnées à $T=0$ K. Leur spectre d'excitation magnétique $\omega(\mathbf{k})$ est caractérisé par deux branches acoustiques $\omega_+(\mathbf{k})$, $\omega_-(\mathbf{k})$, et une branche $\omega_0(\mathbf{k})=0$ pour tout \mathbf{k} de la zone de Brillouin (Fig. I-9). Cette branche non dispersive, qui correspond aux modes mous, est absente dans le spectre d'excitation des configurations non coplanaires. Ainsi, les configurations coplanaires ont un état fondamental d'énergie $\eta\omega_0(\mathbf{k})$ plus dégénéré que les configurations non coplanaires, qui leur confère un poids statistique de Boltzmann plus important à $T \rightarrow 0$ K.
2. Les fluctuations quantiques, dans la limite des grands spins, lèvent la dégénérescence entre états coplanaires et stabilisent à $T=0$ K la configuration $q_0=\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ (Fig. I-6) [Chubukov, 1992 ; Sachdev, 1992]. On peut s'en convaincre qualitativement en comparant les configurations coplanaires $q_0=\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ et $q_0=0$ (Fig. I-7). La configuration $q_0=\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ est caractérisée par des modes mous localisés sur un hexagone, la configuration $q_0=0$ par des modes mous suivant une bande rectiligne s'étendant sur tout le réseau kagomé et, de fait, en nombre inférieur à ceux de $q_0=\sqrt{3}\times\sqrt{3}$. La configuration $q_0=\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ a une densité d'états excités supérieure et est donc sélectionnée à $T \rightarrow 0$ K.

On pourrait penser à ce stade, qu'un ordre magnétique $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ s'établit dans le réseau kagomé. En fait d'autres phénomènes entrent en compétition avec l'effet de l'ordre par le désordre ; on pourra citer la formation de domaines de chiralité [Reimers, 1993], et l'effet tunnel entre les différents états fondamentaux [Delft, 1992 ; Delft, 1993]. A ce jour aucune théorie ne permet de prédire une transition de phase à $T=0$ K dans le réseau kagomé, tout comme dans le réseau pyrochlore.

L'étude des corrélations spin-spin abonde aussi en ce sens. L'hamiltonien Heisenberg AF sur réseau kagomé a été diagonalisé exactement sur une taille finie du réseau par plusieurs auteurs

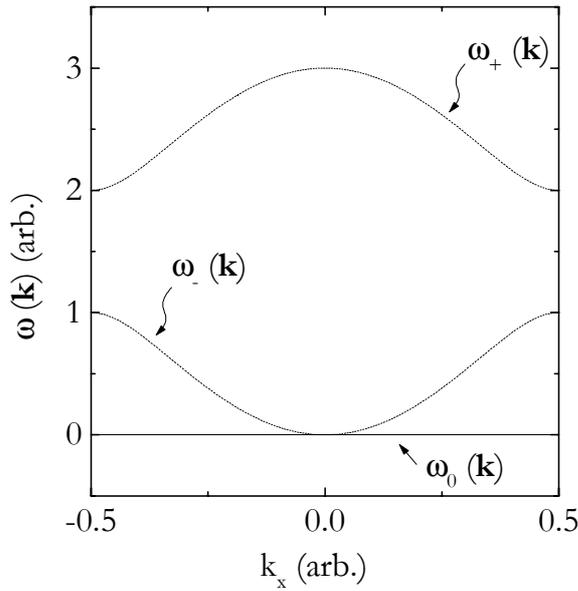


Figure I-9 : Branches d'excitation magnétique du réseau kagomé pour les configurations de spin coplanaires suivant la direction $\langle 1,0 \rangle$ de la zone de Brillouin.

[Chalker, 1992 ; Zeng, 1990 ; Leung, 1993]. Tous les calculs effectués démontrent une décroissance exponentielle de la corrélation spin-spin :

$$\langle S_i S_j \rangle \sim \exp(-r_{ij}/\xi)$$

avec une longueur de corrélation ξ ne dépassant pas un ou deux paramètres de maille. Dans le réseau pyrochlore B. Canals et C. Lacroix sont arrivés au même type de résultat [Canals, 1998] : ξ augmente à température décroissante et sature à un paramètre de maille pour $T < 0.1$ J. Cependant, l'absence d'une divergence de la longueur de corrélation spin-spin n'est pas une condition suffisante pour écarter toute mise en ordre d'un système magnétique, la fonction de corrélation spin-spin pourrait ne pas être la fonction pertinente pour décrire l'apparition d'une transition de phase. On pourrait envisager, par exemple, un ordre à longue portée de dimères : la longueur de corrélation spin-spin est finie (\sim dimère) pour autant la corrélation dimère-dimère diverge. Chalker, Leung et Zeng [Zeng, 1995] ont étudié plusieurs fonctions de corrélations sur le réseau kagomé (spin-Peierls, nématique, chirale, dimère...). Elles sont toutes à nouveau à courte portée, suggérant effectivement un fondamental désordonné.

II.4. « Gap » de spin

Un résultat important pour la compréhension du magnétisme de ces systèmes vient d'une description de l'hamiltonien Heisenberg AF de spins $S=1/2$ en termes de singulets non-magnétiques. Cette approche quantique de la frustration a été essentiellement explorée par des calculs numériques entrepris au sein du groupe de C. Lhuillier (LPTL, Jussieu). La compréhension

analytique commence à faire son chemin [Mila, 1998 ; Mambrini, 2000]. Nous allons résumer quelques aspects saillants des acquis numériques.

Les études numériques font état d'un « gap de spin » dans le spectre d'excitation magnétique pour le réseau kagomé [Lecheminant, 1997 ; Waldtmann, 1998] et, peut-être, pour le réseau pyrochlore [Canals, 1998]. Un gap de spin est défini comme la différence d'énergie qui sépare l'état fondamental singulet du premier état excité triplet. Par exemple, une chaîne de spins entiers et une échelle de spins à nombre pair de montants possèdent un gap de spin. Pour les réseaux géométriquement frustrés le terme gap n'est pas approprié : **entre l'état singulet de plus basse énergie et le premier triplet, il y a un continuum d'états singulets**. Cette propriété, jamais rencontrée auparavant dans la théorie du magnétisme, est une conséquence directe de la dégénérescence macroscopique de ces systèmes ; elle est, en quelque sorte, l'analogue quantique des modes mous. On peut s'attendre à observer dans ces systèmes une thermodynamique non conventionnelle : un gap $\Delta \approx 0.1$ J est attendu dans la susceptibilité χ et à basse température $\chi(T) \sim \exp(-\Delta/T)$; la chaleur spécifique magnétique $C(T)$, qui est sensible à toutes les excitations dont celles dans le canal singulet, ne présente pas de gap à $T \ll 0.1$ J, mais varie quadratiquement en température : $C(T) \sim T^2$ [Sindzingre, 2000].

II.5. Un liquide de spins

Toutes ces études, classiques et quantiques, montrent clairement que l'état fondamental du hamiltonien Heisenberg $H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ dans les réseaux kagomé et pyrochlore à interactions AF ($J > 0$), et plus généralement dans les réseaux géométriquement frustrés à sommets en commun, n'est pas compatible avec un ordre de Néel. Elles suggèrent :

1. *Un état fondamental construit à partir de singulets $S=0$ pour la description quantique et à partir de $\sum \mathbf{S}_i = 0$, où $i \in$ triangle et/ou tétraèdre, pour la description classique. **L'état fondamental ne présente pas d'ordre magnétique à $T \rightarrow 0$ K.***
2. *Une corrélation spin-spin exponentiellement décroissante $\langle S_i S_j \rangle \sim \exp(-r_{ij}/\xi)$ avec **une longueur de corrélation finie $\xi \approx 1-2a$** , où a est le paramètre de maille.*
3. *Un déplacement du poids spectral des excitations magnétiques vers $\omega \rightarrow 0$, d'où **une dynamique qui reste élevée à $T \rightarrow 0$ K.***

Un état magnétique sans ordre et caractérisé par des corrélations spin-spin à courte portée (points 1 et 2) est appelé **liquide de spins**. Cependant, cette définition n'est pas appropriée pour un réseau géométriquement frustré. Dans les liquides de spins usuels (par exemple les chaînes de spins entiers et les échelles de spins à nombre pair de montants) la dynamique basse température est théoriquement « nulle ». L'originalité des réseaux géométriquement frustrés provient de la dynamique élevée à basse température (liée dans le réseau kagomé quantique au continuum d'états

singulets dans le gap de spin). Ces systèmes sont donc des liquides de spins d'un nouveau genre, que l'on peut qualifier de « dynamiques ». C'est dans ce sens que le terme « liquide de spins » est employé dans le mémoire.

III. Réalisations expérimentales de systèmes géométriquement frustrés

Il existe de nombreux composés Heisenberg dans lesquels les interactions entre spins sont frustrées par la géométrie du réseau². Cependant, à l'heure actuelle, peu de composés semblent présenter un état fondamental liquide de spins. L'opposition apparente entre expérience et théorie est à rechercher dans les perturbations à l'hamiltonien Heisenberg idéal. Dilution du réseau magnétique, interactions au-delà du premier voisin, désordre des interactions d'échange entre premiers voisins, interaction dipolaire, anisotropie... sont autant de situations qui différencient les composés géométriquement frustrés et qui les écartent du comportement théorique idéal. Dans toute étude expérimentale, il faut donc dissocier les propriétés dues à la frustration géométrique de celles associées à ces perturbations, auxquelles on peut donner le label de désordre. En suivant Villain, tout écart au cas idéal peut potentiellement ordonner le système, la phase associée étant souvent complexe.

La situation est-elle pour autant désespérée sur le plan expérimental ? Nous allons voir qu'il n'en est rien. Les expériences sur ces composés ont révélé une riche variété de comportements à basse température non observés dans d'autres composés qu'on peut appeler conventionnels. Des signatures expérimentales claires indiquent que des composés présentent des propriétés originales qui marquent une tendance au comportement liquide de spins. Nous centrons notre présentation sur l'un d'entre eux, $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, le plus étudié depuis sa découverte en 1988 [Obradors, 1988], et qui est le sujet de cette thèse. Notre travail a bénéficié de synthèses de qualité, à l'unisson des progrès au niveau international, qui ont permis d'améliorer le composé pour approcher le cas idéal. Il est évident qu'il y a là un réel défi pour les chimistes du solide : la synthèse de matériaux frustrés avec zéro défauts est encore dans le domaine de l'idéal.

Après avoir rappelé que la susceptibilité magnétique est riche d'informations sur ces systèmes, nous énumérons quelques faits expérimentaux marquants concernant $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. Nous passons enfin rapidement en revue d'autres systèmes expérimentaux.

² Pour une revue des composés géométriquement frustrés voir les articles de Ramirez, Schiffer, Harris, et Dunsinger [Ramirez, 1994 ; Schiffer, 1996 ; Harris, 1996 ; Dunsinger, 1997].

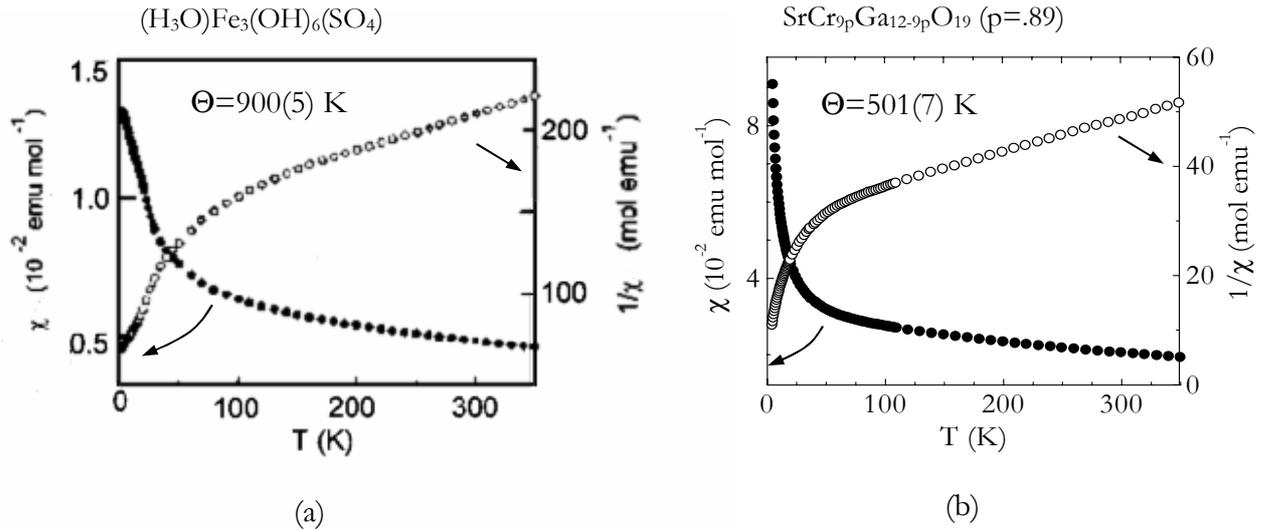


Figure I-10 : Susceptibilités macroscopiques : (a) du composé kagomé $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ [d'après Wills, 1998], (b) du composé bi-couche kagomé $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, $p=.89$.

III.1. Susceptibilité macroscopique : quelques propriétés caractéristiques

Le moyen le plus simple pour un expérimentateur de tester si un composé est géométriquement frustré consiste à mesurer la susceptibilité macroscopique (SQUID). Dans ce paragraphe nous résumons les propriétés typiques que l'on rencontre dans la susceptibilité macroscopique des composés géométriquement frustrés, à partir des deux exemples présentés dans la Fig. I-10. Les deux composés sont de type kagomé : $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ a un réseau kagomé de spins $5/2$, et $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, l'archétype des composés géométriquement frustrés, a un réseau bi-couche kagomé de spins $3/2$. Ils sont géométriquement frustrés, la température de Curie-Weiss Θ indiquant le caractère AF des interactions.

La Fig. I-10 souligne un premier aspect remarquable des composés géométriquement frustrés. On constatera que le comportement de Curie-Weiss haute température s'étend à une gamme de températures $T \ll \Theta$, comme le suggère la variation linéaire de χ_{macro}^{-1} en température. Ce comportement se démarque nettement d'un antiferromagnétique classique, ou d'un verre de spins, où l'on détecte une transition de phase à une température critique $T_C \sim \Theta$. En d'autres termes, le champ moyen continue à s'appliquer dans un domaine de températures inhabituel. Sachant que dans une théorie de champ moyen on néglige complètement les corrélations magnétiques, **la linéarité de χ_{macro}^{-1} est une indication que le système n'arrive pas à développer de corrélations magnétiques, bien que l'interaction entre spins soit extrêmement forte.**

Il faut noter qu'à basse température χ_{macro}^{-1} s'écarte de la linéarité. Cette déviation correspond à une augmentation de la susceptibilité par rapport à l'extrapolation de la loi Curie-Weiss haute

température. **Ce comportement plus proche d'une simple loi de Curie à basse température est rencontré dans la majorité des composés géométriquement frustrés.** Ce n'est qu'à une température $T_g \ll \Theta$ que l'on détecte dans les deux composés de la Fig. I-10 une transition de phase type verre de spins dans χ_{macro} .

Cette transition de phase est caractéristique des composés géométriquement frustrés, comme on le constatera dans le Tab. I-1. Tous les composés reportés sont des isolants à interaction AF, avec spins Heisenberg. La frustration géométrique existe aussi dans les métaux, le magnétisme étant alors itinérant : ce domaine constitue un deuxième champ d'investigation, vaste lui aussi, que nous n'aborderons pas³. A l'exception du seul $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, tous ces composés présentent, comme $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ et de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$, une transition de phase à $T_c \ll \Theta$, verre de spins ou antiferromagnétique. Toutefois, ces phases « ordonnées » sont non conventionnelles (§ II.2 et § II.3). Il est usuel de définir une mesure empirique de la frustration par :

$$f = \Theta / T_c$$

où f est le « degré de frustration ». $f=1$ correspond à un composé non frustré, et $f \rightarrow \infty$ à un

<i>Composé</i>	<i>Réseau magnétique</i>	Θ (K)	T_c (K)	$f = \Theta / T_c$	<i>Etat « ordonné »</i>	<i>Configuration Electronique</i>
$\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ (p=.89)	<i>bi-couche kagomé</i>	500	3.5	140	VS	Cr^{3+} , $3d^3$ (S=3/2)
$\text{KCr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	<i>kagomé</i>	78	1.8	40	AF	Cr^{3+} , $3d^3$ (S=3/2)
$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	<i>kagomé</i>	900	14	65	VS	Fe^{3+} , $3d^5$ (S=5/2) Ni^{2+} , Cr^{3+}
CsNiCrF_6	<i>pyrochlore</i>	70	2.3	30	VS	$3d^8$, $3d^3$ (S=1)(S=3/2)
ZnCr_2O_4	<i>pyrochlore</i>	390	12.5	30	AF	Cr^{3+} , $3d^3$ (S=3/2)
$\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	<i>pyrochlore</i>	200	22	10	VS	Mo^{4+} , $4d^2$ (S=1)
$\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	<i>pyrochlore</i>	19	<.07	>270	-	Tb^{3+} , $4f^8$ (S=6)

Tableau I-1 : Composés géométriquement frustrés. La colonne de droite indique l'ion magnétique du composé, sa configuration électronique, son spin S .

³ Nous renvoyons le lecteur aux articles de Shiga, Ballou, et Nakamura pour un aperçu expérimental de ce domaine [Shiga, 1993 ; Ballou, 1996 ; Nakamura, 1997], et au mémoire de B. Canals pour l'aspect théorique [Canals, 1997].

composé idéalement frustré. Une transition de phase à une température plus basse que Θ n'est pas une propriété exclusive des systèmes géométriquement frustrés. Théoriquement, plusieurs facteurs autres que la frustration peuvent contribuer à écarter T_c de Θ : une faible dimensionnalité du réseau, une faible valeur du spin et une faible coordinance. Tous ces facteurs conduisent au plus à un rapport de $\Theta/T_c \approx 10$ [Ramirez, 1994]. On constatera dans le Tab. I-1 que la frustration peut entraîner un rapport nettement plus élevé, le degré de frustration atteignant $f \approx 140$ pour $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$, et au moins 270 pour $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

III.2. L'archétype des composés géométriquement frustrés : $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$

Le composé géométriquement frustré $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$, objet de nombreuses études expérimentales, est au cœur de la physique des systèmes géométriquement frustrés. Le réseau magnétique est schématisé dans la Fig. I-11. Le moment magnétique est porté par les ions Cr^{3+} de spin $S=3/2$ Heisenberg ; 78% des Cr^{3+} appartiennent à une bi-couche kagomé, et les 22% des ions Cr^{3+} restant forment des paires de singulets non magnétiques [Lee, 1996*]. Ces deux entités - la bi-couche kagomé et les paires - sont découplées les unes des autres et la structure de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ résulte de l'empilement de bi-couches et de paires. Au chapitre III, nous reviendrons plus en détail sur cette structure.

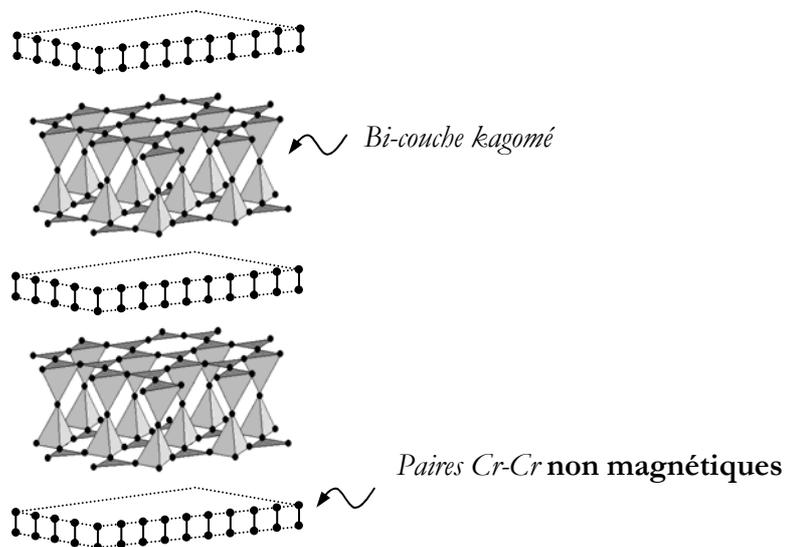


Figure I-11 : Schéma de la structure de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$. Ne sont représentés que les ions magnétiques de Cr^{3+} .

Il n'existe pas d'échantillon stœchiométrique ($p=1$) de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$. Des ions Ga^{3+} non magnétiques sont toujours présents en substitution sur les sites de Cr^{3+} , ce qui revient à diluer le réseau magnétique par des lacunes non magnétiques. On pourrait penser a priori que l'état fondamental liquide de spins est détruit par cette dilution ; en fait, plus que dans d'autres composés

géométriquement frustrés, on observe dans $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ des propriétés de type liquide de spins.

La première indication d'un comportement inhabituel de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ est le fort degré de frustration $f=\Theta/T_g$, que nous avons mentionné au paragraphe précédent (Tab. I-1). En dehors de l'étude RMN présentée dans ce mémoire et d'une étude neutron récente, la totalité des études expérimentales se sont focalisées sur le comportement basse température de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, en particulier sur la phase verre de spins. Que ce soit la susceptibilité macroscopique, la chaleur spécifique, la diffusion élastique et inélastique de neutrons, et la μSR , tous indiquent que cet état verre de spins est non conventionnel :

Susceptibilité macroscopique. La transition de phase verre de spins dans $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ se manifeste, comme dans tout verre de spins, par une séparation entre la mesure FC et ZFC de la susceptibilité, la température de séparation définissant T_g (Fig. I-12a). La mesure FC (« Field cooled ») consiste à refroidir le système sous un champ constant, alors que la mesure ZFC (« Zero-Field cooled ») consiste à refroidir d'abord le système sans champ, et à appliquer ensuite un champ constant.

Cependant, cette propriété est la seule que $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ ait en commun avec un verre de spins conventionnel. Martinez et al. ont montré que la dilution du réseau résulte en une diminution de la température T_g (Fig. I-12b) [Martinez, 1992]. L'extrapolation de T_g à $p=1$ suggère qu'un état vitreux serait même envisageable pour le composé stoechiométrique : $T_g \rightarrow 4.5 \text{ K}$, $p \rightarrow 1$. **Ainsi,**

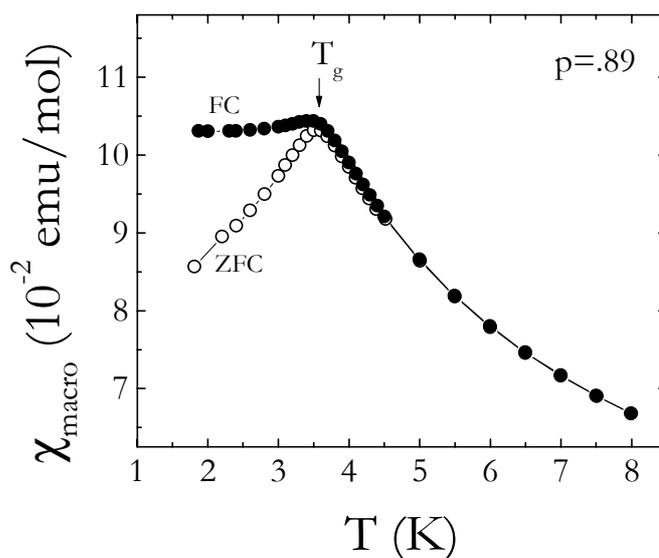


Figure I-12a : Susceptibilité de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ ($p=.89$). La séparation entre la mesure FC et ZFC indique une transition vers un état verre de spins (chap. VI).

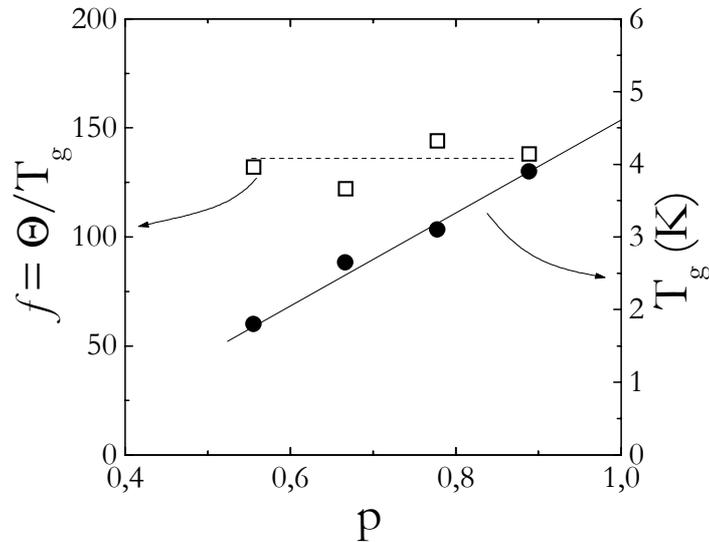


Figure I-12b : Evolution de T_g et du degré de frustration f avec la dilution [d'après Martinez, 1992].

cette phase verre de spins pourrait être une caractéristique intrinsèque du composé, induite par la géométrie du réseau. La valeur constante de f avec p irait dans le sens de cette conclusion (Fig. I-12b). Son origine est à l'heure actuelle l'objet de recherches.

Une transition vers un état verre de spins est aussi caractérisée par une divergence de la susceptibilité non linéaire χ_{nl} , définie en termes de l'aimantation M et du champ magnétique H par :

$$\chi = M/H = \chi_0(T) - H^2\chi_{nl}(T) + O(H^4)$$

Le comportement de χ_{nl} avec la température et le champ magnétique à $T \rightarrow T_g^+$ est décrit par un ensemble des coefficients critiques qui caractérisent la classe d'universalité des verres de spins. Martinez et al. ont montré que les coefficients critiques de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ sont en désaccord avec ceux attendus pour un verre de spins [Martinez, 1994]. La substitution de 35% d'ions Ga^{3+} non magnétiques par des ions Fe^{3+} magnétiques ($S=5/2$) permet de restaurer le comportement critique attendu pour un verre de spins.

Chaleur spécifique. La chaleur spécifique $C(T, H)$ de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ a été mesurée sur une large gamme de concentrations allant de $p=0.39$ à $p=0.89$ [Ramirez, 1990 ; Ramirez, 1992], et plus récemment sous différentes valeurs de champ magnétique H [Ramirez, 2000]. Le comportement basse température de $C(T, H)$ permet de caractériser les excitations élémentaires dans les composés magnétiques, dès lors qu'on a évalué la contribution à $C(T, H)$ des phonons (cette dernière est ici

déterminée dans l'échantillon non magnétique $p=0$). A partir de la dépendance en température et en champ de $C(T, H)$, il est généralement possible d'établir l'état fondamental à partir duquel se développent les excitations. Plusieurs propriétés inhabituelles pour un verre de spins sont observées dans la chaleur spécifique de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ (Fig. I-13) :

1. Dans un verre de spins conventionnel, on observe un maximum arrondi dans $C(T, H)$ à $\sim 1.5T_g$, et en dessous de ce maximum $C(T, H) \sim T$. Dans $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, Ramirez et al. ont mesuré pour toutes les dilutions une dépendance quadratique en température : $C(T, H) \sim T^2$.
2. L'entropie $S(T)$ intégrée à $T=5$ K est $\approx 10\%$ de l'entropie totale $R \ln(4)$. Normalement, pour un système dont les interactions donnent une température de Curie-Weiss $\Theta \approx 500$ K, l'entropie intégrée à $T=5$ K devrait être $\approx 5/500=1\%$ de l'entropie totale [Ramirez, 1994]. Cette valeur anormalement élevée pour $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ suggère une forte densité d'excitations de basse énergie.
3. La variation de $C(T, H)$ avec le champ magnétique H est aussi inhabituelle. Alors que pour un verre de spins le maximum de $C(T, H)$ est fortement dépendant en H [Fischer, 1991], pour $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ le maximum est quasiment insensible au champ appliqué jusqu'à au moins $H=12$ Tesla. Ceci suggère la présence d'excitations non magnétiques.

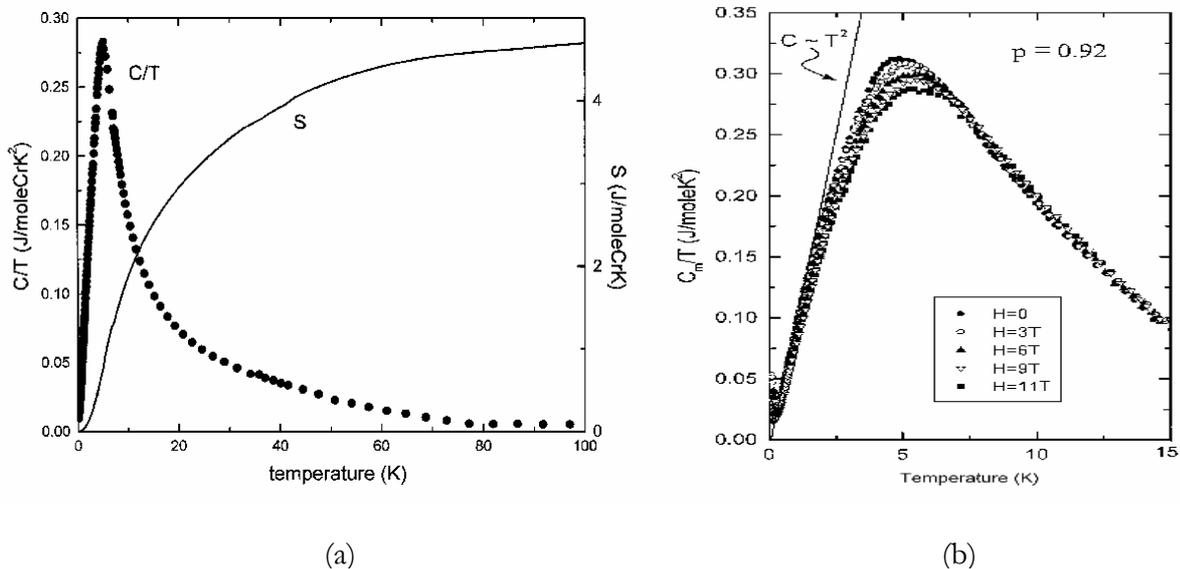


Figure I-13 : (a) Variation en température de la chaleur spécifique magnétique, divisée par la température, $C(T, H)/T$, pour $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, $p=.89$. La ligne solide représente la chaleur spécifique intégrée, c'est-à-dire l'entropie [d'après Ramirez, 2000]; (b) Chaleur spécifique à plusieurs champs H pour $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, $p=.92$ [d'après Ramirez, 2000].

Neutrons. La diffusion élastique de neutrons a permis de montrer que les corrélations magnétiques sont à courte portée dans la phase verre de spins ($T < T_g$) [Broholm, 1990, Lee, 1996**]. Le spectre de diffraction $S(q)$ ne présente aucun pic de Bragg, et est caractérisé par un pic diffus centré à une valeur $q_0 = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ (Fig. I-14). Broholm et al. ont suggéré que q_0 pourrait correspondre au vecteur $\mathbf{q}_0 = (1/3, 1/3, 0)$ du réseau réciproque ($\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$), c'est-à-dire à la configuration de spin $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ dans le plan kagomé (Fig. I-6). Toutefois, cette interprétation est arbitraire étant donné que l'étude a été menée sur une poudre, et est controversée [Harris, 1992]. $S(q)$ est bien décrit par une Lorentzienne $d=2$:

$$S(q) \sim 1/(\xi^2 |q_{//} - q_0|^2 + 1),$$

où seules les composantes $q_{//}$ du plan ($\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$) interviennent. La longueur de corrélation spin-spin, extraite à partir de la largeur de $S(q)$, est $\xi = 7 \pm 2 \text{ \AA}$ **proche de deux fois la distance Cr-Cr dans le plan kagomé**. On peut améliorer l'ajustement en introduisant une corrélation transverse ξ_{\perp} (on a alors $\xi_{\perp} = 1.5 \pm 0.6 \text{ \AA}$ et $\xi = 9 \pm 2 \text{ \AA}$), mais en aucun cas $S(q)$ n'est compatible avec une corrélation $d=3$. D'après Lee et al., le fait que $S(q)$ s'annule lorsque $q \rightarrow 0$ implique l'existence de sous-groupes de spins dynamiques de moment magnétique total nul. Etant donnée la faible valeur de ξ , **ces sous-groupes pourraient être des paires, des triangles ou des tétraèdres de spins.**

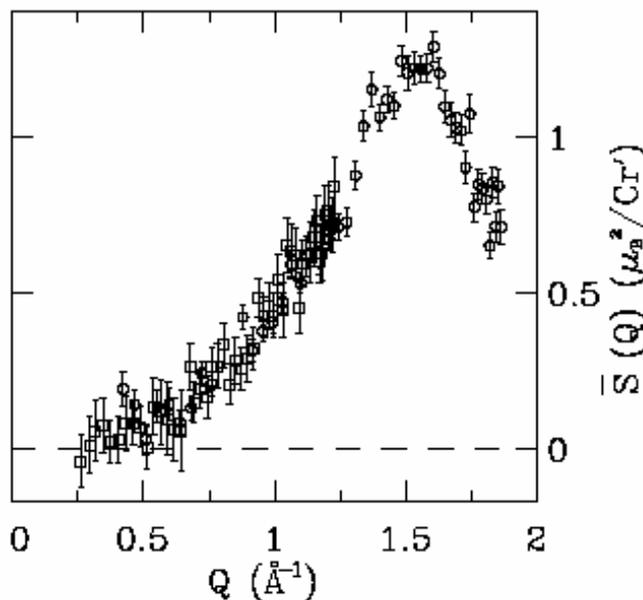


Figure I-14 : Spectre de diffraction $S(q)$ à $T=70 \text{ mK}$ d'une poudre de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$, $p=.92$ [d'après Lee, 1996**].

La diffusion élastique de neutrons permet aussi de mesurer la fraction du moment magnétique gelé dans une configuration statique. Broholm et al. ont montré que cette fraction correspond à $\approx 25\%$ du moment, donc **$\approx 75\%$ du moment continue de fluctuer à $T < T_g$** . L'étude neutrons menée par C. Mondelli et al. a par ailleurs montré que la fraction du moment gelé augmente à dilution décroissante, à l'image de la température de gel [Mondelli, 1999**]. A noter que les mesures neutrons ne permettent pas de déterminer si cette fraction gelée correspond à la fraction d'un moment de chrome (l'ensemble de chromes participerait alors au gel verre de spins), ou à une fraction du moment total des chromes (il y aurait alors deux populations de chromes).

μ SR. La dynamique basse température de $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ a été aussi étudiée par la relaxation du muon (μ SR) par Uemura et Keren jusqu'à des températures de $T = 0.1 \text{ K} \ll T_g$ pour un échantillon $p = 0.90$ [Uemura, 1994 ; Keren, 1994]. Dans une expérience de μ SR on mesure la relaxation $1/\mu T_1$ des muons « implantés » dans un composé afin de sonder leur environnement magnétique, ce qui permet d'obtenir des informations magnétiques locales et de remonter ainsi aux fluctuations des moments magnétiques du composé.

Uemura et al. ont trouvé que pour $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ la relaxation $1/\mu T_1$ augmente à température décroissante (Fig. I-15a), synonyme d'un ralentissement des fluctuations des moments de Cr^{3+} . A noter que ce ralentissement est observé à partir d'une température élevée ($T \approx 6 T_g$) pour un verre de spins où généralement $1/\mu T_1$ augmente à $T \approx 2 T_g$ (Fig. I-15b) [Uemura, 1985]. En dessous de $T \approx 2 \text{ K}$, la relaxation $1/\mu T_1$ est constante en température. Cette dépendance en température se démarque fortement de la relaxation observée dans un verre de spins conventionnel où le gel des moments entraîne une décroissance de la relaxation $1/\mu T_1$ à $T < T_g$, **et indique une dynamique basse température élevée pour $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$** . Récemment, Keren et al. ont montré en étudiant des échantillons de concentration p différente ($0.4 \leq p \leq 0.90$), que l'évolution en température de la relaxation $1/\mu T_1$ ne variait pas avec la dilution [Keren, 2000].

Les données recueillies démontrent clairement qu'un nouveau type d'état fondamental existe dans $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, différent de l'ordre à longue portée antiferromagnétique de type Néel et de l'ordre verre de spins. Plusieurs indications expérimentales sont compatibles avec un état fondamental liquide :

- les corrélations magnétiques dans la phase type verre de spins sont à courte portée, et compatibles avec l'existence de sous-groupes de spins dynamiques de moment nul ;

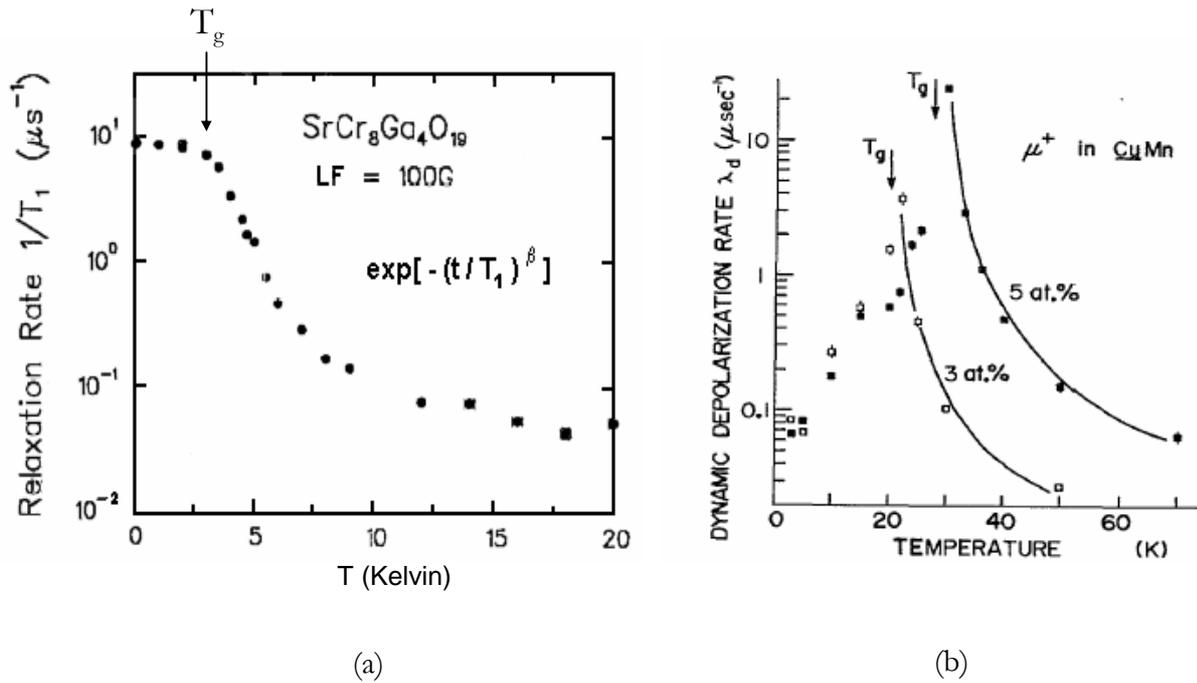


Figure I-15 : (a) Evolution de la relaxation $1/\mu T_1$ en fonction de la température sous un champ de 100 Gauss, observée en μ SR dans $SrCr_8Ga_4O_{19}$, $p=.90$ [d'après Uemura, 1994]. La relaxation augmente d'un facteur 100 entre 10 K et T_g , et sature à $T < T_g$. (b) Evolution de la relaxation $1/\mu T_1$ avec la température dans le verre de spins conventionnel $CuMn$ (3% et 5%). La relaxation $1/\mu T_1$ diverge lorsque $T \rightarrow T_g^+$. À $T < T_g$, la relaxation $1/\mu T_1$ décroît avec la température [d'après Uemura, 1985].

- la dynamique de spin basse température est très forte. Bien que l'origine de la saturation de $1/\mu T_1$ ne soit pas claire, la relaxation observée pour $SrCr_8Ga_4O_{19}$ est en accord avec des calculs Monte-Carlo classiques sur réseau kagomé qui prédisent une absence de minimum de $1/\mu T_1$ à $T \rightarrow 0$ [Keren, 1994] ;
- la chaleur spécifique indique l'existence d'un réservoir d'excitations de basse énergie. L'insensibilité de $C(T)$ au champ extérieur et sa variation quadratique en température sont compatibles avec un état fondamental construit sur des singulets de spins [Sindzingre, 2000] ;
- le fait que la variation quadratique de la chaleur spécifique et la relaxation μT_1 de la μ SR ne soient pas altérées par une dilution de 60 % souligne la nature locale des excitations magnétiques. Ces excitations pourraient être des modes mous localisés.

Cependant, la façon dont cet état « liquide » peut coexister avec une phase verre de spins, qui de surcroît semble être d'origine intrinsèque, n'est pas claire. De plus, la remontée de Curie basse température de la susceptibilité macroscopique, si elle devait être intrinsèque, semble difficile à concilier avec un état fondamental non magnétique prédit pour un liquide de spins.

III.3. Autres réalisations expérimentales

Pour illustrer les effets possibles de frustration, nous décrivons quelques comportements que l'on rencontre dans les réalisations expérimentales de réseaux kagomé et pyrochlore connus à ce jour.

Le réseau kagomé AF apparaît dans différentes réalisations expérimentales : le réseau de spins nucléaires ($I=1/2$) de ^3He adsorbé sur graphite fut l'un des premiers candidats [Greywall, 1989], mais est aujourd'hui controversé ; le radical organique ($S=1$) m-MPYNN(BF_4) (m-N-méthylpyridium α -nitronyl nitroside) qui a été peu étudié [Awaga, 1994] ; les composés « jarosite » [Townsend, 1986], et $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, ces derniers étant les plus à même de décrire actuellement un réseau kagomé.

La famille des jarosites constitue la plus large classe de composés kagomé connus à ce jour et une étude systématique de chaque composé a été entreprise [Wills, 1996]. Les jarosites ont la formule générale $\text{AB}_3(\text{OH})_6\text{C}_2$ où les ions trivalents $\text{B}^{3+}=\text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ magnétiques forment un réseau kagomé dense AF. Les mesures sur ces composés indiquent que des paramètres microscopiques encore mal maîtrisés tels que la dilution, le couplage entre plans kagomé, ou encore l'interaction seconds voisins influencent la physique basse température et écartent ces composés du kagomé idéal [Wills, 2000]. Un exemple instructif peut être trouvé dans les deux jarosites du Tab. I-1, $\text{KCr}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ et $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$. Le premier qui a une occupation des sites kagomé variant de 76% à 90%, s'ordonne antiferromagnétiquement à $T_N=1.8$ K suivant une structure chirale $q_0=0$ (Fig. I-7), mais présente des fluctuations basse température très importantes qui ne peuvent être expliquées par une théorie ondes de spin [Keren, 1996 ; Lee, 1997]. Au contraire, le second a une occupation de 97% et on observe une phase verre de spins dans laquelle les moments apparaissent statiques [Wills, 1998 ; Oakley, 1999], confirmant la possibilité d'un état vitreux intrinsèque.

La structure pyrochlore regroupe essentiellement trois familles :

- Les oxydes de AB_2O_4 où l'ion magnétique B^{3+} est un métal de transition. L'ensemble des sites B forme un réseau pyrochlore. Cette famille est aussi connue sous le nom de spinelle.
- Les fluorures ABCF_6 où A est un alcalin et les ions magnétiques $\text{B}^{2+}, \text{C}^{3+}$ des métaux de transition. B et C sont distribués aléatoirement sur le même réseau pyrochlore.
- Les oxydes $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ où A^{3+} et/ou B^{4+} peuvent être magnétiques. A est en général une terre rare. A et B sont situés sur deux réseaux pyrochlore distincts.

Le champ d'investigation est encore plus vaste que pour la famille des jarosites. Nous nous limiterons à détailler les comportements de certains des composés reportés dans le Tab. I-1, qui sont représentatifs de la physique basse température que l'on rencontre.

CsNiCrF_6 . Les ions magnétiques Ni^{2+} ($S=1$) et Cr^{3+} ($S=3/2$) sont présents sur le même réseau pyrochlore en quantité égale, les interactions d'échange Cr-Cr, Ni-Ni et Cr-Ni pouvant être

différentes. Ce désordre de « position » et d'interaction pourrait expliquer la phase vitreuse détectée par des mesures macroscopiques à $T_g=2.3$ K [Harris 1996]. Des mesures neutrons ont montré que cette phase verre de spins est non conventionnelle et semblable à celle de $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$: à $T < T_g$ les corrélations magnétiques sont à courte portée [Harris 1994 ; Zinkin, 1997], et si une partie des fluctuations gèle progressivement, d'autres persistent avec une énergie caractéristique $\geq k_B T_g$ [Harris, 1995].

$\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Les ions Mo^{4+} ($S=1$) sont disposés sur un réseau pyrochlore. Ce composé ne présente aucun désordre chimique, à la résolution expérimentale près : il n'y a aucun mélange entre les ions Y^{3+} (non magnétiques) et Mo^{4+} , ni de sites d'oxygènes inoccupés. Par contre, il pourrait présenter une distribution des distances Mo-Mo, donc une distribution des interactions d'échange [Booth, 2000]. Le système rentre dans une phase vitreuse à $T_g=22$ K qui est complètement conventionnelle tant au niveau des mesures macroscopiques (susceptibilité, chaleur spécifique) [Raju, 1992 ; Gingras, 1997], que dynamiques [Dunsinger, 1996]. A l'image du composé jarosite $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$, il pourrait être un verre de spins intrinsèque.

$\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Les ions magnétiques Tb^{3+} ($S=6$) forment un réseau pyrochlore avec le degré de frustration le plus élevé connu à ce jour. Aucune transition de phase n'est détectée dans la susceptibilité, et des mesures de neutrons et de μSR indiquent que le système continue de fluctuer au moins jusqu'à 70 mK malgré l'apparition de corrélations magnétiques courte portée à 50 K [Gardner, 1999 ; Kanada, 1999]. Ce composé est un sérieux candidat à la physique liquide de spins. Pourtant, des études récentes indiquent que plusieurs propriétés microscopiques contribuent à la frustration. A basse température, le moment magnétique porté par chaque ion Tb^{3+} n'est pas Heisenberg, mais est contraint par une anisotropie axiale à pointer suivant la diagonale de chaque tétraèdre [Gingras, 2000]. Une telle configuration des moments a priori ne présente pas de frustration géométrique [Moessner, 1998]. De sérieux indices indiquent que l'interaction dipolaire (non négligeable par rapport à l'interaction d'échange à cause du moment magnétique élevé de Tb^{3+}) pourrait « restaurer » la frustration dans $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [Raju, 1999 ; Gingras, 2000]. La combinaison d'anisotropie et d'interactions dipolaires est récurrente dans ces composés pyrochlore avec des ions magnétiques issus des terres rares. Suivant leur amplitude relative, ils peuvent produire des états fondamentaux originaux. Les exemples le plus connus sont ceux des composés pyrochlore $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ho^{3+} , $S=8$) et $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Dy^{3+} , $S=15/2$) [Harris, 1997 ; Ramirez, 1999], baptisés « Spin Ice », dont l'état fondamental présente une analogie avec le modèle développé par Pauling pour décrire le désordre structural des molécules de H_2O dans la glace [Pauling, 1945].

IV. Conclusion

Il est maintenant bien établi que les systèmes magnétiques kagomé et pyrochlore, ou plus généralement tout système AF construit à partir de motifs triangulaires à sommets en commun, ont des états fondamentaux non conventionnels. Par contre, la nature de ces états est encore incertaine. Même si de nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont permis de mieux cerner le problème, il est indispensable, pour effectuer le lien entre les modèles théoriques et les composés géométriquement frustrés, de comprendre l'effet du désordre dans ces systèmes, dont l'étude sera amenée à se développer.

De ces systèmes, on retiendra trois classes de comportement basse température :

Verre de spins intrinsèque : Une phase verre de spins dans des composés à faible désordre ($(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$, $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, voire même $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, démontre qu'un environnement hautement désordonné n'est pas nécessaire pour obtenir un comportement verre de spins. C'est un point important car les théories actuelles des verres de spins ont comme hypothèses de base l'existence d'interactions complètement aléatoires.

Ordres exotiques : Lorsque la frustration des interactions d'échange rentre en compétition avec d'autres interactions, le système peut s'ordonner suivant des structures qu'on peut qualifier d'exotiques. Nous avons mentionné le cas du « spin ice », où l'interaction dipolaire longue portée n'est pas négligeable devant l'interaction d'échange. Le composé pyrochlore FeF_3 est un autre exemple d'ordre exotique [Ferey, 1986] : l'interaction au-delà des premiers voisins stabilise une structure non coplanaire, non colinéaire, constituée de quatre sous-réseaux magnétiques.

Liquide de spins : Les données recueillies montrent qu'un état liquide de spins pourrait exister dans certains composés magnétiques géométriquement frustrés. Les composés $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, CsNiCrF_6 présentent une dynamique de spin basse température très forte, non quantifiable par les théories actuelles, et des corrélations à courte portée. Chacun de ces composés a pourtant des facteurs limitants qui théoriquement pourraient nuire à un état liquide de spins : $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ présente des effets de dilution, CsNiCrF_6 du désordre de « position » et d'interaction, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ mélange anisotropie et interaction dipolaire. Le désordre doit donc être considéré comme partie intégrante du problème.

Dans ce contexte, une étude locale de la susceptibilité, telle que celle par RMN décrite dans ce mémoire, s'avère être un outil précieux. L'absence d'un composé stœchiométrique de $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ nécessite une étude de l'influence des substitutions Ga/Cr si l'on veut identifier les propriétés

intrinsèques caractéristiques de la frustration géométrique. C'est pourquoi nous avons mené une étude comparative sur une série d'échantillons de concentration en chrome différente. La susceptibilité est un outil de base pour la compréhension des propriétés d'un système magnétique et apporte des précieux renseignements sur la nature de son état fondamental. Or, l'observation de la susceptibilité macroscopique basse température dans $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, ainsi que dans l'ensemble des composés géométriquement frustrés, est entachée par un terme de Curie, dont l'origine est encore mal comprise. Toutes les prédictions théoriques construites sur un état fondamental liquide de spins concordent sur l'absence d'un tel terme à basse température. Notre étude nous permet de résoudre cette contradiction : par la RMN de $^{69,71}\text{Ga}$ nous sommes capables de sonder indépendamment la susceptibilité de la bi-couche kagomé, jusqu'à présent inaccessible par des mesures macroscopiques, et les effets liés à la substitution Ga/Cr. Nous pouvons assigner clairement l'origine du terme de Curie de la susceptibilité macroscopique à la substitution Ga/Cr, et préciser la nature de la perturbation engendrée par la dilution. Notre étude apporte un éclairage nouveau sur les effets de dilution dans l'archétype expérimental $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, ou plus généralement dans les systèmes géométriquement frustrés, et elle fournit une base pour mieux cerner le rôle joué par la dilution dans la phase verre de spins.

Chapitre II :

La résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) a été découverte en 1945, respectivement par Purcell, Torrey et Pound à Harvard [Purcell, 1946] et par Bloch, Hansen et Packard à Stanford [Bloch, 1946]. La RMN prend un véritable essor avec l'introduction de la technique de transformée de Fourier en 1966 par Ernst¹ et Anderson [Ernst, 1966], et un peu plus tard avec le développement des bobines supraconductrices qui permettent d'atteindre des valeurs de champ importantes. Avec les rayons X et les neutrons, la RMN est aujourd'hui un des moyens d'investigation les plus utilisés pour l'étude des propriétés de la matière condensée. Bien qu'à l'origine ce soit un outil de physiciens et de chimistes, la RMN s'est aujourd'hui étendue à la biologie (étude de protéines, ADN, enzymes...), la géologie, la médecine (l'imagerie par résonance magnétique, IRM), la technologie du verre et des ciments, l'industrie alimentaire, etc., chaque domaine apportant son lot de sophistications techniques.

Le but de ce chapitre est de présenter brièvement la RMN, qui va nous servir à étudier les propriétés magnétiques de $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ liées à la frustration géométrique. Nous présentons les concepts de base (§ I) en insistant sur les points nécessaires aux chapitres suivants : l'interaction hyperfine qui nous donne accès localement au magnétisme par la RMN des noyaux ^{71}Ga et ^{69}Ga dans $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, et l'interaction quadrupolaire qui nous a permis d'identifier les différents sites nucléaires du gallium dans le spectre (§ II). Les échantillons étudiés étant des poudres, nous nous attacherons à montrer comment ces interactions influent sur un spectre d'un échantillon

¹ Le développement de la RMN par transformée de Fourier et de la RMN "multidimensionnelle" a valu à Ernst le prix Nobel de Chimie en 1991.

polycristallin. Les mesures présentées dans ce mémoire sont essentiellement statiques ; les effets dynamiques (relaxation transverse et longitudinale) ne seront abordés que très brièvement. Nous décrirons ensuite la mise en œuvre expérimentale et les différentes techniques spectroscopiques que nous avons utilisées (§ III).

I. Spectroscopie RMN : principes élémentaires

La RMN est une technique spectroscopique. Par spectroscopie, on entend toute étude englobant la nature des niveaux d'énergie d'un système et des transitions induites entre ces niveaux à travers l'absorption et l'émission de radiations électromagnétiques. Plus spécifiquement, la RMN est une branche de la spectroscopie radio-fréquence (r.f.) avec un domaine de fréquences s'étendant de quelques centaines de MHz à quelques kHz (résonance du proton dans le champ magnétique terrestre). Le point essentiel de toute spectroscopie est de mesurer la séparation $\Delta E/h = \nu_0$ entre deux niveaux d'un système. Dans une technique dite « résonante », le système est irradié par un champ r.f. de fréquence ν . Tant que ν ne coïncide pas avec l'écart entre niveaux $\Delta E/h = \nu_0$, la probabilité de transition entre niveaux est faible. Par contre, elle augmente considérablement quand $\nu = \nu_0$ - c'est la résonance. Si l'augmentation du taux de transitions induit un changement dans le système, la résonance peut être mesurée expérimentalement. C'est le principe de base de la spectroscopie RMN. Comme toute spectroscopie résonante, elle requiert : (i) d'induire la résonance, (ii) de pouvoir la détecter. Le lecteur pourra trouver dans les ouvrages de Abragam et Slichter les développements théoriques des concepts que nous allons présenter [Abragam, 1961 ; Slichter, 1989].

I.1. La résonance magnétique

De nombreux noyaux possèdent un spin nucléaire I , auquel est associé un moment magnétique $\boldsymbol{\mu} = \eta \gamma \mathbf{I}$, γ étant le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau étudié. En présence d'un champ magnétique \mathbf{H}_0 parallèle à \mathbf{z} , le moment $\boldsymbol{\mu}$ est couplé à \mathbf{H}_0 par l'hamiltonien Zeeman :

$$H_z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_0 = -\eta \gamma H_0 I_z$$

La dégénérescence entre les $(2I+1)$ états d'énergie du spin nucléaire est levée, l'énergie de chaque niveau étant :

$$E_m = -\eta \gamma H_0 m \text{ où } m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I.$$

C'est l'écart $\Delta E = E_{m'} - E_m$ entre deux niveaux Zeeman que l'on mesure en RMN. Les transitions entre niveaux sont induites en appliquant un champ alternatif $\mathbf{H}_1(t) = H_1 \cos(2\pi \nu t) \mathbf{x}$ de fréquence ν

dans une direction perpendiculaire à \mathbf{H}_0 , que nous choisissons ici selon \mathbf{x} . $\mathbf{H}_1(t)$ affecte chaque spin via un hamiltonien perturbatif :

$$H_{\text{pert}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_1(t) = -\eta \gamma H_1 \cos(2\pi\nu t) I_x \quad \text{où } H_1 \ll H_0$$

l'élément de matrice $\langle m' | I_x | m \rangle$ couplant deux niveaux adjacents m et $m' = m \pm 1$ ². La condition de résonance correspond à $\nu = \nu_0$, où $\nu_0 = \gamma H_0 / 2\pi$ est la fréquence de Larmor.

I.2. Détection de la résonance

La RMN permet d'induire et de détecter la résonance d'un nombre macroscopique de spins nucléaires. A l'équilibre thermodynamique, les spins sous le champ \mathbf{H}_0 sont repartis de façon inégale sur les niveaux Zeeman selon la distribution de Boltzmann $N_m \propto \exp(-E_m/k_B T)$. Les niveaux de plus basse énergie ont un poids statistique prépondérant d'où une aimantation paramagnétique $\langle M_z \rangle = \langle \sum_i (\boldsymbol{\mu}_z)_i \rangle$. Quand la résonance est réalisée, le système de spins est mis hors équilibre. Les transitions entre niveaux résultent d'un déséquilibre des populations, entraînant une disparition de l'aimantation suivant \mathbf{H}_0 . D'un point de vue énergétique, l'absorption du champ r.f. par le système ($E_m \rightarrow E_{m'}$, $E_m < E_{m'}$) est plus important que l'émission induite ($E_{m'} \rightarrow E_m$). En fait, l'aimantation bascule dans le plan perpendiculaire à \mathbf{H}_0 , et c'est sa précession autour de \mathbf{H}_0 que l'on détecte par la RMN.

L'aimantation est proportionnelle aux infimes différences entre populations Zeeman. A titre d'exemple, à température ambiante pour le proton ($I=1/2$), la différence entre niveaux $m=1/2$ et $m=-1/2$ sous un champ $H_0=1$ Tesla est

$$N_+ - N_- = N_0 [\exp(h\nu_0/2k_B T) - \exp(-h\nu_0/2k_B T)] \approx N_0 h\nu_0/k_B T \approx 10^{-5} N_0$$

où $N_0 = N_+ + N_-$ est le nombre total de spins. La RMN requiert un grand nombre de moments nucléaires N_0 ($\sim 10^{18}$) et gagne en sensibilité à haute fréquence (ou fort champ) et à basse température ($h\nu_0/k_B T = \eta\gamma H_0/k_B T$).

La détection de la résonance dans une expérience RMN peut être illustrée à l'aide d'un modèle vectoriel classique. Une démonstration plus rigoureuse requiert un traitement quantique, que nous n'aborderons pas ici. L'évolution de l'aimantation nucléaire \mathbf{M} sous l'effet d'un champ magnétique $\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1(t)$ est décrite par l'équation dynamique :

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{M} \times \gamma(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1(t))$$

² Les transitions entre niveaux non adjacents (transitions multi-quantas) sont possibles, mais très peu probables. Le signal RMN associé est très faible, <5% du signal obtenu avec une transition entre niveaux adjacents.

où \mathbf{H}_0 est à nouveau choisi selon \mathbf{z} , et $\mathbf{H}_1(t) = H_1 \cos(2\pi\nu t) \mathbf{x}$ avec $H_1 \ll H_0$. En présence de \mathbf{H}_0 seul, \mathbf{M} précesse autour de \mathbf{H}_0 à la fréquence de Larmor ν_0 , l'angle au sommet dépendant des conditions initiales. Nous supposons cet angle nul dans la suite, ce qui correspond à une situation d'équilibre pour l'aimantation nucléaire ($\mathbf{M} \parallel \mathbf{z}$). L'introduction de $\mathbf{H}_1(t)$ n'affecte pas \mathbf{M} tant que $\nu \neq \nu_0$. Par contre à la résonance $\nu = \nu_0$, \mathbf{M} entame sous l'effet de $\mathbf{H}_1(t)$ une précession dans le plan yOz autour de \mathbf{x} à une fréquence $\nu_1 = \gamma H_1 / 2\pi$ fixée par l'amplitude H_1 du champ r.f.. Si on applique $\mathbf{H}_1(t)$ pendant un temps t , c'est-à-dire si on applique une impulsion r.f. d'une durée t , \mathbf{M} bascule d'un angle $\theta = \gamma H_1 t$ par rapport à \mathbf{z} .

La résonance est détectée en plaçant l'échantillon à étudier dans une bobine (axe x) d'un circuit résonant, plongé dans un champ magnétique \mathbf{H}_0 (axe z). Un courant alternatif de fréquence ν_{rf} parcourant cette bobine crée le champ $\mathbf{H}_1(t)$ suivant \mathbf{x} . En appliquant une impulsion r.f. d'une durée t_w telle que $\theta = \gamma H_1 t_w = \pi/2$, ou « impulsion $\pi/2$ », \mathbf{M} bascule selon \mathbf{y} à la résonance. Après l'impulsion $\pi/2$, \mathbf{M} est en précession autour de \mathbf{H}_0 dans le plan xOy à la fréquence ν_0 , et produit un flux oscillant à travers la bobine qui peut être mesurée. La RMN permet donc d'observer la résonance en détectant un signal proportionnel à l'évolution temporelle de l'aimantation $\langle M_x \rangle(t)$ du système de spins nucléaires.

I.3. La relaxation

Tous les raisonnements précédents s'appliquent à des noyaux isolés, et le mouvement de précession continuerait indéfiniment. Il n'en est évidemment rien, deux mécanismes de relaxation (Fig. II-1) doivent être pris en compte pour comprendre l'évolution de $\langle M_x \rangle(t)$:

Relaxation longitudinale : le système de spins est susceptible d'échanger de l'énergie avec son environnement, désigné sous le nom générique de réseau, pour revenir à l'équilibre thermodynamique après la perturbation $\mathbf{H}_1(t)$. Ce mécanisme conduit à la reconstitution de l'aimantation suivant \mathbf{H}_0 et fait disparaître le signal de précession $\langle M_x \rangle(t)$. L'évolution temporelle de $\langle M_x \rangle(t)$ est souvent bien décrite par une loi de type exponentielle, dont le temps caractéristique T_1 dépend de l'efficacité du couplage spin-réseau et des propriétés de ce dernier. La mesure du

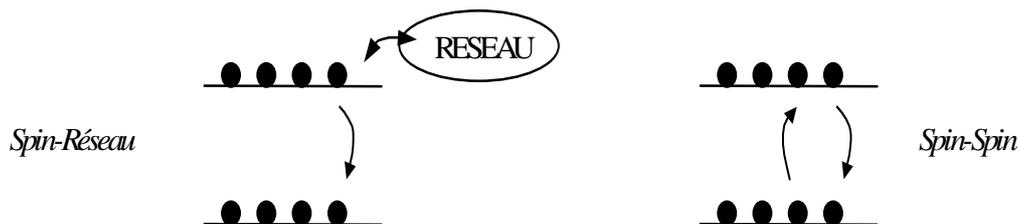


Figure II-1 : Les deux mécanismes de relaxation nucléaire ($I=1/2$).

temps T_1 , non abordée dans ce chapitre, constitue un grand champ d'investigation possible pour la RMN : elle permet d'obtenir des renseignements sur les excitations élémentaires d'un système.

Relaxation transverse : l'interaction entre spins nucléaires peut entraîner des renversements mutuels de spins (« flip-flop »). Ce phénomène est aléatoire dans le temps, donc irréversible. La population nucléaire sur chaque niveau Zeeman est préservée de sorte que l'énergie globale du système est conservée, à la différence de l'interaction spin-réseau. Par contre, le « flip-flop » introduit des déphasages dans les composantes transverses de chaque spin renversé. L'accumulation de tous ces déphasages fait disparaître $\langle M_x \rangle(t)$ au bout d'un temps T_2 , désigné par temps de relaxation transverse, suivant une loi le plus souvent de type exponentielle.

Dans les solides généralement $T_1 \gg T_2$ de quelques ordres de grandeur, de sorte que les deux mécanismes de relaxation sont bien séparés.

En réalité, un deuxième phénomène conduit à la disparition de la relaxation transverse en un temps T_2^* bien plus court que T_2 . En effet, des inhomogénéités de champ, qu'elles soient d'origine physique (distribution des champs locaux dans l'échantillon) ou, dans une moindre mesure, d'origine expérimentale (inhomogénéité du champ extérieur dans le cas des liquides) introduisent une distribution de champs locaux H_{loc} dans l'échantillon. Les spins sont en précession à leur fréquence propre $\nu_i = \gamma/2\pi(H_0 + H_{loc,i})$, et se déphasent progressivement. Mais contrairement au déphasage introduit par le processus de « flip-flop », l'évolution temporelle de chaque spin est parfaitement déterministe, donc réversible. L'aimantation $\langle M_x \rangle(t)$ peut être récupérée en inversant le sens de rotation des spins. Il suffit pour cela d'appliquer au bout d'un temps τ après l'impulsion $\pi/2$, une deuxième impulsion de « durée » π : c'est le principe de l'écho de spin (Fig. II-2) [Hahn, 1950].

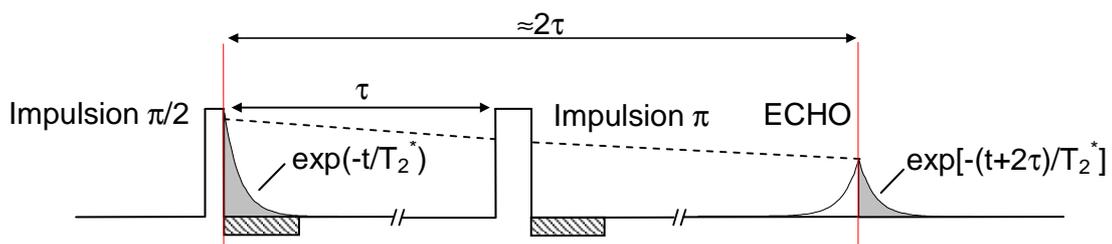


Figure II-2 : Séquence $\pi/2$ - τ - π permettant d'observer l'écho de spin. La seconde moitié symétrique de l'écho ainsi créée correspond au signal de précession (ici une simple exponentielle) atténué par $\exp(-t/T_2)$ (en pointillés). L'électronique de détection est aveuglée pendant un temps τ_{mort} après chaque impulsion.

I.4. Le spectre RMN

Le spectre RMN est par définition le spectre d'absorption $\chi''(\nu)$ du système de spins, qui caractérise l'absorption en énergie du système lorsqu'il est soumis à un champ r.f.. Le spectre $\chi''(\nu)$ est obtenu par la transformée de Fourier $\langle M_x \rangle(\nu)$ de l'évolution temporelle de l'aimantation $\langle M_x \rangle(t)$. Ce résultat découle directement de la théorie de la réponse linéaire : (i) le système de spin est à l'équilibre thermodynamique dans le champ \mathbf{H}_0 ; (ii) pendant un temps t_w on soumet le système à une force oscillante $\mathbf{H}_1(t) = H_1 \cos(2\pi\nu_{rf}t)\mathbf{x}$ suffisamment petite ($H_1 \ll H_0$) pour que l'effet de la perturbation n'altère pas la nature de celui-ci ; (iii) l'évolution temporelle de $\langle M_x \rangle(t)$ s'écrit alors [Pottier, 1997] :

$$\langle M_x \rangle(t) = \int_0^{+\infty} H_1(t') \chi(t-t') dt'$$

$\chi(t-t')$ est la fonction de réponse du système à $H_1(t)$, dont la transformée de Fourier est proportionnelle à $\chi''(\nu)$, d'où :

$$\langle M_x \rangle(\nu) = \chi''(\nu) \tilde{H}_1(\nu - \nu_{rf})$$

$\tilde{H}_1(\nu - \nu_{rf})$ est la transformée Fourier de l'impulsion excitatrice centrée sur ν_{rf} . Sa largeur caractéristique doit être suffisamment grande devant celle de $\chi''(\nu)$ afin que la mesure de $\langle M_x \rangle(\nu)$ reflète le spectre d'absorption du système. Ce point constitue une des limitations de la technique par transformée de Fourier ; nous y reviendrons dans le § III.2.1.

Toute l'information spectrale est contenue dans $\langle M_x \rangle(t)$. Pour le cas simple envisagé dans la Fig. II-2 la moitié symétrique de l'écho est : $\langle M_x \rangle(t) \propto \exp[-(t+2\tau)/T_2^*]$ ($T_1 \gg T_2$), et la forme du spectre est proportionnelle à la transformée de Fourier $\langle M_x \rangle(\nu)$, une lorentzienne centrée en ν_0 de demi-largeur à mi-hauteur $1/T_2^*$. **La transformée de Fourier permet d'obtenir le spectre en fréquence dans son intégralité en une mesure.**

Bien entendu, l'intérêt de la RMN serait limité si celle-ci consistait simplement à mesurer un pic à la fréquence de Larmor. Le succès de cette technique tient au fait que le noyau interagit avec son environnement électronique. Ces interactions constituent des perturbations vis-à-vis de l'hamiltonien Zeeman (sauf, dans certains cas, dans les composés magnétiques possédant un moment magnétique local spontané) : ils créent un champ additionnel sur le site nucléaire qui décale la raie de résonance par rapport à ν_0 . La sensibilité de la RMN est telle que l'on peut avoir accès à des déplacements jusqu'à 10^{-8} en valeur relative, et obtenir des informations fines sur les propriétés physiques d'un système. Un deuxième point essentiel est la nature locale de la mesure. Un noyau ne sonde que son proche environnement, et une distribution spatiale des champs magnétiques locaux résulte en un élargissement de la raie de résonance. L'élargissement basse température de la raie de résonance du noyau de gallium dans $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ nous a permis, par

exemple, de mettre en évidence l'existence d'une susceptibilité magnétique spatialement inhomogène dans ce composé.

II. Interaction du noyau avec son environnement électronique

On peut classer les interactions qui affectent le spin nucléaire et changent sa fréquence de résonance en deux catégories : l'interaction du noyau avec les électrons et l'interaction du noyau avec le gradient de champ électrique. Nous restreignons cette présentation au cas des isolants magnétiques sur lesquels nous avons mené l'étude présentée dans ce mémoire.

II.1. Interaction avec les électrons

Les interactions qui couplent le noyau aux électrons peuvent s'écrire de façon générale sous la forme de deux tenseurs :

$$H_{e-n} = -\eta\gamma\mathbf{I} \cdot (\overset{\vee}{\mathbf{K}} + \overset{\tau}{\mathbf{\sigma}}) \cdot \mathbf{H}_0$$

où $\overset{\vee}{\mathbf{\sigma}}$ est d'origine chimique (§ II.1.1), et $\overset{\vee}{\mathbf{K}}$ d'origine magnétique (§ II.1.2). La notation tensorielle tient au fait que ces interactions peuvent être anisotropes, c'est-à-dire dépendre de l'orientation des axes cristallographiques de l'échantillon par rapport au champ externe \mathbf{H}_0 . La présence d'électrons autour du noyau produit un champ magnétique local $\mathbf{H}_{loc} = (\overset{\vee}{\mathbf{K}} + \overset{\tau}{\mathbf{\sigma}}) \mathbf{H}_0$ sur le site nucléaire qui s'ajoute au champ externe \mathbf{H}_0 , et déplace la fréquence de résonance par rapport à la fréquence de Larmor.

II.1.1. Déplacement chimique $\overset{\vee}{\mathbf{\sigma}}$

Le tenseur de déplacement chimique $\overset{\vee}{\mathbf{\sigma}}$ est lié à la répartition des électrons autour du noyau, et en toute rigueur ne concerne que les orbitales électroniques internes. Le nom de déplacement chimique souligne que cette répartition varie suivant les composés chimiques. C'est un effet indirect du champ \mathbf{H}_0 et il a une double origine : la précession de Larmor des électrons et la distorsion des orbitales électroniques par le champ externe. Les deux produisent un champ magnétique sur le noyau proportionnel à \mathbf{H}_0 . On notera que ce déplacement est anisotrope car il dépend de l'orientation des orbitales électroniques par rapport à \mathbf{H}_0 .

Souvent on inclut dans $\overset{\vee}{\mathbf{\sigma}}$ le déplacement lié au moment cinétique orbital \mathbf{L} des électrons non-appariés, car il est constant en température à l'image du déplacement chimique. L'interaction à l'origine de ce déplacement est de la forme :

$$H_{orb} = -\eta^2 \gamma_e \gamma \frac{\mathbf{L} \cdot \mathbf{I}}{r^3}$$

où γ_e est le facteur gyromagnétique électronique. Elle est nulle en première approximation pour les métaux de transition tel que Cr^{3+} dans $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ pour lesquels il y a blocage du moment cinétique orbital ($\mathbf{L}=\mathbf{0}$).

II.1.2. Déplacement magnétique $\overset{\vee}{\mathbf{K}}$

Le tenseur $\overset{\vee}{\mathbf{K}}$ ³ désigne le déplacement observé dans les isolants magnétiques dû au spin électronique \mathbf{S} porté par les ions magnétiques. Ce déplacement est la plupart du temps supérieur d'au moins un ordre de grandeur au déplacement chimique. Le noyau est couplé à \mathbf{S} par une interaction hyperfine. C'est grâce à elle que la RMN peut sonder les propriétés magnétiques d'un système. On peut décrire l'interaction hyperfine par un tenseur $\overset{\vee}{\mathbf{A}}$:

$$H_{\text{hyp}} = \mathbf{I} \cdot \overset{\vee}{\mathbf{A}} \mathbf{S} = -\eta \gamma \mathbf{I} \cdot \overset{\vee}{\mathbf{K}} \cdot \mathbf{H}_0$$

Dans le cas d'un couplage scalaire, $A\langle S_z \rangle = -\eta \gamma K H_0$, K et A sont simplement reliés par la susceptibilité électronique $\langle S_z \rangle = \chi H_0 / \eta \gamma_e$:

$$K = \frac{A}{\eta^2 \gamma \gamma_e} \chi$$

de sorte que **le déplacement \mathbf{K} est une mesure de la susceptibilité magnétique χ** . A est ici exprimé en erg (système cgs). Cette constante hyperfine est parfois exprimée en Oe/μ_B . On a alors $A[\text{erg}] = 2 \eta \gamma A[\text{Oe}/\mu_B]$.

Trois interactions contribuent à l'interaction hyperfine et mettent en jeu des orbitales électroniques différentes :

◆ *L'interaction dipolaire (orbitales p , d , f) - anisotrope*

Le spin \mathbf{S} d'un électron se couple au spin \mathbf{I} du noyau par une interaction dipôle-dipôle :

$$H_d = \eta^2 \gamma_e \gamma \left(\frac{\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r^3} - 3 \frac{(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right)$$

La constante de couplage hyperfine est proportionnelle à la valeur moyenne $\langle 1/r^3 \rangle_{p, d, f}$ de l'orbitale considérée. Le couplage dipolaire est anisotrope car il dépend de l'orientation de \mathbf{H}_0 par rapport à \mathbf{r} . Cette expression n'est valable que pour des orbitales p , d et f . Pour l'orbitale s la fonction d'onde électronique est non nulle à l'origine. L'approximation qui consiste à considérer le noyau comme ponctuel entraînerait une singularité en $r=0$. Il faut tenir compte de l'extension spatiale du noyau et remplacer l'interaction dipolaire par une interaction de « contact ».

³ Il est usuel d'employer le terme $\overset{\vee}{\mathbf{K}}$ pour tout déplacement magnétique, bien qu'en toute rigueur il devrait être employé pour désigner uniquement le déplacement de la résonance observé dans les métaux (d'après W. D. Knight qui l'a découvert).

◆ *L'interaction de contact (orbitale s) - isotrope*

Quand on confère au noyau une extension spatiale, il faut supposer que son magnétisme est réparti dans un certain volume. Le terme de contact décrit l'interaction de \mathbf{S} avec la « répartition magnétique » à l'intérieur du noyau. Son expression est obtenue d'une façon rigoureuse par l'équation de Dirac qui mêle relativité restreinte et mécanique quantique :

$$H_c = \frac{8\pi}{3} \eta^2 \gamma_e \gamma \mathbf{I} \mathbf{S} \delta(\mathbf{r})$$

La fonction delta exprime que ce terme de contact n'existe que lorsque les fonctions d'ondes électroniques et nucléaires se recouvrent. C'est le cas de l'orbitale s . C'est une interaction scalaire, donc isotrope. La constante hyperfine correspondante est proportionnelle à la probabilité de présence de l'orbitale s . Quand cette interaction est possible, elle donne toujours la plus grande contribution au couplage hyperfin.

◆ *L'interaction de contact par polarisation de cœur (orbitale s) - isotrope*

Une orbitale s peut aussi être polarisée par des électrons non-appariés d'orbitales p , d ou f . Ces électrons sont alors indirectement couplés au noyau par une interaction de contact. Là encore il s'agit d'une interaction isotrope. Ce phénomène est appelé polarisation de cœur. La constante de couplage hyperfine est proportionnelle à la valeur moyenne $\langle 1/r^3 \rangle_{p, d, f}$ de l'orbitale considérée. Elle peut être négative et est plus faible que celle de l'interaction de contact.

Jusqu'à présent, nous avons considéré le cas d'un noyau de spin \mathbf{I} d'un ion donné, couplé au spin \mathbf{S} d'électrons non-appariés du même ion. Il est très difficile d'observer un signal RMN dans ces conditions (sauf cas particulier où le couplage J entre spins électroniques est élevé). La constante de couplage hyperfine est telle que le temps de relaxation spin-réseau est trop court pour qu'on puisse observer un signal. Une situation plus avantageuse consiste à avoir d'un côté l'ion magnétique de spin \mathbf{S} (qu'on note α), et de l'autre le noyau sur un ion non magnétique (qu'on note β). Le couplage hyperfin est plus faible et le temps de relaxation T_1 , proportionnel à $1/A^2$, est rallongé. C'est par exemple le cas de $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. Le moment magnétique est porté par l'ion Cr^{3+} et - la RMN du noyau ^{53}Cr étant inaccessible - c'est le noyau $^{69,71}\text{Ga}$ de l'ion non magnétique Ga^{3+} que nous sondons. Les deux mécanismes de couplage de \mathbf{I} à \mathbf{S} qui nous intéressent en particulier pour $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ sont [Owen, 1966 ; Eremin, 1987] :

◆ *le transfert de spin \mathbf{S} par une liaison covalente*

Une liaison covalente entre α et β résulte en un transfert d'une fraction du spin électronique $x\mathbf{S}$ ($0 < x < 1$) vers les orbitales de liaison de β . L'interaction hyperfine est alors :

$$H_{\text{hyp}} = \mathbf{I} \cdot \overset{\vee}{\mathbf{A}} \cdot x\mathbf{S}$$

\tilde{A} est le tenseur hyperfin de l'orbitale de liaison β occupée par $\alpha\mathbf{S}$. Le couplage avec le noyau est alors possible via une interaction de contact si l'orbitale de liaison est s ; sinon, elle est dipolaire et/ou de cœur.

◆ *l'interaction dipôle-dipôle*

Le moment nucléaire et le moment électronique peuvent interagir directement par une interaction dipôle-dipôle. On suppose α et β comme étant ponctuels, le premier portant le spin \mathbf{S} et le second le spin \mathbf{I} . L'hamiltonien est

$$H_{\text{dipôle-dipôle}} = \eta^2 \gamma_e \gamma_n \left(\frac{\mathbf{I}\mathbf{S}}{R^3} - 3 \frac{(\mathbf{I}\mathbf{R})(\mathbf{S}\mathbf{R})}{R^5} \right)$$

La constante hyperfine est proportionnelle à $1/R^3$, où R est la distance α - β entre les deux dipôles. Ce couplage entraîne un déplacement anisotrope.

II.2. Interaction avec le gradient de champ électrique : effets quadrupolaires

Le gradient de champ électrique sur le noyau dépend de la *distribution* de charge électronique externe. Par charge externe, on entend les électrons de valence et les charges plus éloignées dans la structure. Le fait qu'un noyau soit sensible au gradient de champ est une manifestation indirecte de son extension spatiale. Un noyau de spin $I=1/2$, de forme sphérique, n'est pas sensible au gradient de champ. Ce n'est pas le cas des noyaux de spin $I \neq 1/2$ pour lesquels la distribution de charge nucléaire est ellipsoïdale. On peut s'en convaincre qualitativement en considérant la Fig. II-3, où l'énergie d'interaction électrostatique varie avec l'orientation du noyau par rapport aux charges qui l'entourent. Le gradient de champ électrique exerce une influence sur l'orientation du noyau : c'est

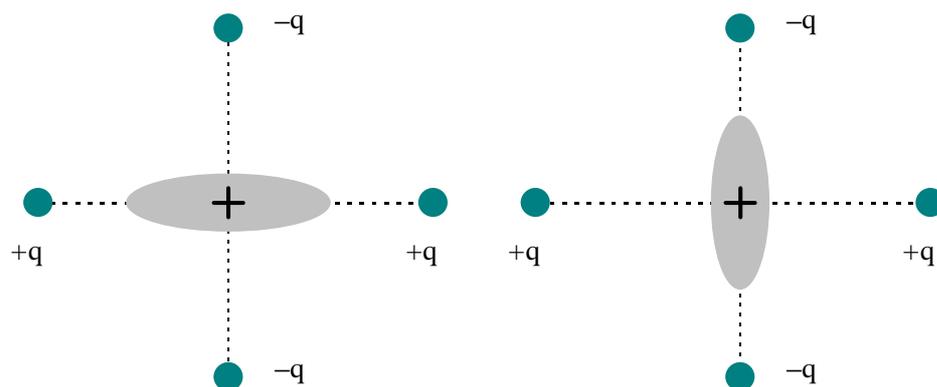


Figure II-3 : Interaction d'un noyau de forme elliptique avec quatre charges. L'énergie d'interaction électrostatique est plus faible pour l'orientation de droite que pour celle de gauche. Noter l'absence d'interaction dipolaire puisque le barycentre des charges est égal.

l'interaction quadrupolaire électrique.

Nous allons rappeler quelques caractéristiques de l'interaction quadrupolaire. Pour le traitement complet, on pourra se reporter aux travaux de Cohen et al. [Cohen, 1957]. Le gradient de champ électrique est un tenseur d'ordre 2, d'éléments $V_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j$, où V est le potentiel électrostatique. L'expression de l'hamiltonien traduisant les effets quadrupolaires est obtenue en se plaçant dans le repère $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ où le tenseur V_{ij} est diagonal avec la convention $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$:

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

Q est le moment quadrupolaire électrique propre à un noyau défini dans une approche classique par

$$eQ = \int \rho(x,y,z)(3z^2 - r^2) dx dy dz$$

où ρ est la densité de charge et l'intégration est effectuée sur le volume du noyau. Q mesure la déviation de ρ à la symétrie sphérique et est exprimé en barns = 10^{-24} cm². On notera que si la distribution de charge externe a une symétrie sphérique ou cubique ($V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$) alors la relation de Poisson $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ entraîne une interaction quadrupolaire nulle bien que $I \neq 1/2$.

Il est d'usage d'introduire le paramètre d'asymétrie η qui traduit une déviation à la symétrie axiale

$$0 \leq \eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \leq 1,$$

et la fréquence quadrupolaire

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

En présence d'un champ magnétique externe, l'interaction quadrupolaire a une contribution anisotrope, puisqu'elle dépend de l'orientation du repère du gradient de champ électrique par rapport à \mathbf{H}_0 . Les calculs ab initio des gradients de champs sont en général peu fiables.

Dans certains cas, l'interaction quadrupolaire est si forte qu'il est possible de l'observer sans appliquer un champ magnétique externe. Les états propres quadrupolaires sont alors déterminés à partir de H_Q dans la base $|I, m\rangle$ [Abragam, 1961]. Pour un spin $I = 3/2$:

$$E_Q = \frac{h\nu_Q}{2} \sqrt{1 + \eta^2/3} (m^2 - \frac{5}{4}),$$

il y a une double dégénérescence car les niveaux $\pm m$ ont la même énergie. En appliquant un champ r.f., on peut induire des transitions entre $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ et observer une résonance à $\Delta E_Q/h = \nu_Q \sqrt{1 + \eta^2/3}$, c'est-à-dire la résonance quadrupolaire nucléaire (RQN). Le plus souvent, la

RQN est possible dans les isolants covalents, où la distribution des charges externes est due à des électrons d'orbitales p , très proches du site nucléaire. ν_Q est alors de l'ordre de quelques MHz, et le signal RQN est assez important pour être détecté. Ces orbitales p participent aux liaisons covalentes du composé, de sorte que la RQN peut nous renseigner sur la chimie du cristal. Elle est aussi sensible aux distorsions de ces orbitales qui pourraient être engendrées par des défauts dans le réseau cristallin ou, par exemple, par un effet Jahn-Teller.

II.3. Anisotropie et spectre de poudre

Le caractère anisotrope d'une interaction, qu'elle soit avec les électrons ou le gradient de champ, affecte les niveaux Zeeman du noyau et, en conséquence, le spectre RMN. Nous présentons d'abord le cas d'un échantillon monocristallin et ensuite le cas plus complexe qui nous intéresse d'une poudre cristalline. Nous supposons de façon restrictive que les axes du tenseur quadrupolaire V_{ij} et du tenseur $\overset{\vee}{\mathbf{K}} + \overset{\vee}{\boldsymbol{\sigma}}$ sont confondus. Pour le traitement du cas le plus général d'axes non coïncidents, on pourra se reporter aux travaux de France [France, 1991].

II.3.1. Spectre d'un monocristal

Considérons d'abord l'effet du tenseur $\overset{\vee}{\mathbf{K}}$ sur la fréquence de résonance. Pour tout tenseur $\overset{\vee}{\mathbf{K}}$ il existe un repère $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$, lié aux axes cristallins, dans lequel le tenseur est diagonal. Si $(\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$ est le repère du laboratoire dans lequel $\mathbf{H}_0 = H_0 \mathbf{Z}$, alors $\overset{\vee}{\mathbf{K}}$ entraîne le déplacement de fréquence suivant par rapport à ν_0 :

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

K_x, K_y, K_z sont les déplacements selon Ox, Oy, Oz , qu'on peut exprimer sous la forme d'un déplacement isotrope, anisotrope, et axial :

$$K_{\text{iso}} = 1/3(K_x + K_y + K_z)$$

$$K_{\text{aniso}} = 1/2(K_y - K_x)$$

$$K_{\text{ax}} = 1/6(2K_z - K_x - K_y)$$

En se plaçant en coordonnées sphériques, on constate que la fréquence de résonance dépend de l'orientation du monocristal par rapport au champ externe \mathbf{H}_0 :

$$\nu - \nu_0 = \nu_0 [K_{\text{iso}} + K_{\text{ax}}(3\cos^2\theta - 1) + K_{\text{aniso}}\sin^2\theta\cos 2\phi]$$

où les angles θ et ϕ sont les angles d'Euler qui définissent l'orientation de l'axe \mathbf{z} des tenseurs par rapport à la direction \mathbf{Z} du champ. Il y a différentes façons de définir ces angles. Ici, nous adoptons la convention des travaux de Baugher et al. [Baugher, 1969]. L'effet de $\overset{\vee}{\boldsymbol{\sigma}}$ sur la fréquence de résonance est obtenu de façon identique, **il suffit simplement de remplacer dans les expressions \mathbf{K} par $\boldsymbol{\sigma}$.**

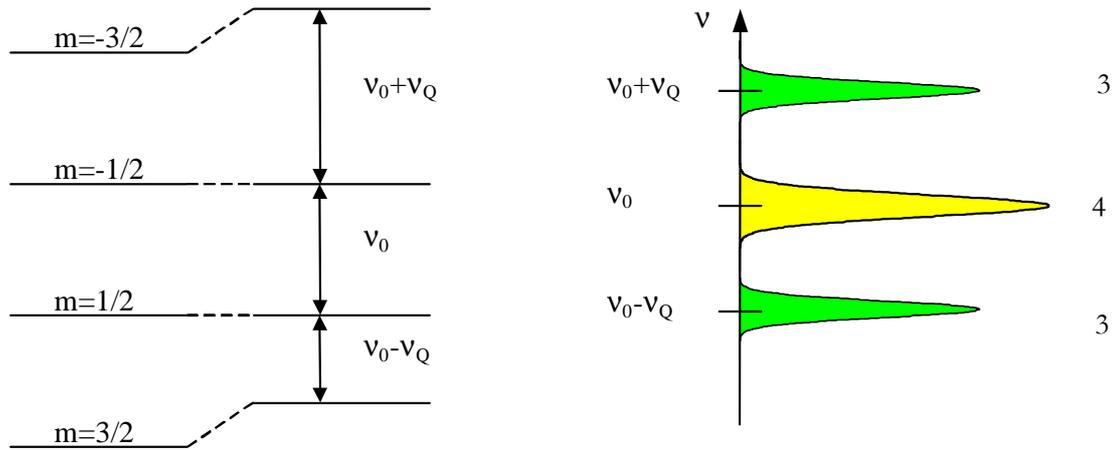


Figure II-4 : Gauche : Effet quadrupolaire seul ($K_{iso}=K_{ax}=K_{aniso}=0$) au premier ordre en perturbation pour un spin $I=3/2$, quand le monocristal est aligné avec \mathbf{H}_0 ($\theta=0$, $\phi=0$). Droite : Spectre RMN associé. Au lieu d'une seule raie de résonance on en observe $2I$. L'intensité (aire intégrée) de la raie centrale est proportionnelle à 4, et les satellites à 3.

La contribution quadrupolaire au spectre est obtenue en considérant H_Q comme une perturbation à l'hamiltonien Zeeman pourvu que $\nu_Q \ll \nu_0$. L'hamiltonien quadrupolaire agit de façon différente selon les transitions $m \leftrightarrow m-1$ entraînant un déplacement à l'ordre 1 en perturbation :

$$\begin{aligned} \nu_{m \leftrightarrow m-1} - \nu_0 &= \nu_0 [K_{iso} + K_{ax}(3\cos^2\theta - 1) + K_{aniso}\sin^2\theta\cos 2\phi] \\ &\quad - \nu_Q [(3\cos^2\theta - 1)/2 - \frac{1}{2}\eta\sin^2\theta\cos 2\phi] (m - \frac{1}{2}) \end{aligned} \quad [1]$$

On observe pour un couple (θ, ϕ) donné, $2I$ transitions au lieu d'une. Le cas d'un spin $3/2$ est présenté dans la Fig. II-4. La transition centrale $1/2 \leftrightarrow -1/2$ n'est pas affectée à l'ordre 1, de sorte que le spectre d'un spin demi-entier est caractérisé par une raie de résonance centrale sans effets quadrupolaires aux côtés de laquelle apparaissent $2I-1$ raies « satellites » des autres transitions $m \leftrightarrow m-1$. Ces raies satellites sont décalées par rapport à la raie centrale d'un facteur proportionnel à $(m-1/2)\nu_Q$. L'intensité des raies de résonance est proportionnelle à $[I(I+1)-m(m-1)]$. Quand les effets quadrupolaires sont assez importants, on peut étendre le calcul perturbatif à l'ordre 2 pour la transition centrale $1/2 \leftrightarrow -1/2$:

$$\begin{aligned} \nu_{1/2 \leftrightarrow -1/2} - \nu_0 &= \nu_0 [K_{iso} + K_{ax}(3(\cos\theta)^2 - 1) + K_{aniso}(\sin\theta)^2\cos 2\phi] \\ &\quad - \frac{\nu_Q^2}{\nu_0} (I(I+1) - 3/4) [A(\phi)\cos^4\theta + B(\phi)\cos^2\theta + C(\phi)] \end{aligned} \quad [2]$$

où

$$A(\phi) = -\frac{27}{8} + \frac{9}{4}\eta\cos 2\phi - \frac{3}{8}\eta^2\cos^2 2\phi,$$

$$B(\phi) = \frac{30}{8} - 2\eta\cos 2\phi + \frac{3}{4}\eta^2\cos^2 2\phi - \frac{\eta^2}{2},$$

$$C(\phi) = -\frac{3}{8} - \frac{1}{4}\eta\cos 2\phi - \frac{3}{8}\eta^2\cos^2 2\phi + \frac{\eta^2}{3}.$$

Les effets de second ordre affectent aussi les satellites. Nous les omettons car ils sont négligeables par rapport au premier ordre.

L'interaction quadrupolaire introduit des effets de premier ordre en perturbation sur les satellites indépendants de H_0 , et des effets de second ordre en perturbation variant en $1/H_0$ pour la raie centrale. En changeant le champ extérieur, il est possible de distinguer les effets quadrupolaires des effets magnétiques liés à $\overset{\vee}{K}$ qui varient au contraire proportionnellement à H_0 . Nous avons utilisé cette propriété pour résoudre le spectre RMN du gallium dans $SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O_{19}$.

II.3.2. Spectre de poudre

Dans une poudre cristalline, le champ H_0 est distribué aléatoirement par rapport aux axes principaux des tenseurs. Pour obtenir le spectre correspondant, il faut effectuer une moyenne de la condition de résonance des Eq. [1] et Eq. [2] sur toutes les orientations (θ, ϕ) possibles. Cette moyenne conduit à l'allure caractéristique de spectre de poudre. A l'aide des équations précédentes, il est possible de simuler numériquement la forme du spectre de poudre à partir des paramètres magnétiques (K_{iso} , K_{aniso} , K_{ax}) et quadrupolaires (η , ν_Q). A l'inverse, on peut déterminer ce jeu de paramètres en reproduisant un spectre de poudre expérimental à l'aide d'un ajustement.

A titre d'exemple, nous présentons dans la Fig. II-5 l'allure d'un tel spectre pour $I=3/2$ en présence des seuls effets quadrupolaires. Des singularités associées aux transitions $m \leftrightarrow m-1$, indiquées par des flèches, apparaissent à des fréquences qui dépendent de K_{iso} , K_{aniso} , K_{ax} , η , et ν_Q [Baughner, 1969] et leur expression analytique pour un spin I demi-entier est présentée dans l'annexe A. La détermination expérimentale de ces fréquences constitue un autre moyen pour mesurer les paramètres magnétiques et quadrupolaires. La majorité de l'intensité du spectre s'étale sur une fréquence $\approx (1-\eta)\nu_Q$, qui correspond à la distance entre les deux singularités associées aux satellites. Par contre, la raie centrale est caractérisée par deux singularités de poids différents, séparées de $25/48 \nu_Q^2/\nu_0$ quand $\eta=0$ et $K_{iso}=K_{aniso}=K_{ax}=0$. En changeant le champ H_0 , on peut varier la « largeur » de la raie centrale d'origine quadrupolaire linéairement en $1/H_0$ tout en gardant le même écart ν_Q entre les singularités des satellites.

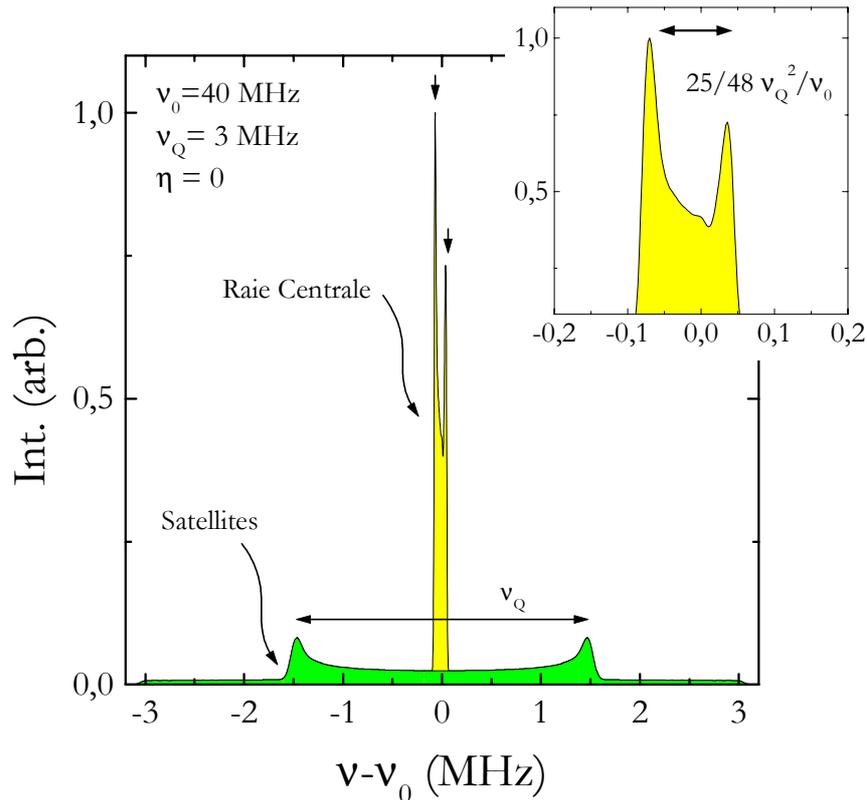


Figure II-5 : Spectre de poudre en présence d'effets quadrupolaires seuls, au 2^{ème} ordre en perturbation pour la raie centrale et au 1^{er} ordre pour les satellites. Dans une expérience de RMN par impulsion, l'intensité des satellites (aire intégrée) est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité des transitions $-1/2 \leftrightarrow 3/2$ et $3/2 \leftrightarrow 1/2$, soit à $I_{sat} = 2\sqrt{3}$ [Fukushima, 1981]. L'intensité de la raie centrale est proportionnelle à la racine carrée de la transition $1/2 \leftrightarrow 1/2$, soit à $I_{RC} = \sqrt{4}$. Le rapport des deux intensités est $I_{sat}/I_{RC} = \sqrt{3}$, donc 63% de l'intensité totale est dans les satellites et 37% dans la raie centrale. Encadré : Agrandissement de la raie centrale.

III. Le dispositif expérimental

III.1. Spectromètre

Le spectromètre RMN nécessite un champ extérieur \mathbf{H}_0 pour provoquer l'effet Zeeman, une chaîne d'émission pour produire les impulsions radiofréquence $\mathbf{H}_1(t)$, une tête de mesure pour détecter le signal de précession, une chaîne de réception pour amplifier et enregistrer le signal, ainsi qu'un environnement cryogénique pour rendre le travail possible à des températures autres que l'ambiante. Le dispositif expérimental est schématisé dans la Fig. II-6. Une présentation exhaustive du dispositif est présentée dans l'ouvrage de Fukushima [Fukushima, 1981].

Emission. La porte HF génère des impulsions radiofréquence rectangulaires en multipliant une séquence de portes TTL par un signal radiofréquence sinusoïdal de fréquence ν_{rf} . La durée des impulsions est de quelques μs , avec un délai temporel τ entre pulses pouvant aller de quelques dizaines de μs à quelques secondes. La séquence d'impulsions (usuellement $\pi/2-\tau-\pi$) en sortie est de quelques volts. Elle est ensuite amplifiée jusqu'à quelques centaines de volts et transmise à la tête de mesure.

Tête de mesure. La tête de mesure sert à la fois à exciter le système de spins et à détecter la précession. La tête est plongée dans le champ \mathbf{H}_0 , et contient une bobine d'axe perpendiculaire à \mathbf{H}_0 où est placé l'échantillon. Chaque impulsion r.f. induit $\mathbf{H}_1(t)$ dans l'axe de la bobine afin de provoquer la résonance. Une fois que $\mathbf{H}_1(t)$ n'est plus actif, le signal $S(t)$ détecté correspond aux variations de flux ϕ dues à la précession des spins dans l'axe de la bobine : $S(t) \propto d\phi/dt \propto \nu_0 \langle M_x(t) \rangle$.

Dans la pratique, la bobine fait partie d'un circuit bouchon (L, C_2) en série avec une capacité (C_1). L'utilisation d'un circuit bouchon permet, via son facteur de qualité Q , d'augmenter à la fois l'amplitude du champ r.f. : $H_1 \propto \sqrt{Q}$, et le signal de précession : $S(t) \propto Q \nu_0 \langle M_x(t) \rangle$. Les deux capacités C_1 et C_2 permettent d'accorder la fréquence et d'adapter l'impédance de la tête de mesure à l'impédance d'émission ainsi qu'à celle de réception, de façon indépendante.

D'autres paramètres, ceux-là physiques, contribuent à améliorer le signal. L'aimantation nucléaire suit toujours une loi de Curie : $\langle M_x(t) \rangle \propto \nu_0 I(I+1)/T$, d'où

$$S(t) \propto Q \nu_0^2 I(I+1)/T$$

Pour un noyau donné, le signal sera meilleur à haute fréquence et à basse température, un point déjà mentionné dans le § I.2.

Néanmoins, le signal nucléaire est encore trop faible (quelques μV) pour être exploité et doit être amplifié.

Réception. La chaîne d'amplification composée d'un préamplificateur et d'amplificateurs en série permet un gain de l'ordre de 1000. La mesure est aussi répétée un grand nombre de fois et sommée, le délai entre chaque répétition devant être de $\sim 5T_1$ pour que le système de spins de l'échantillon recouvre l'équilibre thermodynamique. Indépendamment du T_1 de l'échantillon étudié, le délai minimum possible sur nos spectromètres est de 20 ms. Le paramètre pertinent qui fixe le nombre N d'acquisitions nécessaires est le rapport de signal/bruit, qui lui varie en \sqrt{N} avec le nombre d'acquisitions.

Afin d'obtenir une bonne isolation entre l'émission (quelques centaines de volts) et la réception (μV), on a recours à des diodes croisées associées à un câble de longueur « $\lambda/4$ », ou encore un dispositif analogue qui relie la tête de mesure à la réception (Fig. II-6). Néanmoins, les

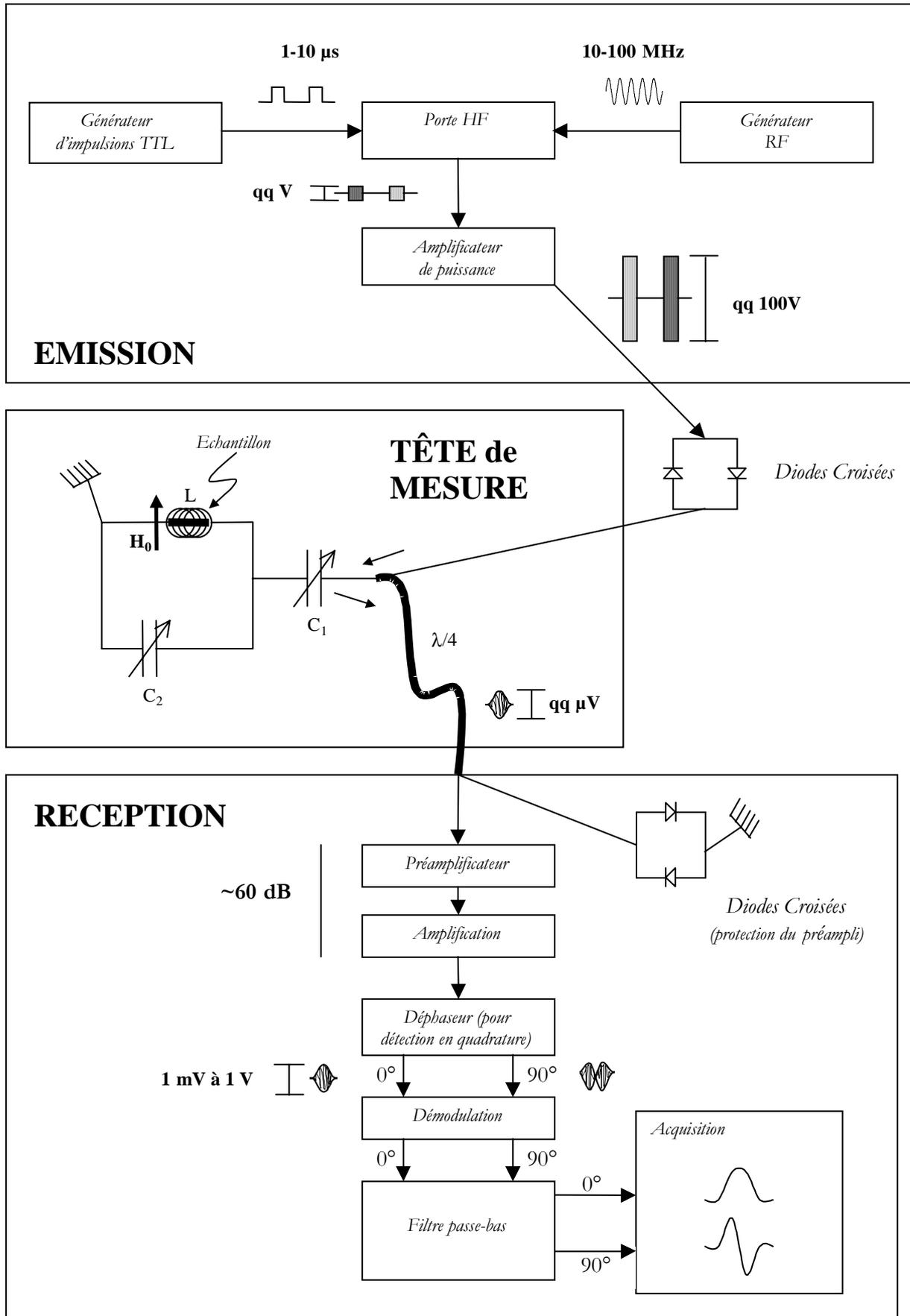


Figure II-6 : Schéma du spectromètre RMN.

impulsions excitatrices parviennent à la chaîne de réception et, même faibles (pas plus d'un volt), suffisent à aveugler l'électronique de réception. L'écho de spin n'est observable qu'au bout d'un « temps mort » τ_{mort} de quelques μs après l'impulsion, nécessaire à la désaturation de la chaîne d'amplification. La technique écho de spin permet de contourner cet inconvénient par l'observation du signal à $2\tau > \tau_{\text{mort}}$ (Fig. II-2).

Le signal est enfin démodulé et détecté en phase et quadrature. Une transformée de Fourier numérique du signal et de sa quadrature permet d'obtenir respectivement $\chi''(\nu)$ (absorption) et $\chi'(\nu)$ (dispersion). En pratique, la chaîne de mesure introduit un déphasage qui mélange ces signaux. L'intérêt de la détection en quadrature est de permettre le rephasage après acquisition.

Champ extérieur et cryogénie. Deux montages ont été utilisés dans le cadre du travail de thèse : un spectromètre à champ variable (avec lequel a été effectué la majorité des expériences) et un spectromètre à champ fixe.

Spectromètre à champ variable : Le champ variable est produit par une bobine supraconductrice plongée dans l'hélium liquide. Elle permet de balayer le champ de 0 à 7 Tesla, pour une homogénéité de 10 ppm sur une sphère de diamètre 1 cm. La cryogénie du spectromètre permet de travailler entre des températures de $T=1.2$ K et $T=200$ K (sous certaines conditions). Pour $T > 4.2$ K, le refroidissement est assuré par un flot continu d'hélium, et la régulation thermique par un chauffage associé à un contrôle mécanique du débit. Entre $T=1.2$ K et 4.2 K, un manostat cartésien permet de réguler la température en variant la pression sur un bain d'hélium pompé.

Spectromètre à champ fixe : Le champ statique est aussi produit par une bobine supraconductrice plongée dans l'hélium liquide. Il vaut $H_0=6.9955$ Tesla pour une homogénéité de 2 ppm. La cryogénie du spectromètre permet de balayer la température de 3.5 K à 450 K. Il n'a eu d'intérêt pour nous qu'au-delà de 200 K, température limite du spectromètre champ variable.

III.2. Limitations techniques

III.2.1. Filtrage et limite de la RMN par transformée de Fourier

La RMN pulsée, par transformée de Fourier, présente une limitation principale : la largeur en fréquence observable. Nous avons mentionné que l'impulsion excitatrice $\tilde{H}_1(\nu - \nu_{\text{rf}})$ peut déformer la mesure du spectre $\chi''(\nu)$. Un filtrage supplémentaire vient de la réponse du circuit résonant $L(\nu - \nu_{\text{rf}})$, de sorte que la transformée de Fourier du signal $S(t)$ observé est (Fig. II-7) :

$$S(\nu) \propto \chi''(\nu) \tilde{H}_1(\nu - \nu_{\text{rf}}) L(\nu - \nu_{\text{rf}})$$

▪ $\tilde{H}_1(\nu-\nu_{rf})$: $H_1(t)$ est une impulsion temporelle de durée t_w de forme rectangulaire contenant un signal alternatif de fréquence ν_{rf} . En conséquence, le spectre en fréquence de cette excitation $\tilde{H}_1(\nu-\nu_{rf}) \propto \sin[\pi t_w(\nu-\nu_{rf})]/[\pi t_w(\nu-\nu_{rf})]$ est d'autant plus large que l'impulsion est courte. La mesure du spectre $\chi''(\nu)$ ne sera pas déformée par $\tilde{H}_1(\nu-\nu_{rf})$ dès lors que $\chi''(\nu)$ sera compris dans un intervalle de fréquences de $\pm 1/4t_w$ autour de ν_{rf} , l'atténuation étant de 10% aux bords de cet intervalle. Puisque $\pi/2 = \gamma H_1 t_w$ est nécessaire pour faire basculer les spins dans le plan perpendiculaire à H_0 (§ I.2), pour avoir une impulsion courte, il est essentiel de travailler avec une valeur élevée de H_1 . Ce dernier peut être augmenté en améliorant le facteur de qualité Q du circuit résonant ou en utilisant une puissance P plus forte en émission : $H_1 \propto \sqrt{PQ}$.

▪ $L(\nu-\nu_{rf})$: La réponse en fréquence du circuit résonant $L(\nu-\nu_{rf})$ peut être bien décrite par une lorentzienne de largeur $\Delta\nu_L \propto 1/Q$: plus Q est important, plus le circuit résonant filtre la réponse fréquentielle.

Pour s'affranchir du filtrage, il faut travailler avec un Q tel que la largeur typique du spectre à observer sera $\Delta\nu_{\text{spectre}} \ll \Delta\nu_L$ (tout en veillant à garder un signal/bruit $\propto Q$ correct), et une forte puissance P , typiquement le kW, afin que $\Delta\nu_{\text{spectre}} \ll \gamma H_1 / 2\pi$.

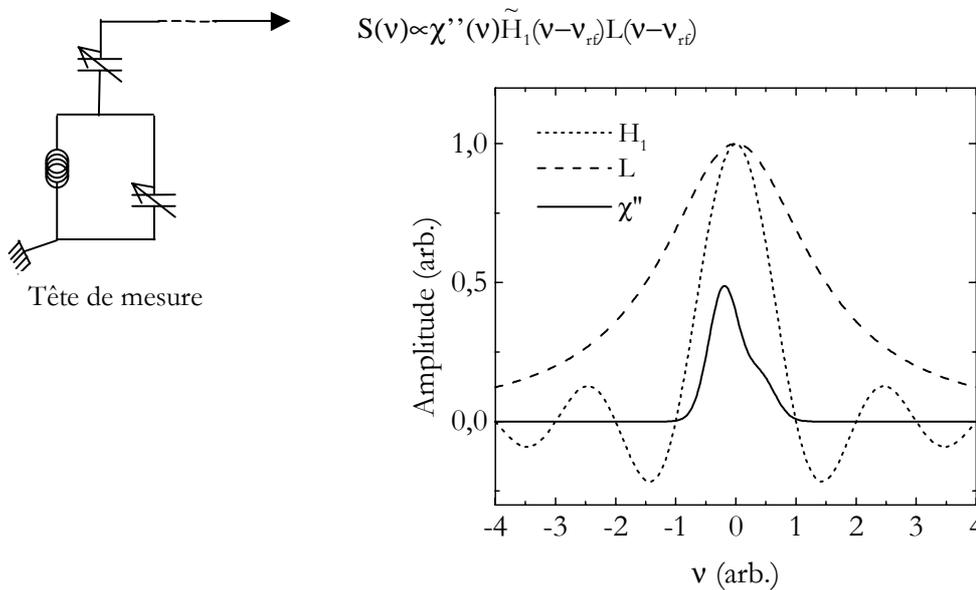


Figure II-7 : Exemple de filtrage du spectre RMN lors de la détection. Le cas idéal correspondrait à une largeur en fréquence de $\chi''(\nu)$ très inférieure à celle de L et \tilde{H}_1 .

La limitation expérimentale majeure, hormis la puissance maximale de l'émetteur utilisé, vient du fait qu'il existe une tension H_1 seuil aux bornes de la bobine (donc une largeur maximale de $\tilde{H}_1(\mathbf{v}-\mathbf{v}_{rf})$) au-delà de laquelle se produisent des claquages entre les points à haute tension et la masse, empêchant toute mesure fiable et reproductible. En conséquence, un spectre plus large que la valeur seuil de $\tilde{H}_1(\mathbf{v}-\mathbf{v}_{rf})$ ne sera pas observable. Bien qu'on puisse repousser cette limite en travaillant sous une pression d'hélium élevée, ou mieux, en travaillant sous azote ($T > 77$ K) dont le pouvoir d'ionisation est bien plus faible que celui de l'hélium (ou de l'air), et en évitant les effets de pointe, ces « claquages » constituent une limite supérieure à la technique par transformée de Fourier. Dans nos spectromètres, elle est atteinte dès lors que **la largeur caractéristique du spectre à observer est supérieure à 100-200 kHz** ; on doit alors avoir recours à d'autres techniques spectrales (§ III.3).

III.2.2. Le temps mort et la RMN à temps courts

La technique écho de spin est une solution efficace au problème du temps mort. Tant que le temps de relaxation T_2 est grand, on peut observer un écho de spin dans des conditions de signal/bruit convenables à un délai $2\tau \gg \tau_{mort}$. Dans le cadre de ce mémoire, ce temps de relaxation est extrêmement court (~ 100 μ s), cas de figure courant pour des composés magnétiques. Il est essentiel pour nous de raccourcir τ_{mort} afin de minimiser τ . La constante de temps τ_{mort} étant proportionnelle au facteur de qualité Q du circuit résonant [Hoult, 1984]

$$\tau_{mort} = 2\pi Q / \nu_{rf}$$

nous avons travaillé avec des valeurs de Q faibles, typiquement ≈ 100 . A $\nu_{rf} = 40$ MHz, le temps mort est $\tau_{mort} \approx 15$ μ s. Le facteur de qualité a été réduit en plaçant dans le circuit résonant une résistance ~ 40 k Ω en parallèle avec la bobine ou en utilisant un fil résistif, type alliage, pour la bobine au lieu d'un fil bon conducteur comme le cuivre.

La radiofréquence induit aussi des vibrations mécaniques de la bobine (« ringing acoustique »), introduisant des oscillations amorties qui s'ajoutent au signal. Afin de diminuer ces oscillations, nous avons collé la bobine sur un support rigide. Une solution complémentaire consiste à utiliser des séquences d'impulsions dans lesquelles on fait tourner les phases des différentes impulsions de 90° (« séquence anti-ringing ») et, de façon synchrone, la phase de la chaîne réceptrice. La rotation de phase de nos spectromètres permet d'éliminer le ringing acoustique induit par l'impulsion π , mais malheureusement pas celui induit par l'impulsion $\pi/2$. Compte tenu du ringing acoustique, nous avons travaillé avec un délai $\tau = 20-30$ μ s.

III.3. RMN des spectres larges

Les RMN du gallium dans les poudres de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ présentent des effets quadrupolaires importants (les valeurs de ν_Q s'échelonne entre 3 MHz et 32 MHz) qui étalent le spectre sur un domaine en fréquence bien supérieur à la fenêtre en fréquence de 100-200 kHz accessible par transformée de Fourier. Même les raies centrales quadrupolaires, élargies par des effets du second ordre, ont une largeur supérieure à 100 kHz. Nous avons donc employé des techniques spectroscopiques adaptées à la mesure de spectres « larges », dont les caractéristiques sont résumées dans le Tab. II-1 à la fin du chapitre. La majorité des spectres a été obtenue par la technique « balayage en champ ».

III.3.1. Spectres larges avec un champ variable

Spectroscopie par balayage en champ. Le balayage en champ est la technique la plus couramment employée pour des spectres larges. On garde une fréquence excitatrice ν_{rf} constante, et on fait varier le champ magnétique pour amener successivement en position de résonance tous les noyaux de l'échantillon. Le spectre est ainsi constitué d'une suite de points obtenus en intégrant l'aire sous l'écho à chaque valeur de champ. Le pas en champ, typiquement 20 à 100 Gauss, détermine la résolution et est choisi après une série de tests de façon à ne pas altérer la forme du spectre.

Spectroscopie par balayage en champ et transformée de Fourier. L'alternative à la technique balayage en champ, récemment détaillée par Clark [Clark, 1995], consiste à obtenir le spectre en fréquence en sommant la transformée de Fourier de chaque écho. Cette technique, qui allie transformée de Fourier et champ variable, est particulièrement utile quand le spectre présente beaucoup de structures sur des plages de fréquence inférieures à la couverture spectrale associée à l'impulsion excitatrice et au circuit résonant. Un tel spectre nécessiterait un grand nombre de points par la technique balayage de champ. Nous l'avons employé pour obtenir le spectre du gallium dans le composé de référence $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}(p=0)$, non magnétique (Fig. II-8a). La démarche est la suivante :

- 1) avec le montage champ variable on enregistre l'écho à N champs successifs $H_n = H_N + (n-N)\delta H$ ($n > 1$), où H_N est le champ du dernier écho, δH un pas constant que nous choisissons positif ;
- 2) on effectue la transformée de Fourier de chaque écho ;
- 3) les N transformées de Fourier sont centrées à des fréquences $\nu_n = (\gamma/2\pi)H_n$ différentes. Pour reconstruire le spectre en fréquence, on décale chaque transformée de Fourier de $\delta\nu_n = -(n-1)(\gamma/2\pi)\delta H$ afin de les recentrer sur la fréquence $\nu_N = (\gamma/2\pi)H_N$;
- 4) on effectue la somme.

Le spectre final correspond au spectre qu'on aurait par transformée de Fourier dans un champ fixe de valeur H_N . Le choix de H_N , donc de ν_N , comme « valeur de recentrage » est complètement arbitraire tant que la plage de balayage en champ utilisée $H_N - H_{n=1}$ (ici 0.4 Tesla) est petite devant le champ caractéristique de la mesure $(H_{n=1} + H_N)/2$ (ici 3.1 Tesla).

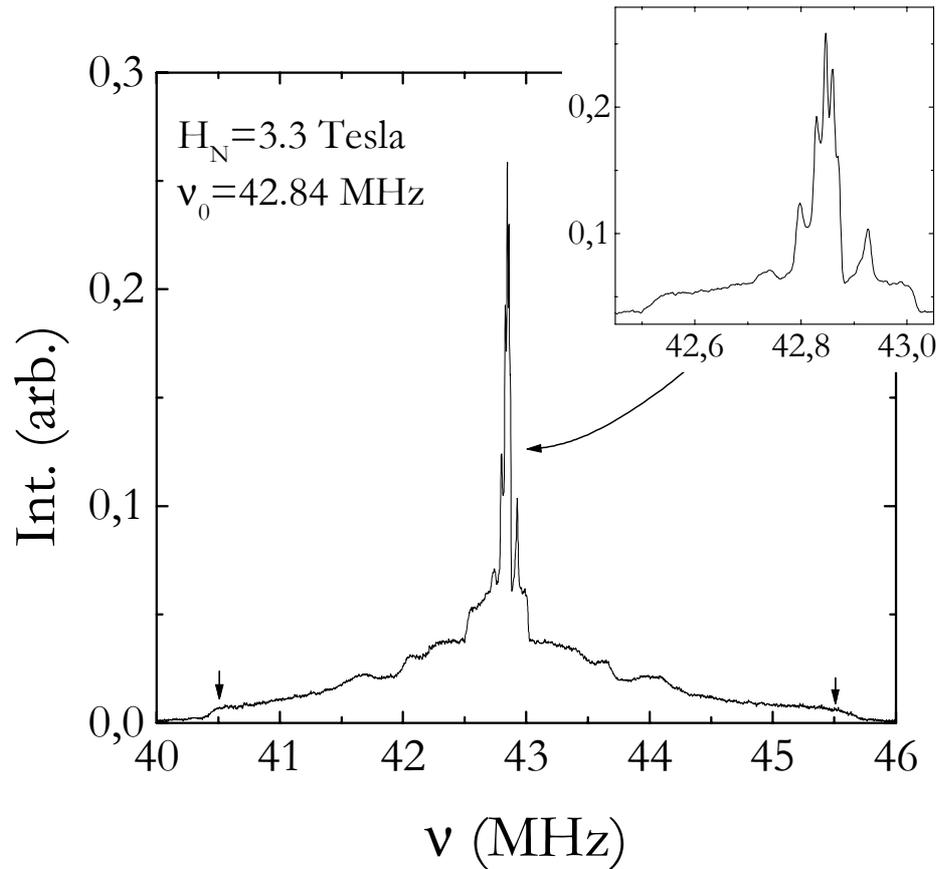
Afin de ne pas déformer le spectre, le pas δH doit être choisi de façon à ce que $(\gamma/2\pi)\delta H \leq 0.78\delta\nu_{\text{filtre}}$ [Clark, 1995], où $\delta\nu_{\text{filtre}}$ est la largeur à mi-hauteur en fréquence de la fonction de filtrage $L \cdot \tilde{H}_1$ (Fig.II-8b). Il faut déterminer l'allure de cette dernière, en effectuant par exemple la transformée de Fourier de l'écho pour une valeur du champ où le spectre est constant en fréquence : $S(\nu) \propto \chi''(\nu) \tilde{H}_1(\nu - \nu_{\text{rf}}) L(\nu - \nu_{\text{rf}})$ où $\chi''(\nu) = \text{constante}$. Pour obtenir le spectre présenté dans la Fig. II-8a, nous avons utilisé un pas $\delta H = 60$ Gauss, soit $(\gamma/2\pi)\delta H \approx 78$ kHz (pour ^{71}Ga : $\gamma/2\pi = 12.982$ MHz/Tesla), alors que $\delta\nu_{\text{filtre}} = 91$ kHz. En pratique, δH n'est pas rigoureusement constant, mais peut fluctuer aléatoirement, l'amplitude de la fluctuation définissant la résolution expérimentale. Cette résolution peut éblouir les structures du spectre si elle n'est pas négligeable devant δH . En conséquence, il est préférable d'utiliser le plus grand pas en champ accessible, soit $(\gamma/2\pi)\delta H \approx 0.78\delta\nu_{\text{filtre}}$. Sur notre montage, cette fluctuation est < 1 Gauss et, pour le spectre de la Fig. II-8a, représente moins de 2 % de δH .

On prendra garde au fait que les spectres en champ et ceux en fréquence sont inversés les uns par rapport aux autres. Ainsi, un déplacement de raie positif en champ $H > H_{\text{ref}}$, où $H_{\text{ref}} = \nu_{\text{rf}} / (\gamma/2\pi)$ désigne le champ de résonance en présence de la seule interaction Zeeman, devient un déplacement négatif en fréquence $\nu < \nu_0$, où $\nu_0 = (\gamma/2\pi)H_0$.

III.3.2. Spectres larges avec un champ fixe

Pour les spectres du gallium dans la gamme de température 150-400 K, nous avons effectué les mesures sur le spectromètre champ fixe ($H_0 = 6.9955$ Tesla), qui possède l'environnement cryogénique adapté à ces températures. Dès lors qu'on ne peut varier le champ, le spectre en fréquence est obtenu en changeant la fréquence excitatrice ν_{rf} , afin de décrire le spectre « point par point ». Pour chaque valeur de ν_{rf} , on intègre la valeur de l'aire sous l'écho. Cette méthode demande une présence constante de l'expérimentateur : il faut réadapter le circuit résonant en impédance à chaque nouvelle fréquence. Elle est aussi à employer avec prudence car la réponse du circuit peut varier en fréquence pour une plage d'utilisation large, d'où la nécessité de tests préalables.

(a)



(b)

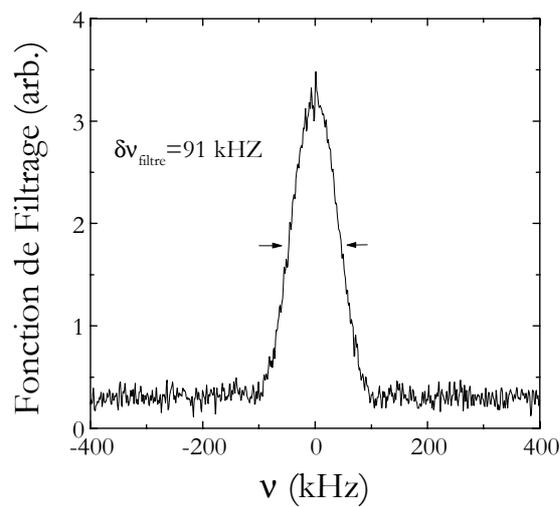


Figure II-8 : (a) Spectre RMN de ^{71}Ga ($\gamma/2\pi = 12.982 \text{ MHz/Tesla}$) à $T = 80 \text{ K}$ pour $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-p}\text{O}_{19}$ ($p=0$) par somme de transformée de Fourier avec un pas constant $\delta H = 60 \text{ Gauss}$, soit $\gamma\delta H/2\pi \approx 78 \text{ kHz}$. Les flèches indiquent une coupure artificielle liée à la technique. Encadré : Agrandissement du centre de la raie. (b) : Fonction de filtrage $L\tilde{H}_1$ utilisée pour obtenir le spectre de la Fig. II-8a.

Ici encore, nous avons utilisé la somme des transformées de Fourier pour reconstruire le spectre en fréquence et bénéficier d'une résolution accrue ainsi que d'un gain en temps de mesure [Clark, 1995] :

- 1) dans le montage champ fixe, on varie la fréquence excitatrice ν_{rf} avec un pas $\delta\nu$ constant ; à chaque fréquence, on enregistre l'écho ;
- 2) on effectue la transformée de Fourier de chaque écho ; contrairement à la technique analogue en champ variable, toutes les transformées de Fourier sont centrées à la même fréquence $\nu_0 = (\gamma/2\pi)H_0$;
- 3) on somme.

Afin de ne pas déformer le spectre, $\delta\nu$ doit être choisi de façon à ce que $\delta\nu \leq 0.78 \cdot \delta\nu_{\text{filtre}}$. A titre de comparaison, nous présentons dans la Fig. II-9 un spectre de ^{71}Ga à $T=150$ K pour $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ ($p=.89$) obtenu par les deux techniques avec un même pas en fréquence de $\delta\nu=75$ kHz ($\delta\nu_{\text{filtre}}=93$ kHz).

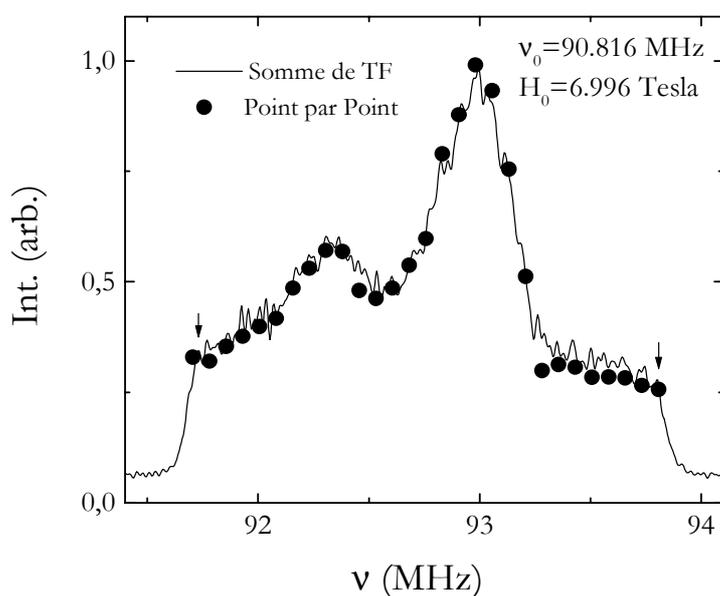


Figure II-9 : Spectre RMN de ^{71}Ga à $T=150$ K pour $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ ($p=.89$) dans un champ fixe $H_0=6.9955$ Tesla avec la méthode point par point (cercles solides) et la méthode par somme de transformée de Fourier (trait plein). Les flèches indiquent une coupure artificielle liée à la technique par somme de transformée de Fourier.

<i>Technique</i>	<i>Paramètres fixes</i>	<i>Variable Spectrale</i>	<i>Spectre</i>	<i>Référence en fréquence (en champ)</i>
TF	ν_{rf}, H_0	ν	TF de l'écho	$\nu_0 = (\gamma/2\pi)H_0$
Balayage de champ	ν_{rf}	H	Intégration de l'écho	$H_{ref} = \nu_{rf}/(\gamma/2\pi)$
Balayage de champ +TF	ν_{rf}	ν	Σ TF de l'écho	$\nu_0 = (\gamma/2\pi)H_N$
Pt. par pt. en champ fixe	H_0	ν	Intégration de l'écho	$\nu_0 = (\gamma/2\pi)H_0$
Somme des TF en champ fixe	H_0	ν	Σ TF de l'écho	$\nu_0 = (\gamma/2\pi)H_0$

Tableau II-1 : Différentes techniques de spectroscopie RMN utilisées au cours de la thèse. Nous avons inclus la technique par transformée de Fourier (TF). La dernière colonne désigne la fréquence (le champ) à laquelle devrait se trouver le maximum du signal en présence de la seule interaction Zeeman. Dans le cas d'une mesure en balayage de champ avec transformée de Fourier, le choix de la référence est arbitraire.

RESUME DU CHAPITRE II :

Dans la première partie du chapitre nous avons rappelé succinctement les principes de base de la résonance magnétique nucléaire : principe de la résonance et principe de détection du signal. La RMN est une technique de spectroscopie sous champ ($H_0 \sim$ Tesla) dans laquelle on provoque la résonance entre niveaux Zeeman nucléaires par un champ alternatif dont la fréquence est de quelques dizaines de MHz. La RMN permet de mesurer l'écart $\Delta E/h = \nu_0 = (\gamma/2\pi)H_0$ entre niveaux Zeeman par l'observation des infimes différences entre les populations de spins réparties sur ces niveaux. Le spectre que l'on détecte par la RMN correspond au spectre d'absorption $\chi''(\nu)$ du système de spins nucléaires centré à la fréquence de résonance ν_0 . Il caractérise l'absorption en énergie du système soumis au champ alternatif.

La seconde partie du chapitre est consacrée aux interactions du noyau avec son environnement électronique. Ces interactions confèrent à la RMN toute sa richesse (et son intérêt !). Elles constituent des perturbations vis-à-vis de l'hamiltonien Zeeman susceptibles de décaler le spectre $\chi''(\nu)$ par rapport à ν_0 . En particulier, une interaction hyperfine magnétique, qui couple le noyau aux spins électroniques l'entourant, peut produire un décalage de la résonance. Ce déplacement, qu'on note usuellement par K , est linéaire avec la susceptibilité des spins électroniques : son observation en température constitue une mesure de la susceptibilité magnétique. Une interaction magnétique peut aussi élargir le spectre de résonance dès lors que la susceptibilité des spins électroniques est spatialement inhomogène. Enfin, nous avons présenté l'interaction quadrupolaire qui quantifie l'influence de la distribution de charge électronique dans l'environnement du noyau. Dans le cas de poudres polycristallines, nous avons montré que cette

interaction conduit à un spectre caractérisé par des singularités en fréquence. Dans un spectre qui présente à la fois une contribution magnétique et une contribution quadrupolaire, on peut facilement différencier les deux contributions en variant le champ H_0 : la première est linéaire avec H_0 et la deuxième est linéaire avec $1/H_0$ (au second ordre).

La mise en œuvre expérimentale a été présentée dans le dernier volet du chapitre. Nous avons notamment souligné le soin apporté pour l'observation du signal RMN aux « temps courts », indispensable pour l'étude présentée dans ce mémoire, et nous avons décrit les différentes techniques spectroscopiques employées dont les caractéristiques sont résumées dans le Tab. II-1.

Chapitre III :

$SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O_{19}$: *structure et échantillons*

La découverte en 1988 par Obradors et al. [Obradors, 1988] d'un réseau kagomé dense à interactions antiferromagnétiques dans $SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O_{19}$ est à l'origine de toutes les études expérimentales menées sur ce composé. Une de ces études a notamment souligné le caractère non trivial des couplages entre moments magnétiques. On sait aujourd'hui que le réseau géométriquement frustré de ce composé n'est pas un kagomé, mais une bi-couche kagomé. Nous consacrons la première partie de ce chapitre à la structure de $SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O_{19}$ (§ I) : présentation des sites de l'ion magnétique Cr^{3+} , nature des couplages Cr-Cr et identification des couplages pertinents.

Au cours de cette thèse, un grand nombre d'échantillons de $SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O_{19}$ ont été étudiés sous forme de poudre. Ils ont été produits par G. Collin (LLB, CEA-Saclay), N. Blanchard (LPS, Orsay) et M. Mekata (Fukui University, Japon). La collaboration étroite avec G. Collin et N. Blanchard nous a permis d'élaborer un échantillon de concentration $p=0.95$, une des valeurs les plus élevées qui existe pour $SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O_{19}$. La deuxième partie du chapitre est consacrée aux échantillons (§ II) : nous rappelons la technique de synthèse, nous nous attachons à mettre en évidence la qualité des poudres obtenues et les différents moyens de contrôle utilisés, et nous mentionnons quelques propriétés générales de $SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O_{19}$.

I. Structure de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$: sites et couplages magnétiques

I.1. Les sites magnétiques

Le composé $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ est un isolant dont la structure cristallographique orthorhombique est décrite par le groupe d'espace $P6_3/mmc$ de paramètre de maille $a=b=5.7945 \text{ \AA}$, $c=22.6636 \text{ \AA}$ pour la concentration $p=.95$, la maille cristalline augmentant quand p décroît (§ II.2.2). Le moment magnétique est porté par l'ion Cr^{3+} de spin $S=3/2$ Heisenberg.

Les sites et les couplages magnétiques du composé stœchiométrique ($p=1$) sont présentés dans la Fig. III-1. Les ions Cr^{3+} occupent trois sites cristallographiques différents indexés $12k$, $2a$ et $4f_{vi}$. Les sites de $\text{Cr}(12k)$ forment un réseau kagomé dense qui représente $6/9$ des ions Cr^{3+} par formule unité. Le réseau kagomé n'est pas parfait : il est constitué de triangles équilatéraux où la distance $\text{Cr}(12k)\text{-Cr}(12k)$ est de 2.92 \AA (triangles gris de la Fig. III-1) et de 2.87 \AA (triangles blancs). Bien que le réseau kagomé ne soit pas idéal, il reste géométriquement frustré car les triangles, à l'origine de la frustration, ne présentent pas de distorsions. Les sites de $\text{Cr}(2a)$, $1/9$ des ions Cr^{3+} ,

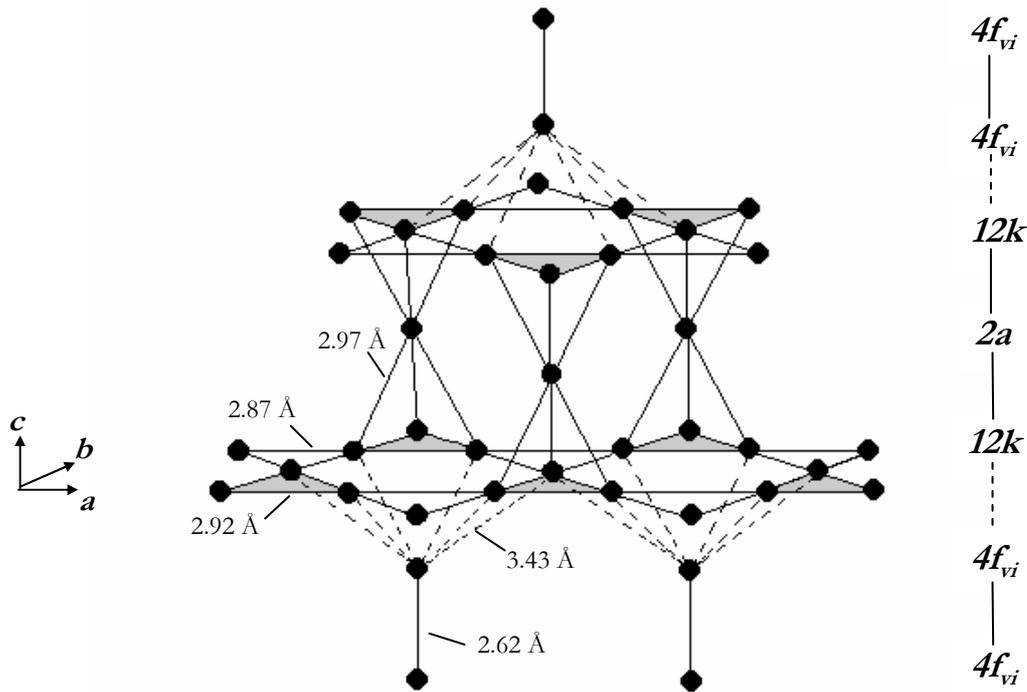


Figure III-1 : Les trois sites de Cr^{3+} dans $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ pour le cas idéal $p=1$. Les distances Cr-Cr sont calculées en utilisant les paramètres de maille de $p=.95$. Les traits pleins représentent les interactions Cr-Cr entre les différents sites (§ I.2). Le trait entre $\text{Cr}(4f_{vi})$ et $\text{Cr}(12k)$ est en tirets car l'interaction $\text{Cr}(4f_{vi})\text{-Cr}(12k)$ est quasiment nulle (§ I.2.2). La structure géométriquement frustrée est la bi-couche kagomé constituée des sites $12k$ et $2a$ ($7/9$ de l'ensemble des ions Cr^{3+} par formule unité).

connectent deux réseaux kagomé. La structure kagomé-Cr(2a)-kagomé forme une bi-couche kagomé allongée suivant l'axe cristallographique c . Les 2/9 des ions Cr^{3+} restants occupent les sites de Cr(4f_{vi}). La structure totale est obtenue par l'empilement successif : Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi})-kagomé-Cr(2a)-kagomé-Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi})-kagomé-Cr(2a)-kagomé etc.

I.2. Les couplages Cr-Cr

I.2.1. Nature des couplages

Chaque ion Cr^{3+} ($3d^3$) est entouré d'un octaèdre de 6 atomes d'oxygènes (O). Une étude expérimentale des interactions Cr-Cr dans des oxydes magnétiques contenant Cr^{3+} [Motida, 1970] montre qu'il y a deux angles de liaison Cr-O-Cr typiques :

- Cr-O-Cr $\sim 90^\circ$ pour LiCrO_2 , CuCrO_2 , HCrO_2 , CdCrO_2 , ZnCr_2O_4 ...
- Cr-O-Cr $\sim 140^\circ$ pour ACrO_3 où $A=\text{Yb, Tm, Er, Ho, Y, Dy, Gd}$...

et que l'angle Cr-O-Cr détermine le mécanisme de couplage entre ions Cr^{3+} proches voisins, en accord avec des prédictions théoriques [Goodenough, 1955].

Quand l'angle Cr-O-Cr est proche de 90° , le couplage Cr-Cr est assuré par une interaction « directe », c'est-à-dire par recouvrement entre orbitales 3d, et, dans une moindre mesure, par une

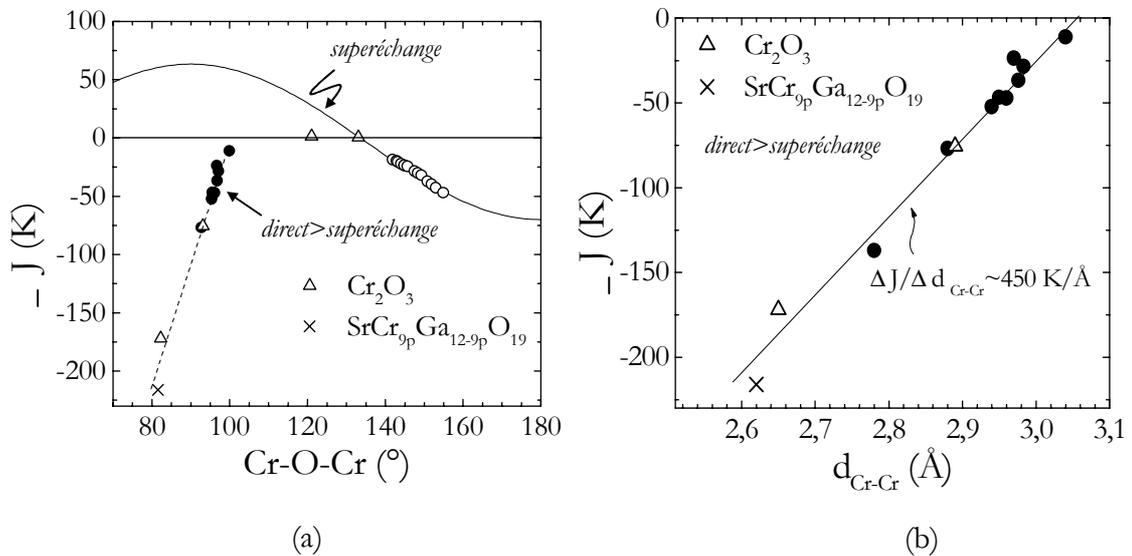


Figure III-2 : (a) Couplage Cr-Cr (J) des oxydes mentionnés dans le texte en fonction des angles de liaison Cr-O-Cr dans ces oxydes. Nous avons inclus les couplages de Cr_2O_3 [Samuelsen, 1970], et le couplage Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi}) de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ ($p=0.92$) [Lee, 1996*]. La dépendance angulaire de J pour les composés dont l'angle Cr-O-Cr est voisin de 140° est décrite par $63\sin(\varphi)^2 - 70\cos(\varphi)^2$ (courbe solide), où φ est l'angle Cr-O-Cr, typique d'un couplage par superéchange. Lorsque l'interaction directe domine, la dépendance angulaire de J est linéaire (droite en pointillés) [d'après Motida, 1970] ; (b) Couplage J des oxydes de la Fig. II-2a d'angle Cr-O-Cr $\sim 90^\circ$, en fonction de la distance Cr-Cr dans ces oxydes [d'après Motida, 1970].

SrCr _{9p} Ga _{12-9p} O ₁₉	Cr-O-Cr (°)	Cr-Cr (Å)	Couplage	J (K)
Cr(4f _{vi})-Cr(4f _{vi})	81.6	2.62	direct>superéchange	216(1)
Cr(12k)-Cr(12k)	93.6(3.8)	2.895(.025)	direct>superéchange	≈100
Cr(12k)-Cr(2a)	95.2	2.97	direct>superéchange	
Cr(4f _{vi})-Cr(12k)	127.4	3.47	superéchange	-

Tableau III-1 : Distances et angles entre ions Cr³⁺ proches voisins dans SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉ (p=.95). L'environnement octaédrique de Cr(12k) étant déformé, l'angle Cr(12k)-O-Cr(12k) et la distance Cr(12k)-Cr(12k) sont une valeur moyenne (l'écart type est indiqué entre parenthèses).

Cr ₂ O ₃	Cr-O-Cr (°)	Cr-Cr (Å)	Couplage	J (K)
A : Cr-Cr avec 3 oxyg. en commun	82.3	2.65	direct>superéchange	172(46)
B : Cr-Cr avec 2 oxyg. en commun	93.1	2.89	direct>superéchange	76(3)
C : Cr-Cr avec 1 oxyg. en commun	121	3.43	superéchange	-1.4(4.0)
C : Cr-Cr avec 1 oxyg. en commun	133	3.65	superéchange	-0.4(4.6)

Tableau III-2 : Distances et angles entre ions Cr³⁺ proches voisins dans Cr₂O₃ [d'après Samuelsen, 1970]. Pour **C** on ne peut négliger la contribution dipolaire (§ I.3).

interaction de superéchange via les oxygènes (Fig. III-2a). La contribution de l'échange direct entraîne un couplage antiferromagnétique dont l'amplitude dépend fortement du recouvrement entre orbitales 3d, donc de l'angle Cr-O-Cr et, de manière corrélée, de la distance Cr-Cr (d_{Cr-Cr}) (Fig. III-2b). L'amplitude décroît lorsque d_{Cr-Cr} augmente avec une variation caractéristique de $\Delta J/\Delta d_{Cr-Cr} \approx 450 \text{ K}/\text{Å}$; elle est nulle pour $d_{Cr-Cr} > 3.1 \text{ Å}$. Quand l'angle Cr-O-Cr est proche de 140°, l'interaction est par superéchange seul.

I.2.2. Les couplages dans SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉

Avant le début du travail présenté dans ce mémoire, les amplitudes de tous les couplages de SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉ n'étaient pas connues. Etant donnée la similitude entre les angles Cr-O-Cr et les distances Cr-Cr dans SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉ (Tab. III-1) et Cr₂O₃ (Tab. III-2), Lee et al. ont suggéré que les couplages dans ces composés devaient être proches [Lee, 1996*]. Dans Cr₂O₃, on distingue trois couplages d'amplitude différente [Samuelsen, 1970] qui correspondent respectivement aux trois configurations spatiales entre les octaèdres d'ions Cr³⁺ proches voisins (Fig. III-3a) :

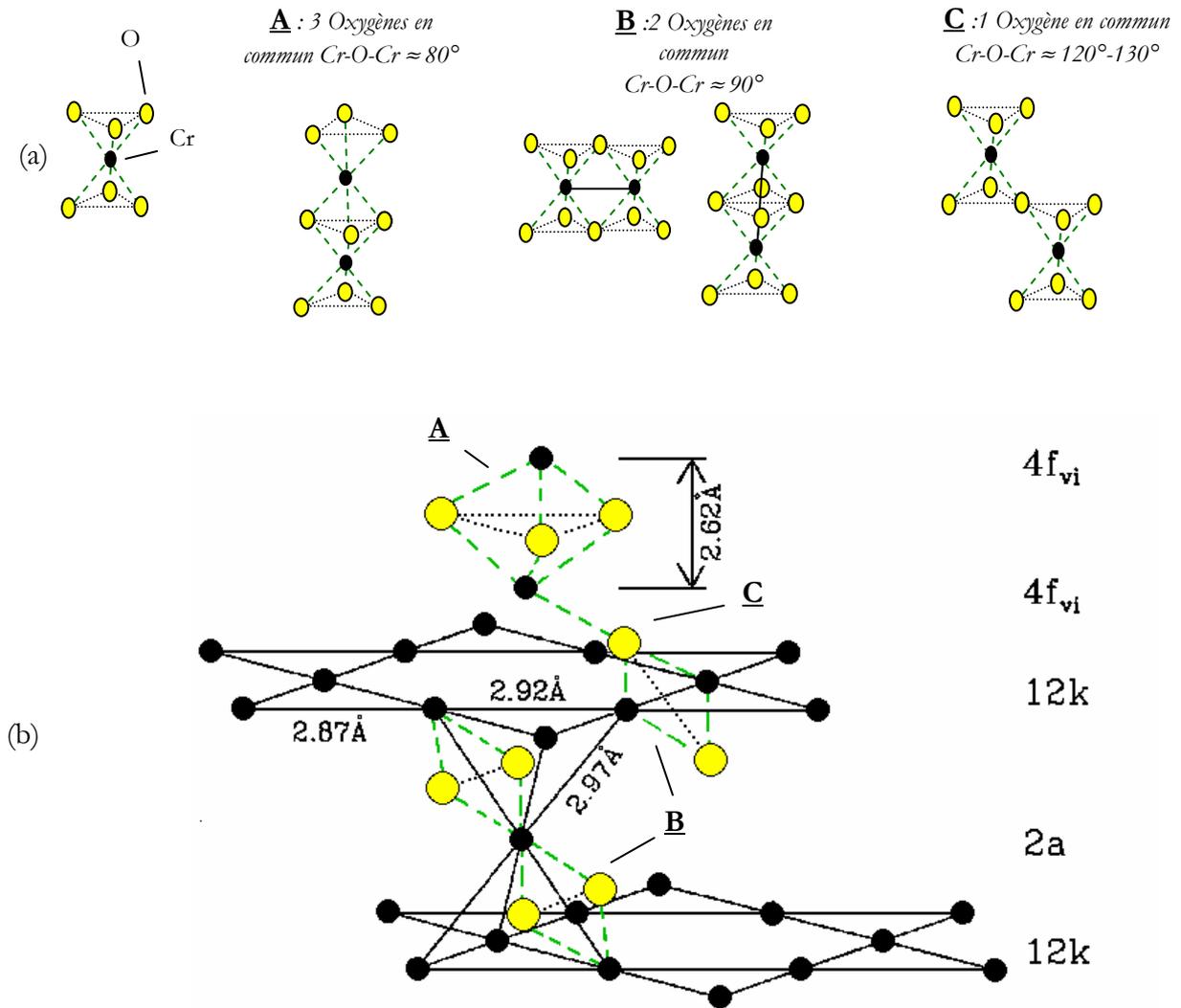


Figure III-3 : (a) Les trois configurations **A**, **B**, **C** des octaèdres d'oxygène entourant les ions Cr^{3+} proches voisins. (b) Sites de Cr^{3+} (cercles pleins) dans $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ ($p=1$), avec quelques atomes d'oxygène (cercles ouverts). Les ions non-magnétiques Sr^{2+} et Ga^{3+} ne sont pas représentés [d'après Lee, 1996*].

A : les octaèdres ont 3 oxygènes en commun avec un angle $\text{Cr-O-Cr} \approx 80^\circ$ et un couplage dominé par l'échange direct ;

B : les octaèdres ont 2 oxygènes en commun avec un angle $\text{Cr-O-Cr} \approx 90^\circ$ et un couplage dominé par l'échange direct, mais plus faible que **A** à cause de la distance Cr-Cr et de l'angle Cr-O-Cr plus grands ;

C : les octaèdres ont 1 oxygène en commun avec un angle $\text{Cr-O-Cr} \approx 120^\circ\text{-}130^\circ$ et un couplage par le superéchange seul.

On retrouve ces trois configurations dans la structure de SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉ comme montré dans la Fig. III-3b. **A** correspond à Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi}), **B** à Cr(12k)-Cr(12k) et Cr(12k)-Cr(2a), **C** à Cr(12k)-Cr(4f_{vi}). Si l'on se base sur les données de Cr₂O₃, on attend, pour SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉, deux entités magnétiques distinctes :

1. **La bi-couche kagomé** constituée de Cr(12k) et Cr(2a) avec un couplage antiferromagnétique voisin de 80 K. La différence entre les distances $d_{\text{Cr}(2a)\text{-Cr}(12k)}$ et $d_{\text{Cr}(12k)\text{-Cr}(12k)}$ pourrait conduire à un couplage Cr(12k)-Cr(12k) plus important que Cr(12k)-Cr(2a).
2. **Les paires Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi})** avec un couplage antiferromagnétique voisin de 170 K, **isolées les une des autres.**

L'interaction Cr(12k)-Cr(4f_{vi}) est négligeable par rapport à celle des paires Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi}) et de la bi-couche kagomé et l'on peut considérer **les deux entités magnétiques découplées.**

Ces considérations sur la nature des couplages ont été validées par Lee et al.. Ils ont établi par diffusion de neutrons que les paires de Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi}) ont un couplage antiferromagnétique $J_{\text{paires}}=216(1)$ K, en accord avec le couplage **A** de Cr₂O₃. Ces paires sont bien des entités isolées : chaque paire n'interagit pas avec la bi-couche kagomé, mais forme un **singulet de spin avec un gap Δ entre l'état singulet et le premier état triplet de $\Delta=J_{\text{paires}}=216$ K.**

Le comportement haute température de la susceptibilité macroscopique (χ_{macro}) permet d'estimer la constante de couplage moyenne de la bi-couche kagomé (J_{frustr}). Les paires de Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi}) et la bi-couche kagomé ont des susceptibilités χ_{paires} et χ_{frustr} différentes, et χ_{macro} est une mesure de leur somme : $\chi_{\text{macro}}=\chi_{\text{frustr}}+\chi_{\text{paires}}$. Toutefois, 7/9 des ions Cr³⁺ sont dans la bi-couche kagomé. En première approximation on peut supposer que la température Curie-Weiss Θ de χ_{macro} , déterminé par un ajustement linéaire de χ_{macro}^{-1} (§ II.2.1), reflète celle de χ_{frustr} . De Θ l'on obtient $J_{\text{frustr}}\approx 100$ K, valeur proche du couplage **B** dans Cr₂O₃. Nous avons confirmé ce résultat par la RMN du gallium dans SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉. La RMN permet de mesurer directement χ_{frustr} , et par une analyse champ moyen nous avons déterminé les couplages Cr(2a)-Cr(12k) et Cr(12k)-Cr(12k) dans la bi-couche kagomé. Nous y reviendrons dans le chapitre V.

I.3. Conclusion

Jusqu'au milieu des années '90, on considérait SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉ comme un empilement de réseaux kagomé denses de Cr(12k) et de réseaux triangulaires dilués de Cr(2a) et Cr(4f_{vi}), isolés les uns des autres. Une description réaliste des couplages Cr-Cr a réfuté cette image. Nous avons résumé dans la Fig. III-4 la structure à retenir pour SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉. Tout le monde est aujourd'hui d'accord sur le fait qu'elle est constituée de deux entités magnétiques distinctes : la bi-couche kagomé et les paires isolées de Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi}) [H.F.M., 2000]. Puisque toutes les paires Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi}) forment des singulets non magnétiques pour $T \ll 216$ K, **le magnétisme basse**

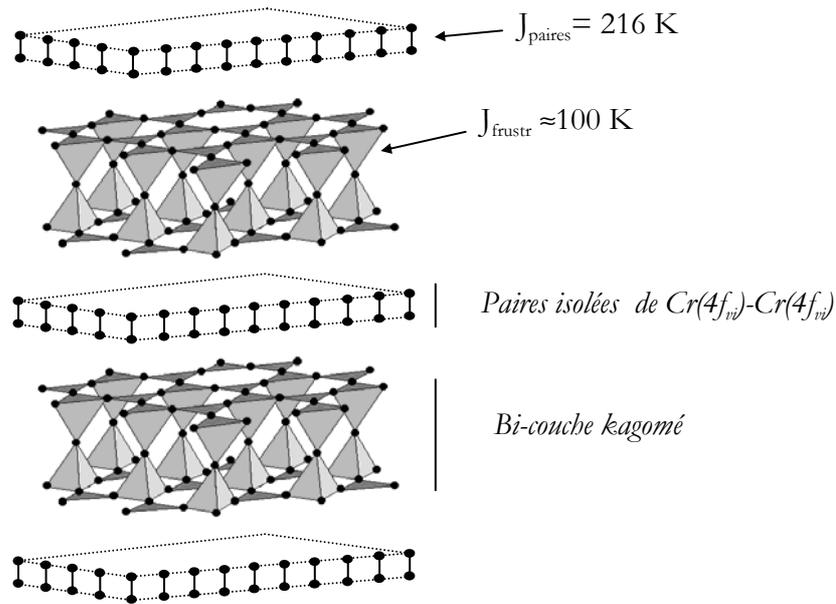


Figure III-4 : Schéma de la structure de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$. Le couplage entre la bi-couche kagomé et les paires isolées de $\text{Cr}(4f_{ii})$ - $\text{Cr}(4f_{vi})$ est proche du couplage \underline{C} de Cr_2O_3 (Tab. III-2).

température de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ est représentatif de la physique liée à la frustration géométrique de la bi-couche kagomé.

Certes, la bi-couche kagomé rend l'interprétation théorique plus complexe qu'un système purement kagomé. Néanmoins, $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ est idéal sous bon nombre d'aspects. Nous avons déjà mentionné que toute interaction dans le hamiltonien magnétique, autre que celle entre premiers voisins, est susceptible de détruire la nature liquide de l'état fondamental d'un système géométriquement frustré à base de plaquettes triangulaires. Ces interactions sont ici négligeables par rapport au couplage Cr-Cr de la bi-couche kagomé : l'énergie d'anisotropie de site de Cr^{3+} est $\approx 0.08 \text{ K}$ [Ohta, 1996], l'interaction dipolaire $\approx 0.13 \text{ K}$, les interactions seconds voisins ont pour origine le superéchange et, comme dans Cr_2O_3 , sont vraisemblablement $< 4 \text{ K}$ [Samuelsen, 1970]. Ces détails microscopiques ne sont peut-être pas étrangers au comportement type liquide de spins observé dans $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$.

II. Les échantillons

L'étude présentée dans ce mémoire porte sur des poudres polycristallines de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ de concentration, ou taux de couverture magnétique, $p = .72, .81, .89, .90$ et $.95$. Les échantillons proviennent de deux sources différentes : $p = .81, .89$ et $.95$ de G. Collin et N. Blanchard, $p = .72$ et

.90 de M. Mekata. Nous avons mentionné au chapitre I que le composé stœchiométrique ($p=1$) n'existe pas. Une quantité d'ions Ga^{3+} non-magnétiques est présente sur les sites de Cr^{3+} , ce qui revient à diluer le réseau magnétique par des lacunes non magnétiques. Les monocristaux de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ n'ont pu être synthétisés qu'avec $p < 0.6$, ainsi la quasi-totalité des études expérimentales publiées porte sur des poudres.

II.1. Méthode de synthèse

La technique de synthèse employée est l'utilisation de réactifs en phase solide. La réaction s'effectue entre grains par diffusion intergrains à haute température. Cette méthode permet d'obtenir une poudre de grains polycristallins de diamètres $\sim 40 \mu\text{m}$, avec une mosaïque (grain monocristallin) d'au moins $\sim 800\text{-}900 \text{ \AA}$. Les réactifs utilisés sont SrCO_3 , Cr_2O_3 , et Ga_2O_3 . Ils sont mélangés en proportions stœchiométriques suivant la concentration souhaitée : $\text{SrCO}_3 + z \text{Cr}_2\text{O}_3 + (6-z) \text{Ga}_2\text{O}_3$, où $z = 4.5p$, broyés et chauffés dans un creuset en alumine. Un préchauffage à 1000°C pendant 1 jour élimine le carbone sous forme de CO_2 . Le mélange est ensuite chauffé pendant une semaine à 1250°C . Des mesures de diffraction par rayons X permettent de déterminer si la mosaïque est satisfaisante et de tester le contenu en phase parasite, principalement Cr_2O_3 (§ II.2.2). Si ces deux points ne sont pas satisfaisants, le mélange est à nouveau broyé et soumis à un nouveau traitement thermique. Généralement, trois traitements thermiques sont nécessaires pour atteindre le minimum de phases parasites.

II.2. Caractérisation des échantillons

Lorsque l'on caractérise un échantillon de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ on est intéressé par deux aspects : d'une part déterminer la concentration p et donc quantifier la substitution Ga/Cr , d'autre part déterminer la quantité de phase parasite en Cr_2O_3 . Il faut veiller à minimiser cette phase, car Cr_2O_3 est un composé antiferromagnétique avec une température de Néel de 300 K qui peut compromettre des mesures macroscopiques du magnétisme tel que la susceptibilité.

La qualité des échantillons a été assurée par des méthodes « standard » :

- Susceptibilité macroscopique (SQUID)
- Diffraction de rayons X

ainsi que par

- Diffraction de neutrons sur les échantillons $p = .81, .89$ et $.95$ en collaboration avec C. Mondelli et H. Mutka (ILL, Grenoble)
- RMN des noyaux ^{69}Ga et ^{71}Ga . Nous verrons dans le chapitre IV que le spectre RMN de $^{69,71}\text{Ga}$ dans $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ permet de juger de la qualité des échantillons et de quantifier la substitution Ga/Cr .

Les échantillons $p=0.72$ et 0.90 ont été l'objet des études μSR présentées au chapitre I [Uemura, 1994 ; Keren, 2000].

II.2.1. Susceptibilité macroscopique

En principe, le comportement haute température de la susceptibilité macroscopique χ_{macro} devrait permettre de déterminer p via la température Curie-Weiss Θ ($\propto p$). Malheureusement, on ne peut négliger la contribution à la susceptibilité des paires $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})\text{-Cr}(4f_{\text{vi}})$ si l'on veut évaluer correctement p (§ III.2, chap. V). Néanmoins, Θ reste une valeur indicative utilisée dans la littérature. Nous présentons dans la Fig. III-5a le Θ de nos échantillons ainsi que différents

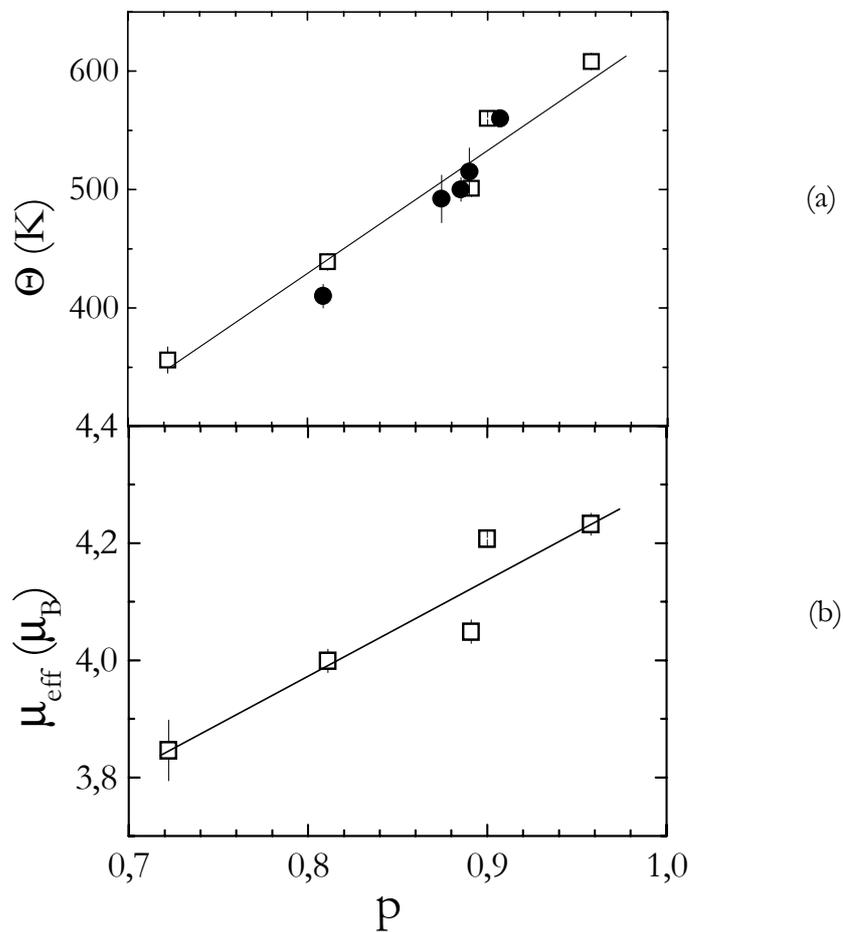


Figure III-5 : (a) Θ en fonction de p . La concentration est déterminée par diffraction de rayons X et diffraction de neutrons (§ II.2.2). Les carrés ouverts sont nos échantillons, les cercles pleins les échantillons de [Obradors, 1988], [Lee 1996*], et [Mondelli 1999*]. (b) μ_{eff} de nos échantillons en fonction de p .

échantillons de la littérature, et dans la Fig. III-5b le moment magnétique μ_{eff} . Les deux constantes Θ et μ_{eff} sont déterminées par un ajustement linéaire de χ_{macro}^{-1} pour $T > 150$ K. Θ varie entre 356(11) K pour $p = .72$ et 608(7) K pour $p = .95$, typique pour SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉. μ_{eff} est proche de la valeur théorique de $3.87 \mu_B$ pour Cr³⁺, mais augmente légèrement à p croissant. Cette variation, aussi typique de SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉ [Martinez, 1992], n'a aucune justification physique et est une conséquence de la méthode employée pour évaluer μ_{eff} et Θ qui suppose une susceptibilité homogène sur les trois sites de Cr³⁺, c'est-à-dire identique pour la bi-couche kagomé et pour les paires Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi}).

II.2.2. Diffraction de rayons X et de neutrons : concentration et phase parasite en Cr₂O₃

A priori, la concentration est fixée lors de la préparation de l'échantillon. Une certaine quantité de Cr₂O₃ peut ne pas réagir, c'est-à-dire que des grains parasites de Cr₂O₃ subsistent dans le produit final. La concentration doit être corrigée de la quantité δp de Cr³⁺ qui est dans la phase parasite. Si p_0 est la concentration utilisée pour la préparation de l'échantillon (ou concentration nominale), alors la concentration du produit final est $p = p_0 - \delta p$. Les échantillons que nous avons utilisés pour l'étude avaient un taux de Cr₂O₃ parasite $\delta p/p_0 < 1\%$.

La diffraction par rayons X permet de déterminer δp . La structure cristallographique de Cr₂O₃ et SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉ n'étant pas la même, les spectres de diffraction X de ces composés sont différents (Fig. III-6a). Dans la Fig. III-6a, les raies du spectre de SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉ indiquées par des flèches correspondent à des raies parasites de Cr₂O₃. Dans la Fig. III-6b nous présentons un agrandissement d'une des raies parasites pour des échantillons $p_0 = .956, .958, .967$, et 1. Les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales. L'amplitude des raies de la Fig. III-6b est proportionnelle à la quantité de Cr₂O₃ parasite présente dans chaque échantillon. L'amplitude est étalonnée à partir de la raie correspondante du spectre de Cr₂O₃ : par exemple, l'amplitude de l'échantillon $p_0 = 1$ correspond à 5.7(5)% de celle de la raie de Cr₂O₃ et $\delta p/p_0 = 5.7(5)\%$. Ainsi, la concentration du produit final est $p = .943(5)$.

La diffraction de neutrons effectuée par C. Mondelli permet d'obtenir les mêmes renseignements. Les spectres ont été enregistrés sur le diffractomètre D2B de l'Institut Laue-Langevin à température ambiante en utilisant une longueur d'onde de 1.5943 Å, et pour des angles $10^\circ \leq 2\theta \leq 165^\circ$ avec un pas constant de $\Delta(2\theta) = 0.025^\circ$.

De nombreuses tentatives d'élaboration d'échantillons $p > .95$ ont échoué. Nous avons reporté dans la Fig. III-7a le taux de Cr₂O₃ parasite ($\delta p/p_0$) en fonction de p_0 pour plusieurs échantillons, taux déterminé par diffraction de neutrons et de rayons X. Notre méthode de synthèse permet

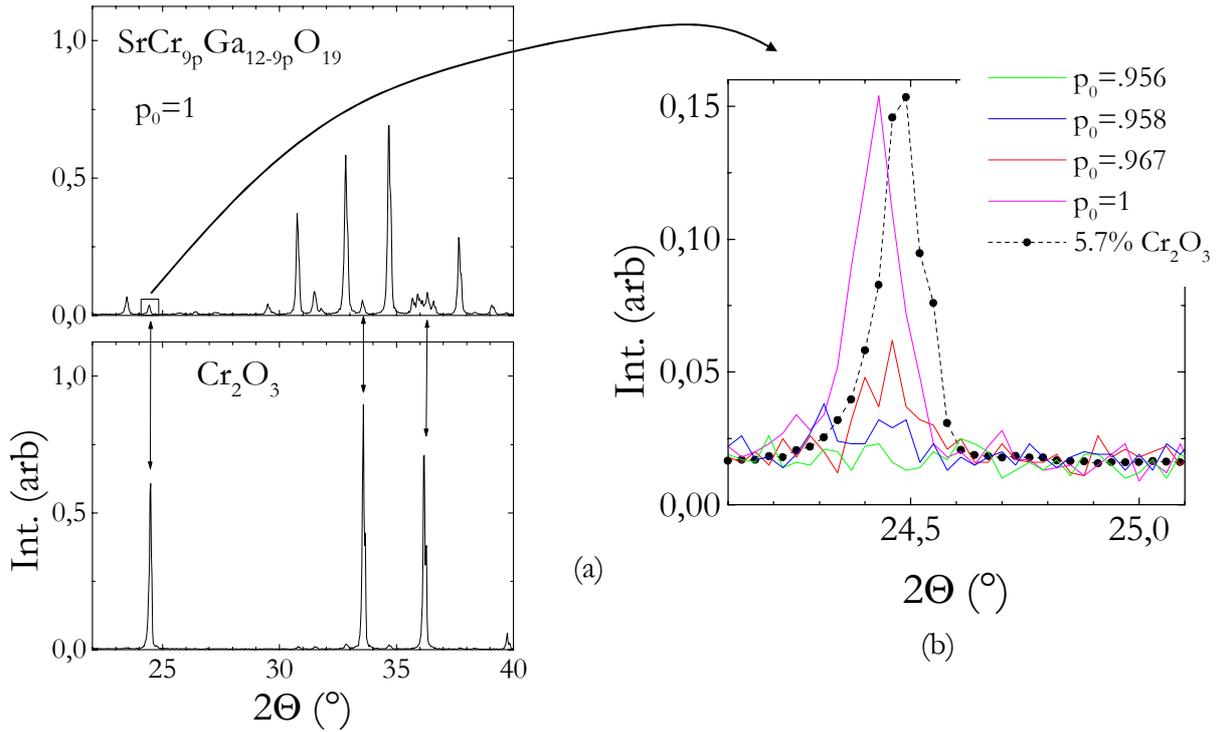


Figure III-6 : (a) Spectre de diffraction rayons X de $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ et de Cr_2O_3 . La largeur des raies de diffraction permet d'évaluer la qualité de la mosaïque (la largeur est d'autant plus étroite que la taille de la mosaïque est grande). Les flèches indiquent les raies parasites de Cr_2O_3 . (b) Agrandissement d'une raie parasite de Cr_2O_3 pour des échantillons de concentration nominale $.95 \leq p_0 \leq 1$. L'amplitude des raies est proportionnelle à la quantité de Cr_2O_3 parasite présente dans chaque échantillon. L'amplitude est étalonnée à partir de la raie correspondante du spectre de Cr_2O_3 . Les spectres ne sont pas corrigés du décalage expérimental aléatoire. La concentration finale p de tous ces échantillons est proche de $p \approx .95$.

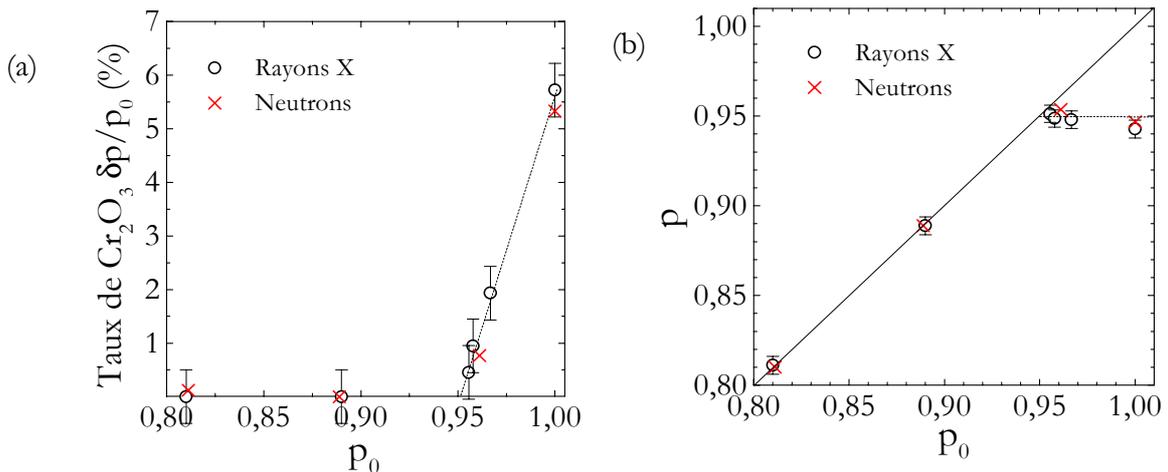


Figure III-7 : (a) Taux de Cr_2O_3 parasite ($\delta p/p_0$), déterminé par diffraction de neutrons et de rayons X, en fonction de p_0 pour plusieurs échantillons. L'incertitude pour la diffraction de neutrons est plus petite que la taille des symboles. Les échantillons que nous avons utilisés pour l'étude avaient un taux $\delta p/p_0 < 1\%$. (b) Variation de la concentration finale p en fonction de celle visée p_0 . La concentration $p \approx .95$ est la limite de la méthode de synthèse.

d'obtenir des échantillons avec un taux de Cr_2O_3 très faible tant que $p \leq .95$. Au-delà de cette concentration, toute quantité supplémentaire de Cr_2O_3 , introduit dans le mélange de départ afin d'obtenir une concentration plus élevée que .95 dans le produit final, ne participe pas à la réaction. Elle ne fait qu'enrichir la phase parasite (Fig.III-7b). **La concentration $p \approx .95$ est vraisemblablement la valeur limite de la méthode de synthèse.**

II.2.3. Substitution Ga/Cr

La diffraction de neutrons donne accès au taux d'occupation de sites Cr(12k), Cr(2a) et Cr(4f_{vi}) respectivement p_{12k} , p_{2a} et $p_{4f_{vi}}$, présentés dans le Tab. III-3 pour les échantillons $p = .81$, $.89$ et $.95$. Ceci n'est pas possible par diffraction de rayons X car la différence entre les facteurs de diffusion atomiques du gallium et du chrome est trop petite. On constatera à partir du Tab. III-3 que la substitution Ga/Cr est **inhomogène**. La substitution sur Cr(12k) est homogène ($p \approx p_{12k}$), par contre Cr(2a) est difficilement substitué ($p_{2a} > p$), le gallium non-stœchiométrique occupant préférentiellement Cr(4f_{vi}) ($p_{4f_{vi}} < p$). Cette inhomogénéité est caractéristique de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ comme montré dans la Fig. III-8 où nous avons reporté la variation de p_{12k} , p_{2a} et $p_{4f_{vi}}$ en fonction de p pour différents échantillons de la littérature. Il est intéressant de noter que pour $p = .95$ le site Cr(2a) n'est plus substitué, et c'est à cette même concentration que se manifeste le problème de phase parasite en Cr_2O_3 . Les deux phénomènes pourraient être liés à une même contrainte chimique. Si tel est le cas, l'identification de cette contrainte pourrait s'avérer fructueuse pour la synthèse d'échantillons $p > .95$, voire de la synthèse de l'échantillon stœchiométrique.

La substitution Ga/Cr entraîne aussi une augmentation de la maille. Le plus grand changement structural dans nos échantillons est dans le paramètre de maille c , avec une augmentation de 0.05 \AA pour $p = .72$ par rapport à $p = .95$, alors que pour le paramètre a elle n'est que de 0.005 \AA . Les distances Cr-Cr et les angles Cr-O-Cr, et donc les couplages, sont peu affectés. Nous avons comparé l'ensemble des distances Cr-Cr dans $p = .72$ et $p = .95$. Les distances Cr-Cr augmentent au plus de 0.006 \AA , ce qui correspond à une variation dans le couplages de $\Delta J \approx 3 \text{ K}$ en utilisant la relation du § I.2.1 : $\Delta J / \Delta d_{\text{Cr-Cr}} \approx 450 \text{ K} / \text{\AA}$. **La substitution Ga/Cr n'entraîne pas de changements dans les couplages Cr-Cr compte tenu des constantes d'échanges entre paires Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi}) et au sein de la bi-couche kagomé.** Autrement dit, la dilution Ga/Cr n'altère pas le réseau hôte, et l'évolution des propriétés magnétiques de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ avec p , que nous décrirons au chapitres V et VI, est représentative du seul effet de la dilution.

p	p_{12k}	p_{2a}	$p_{4f_{vi}}$	a (Å)	c (Å)
.72	n.d.	n.d.	n.d.	5.791*	22.714*
.811(8)	.787(6)	.946(15)	.815(12)	5.7952	22.6949
.891(8)	.895(6)	.937(16)	.857(13)	5.7989	22.6935
.90	n.d.	n.d.	n.d.	5.792*	22.677*
.948(8)	.952(6)	1.000(15)	.912(12)	5.7945	22.6636

Tableau III-3 : Taux d'occupation p , taux d'occupation des sites $\text{Cr}(12k)$, $\text{Cr}(2a)$ et $\text{Cr}(4f_{vi})$ (respectivement p_{12k} , p_{2a} et $p_{4f_{vi}}$) et paramètres de maille déterminés par diffraction de neutrons. Les paramètres de maille, déterminés par diffraction de rayons X, sont indiqués par une étoile (*).

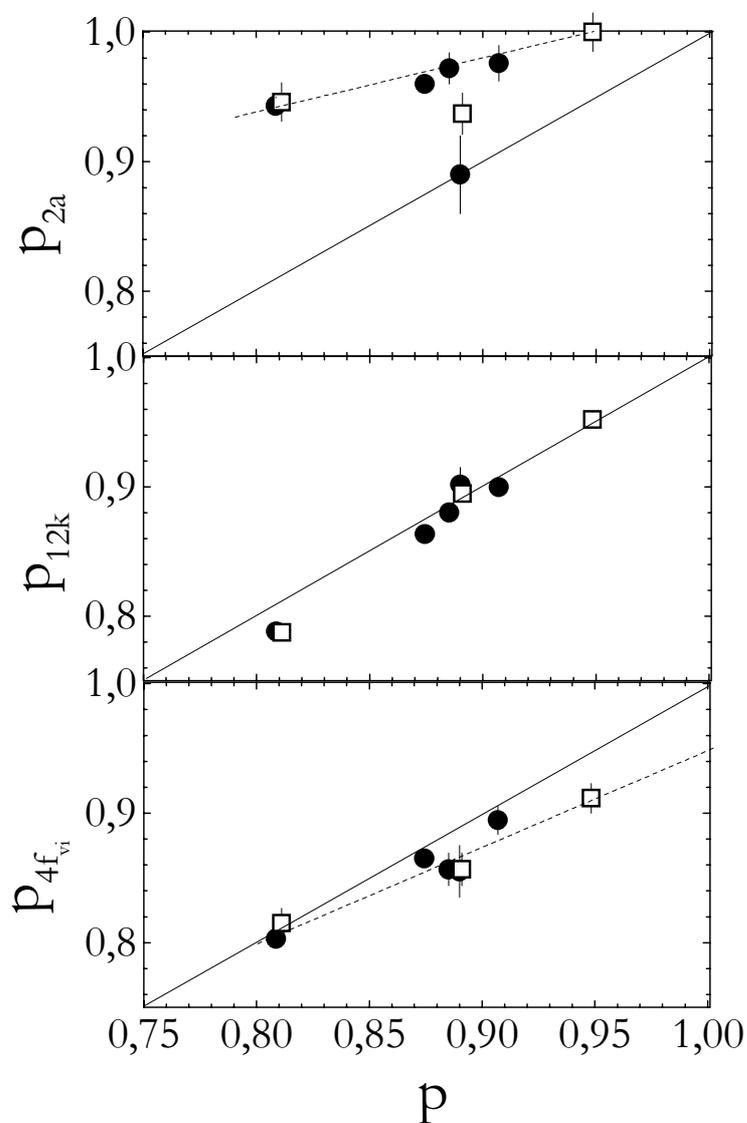


Figure III-8 : Variation de p_{12k} , p_{2a} et $p_{4f_{vi}}$ en fonction de p . Les carrés ouverts sont nos échantillons, les cercles pleins les échantillons de [Obradors, 1988], [Lee 1996*], et [Mondelli 1999*]. La droite solide correspond à une substitution homogène. La variation de p_{2a} avec p (droite en pointillées) est faible, indication que $\text{Cr}(2a)$ est difficilement substitué.

RESUME DU CHAPITRE III :

La première partie du chapitre était consacrée à la structure de l'isolant $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. L'ion magnétique Cr^{3+} ($S=3/2$, Heisenberg) réside sur trois sites cristallographiques distincts. Une description réaliste des couplages Cr-Cr montre que $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ est constitué de deux entités magnétiques distinctes :

- Une bi-couche kagomé géométriquement frustrée qui englobe 75% des ions Cr^{3+} avec un couplage Cr-Cr antiferromagnétique $J_{\text{frustr}} \approx 100$ K.
- Les paires de Cr-Cr, 25% des ions Cr^{3+} , avec un couplage antiferromagnétique $J_{\text{paires}} = 216(1)$ K. Chaque paire est isolée des autres et forme un singulet de spin avec un gap Δ entre l'état singulet et le premier état triplet de $\Delta = J_{\text{paires}} = 216$ K.

La structure totale est obtenue par l'empilement successif : paires/bi-couche kagomé/paires/bi-couche kagomé etc.. L'interaction entre les deux entités magnétiques est négligeable devant J_{frustr} et J_{paires} . Puisque toutes les paires forment des singulets non magnétiques pour $T \ll 216$ K, le magnétisme basse température de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ est représentatif de la physique liée à la frustration géométrique de la bi-couche kagomé.

La deuxième partie du chapitre était consacrée aux échantillons de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ que nous avons étudiés au cours de la thèse. Le composé stœchiométrique ($p=1$) n'est pas stable et une quantité d'ions Ga^{3+} non magnétiques est présente sur les sites de Cr^{3+} , ce qui revient à diluer le réseau magnétique par des lacunes non magnétiques. Nous avons travaillé sur des poudres polycristallines de concentration p différente, et nous avons présenté la méthode de synthèse et les techniques permettant de contrôler leur qualité : susceptibilité macroscopique, diffraction de rayons X et diffraction de neutrons. La collaboration étroite avec G. Collin (LLB, CEA-Saclay) et N. Blanchard (LPS, Orsay) nous a permis d'élaborer un échantillon de concentration $p=.95$, valeur très élevée pour $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. De nombreuses tentatives d'élaboration d'échantillons de concentration $p>.95$ ont échoué. Une contrainte chimique, peut être liée au caractère inhomogène des substitutions Ga/Cr sur les trois sites de Cr^{3+} , fixant le seuil à $p=.95$. Enfin, nous avons montré que la substitution Ga/Cr entraîne une augmentation des paramètres de maille de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, mais l'impact sur les couplages Cr-Cr est négligeable. La dilution Ga/Cr n'altère pas le réseau hôte, et l'évolution des propriétés magnétiques de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ avec p (chapitres V et VI) est représentative du seul effet de la dilution.

Chapitre IV :

Etude du spectre RMN de $^{69,71}\text{Ga}$ dans

$\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$

L'étude RMN présentée dans ce mémoire est consacrée à l'observation des noyaux de gallium (isotopes ^{69}Ga et ^{71}Ga) dans $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ pour des poudres polycristallines $p = .72, .81, .89, .90$ et $.95$. Le gallium dans $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ est présent sur deux sites cristallographiques, $\text{Ga}(4f)$ et $\text{Ga}(4e)$. Les noyaux $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ présentent la particularité de sonder exclusivement le magnétisme de la bi-couche kagomé dont les propriétés sont gouvernées par la frustration géométrique.

L'objet de ce chapitre est de détailler les spécificités du spectre de poudre de $^{69,71}\text{Ga}$ dans $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ qui est la somme de trois contributions : $^{69,71}\text{Ga}(4f)$, $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ ainsi que les noyaux de gallium non-stœchiométriques en substitution sur les sites des ions Cr^{3+} .

La première partie du chapitre est consacrée au hamiltonien nucléaire de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ et $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ (§ I). Nous nous attachons à présenter les paramètres quadrupolaires (η , ν_Q) et magnétiques (K_{iso} , K_{aniso} , K_{ax}) déduits des spectres expérimentaux, qui caractérisent leurs hamiltoniens respectifs :

$$H = H_Q(\eta, \nu_Q) + H_{\text{hyp}}(K_{\text{iso}}, K_{\text{aniso}}, K_{\text{ax}})$$

Nous rappelons donc, brièvement, le principe des mesures antérieures à haute fréquence ($\nu_{\text{rf}} = 131$ MHz) de A. Keren, P. Mendels et al. sur l'échantillon $p = .90$ qui ont permis d'identifier les contributions dues à $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ et à $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ dans le spectre et de montrer que $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ est

couplé à son environnement essentiellement par une interaction quadrupolaire ($H_Q \gg H_{hyp}$) [Keren, 1998]. Nous nous focalisons ensuite sur $^{69,71}\text{Ga}(4f)$:

- choix de la fréquence de travail qui permet de minimiser la contribution de $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ au spectre et d'isoler ainsi $^{69,71}\text{Ga}(4f)$;
- détermination complète de son hamiltonien nucléaire, rendue possible par l'étude à basse fréquence, dans le cadre de cette thèse, de l'échantillon $p=.95$;
- effets des substitutions sur les paramètres quadrupolaires ;
- origine du couplage hyperfin de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ à la bi-couche kagomé.

Nous consacrons ensuite la deuxième partie du chapitre, moins fondamentale, aux sites de gallium non-stœchiométrique (§ II) : nous montrons que ces noyaux ont une interaction quadrupolaire par une étude RMN de $^{69,71}\text{Ga}$ dans le composé parent non magnétique $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ ($p=0$) ; nous identifions leur contribution aux spectres des composés $p=.81, .89, .90$ et $.95$ et évaluons la quantité de gallium non-stœchiométrique dans ces échantillons à partir de leur spectre RMN.

I. RMN de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ et $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ dans $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$

I.1. Présentation des sites nucléaires

Les deux sites cristallographiques du gallium « stœchiométrique » $G(4f)$ et $Ga(4e)$ sont présentés dans la Fig. IV-1. Ils occupent 2 sites et 1 site, respectivement, dans la formule élémentaire de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$. A noter que le facteur gyromagnétique et le moment quadrupolaire des isotopes ^{69}Ga et ^{71}Ga diffèrent comme indiqué dans le Tab. IV-1 ; leur variation en sens opposé d'un isotope à l'autre permet de contraster les contributions d'origine magnétique et celles d'origine quadrupolaire. Nous disposons donc, dans le cas du gallium, d'un moyen complémentaire à la variation de champ pour résoudre le hamiltonien nucléaire.

	I	$\gamma/2\pi = \gamma$ (MHz/Tesla)	Q (10^{-24} cm^2)
^{69}Ga	3/2	10.219	0.178
^{71}Ga	3/2	12.982	0.112

Tableau IV-1 : Spin nucléaire, facteur gyromagnétique et moment quadrupolaire des deux isotopes du gallium. Les moments quadrupolaires ^{69}Q , ^{71}Q et les facteurs gyromagnétiques $^{69}\gamma$ et $^{71}\gamma$ varient en sens contraire d'un isotope à l'autre : $^{71}Q/^{69}Q=-.629$ et $^{71}\gamma/^{69}\gamma=1.270$. Les effets quadrupolaires ($\nu_Q \propto Q$) sont plus marqués sur l'isotope ^{69}Ga .

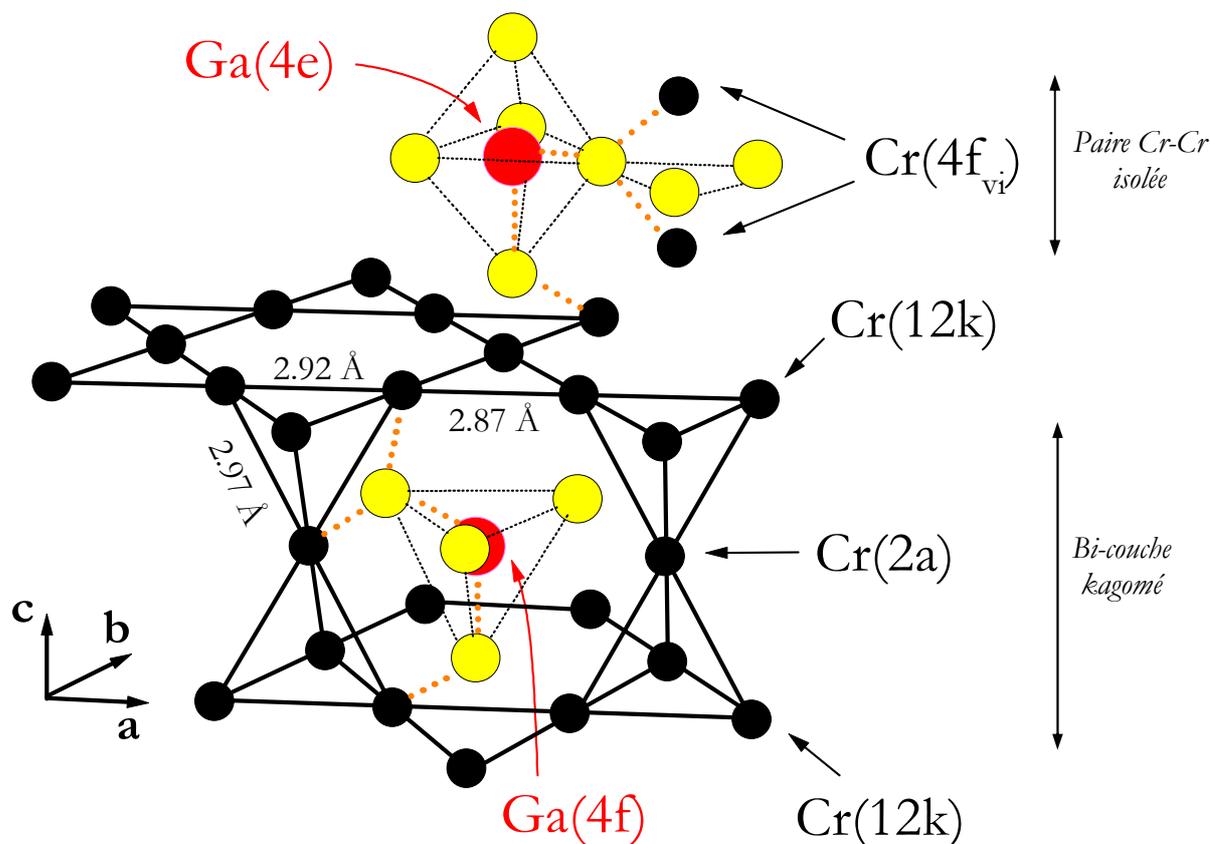


Figure IV-1 : Structure du composé stœchiométrique $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ ($p=1$). Les cercles gris sont les atomes d'oxygène (dont nous avons restreint le nombre). Les traits épais en pointillés montrent les différents chemins hyperfins du noyau de gallium aux différents sites de Cr^{3+} via les oxygènes. $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ est couplé à $\text{Cr}(2a)$ et $\text{Cr}(12k)$ qui forment la bi-couche kagomé. $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ est couplé aux paires isolées $\text{Cr}(4f_{vi})$ - $\text{Cr}(4f_{vi'})$ et à $\text{Cr}(12k)$.

	Ga-O suivant \mathbf{c} (Å)	Ga-O dans le plan (\mathbf{a}, \mathbf{b}) (Å)	Environnement oxygène idéal	$^{71}\nu_Q$ (MHz)	$^{69}\nu_Q$ (MHz)	η
Ga(4e)	2.233	1.828	Bipyramide	20.5(3)	32.6(5)	0.050(35)
Ga(4f)	1.880	1.866	Tétraèdre	2.9(2)	4.6(2)	0.005(6)

Tableau IV-2 : Environnement oxygène des noyaux de gallium $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ et $^{69,71}\text{Ga}(4f)$. Les distances Ga-O sont calculées en utilisant les paramètres de maille de l'échantillon $p=.95$ (Tab. III-3, Ch. III). Les fréquences quadrupolaires des isotopes ^{71}Ga et ^{69}Ga sont reliées par le rapport $^{69}\nu_Q / ^{71}\nu_Q = ^{69}Q / ^{71}Q = 1.589$.

Les noyaux de gallium sont couplés aux ions Cr^{3+} magnétiques par une interaction hyperfine via les oxygènes (§ I-5). Nous avons représenté dans la Fig. IV-1 les chemins hyperfins Ga-O-Cr caractéristiques. Le $^{69,71}\text{Ga}(4\text{e})$ est couplé à la fois au Cr(12k) et aux paires Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi}), et il sonde à la fois le magnétisme de la bi-couche kagomé et celui des paires. **$^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$ est couplé à Cr(12k) et à Cr(2a), c'est-à-dire exclusivement à la bi-couche kagomé. C'est la RMN de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$ qui nous permet de sonder localement les propriétés magnétiques liées à la frustration géométrique.**

La différence d'effets quadrupolaires entre les sites $^{69,71}\text{Ga}(4\text{e})$ et $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$ permet d'identifier les deux sites dans le spectre RMN (§ I.2). L'interaction quadrupolaire est essentiellement liée à la distribution de charge électronique de l'environnement en oxygène entourant $^{69,71}\text{Ga}(4\text{e})$ et $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$. Nous avons reporté dans le Tab. IV-2 les distances Ga-O des deux sites avec les paramètres quadrupolaires associés :

- $^{69,71}\text{Ga}(4\text{e})$ est entouré par 5 atomes d'oxygène aux sommets d'une bipyramide. La bipyramide est allongée suivant l'axe cristallin \mathbf{c} , la distance Ga-O dans le plan (\mathbf{a}, \mathbf{b}) étant plus courte que celles suivant \mathbf{c} . Cet environnement ne présente pas de symétrie cubique. Keren et al. ont montré que $^{69,71}\text{Ga}(4\text{e})$ possède une fréquence quadrupolaire $^{69,71}\nu_{\text{Q}}(4\text{e})$ de plusieurs dizaines de MHz [Keren, 1998].
- $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$ est entouré par 4 atomes d'oxygène qui forment un tétraèdre légèrement allongé suivant \mathbf{c} , et l'environnement oxygène est quasi-cubique. Comme nous le montrerons dans le § I-3, $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$ possède une fréquence quadrupolaire d'un ordre de grandeur plus faible que $^{69,71}\text{Ga}(4\text{e})$: $^{69,71}\nu_{\text{Q}}(4\text{f}) \ll ^{69,71}\nu_{\text{Q}}(4\text{e})$.

Enfin, le paramètre d'asymétrie η , qui caractérise la déviation à la symétrie axiale, est proche de zéro pour les deux sites car ils ont en commun un axe de rotation A_3 suivant \mathbf{c} .

I.2. Hamiltonien nucléaire de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{e})$. Rappels sur l'étude pour $\nu_{\text{rf}}=131$ MHz

L'identification de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$ et $^{69,71}\text{Ga}(4\text{e})$ dans le spectre a été réalisée par A. Keren et P. Mendels sur l'échantillon $\text{p}=0.90$ par des mesures en balayage de champ à une fréquence $\nu_{\text{rf}}=131$ MHz. Les mesures ont été effectuées au LCMI (Grenoble) en collaboration avec M. Horvatić.

Le hamiltonien nucléaire de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$ et de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{e})$ présente à la fois une interaction hyperfine magnétique et une interaction quadrupolaire ; le spectre de poudre est donc caractérisé par une raie centrale et deux singularités satellites (Fig. II-5, chap. II). Dans une mesure en balayage de champ, la contribution magnétique résulte en un déplacement de la raie centrale linéaire avec le champ de référence $H_{\text{ref}}=\nu_{\text{rf}}/\gamma$, alors que la contribution quadrupolaire induit un élargissement de

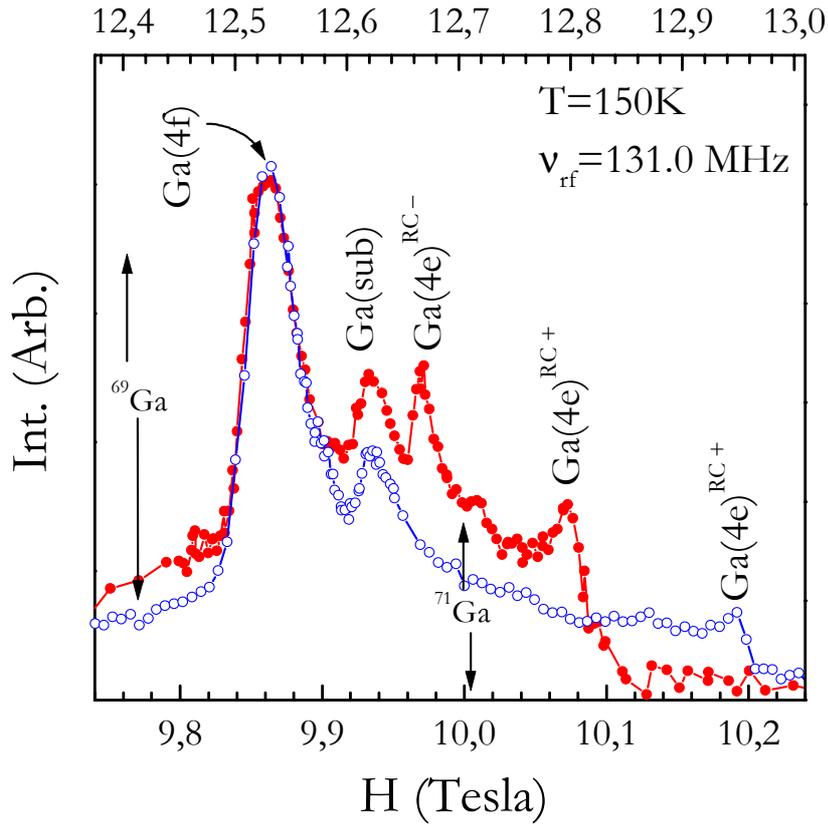
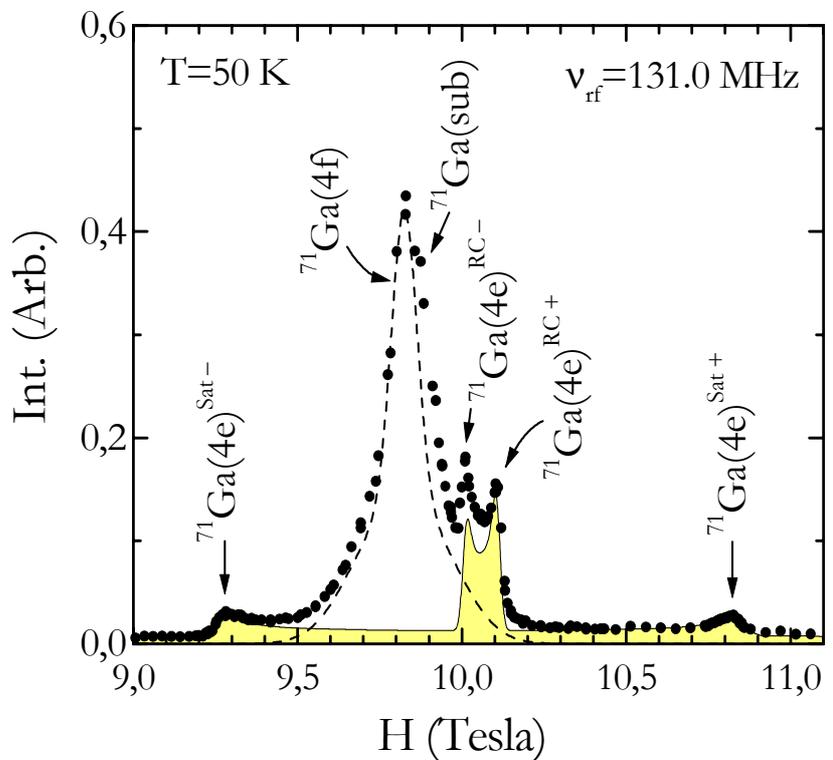


Figure IV-2 : Spectre en balayage de champ de ^{69}Ga et de ^{71}Ga de l'échantillon $p=.90$ à $\nu_{\text{rf}}=131$ MHz et $T=150\text{K}$. La fenêtre en champ de ^{71}Ga (abscisse du bas) est multipliée par $^{69}\text{H}_{\text{ref}}/^{71}\text{H}_{\text{ref}}=1.270$. Les cercles pleins (ouverts) représentent ^{71}Ga (^{69}Ga). L'identification des sites est décrite dans le texte. La singularité $^{69}\text{Ga}(4e)^{\text{RC}-}$ est cachée par $^{69}\text{Ga}(4f)$ [d'après Keren, 1998].

Figure IV-3 : Spectre de ^{71}Ga en balayage de champ de l'échantillon $p=.90$ à $\nu_{\text{rf}}=131$ MHz et $T=50$ K. Nous avons inclus une simulation de $^{71}\text{Ga}(4e)$ (aire en gris) et de $^{71}\text{Ga}(4f)$ (en tirets). A $T=50$ K le déplacement de $^{71}\text{Ga}(4f)$ est $K_{\text{iso}}=.0267(2)$. $^{71}\text{Ga}(\text{sub})$ n'est pas résolu à $T<100$ K et apparaît comme un épaulement à $^{71}\text{Ga}(4f)$ [d'après Keren, 1998].



la raie centrale linéaire en $1/H_{\text{ref}}$ (§ II.3.2, chap. II). L'intérêt du champ fort est de permettre de réduire l'influence des effets quadrupolaires sur le spectre et, par la même, de réduire la dispersion due au spectre de poudre pour les sites quadrupolaires. La comparaison dans la Fig. IV-2 des spectres des deux isotopes du gallium pour $\nu_{\text{rf}}=131$ MHz et $T=150$ K a permis d'identifier les deux sites 4e et 4f (9.74-10.3 Tesla, abscisse du bas pour ^{71}Ga et 12.37-13.08 Tesla, abscisse du haut pour ^{69}Ga). En renormalisant les échelles par les facteurs γ soit par $^{69}\text{H}_{\text{ref}}/^{71}\text{H}_{\text{ref}}=1.270$, les contributions magnétiques sont confondues pour les deux isotopes alors que les contributions d'origine quadrupolaire sont dilatées dans le rapport $(Q/\gamma)^2$:

- les pics de ^{71}Ga à 9.970(1) et 10.072(1) Tesla sont les deux singularités de la raie centrale de $^{71}\text{Ga}(4e)$. On les note respectivement $^{71}\text{Ga}(4e)^{\text{RC}^-}$ et $^{71}\text{Ga}(4e)^{\text{RC}^+}$;
- le pic à 9.861(1) Tesla correspond à la raie centrale de $^{71}\text{Ga}(4f)$. Les deux singularités de la raie centrale ne sont pas résolues à cette fréquence de travail (§ I.3), ce qui a conduit Keren et al. à conclure quant à l'absence d'effets quadrupolaires sur le site 4f ; la raie présente un déplacement isotrope $K_{\text{iso}}=0.0235(2)$;
- le pic à 9.933(1) Tesla est celui du gallium non-stœchiométrique, noté par le nom générique de $^{71}\text{Ga}(\text{sub})$, car nous verrons dans le § II.3 qu'il décroît à p croissant.

L'identification est confirmée dans la Fig. IV-3, où nous présentons le spectre de ^{71}Ga à $T=50$ K et $\nu_{\text{rf}}=131$ MHz. Dans ces conditions expérimentales favorables, il est en effet possible de détecter les singularités satellites de $^{71}\text{Ga}(4e)$ qui apparaissent de part et d'autre de la raie centrale. On les note $^{71}\text{Ga}(4e)^{\text{Sat}^-}$ et $^{71}\text{Ga}(4e)^{\text{Sat}^+}$.

Les paramètres quadrupolaires (η , ν_Q) et les paramètres magnétiques (K_{iso} , K_{aniso} , K_{ax}) du $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ ont été déterminés à partir de la position en champ des singularités $^{71}\text{Ga}(4e)^{\text{Sat}^-}$, $^{71}\text{Ga}(4e)^{\text{RC}^-}$, $^{71}\text{Ga}(4e)^{\text{RC}^+}$ et $^{71}\text{Ga}(4e)^{\text{Sat}^+}$ sur le spectre de la Fig. IV-3 (cf. [Keren, 1998] pour les détails du calcul). Keren et al. ont montré qu'à cette température le déplacement isotrope est $K_{\text{iso}}=0.005(3)$ avec une contribution $K_{\text{ax}}=0.0017(20)$ et $K_{\text{aniso}}=0.000(3)$. En utilisant ces valeurs du déplacement ainsi que les paramètres quadrupolaires du Tab. IV-2 nous avons reproduit le spectre de $^{71}\text{Ga}(4e)$ par une simulation numérique présentée dans la Fig. IV-3 (en gris). Nous avons inclus aussi la simulation de $^{71}\text{Ga}(4f)$ (en tirets dans la Fig. IV-3). La contribution de $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ au spectre, non négligeable, s'avère gênante pour l'étude basse température de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ dont la raie s'élargit en $1/T$.

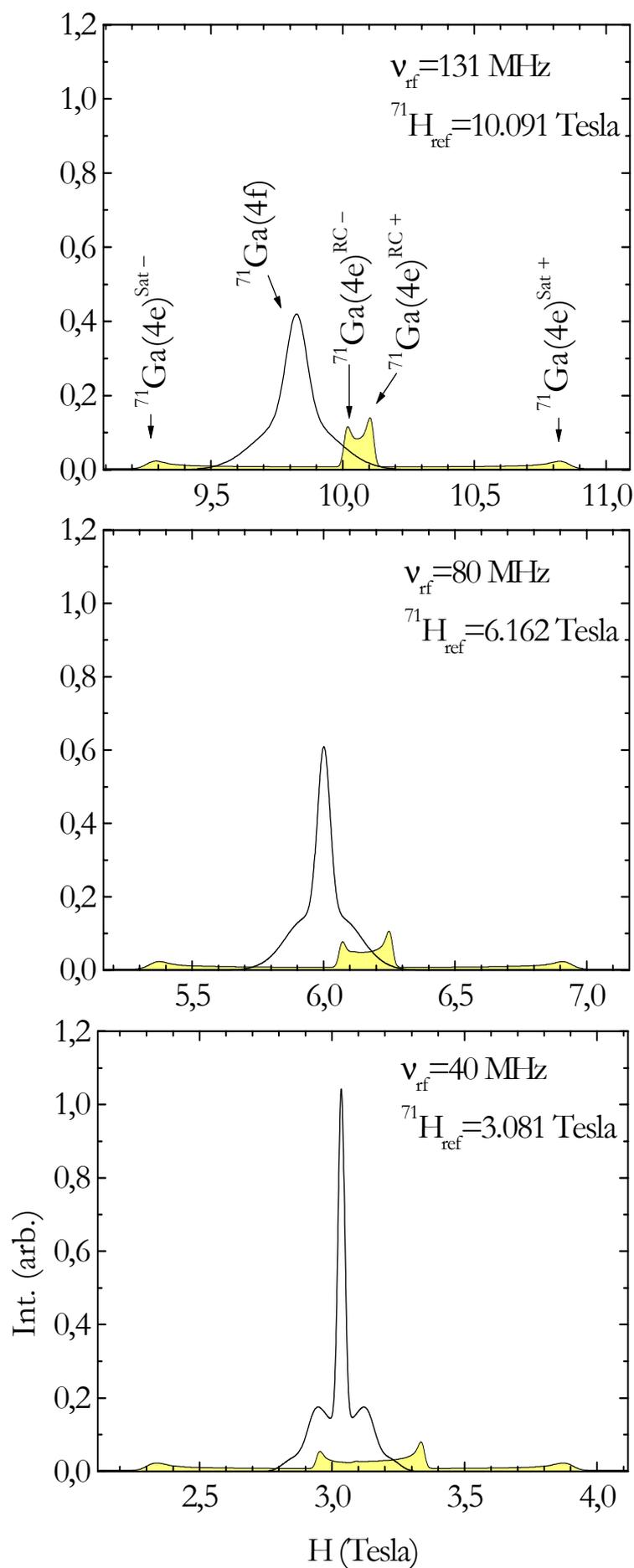


Figure IV-4 : Simulation de $^{71}\text{Ga}(4e)$ et de $^{71}\text{Ga}(4f)$ à $\nu_{\text{rf}} = 131 \text{ MHz}$, 80 MHz et 40 MHz . Nous avons utilisé les paramètres K_{iso} , K_{ax} , K_{anis} , η , ν_Q des simulations de la Fig. IV-3 (spectre à $T = 50 \text{ K}$ de $p = .90$). L'élargissement magnétique, qui se traduit par une convolution gaussienne de la structure quadrupolaire (cf. chap. VI), diminue linéairement avec H_{ref} .

I.3. Hamiltonien nucléaire de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$. Etude à $\nu_{\text{rf}} \approx 40$ MHz

I.3.1. Minimisation de la contribution de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{e})$ au spectre

L'emploi d'une radio-fréquence $\nu_{\text{rf}} \approx 40$ MHz permet de minimiser la contribution de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{e})$ au spectre, et d'isoler la contribution de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$. Afin de visualiser l'évolution du spectre avec la radio-fréquence, nous présentons dans la Fig. IV-4 la simulation des spectres de $^{71}\text{Ga}(4\text{e})$ et $^{71}\text{Ga}(4\text{f})$ à une série de radio-fréquences différentes : $\nu_{\text{rf}}=131$ MHz ($^{71}\text{H}_{\text{ref}}=10.091$ Tesla), $\nu_{\text{rf}}=80$ MHz ($^{71}\text{H}_{\text{ref}}=6.162$ Tesla), et $\nu_{\text{rf}}=40$ MHz ($^{71}\text{H}_{\text{ref}}=3.081$ Tesla). Les deux singularités $^{71}\text{Ga}(4\text{e})^{\text{RC}^-}$, $^{71}\text{Ga}(4\text{e})^{\text{RC}^+}$ s'écartent linéairement en $1/^{71}\text{H}_{\text{ref}}$, et l'aire de la raie centrale de $^{71}\text{Ga}(4\text{e})$ s'étale donc sur un domaine en champ d'autant plus important que $^{71}\text{H}_{\text{ref}}$ est faible. A $\nu_{\text{rf}}=40$ MHz, la raie centrale de $^{71}\text{Ga}(4\text{e})$ s'est élargie d'un facteur trois et son amplitude a diminué d'un facteur trois par rapport à $\nu_{\text{rf}}=131$ MHz. De plus, à basse température, la raie du $^{71}\text{Ga}(4\text{f})$ est moins élargie puisque sa largeur est proportionnelle au champ (cf. chap. VI).

Le spectre en balayage de champ à une fréquence $\nu_{\text{rf}}=40.454$ MHz ($^{71}\text{H}_{\text{ref}}=3.1162$ Tesla, $^{69}\text{H}_{\text{ref}}=3.9587$ Tesla), obtenu à $T=80$ K pour l'échantillon $p=.95$, présente les caractéristiques attendues (Fig. IV-5). La fenêtre en champ, de 2.7 à 4.8 Teslas, permet de couvrir les spectres de ^{71}Ga et ^{69}Ga dont les valeurs des singularités quadrupolaires sont données dans le Tab. IV-3. **La contribution de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{e})$ à l'ensemble du spectre RMN a diminué et résulte en un fond quasi-constant en dehors de ses singularités** (aire en gris de la Fig. IV-5), alors que la contribution de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$ se démarque nettement dans le spectre. Les singularités de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{e})$ sont à des champs distincts de celles de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$. A noter que la raie centrale de $^{69}\text{Ga}(4\text{f})$ est parfaitement isolée. Une radio-fréquence plus faible que 40 MHz aurait aussi bien convenu et c'est pour des raisons de sensibilité et de minimisation des effets quadrupolaires sur $\text{Ga}(4\text{f})$ que nous avons choisi cette fréquence (le signal RMN varie en ν_{rf}^2 , cf. chap. II).

Les paramètres quadrupolaires de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$ ont été déterminés pour l'échantillon $p=.95$, le plus proche de la stoechiométrie. Il présente une structure quadrupolaire plus marquée que l'échantillon $p=.90$ ainsi que les autres échantillons étudiés (§ 1.4) : on distingue clairement les singularités satellites $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})^{\text{Sat}^-}$ et $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})^{\text{Sat}^+}$ (bas de la Fig. IV-3), entourant de part et d'autre la raie centrale de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$, et les singularités $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})^{\text{RC}^-}$ et $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})^{\text{RC}^+}$ de la raie centrale sur lesquelles nous nous focalisons par la suite.

I.3.2. Hamiltonien nucléaire de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$

Pour mettre en avant le faible effet quadrupolaire de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$, nous détaillons dans la Fig. IV-6a la raie centrale à $T=150$ K de l'échantillon $p=.95$. Le balayage en champ de 2.987 à 3.107 Tesla couvre $^{71}\text{Ga}(4\text{f})$ (abscisse du haut) et le balayage en champ de 3.82 à 3.94 Tesla couvre $^{69}\text{Ga}(4\text{f})$ (abscisse du bas). Le fait que la largeur de raie ne soit pas la même pour les deux isotopes

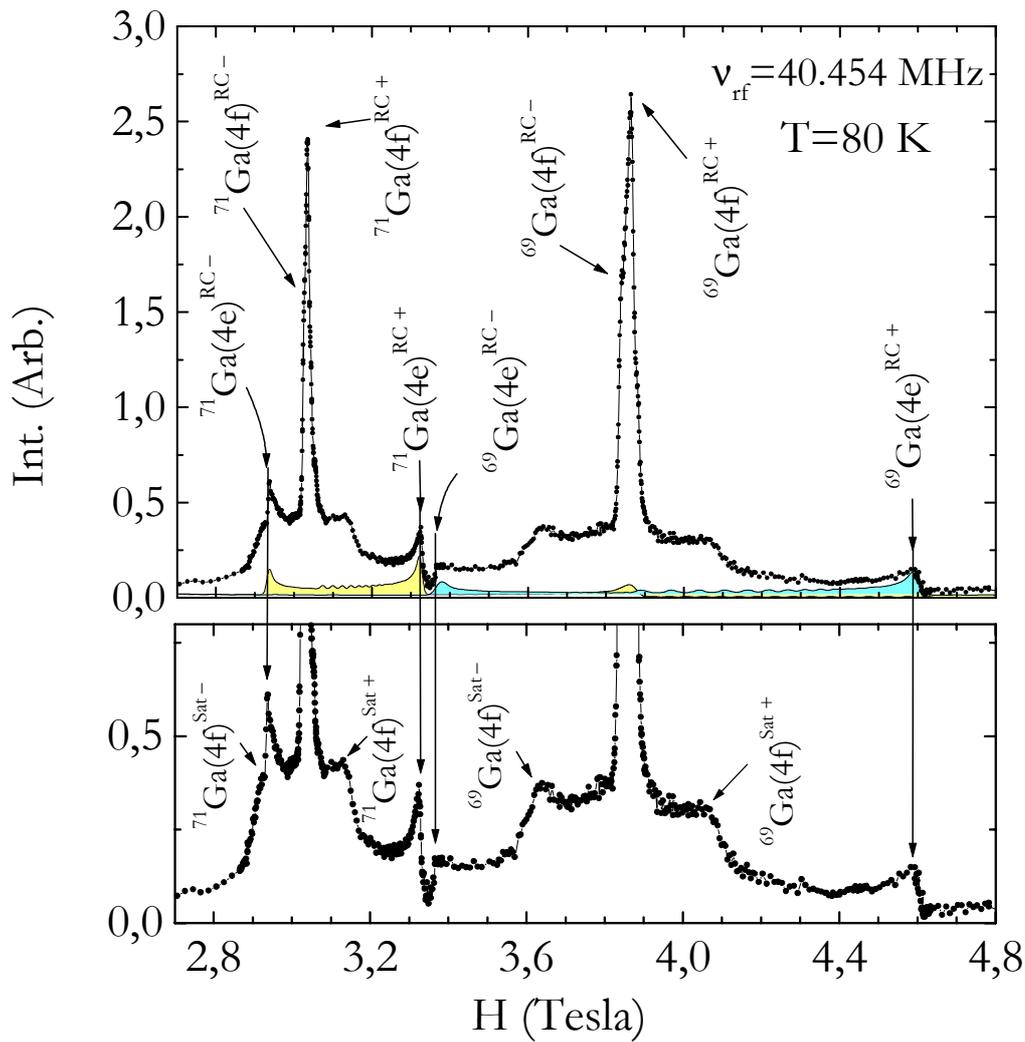


Figure IV-5 : Spectre de $^{69,71}\text{Ga}$ en balayage de champ de l'échantillon $p=0.95$ à $\nu_{\text{rf}}=40.454 \text{ MHz}$ et $T=80\text{K}$. Nous avons inclus les simulations de $^{71}\text{Ga}(4e)$ et de $^{69}\text{Ga}(4e)$ (aire en gris). Au bas de la figure nous mettons en exergue les singularités satellites de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$.

reflète l'existence d'effets quadrupolaires. On notera la différence avec le spectre de la Fig. IV-2, enregistré à $\nu_{\text{rf}}=131 \text{ MHz}$. Nous avons montré que dans un spectre de poudre la raie centrale quadrupolaire résultait d'une perturbation du second ordre en ν_Q^2 (cf. Eq. [2] du chap. II). La superposition des deux raies de la Fig. IV-6b, où l'on a dilaté la fenêtre en champ de $^{71}\text{Ga}(4f)$ par $^{69}\nu_Q(4f)^2/^{71}\nu_Q(4f)^2 = 2.526$, démontre complètement la nature quadrupolaire de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$. En particulier, la Fig. IV-6b suggère que K_{aniso} et K_{ax} , présents dans Eq.[2] à l'ordre zéro et susceptibles de participer à la moyenne de poudre, ont une contribution négligeable à la forme de raie de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ ($K_{\text{aniso}}, K_{\text{ax}} \ll K_{\text{iso}}$).

	<i>Sing.</i>	$m \rightarrow m-1$	^{71}H (Tesla) <i>Expérimental</i>	^{69}H (Tesla) <i>Expérimental</i>	^{71}H (Tesla) <i>Calculé</i>	^{69}H (Tesla) <i>Calculé</i>
4e	RC –	$1/2 \rightarrow -1/2, \text{B}$	2.936(1)	3.366(1)	-	-
4e	RC +	$1/2 \rightarrow -1/2, \text{E}$	3.326(1)	4.593(1)	-	-
4f	RC –	$1/2 \rightarrow -1/2, \text{B}$	3.025(2)	3.838(1)	3.026(2)	3.838(2)
4f	RC +	$1/2 \rightarrow -1/2, \text{E}$	3.036(1)	3.865(1)	3.035(2)	-
4f	Sat –	$3/2 \rightarrow 1/2, \text{A}$	2.924(9)	3.628(8)	2.921(9)	-
4f	Sat +	$-1/2 \rightarrow -3/2, \text{A}$	3.137(7)	4.066(8)	3.138(7)	-

Tableau IV-3 : Position en champ des différentes singularités du spectre à $T = 80\text{K}$ de la Fig. IV-5. Chaque singularité est notée par la transition $m \rightarrow m-1$ et une lettre (A, B,...), la lettre indiquant l'expression analytique associée (cf. annexe A). Par exemple ($1/2 \rightarrow -1/2, \text{B}$) correspond à une raie centrale dont la position est donnée par l'expression H_{B} de l'annexe A. A partir de ces expressions et des paramètres quadrupolaires et magnétiques donnés dans le texte, nous avons calculé la position en champ des singularités.

Nous avons déterminé les paramètres quadrupolaires de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ à partir des positions en champ des singularités $^{69}\text{Ga}(4f)^{\text{Sat-}}$, $^{69}\text{Ga}(4f)^{\text{RC+}}$, et $^{69}\text{Ga}(4f)^{\text{Sat+}}$ du spectre à $T=80\text{ K}$ de la Fig. IV-5, où l'on détecte les singularités satellites. En première approximation, nous avons supposé le déplacement isotrope ($K_{\text{aniso}}=K_{\text{ax}}=0$). Les expressions analytiques associées aux champs où apparaissent les singularités (Tab. IV-1) dépendent alors uniquement de η , ν_{Q} et K_{iso} , et la position en champ expérimentale des ces trois singularités suffit pour les déterminer. A $T=80\text{ K}$: $^{69}\nu_{\text{Q}}(4f)=4.6(2)\text{ MHz}$, $\eta(4f)=0.005(6)$, $K_{\text{iso}}=.0285(5)$. Même chose pour la raie centrale de $^{71}\text{Ga}(4f)$, mais avec $^{71}\nu_{\text{Q}}(4f)=2.9(2)\text{ MHz}$. Nous avons effectué un test de self-consistence en calculant les champs où devraient se trouver les singularités de la Fig. IV-5. Les résultats du calcul, reportés dans le Tab. IV-3, sont en accord avec les valeurs expérimentales.

Enfin, à partir de ces paramètres quadrupolaires nous avons simulé la raie centrale de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ à $T=150\text{ K}$ (en gris dans Fig. IV-6b) afin d'estimer K_{ax} et K_{aniso} . La raie centrale de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ est correctement reproduite avec $K_{\text{ax}}\approx-.0003$, $K_{\text{aniso}}\approx.001$ et $K_{\text{iso}}=.0248(5)$, confirmant la faible contribution anisotrope et axiale, que nous négligeons dans la suite.

I.4. Effets des substitutions Ga/Cr sur les paramètres quadrupolaires

Nous avons mentionné au chapitre III que l'introduction de substitutions Ga/Cr entraîne une augmentation de la maille du réseau cristallin qui pourrait affecter les paramètres quadrupolaires.

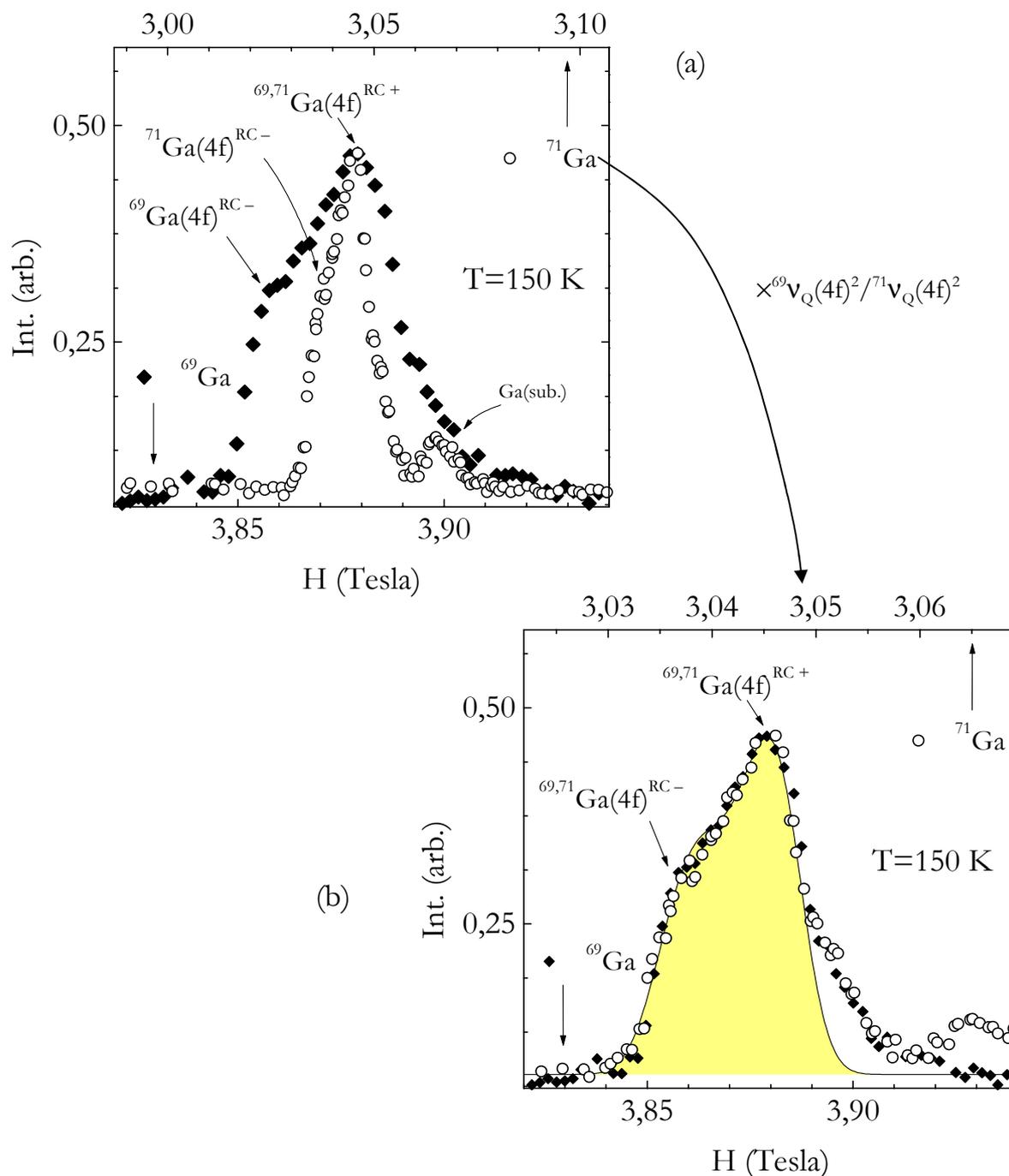


Figure IV-6 : (a) Spectre en balayage de champ de $^{69}\text{Ga}(4f)$ (abscisse du bas) et de $^{71}\text{Ga}(4f)$ (abscisse du haut) de l'échantillon $p=.95$ à $\nu_f=40.454\text{ MHz}$ et $T=150\text{ K}$. Le pic à $H\approx 3.90\text{ Tesla}$ (abscisse de ^{69}Ga) provient de la contribution du gallium non-stoechiométrique. (b) Le spectre de ^{71}Ga est dilaté de $^{69}\nu_Q(4f)^2/^{71}\nu_Q(4f)^2$. La superposition de $^{69}\text{Ga}(4f)$ et $^{71}\text{Ga}(4f)$ indique la nature quadrupolaire des raies. L'aire en gris est la simulation de la raie centrale décrite dans le texte.

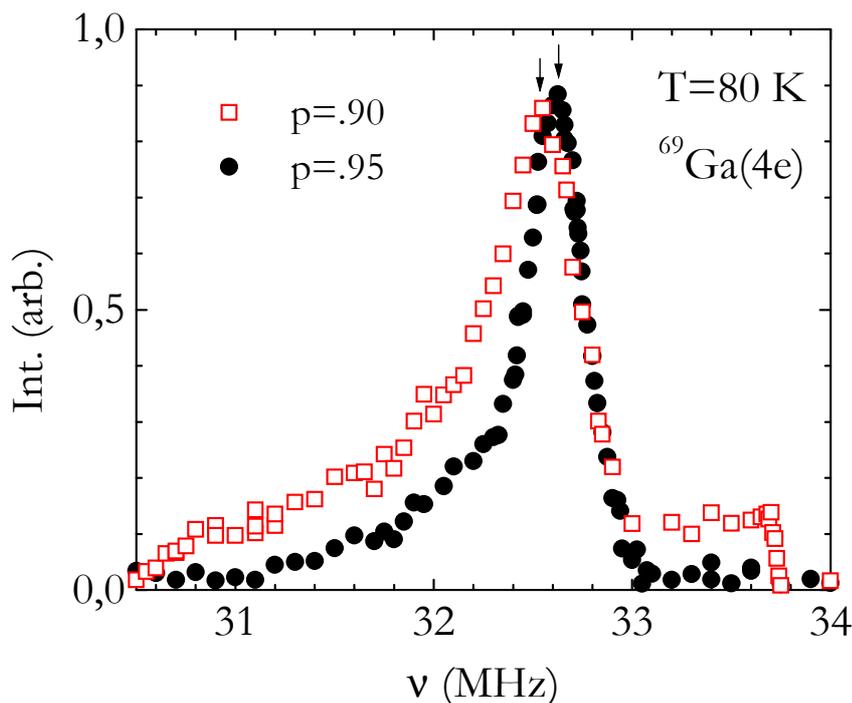


Figure IV-7 : Spectres RQN à $T=80$ K de $^{69}\text{Ga}(4e)$ pour les échantillons $p=.90$ et $p=.95$ obtenus par des mesures point par point. Les flèches indiquent le maximum des raies.

Nous avons donc vérifié directement l'influence des substitutions Ga/Cr sur les paramètres quadrupolaires par la RQN de $^{69}\text{Ga}(4e)$. Dans la Fig. IV-7, nous présentons les spectres RQN à $T=80$ K de $^{69}\text{Ga}(4e)$ pour les échantillons $p=.90$ et $p=.95$ obtenus par des mesures point par point. Les deux maximums (32.55(3) MHz pour $p=.90$ et 32.62(3) MHz pour $p=.95$) sont séparés d'environ 70 kHz, soit un changement de 0.2 % dans la position du maximum. Ce dernier étant défini par $\nu_{\max}=\nu_Q\sqrt{(1+\eta^2/3)}$ (cf. ch. II), les paramètres quadrupolaires ne sont que peu affectés par la substitution Ga/Cr.

Le spectre RQN de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ est centré à une fréquence trop faible (3 à 5 MHz) pour le mesurer. Cependant, des arguments qualitatifs permettent de se convaincre que la fréquence $^{69,71}\nu_Q(4f)$ est, elle aussi, peu affectée par la substitution Ga/Cr. Dans la littérature, plusieurs relations phénoménologiques relient l'environnement cristallographique des noyaux avec leurs paramètres quadrupolaires. Une étude RMN de plusieurs oxydes à base d'aluminium montre que la fréquence quadrupolaire du noyau ^{27}Al dans un environnement oxygène tétraédrique, tel que celui de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$, est linéaire avec la déviation D au tétraèdre idéal définie par [Skibsted, 1993] :

$$D=(\sum_i |\theta_i - 109.47^\circ|)/6$$

où θ_i est un des 6 angles O-Al-O dans le tétraèdre, et 109.47° est l'angle O-Al-O dans le tétraèdre idéal. La fréquence quadrupolaire de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ dans $p=.95$ correspond à $D=2.05$. Pour l'échantillon $p=.72$, compte tenu des paramètres de mailles plus élevées (cf. Tab. III-3), la déviation

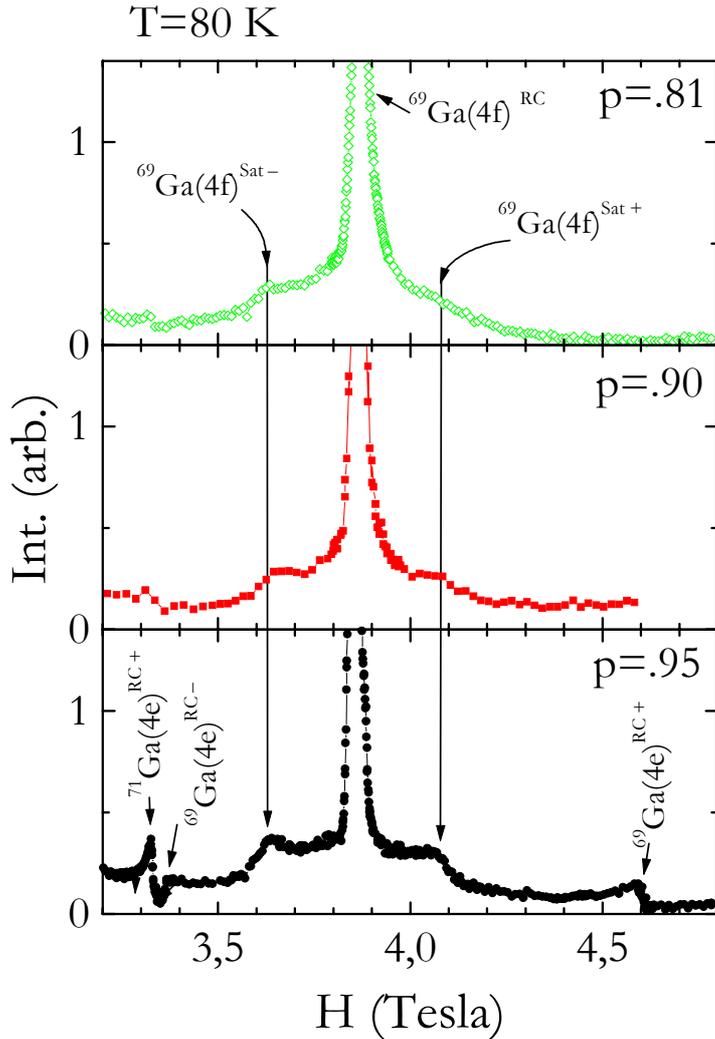


Figure IV-8 : Spectre en balayage de champ de $^{69}\text{Ga}(4f)$ pour les échantillons $p=.81$, $p=.90$ et $p=.95$ à $\nu_H=40.454\text{ MHz}$ et $T=80\text{ K}$.

est $D=2.01$. Ainsi, on peut s'attendre dans $p=.72$ à une diminution de 2% de la fréquence quadrupolaire, de l'ordre de l'incertitude sur $^{69,71}\nu_Q(4f)$ dans $p=.95$; la substitution Ga/Cr n'entraîne donc a priori pas de changement dans les paramètres quadrupolaires aux incertitudes près. On peut s'en convaincre qualitativement dans la Fig. IV-8, où nous présentons la raie de $^{69}\text{Ga}(4f)$ à $T=80\text{ K}$ pour des concentrations allant de $p=.81$ à $p=.95$. La distance séparant les deux satellites de $^{69}\text{Ga}(4f)$, $\approx^{69}\nu_Q(4f)/^{69}\gamma$, est la même dans les trois échantillons. Toutefois, on remarquera que les singularités, que ce soient celles de $^{69}\text{Ga}(4f)$ ou celles de $^{69}\text{Ga}(4e)$, sont plus émoussées à substitution Ga/Cr croissante. L'émoussement est, à cette température, d'origine purement quadrupolaire pour le spectre de ^{69}Ga et reflète l'existence d'une distribution des paramètres quadrupolaires, c'est-à-dire les distances Ga-O et les angles O-Ga-O de *chaque* noyau de $^{69}\text{Ga}(4f)$, ou de $^{69}\text{Ga}(4e)$, ne sont pas complètement équivalents. La distribution, d'autant plus forte que la substitution est élevée, est liée à la petite différence entre les rayons ioniques de Ga^{3+} et Cr^{3+} (.760 Å contre .755 Å). L'échantillon $p=.95$ se démarque nettement des autres : les singularités sont bien marquées et reflètent une structure cristallographique hautement ordonnée.

I.5. Nature du couplage hyperfin

L'analyse des paramètres magnétiques de $^{69,71}\text{Ga}$ nécessite au préalable une compréhension des mécanismes de couplage possibles entre le noyau de gallium et son environnement chrome, dont le Tab. IV-4 résume les caractéristiques. Le déplacement de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ vaut $K_{\text{iso}} = .0248(5)$ à $T = 150$ K pour l'échantillon $p = .95$. L'ordre de grandeur est typique d'un couplage hyperfin d'origine magnétique, le déplacement σ_{iso} (le déplacement chimique) étant inférieur de deux ordres de grandeurs : $\sigma_{\text{iso}} \approx .0002$ (§ II.2). Une interaction dipôle-dipôle produirait un déplacement trop faible par rapport à celui observé ($K_{\text{dipole-dipole}} \sim .0015$), mais pourrait expliquer l'origine du faible déplacement anisotrope $K_{\text{aniso}} \approx .001$ de la simulation présentée dans la Fig. IV-6b. Le couplage Ga-Cr dans $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ se fait donc par un transfert de spin électronique. Deux mécanismes de transfert sont possibles :

- un couplage par recouvrement entre orbitales des ions Ga^{3+} et Cr^{3+} . Les chemins hyperfins sont : Ga(4f)-Cr(2a) et Ga(4f)-Cr(12k) ; puisque les orbitales 3d de Ga^{3+} et Cr^{3+} sont occupées (respectivement $3d^{10}$ et $3d^3$), l'hybridation entre les deux requiert ~ 10 eV, et ce couplage est peu plausible ;
- un couplage via l'oxygène qui assure un transfert d'une fraction de spin électronique sur le site nucléaire par la liaison covalente Ga-O-Cr ; les chemins hyperfins sont : Ga(4f)-O-Cr(2a) et Ga(4f)-O-Cr(12k).

Etant donné le caractère isotrope du déplacement, le couplage avec le spin nucléaire est dominé par une interaction de contact : une fraction du spin électronique est vraisemblablement transférée via les oxygènes sur l'orbitale $4s$ de Ga(4f).

Si on désigne par $A(4f, 2a)$ et $A(4f, 12k)$ les constantes hyperfines du couplage de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ à Cr(2a) et à Cr(12k) respectivement, le déplacement isotrope peut être exprimé par :

Chemin hyperfin	Ga-O (Å)	O-Cr (Å)	Ga-O-Cr ($^\circ$)	Ga-Cr (Å)	Cr $^{3+}$ proches voisins	K_{iso}
Ga(4e)-O-Cr(12k)	2.233	1.955	120.33	3.825	6 Cr(12k)	
Ga(4e)-O-Cr(4f _{vi})	1.828	2.005	139.19	3.593	3 paires Cr(4f _{vi})-Cr(4f _{vi})	$\approx .005$
Ga(4f)-O-Cr(12k)	1.869(6)	2.051(1)	122.8(2.3)	3.413	9 Cr(12k)	
Ga(4f)-O-Cr(2a)	1.866	1.971	125.18	3.406	3 Cr(2a)	$\approx .025$

Tableau IV-4 : Couplages hyperfins Ga-O-Cr et ordre de grandeur de K_{iso} pour $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ et $^{69,71}\text{Ga}(4f)$. Les distances et les angles sont calculés en utilisant les paramètres de maille de l'échantillon $p = .95$. L'angle Ga(4f)-O-Cr(12k) et les distances Ga(4f)-O et O-Cr(12k) sont des valeurs moyennes car le tétraèdre d'oxygènes entourant $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ est légèrement déformé (les valeurs entre parenthèses sont l'écart type).

$$K_{\text{iso}}(4\text{f}) = \frac{1}{\eta^2 \gamma_e \gamma} [9 A(4\text{f}, 12\text{k}) \chi_{12\text{k}} + 3 A(4\text{f}, 2\text{a}) \chi_{2\text{a}}]$$

où $\chi_{12\text{k}}$ et $\chi_{2\text{a}}$ sont les susceptibilités par chrome de Cr(12k) et Cr(2a). Ces deux susceptibilités sont pondérées par le nombre de Cr(12k) et Cr(2a) auquel est couplé $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$, respectivement 9 et 3 (Tab. IV-4). La différence entre les distances O-Cr(2a) et O-Cr(12k) pourrait résulter en un couplage plus important de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$ avec Cr(2a), de sorte que $A(4\text{f}, 2\text{a}) > A(4\text{f}, 12\text{k})$. Un calcul suggère que $A(4\text{f}, 2\text{a})/A(4\text{f}, 12\text{k}) \approx 2$ [Keren, 1998] ; le poids relatif de $\chi_{2\text{a}}$ et de $\chi_{12\text{k}}$ dans le déplacement isotrope serait dans un rapport $\approx 6/9$. Dans l'hypothèse d'une susceptibilité identique sur les deux sites $\chi_{12\text{k}} = \chi_{2\text{a}} = \chi_{\text{frustr}}$ (dont nous verrons que nous sommes proches), le déplacement K_{iso} est une mesure de la susceptibilité par chrome de la bi-couche kagomé χ_{frustr} .

Enfin le déplacement de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{e})$ est d'un ordre de grandeur inférieur à celui de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$, mais assez important pour être gouverné par un couplage hyperfin. En effet, même l'anisotropie dans le déplacement ne peut être expliquée par une interaction dipôle-dipôle. Comme dans $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$, le couplage aux ions Cr^{3+} se fait via les ions oxygènes : $\text{Ga}(4\text{e})\text{-O-Cr}(4\text{f}_{\text{vi}})$ et $\text{Ga}(4\text{e})\text{-O-Cr}(12\text{k})$.

II. Le gallium non-stœchiométrique

Cette deuxième partie du chapitre est consacrée à l'identification de la contribution du gallium non-stœchiométrique au spectre, plus particulièrement la contribution au spectre en balayage de champ à $\nu_{\text{rf}} = 40.454$ MHz, à partir duquel nous avons obtenu la majorité des résultats présentés aux chapitres V et VI. Le gallium non-stœchiométrique est présent sur les trois sites de Cr^{3+} : $\text{Ga}/\text{Cr}(2\text{a})$, $\text{Ga}/\text{Cr}(4\text{f}_{\text{vi}})$ et $\text{Ga}/\text{Cr}(12\text{k})$. A priori, on s'attendrait à détecter trois raies de gallium, et non une seule raie de $^{69,71}\text{Ga}(\text{sub})$. Les paramètres quadripolaires étudiés dans le composé non magnétique $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ ($p=0$) nous permettent de comprendre cette contribution. A partir de cette contribution nous évaluons par le spectre RMN la quantité de gallium non-stœchiométrique de nos échantillons, c'est-à-dire la concentration en Cr^{3+} .

II.1. Présentation des sites

Les trois sites du gallium non-stœchiométrique, que nous présentons dans la Fig. IV-9, sont entourés par un octaèdre d'oxygènes. L'ensemble des octaèdres, de distances Ga-O proches de 2 Å, présentent des distorsions par rapport à l'octaèdre idéal dans lequel les six distances Ga-O sont identiques et les angles O-Ga-O sont égaux à 90° . Un octaèdre idéal, au même titre qu'un tétraèdre, a une symétrie cubique. Ainsi, ces distorsions entraînent l'existence d'une interaction quadripolaire pour les noyaux $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(2\text{a})$, $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(4\text{f}_{\text{vi}})$, et $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(12\text{k})$.

Cependant, la déviation à la symétrie cubique n'est pas la même sur les trois sites, et il existe une hiérarchie entre les fréquences quadrupolaires $^{69,71}\text{V}_Q(2a)$, $^{69,71}\text{V}_Q(4f_{vi})$ et $^{69,71}\text{V}_Q(12k)$. Ghose et al. ont montré que la fréquence quadrupolaire du noyau d'aluminium ^{27}Al en site octaédrique varie linéairement avec la « distorsion » α [Ghose, 1973] :

$$\alpha = \sum_i |\ln(l_i/l_0)|$$

où l_i est une des six distances Al-O, et l_0 la distance Al-O d'un octaèdre idéal de même volume que l'octaèdre distordu. A l'image des travaux de Ghose et al., nous quantifions l'amplitude relative de $^{69,71}\text{V}_Q(2a)$, $^{69,71}\text{V}_Q(4f_{vi})$ et $^{69,71}\text{V}_Q(12k)$ en calculant α pour les trois sites de substitution. Pour l'échantillon $p=.95$:

- $\alpha(2a) = .009$;
- $\alpha(4f_{vi}) = .070$;
- $\alpha(12k) = .196$.

$^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$ possède donc a priori la fréquence quadrupolaire la plus élevée, trois fois supérieure à celle de $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$, et $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(2a)$ une fréquence $^{69,71}\text{V}_Q(2a)$ nettement plus faible que les deux autres :

$$^{69,71}\text{V}_Q(2a) \ll ^{69,71}\text{V}_Q(4f_{vi}) < ^{69,71}\text{V}_Q(12k)$$

et

$$^{69,71}\text{V}_Q(12k) \approx 3 ^{69,71}\text{V}_Q(4f_{vi})$$

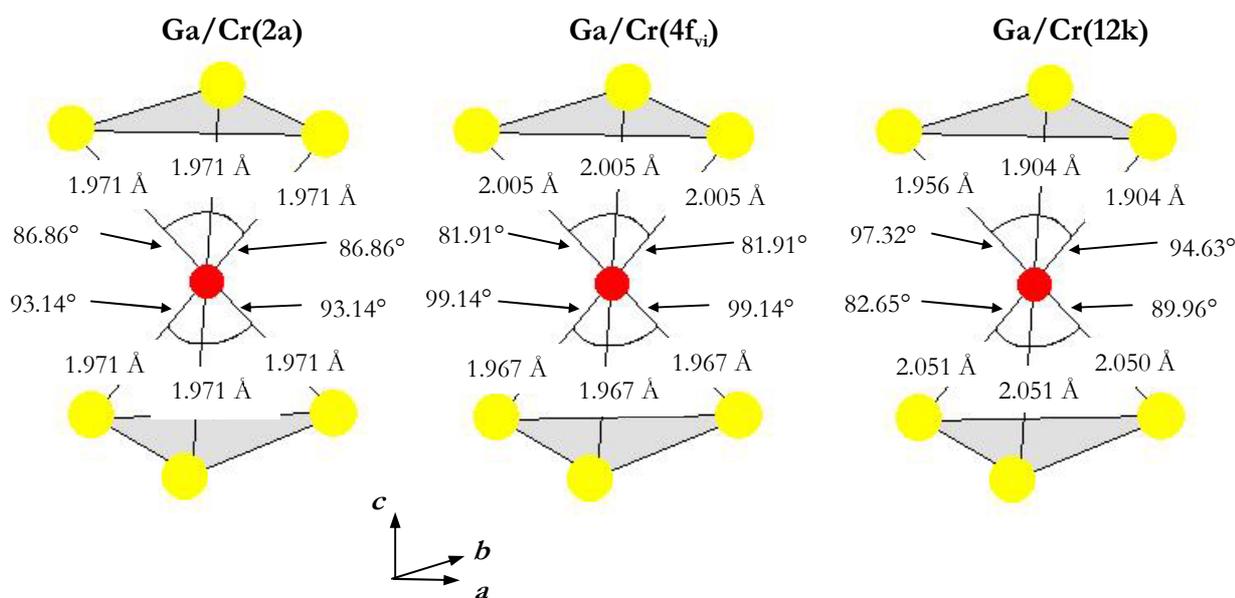


Figure IV-9 : Environnement oxygène des trois sites de substitution. Les distances et les angles sont calculés en utilisant les paramètres de maille de l'échantillon $p=.95$

Dans le § II.2 nous déterminons ces fréquences dans le composé $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ ($p=0$) dont la maille cristallographique est plus grande que celle de $p=.95$ ($a=5.7961$ Å, $c=22.89$ Å pour $p=0$, et $a=5.7945$ Å, $c=22.6636$ Å pour $p=.95$). Cependant, la distorsion α reste sensiblement la même dans $p=0$: $\alpha=.011$, $.070$, $.199$ pour $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(2a)$, $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$ et $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$ respectivement ; ainsi les fréquences quadrupolaires pour $p=0$ doivent être proches de celles de $p=.95$.

Concernant le paramètre d'asymétrie η , on constatera dans la Fig. IV-9 que les octaèdres de $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(2a)$ et de $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$ sont seulement allongés suivant l'axe cristallographique c et conservent une symétrie axiale suivant cet axe, contrairement à $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$:

$$\eta(2a) \approx \eta(4f_{vi}) \approx 0 \text{ et } \eta(12k) \neq 0$$

II.2. Paramètres quadrupolaires : étude de $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$

Nous avons déterminé les paramètres quadrupolaires des noyaux de gallium non-stœchiométriques à partir des spectres en fréquence de ^{69}Ga et ^{71}Ga dans le composé non magnétique $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ ($p=0$). Les spectres ont été enregistrés à $T=80$ K par somme des transformée de Fourier en balayage de champ, sur une plage en fréquence allant de 40.7 MHz à 46.7 MHz pour le spectre de ^{69}Ga ($\nu_0=43.511$ MHz), et sur une plage en fréquence allant de 40.5 MHz à 45.5 MHz pour le spectre de ^{71}Ga ($\nu_0=42.837$ MHz). Les paramètres quadrupolaires et les déplacements sont présentés dans le Tab. IV-5, où nous avons inclus ceux de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$. A cause de l'absence d'effets magnétiques, le déplacement est ici purement chimique (noté σ).

Dans la Fig. IV-10a nous présentons un agrandissement autour de $\nu_0=43.511$ MHz des quatre raies centrales du spectre de ^{69}Ga : $^{69}\text{Ga}/\text{Cr}(2a)$, $^{69}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$, $^{69}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$ et $^{69}\text{Ga}(4f)$, avec au bas de la Fig. IV-10a les simulations de raies centrales de $^{69}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$, $^{69}\text{Ga}(4f)$, et $^{69}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$ obtenues avec les paramètres du Tab. IV-5. Les deux singularités de la raie

	$^{69}\nu_Q$ (MHz)	$^{71}\nu_Q$ (MHz)	η	σ_{iso}	Sites par f.u. ($p=0$)
Ga/Cr(2a)	$\approx .44^*$	$\approx .28^*$	n.d.	$\approx .0002^*$	1
Ga/Cr(4f _{vi})	2.6(2)	1.6(1)	.03(5)	.00027(3)	2
Ga/Cr(12k)	8.1(2)	5.1(1)	.47(3)	.00035(15)	6
Ga(4f)	4.0(2)	2.5(1)	.06(1)	.00020(4)	2

Tableau IV-5 : Paramètres quadrupolaires et déplacement chimique σ de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$, $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(2a)$, $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$ et $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$ dans le composé non magnétique $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ ($p=0$). L'étoile (*) indique que c'est une estimation.

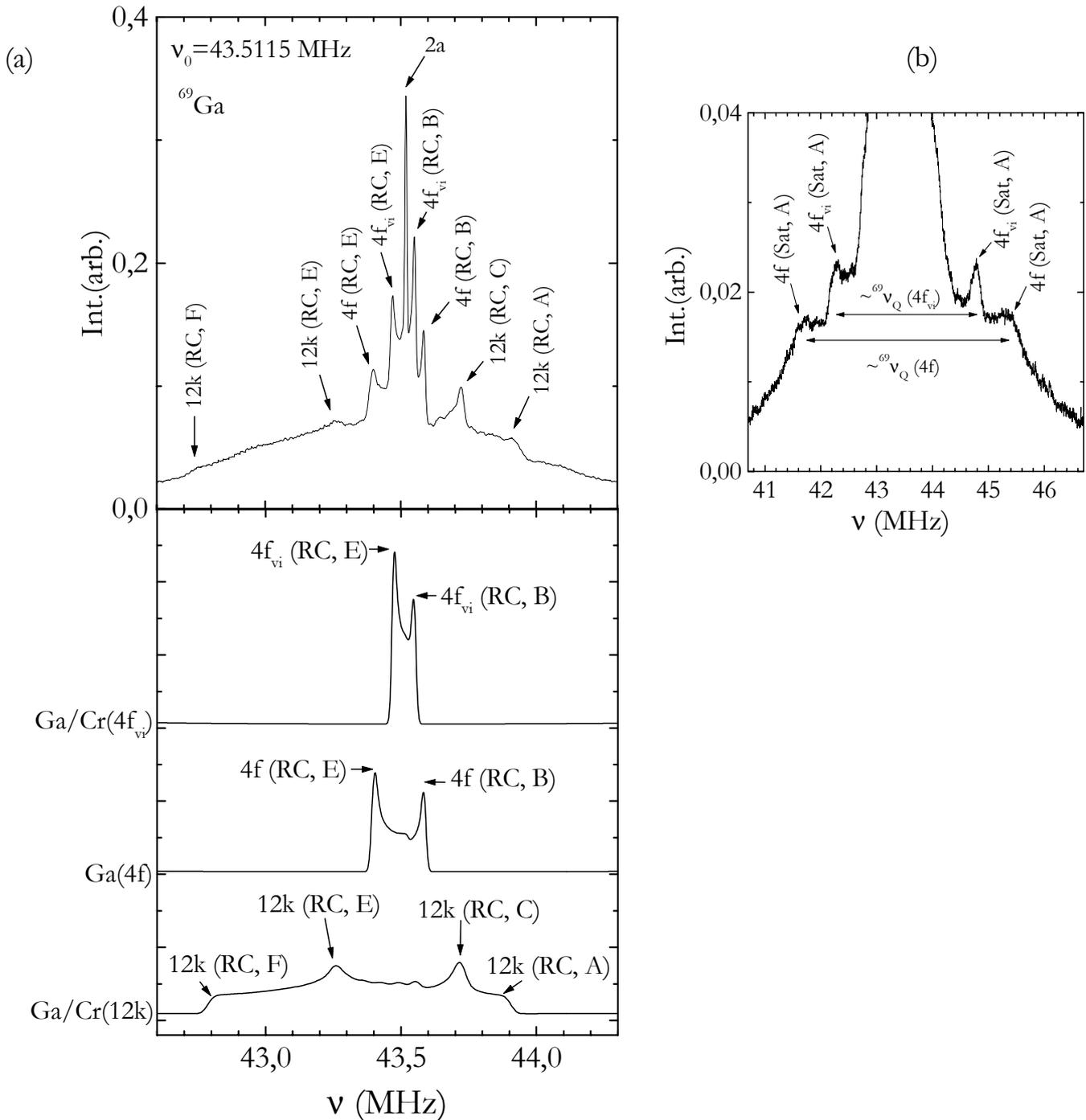


Figure IV-10 : (a) Haut : Spectre de ^{69}Ga dans $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ centré sur les raies centrales des différents sites nucléaires du gallium. Les singularités sont indexées en relation avec l'expression analytique de leur fréquence (cf. annexe A). Bas : Simulations de raies centrales de $^{69}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$, $^{69}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$ et $^{69}\text{Ga}(4f)$. Les raies centrales de $^{69}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$ et $^{69}\text{Ga}(4f)$ présentent deux singularités séparées de $\approx {}^{69}\nu_Q(4f_{vi})^2/\nu_0$ et $\approx {}^{69}\nu_Q(4f)^2/\nu_0$, caractéristique de $\eta=0$. Par contre la raie centrale de $^{69}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$ présente quatre et non deux singularités, ce qui est caractéristique de $0<\eta<1$. (b) Agrandissement des singularités satellites de $^{69}\text{Ga}(4f_{vi})$ et $^{69}\text{Ga}(4f)$ du spectre de ^{69}Ga dans $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$.

centrale de $^{69}\text{Ga}(4e)$ ($^{69}\nu_Q(4e)\approx 32.6$ MHz), sont à ≈ 35.4 MHz et ≈ 48.1 MHz au-delà de la plage d'enregistrement, et la contribution de $^{69}\text{Ga}(4e)$ est négligeable. La structure quadripolaire de $^{69}\text{Ga}/\text{Cr}(2a)$ n'est pas appréciable à cause de la faible amplitude de $^{69}\nu_Q(2a)$, néanmoins une approche indirecte, décrite plus bas, permet d'estimer $^{69}\nu_Q(2a)$. Dans la Fig. IV-10b nous présentons un agrandissement des singularités satellites du spectre de ^{69}Ga .

Les paramètres quadripolaires et les déplacements ont été déterminés à partir de la position en fréquence des singularités du spectre, en supposant le déplacement isotrope ($\sigma_{\text{aniso}}=\sigma_{\text{ax}}=0$). Les expressions analytiques associées aux fréquences où apparaissent les singularités (cf. annexe A) dépendent alors uniquement de η , ν_Q et σ_{iso} , et la position en fréquence expérimentale de trois singularités (raies centrales et/ou satellites) suffit pour les déterminer. L'ensemble des paramètres a été déterminé indépendamment à partir du spectre de ^{71}Ga et ^{69}Ga .

Dans la Fig. IV-11, nous avons reporté la variation de $^{69}\nu_Q(12k)$ et $^{69}\nu_Q(4f_{vi})$ en fonction de la distorsion α des sites $\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$ et $\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$. Le rapport $^{69,71}\nu_Q(12k)/^{69,71}\nu_Q(4f_{vi})=3.1(3)$ est en accord avec le rapport $\alpha(12k)/\alpha(4f_{vi})\approx 3$ du § II.1. La variation des fréquences quadripolaires avec α est correctement reproduite par un ajustement linéaire de pente $d^{69}\nu_Q/d\alpha\approx 40$ MHz. Pour $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(2a)$ nous n'avons pu déterminer expérimentalement d'effets quadripolaires, mais étant donné que $\alpha(2a)=.011$ dans $p=0$, d'après la Fig. IV-11 nous déduisons que $^{69}\nu_Q(2a)\approx .44$ MHz ($^{71}\nu_Q(2a)\approx .28$ MHz).

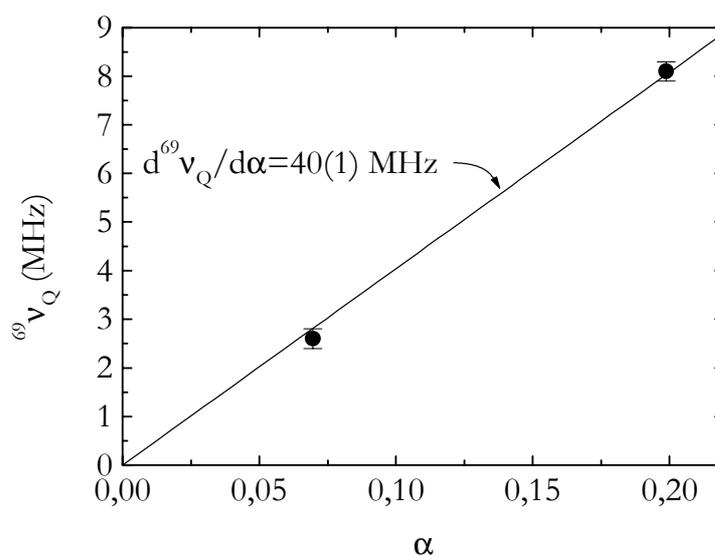


Figure IV-11 : Fréquence quadripolaire de $^{69}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$ et de $^{69}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$ en fonction de la distorsion α dans $p=0$. La droite est un ajustement linéaire.

Les paramètres d'asymétrie de $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$ et de $^{69,71}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$ sont en accord avec l'environnement cristallographique décrit dans le § II.1. Notamment $\eta(12k)=.47(3)$ est proche de la valeur de 0.63 déterminée pour le noyau ^{27}Al sur le site 12k du composé $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ dont la structure cristallographique est identique à celle de $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$ [Jansen, 1998].

Enfin, les paramètres de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ pour $p=0$ sont en accord avec ceux déterminés dans l'échantillon $p=.95$ (§ I.3).

II.3. Substitutions Ga/Cr dans le spectre de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$

Nous allons maintenant identifier la contribution du gallium non-stœchiométrique au spectre de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$, et en particulier au spectre en balayage de champ obtenu avec $\nu_{rf}=40.454$ MHz. Dans la Fig. IV-12 nous comparons les spectres en champ de ^{71}Ga pour les échantillons $p=.81, .89$ et $.95$. Les spectres ont été enregistrés à $T=150$ K et $\nu_{rf}=40.454$ MHz, tout en veillant à garder les mêmes conditions expérimentales. Nous présentons une étroite fenêtre en champ δH (2.99 à 3.15 Tesla) centrée autour de la raie centrale de $^{71}\text{Ga}(4f)$ ($H\approx 3.05$ Tesla). Deux éléments diffèrent entre échantillons :

- la raie centrée à $H\approx 3.065$ Tesla qui dépend de la substitution Ga/Cr, dont l'aire intégrée diminue à p croissant ;
- le fond $b(p)$ qui décroît aussi à p croissant.

Cette raie, que nous désignons par le nom générique de $^{71}\text{Ga}(\text{sub})$, et $b(p)$ représentent toute la contribution du gallium non-stœchiométrique au spectre de ^{71}Ga . $^{71}\text{Ga}(\text{sub})$ regroupe la contribution des trois raies centrales de $^{71}\text{Ga}/\text{Cr}(2a)$, $^{71}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$ et $^{71}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$, et le fond $b(p)$ la contribution des satellites quadrupolaires de $^{71}\text{Ga}/\text{Cr}(2a)$, $^{71}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$ et $^{71}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$. Le déplacement K_{iso} de $^{71}\text{Ga}(\text{sub})$ est ≈ 0.016 , indication que les noyaux de gallium non-stœchiométrique sont couplés à l'environnement magnétique des ions Cr^{3+} par une interaction de même nature que celle de $^{71}\text{Ga}(4f)$.

Ayant identifié la contribution de la substitution Ga/Cr au spectre, nous sommes en mesure d'évaluer à partir du spectre RMN la concentration en Cr^{3+} de nos échantillons. La concentration, que nous notons p_{RMN} , est déterminée en évaluant l'intensité I_{4f} et $I_{\text{sub}}(p)$ des raies de $^{71}\text{Ga}(4f)$ et de $^{71}\text{Ga}(\text{sub})$, c'est-à-dire l'aire intégrée des deux raies corrigées des effets de relaxation transverse T_2 ($T_2=78(2)$ μsec pour $^{71}\text{Ga}(\text{sub})$, et $T_2=50(1)$ μsec pour $^{71}\text{Ga}(4f)$). $I_{\text{sub}}(p)$ est proportionnel à la quantité de gallium présent sur les trois sites de substitution ; I_{4f} est proportionnel à la quantité de gallium sur le site 4f, et est constant avec p (pour toute concentration en Cr^{3+} , il y a toujours deux gallium sur le site 4f par formule unité de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$). Le rapport $I_{\text{sub}}(p)/I_{4f}$ permet de remonter à la concentration en Cr^{3+} .

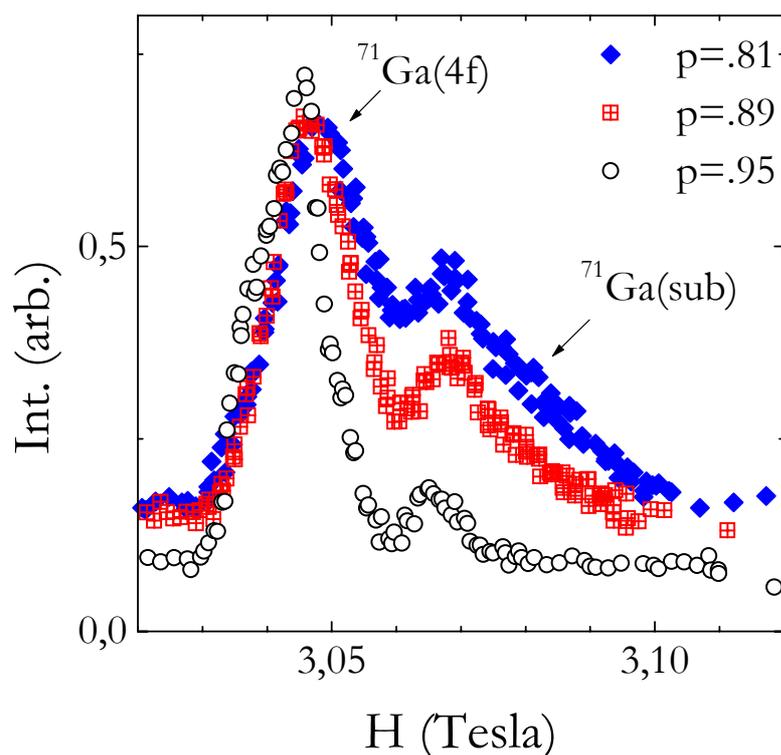


Figure IV-12 : Spectres en balayage de champ de ^{71}Ga dans $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ pour les échantillons $p=.81$, $.89$ et $.95$, enregistrés à $T=150$ K et $\nu_{\text{rf}}=40.454$ MHz. Pour $p=.95$ on distingue les deux singularités de la raie centrale de $^{71}\text{Ga}(4f)$; pour $p=.81$, $.89$ la structure quadrupolaire est émoussée, et la raie centrale est bien décrite par une gaussienne. La contribution du gallium non-stœchiométrique au spectre de ^{69}Ga est analogue à celle de ^{71}Ga . Cependant, $^{69}\text{Ga}(\text{sub})$ est moins résolu que $^{71}\text{Ga}(\text{sub})$: les effets quadrupolaires, plus marqués par rapport à l'autre isotope, élargissent les raies de $^{69}\text{Ga}(\text{sub})$ et de $^{69}\text{Ga}(4f)$ et entraînent un recouvrement plus important des deux raies (voir par exemple Fig. IV-6a).

Dans l'échantillon $p=.95$ les raies sont bien séparées, et nous pouvons évaluer $I_{\text{sub}}(p)$ et I_{4f} séparément. Dans les échantillons $p=.81$ et $p=.89$, ainsi que l'échantillon $p=.90$ (non présenté dans la Fig. IV-12), l'aire de $^{71}\text{Ga}(\text{sub})$ a été évalué selon deux méthodes :

- En intégrant l'ensemble du spectre sur δH , et en soustrayant $b(p)\delta H$ et la valeur de I_{4f} obtenue dans $p=.95$.
- En reproduisant l'ensemble des raies par 3 gaussiennes avec un fond $b(p)$ constant. Une pour $^{71}\text{Ga}(4f)$, dont l'intensité I_{4f} est fixée égale à celle obtenue dans $p=.95$; deux pour $^{71}\text{Ga}(\text{sub})$. L'ajustement est présenté dans la Fig. IV-13 pour $p=.81$. Dans les trois échantillons $p=.81$, $.89$ et $.90$ nous obtenons pour les deux gaussiennes de $^{71}\text{Ga}(\text{sub})$ des largeurs de raie de ≈ 90 Gauss et ≈ 330 Gauss. Ces deux gaussiennes pourraient correspondre aux raies centrales de $^{71}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_i)$ et $^{71}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$ respectivement, comme suggéré par leur simulation présentée au

bas de la Fig. IV-13, où nous avons utilisé les paramètres quadrupolaires du Tab. IV-5. On ne peut exclure une contribution de $^{71}\text{Ga}/\text{Cr}(2a)$; cependant, en négligeant les effets de relaxation T_2 , cette contribution doit être faible par rapport à celle de $^{71}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$ et $^{71}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$: la diffraction de neutrons des échantillons $p=.81$ et $.89$ (cf. ch. III) indique que la quantité de gallium sur le site 2a est $\approx 1/20$ de celle sur le site 12k.

La variation de p_{RMN} avec la concentration p déterminée par diffraction de neutrons et/ou diffraction de rayons X est présentée dans la Fig. IV-14. Quelle que soit la méthode employée (intégration ou ajustement gaussien), p_{RMN} varie linéairement avec p , ce qui reflète le bon accord entre les différentes techniques de caractérisation. Ainsi, la RMN s'avère être un outil pratique pour la détermination de la teneur en chrome des échantillons, même pour des substitutions Ga/Cr faibles. Nous verrons au chapitre VI que la largeur de raie basse température constitue un autre moyen de « caractérisation » de la dilution Ga/Cr.

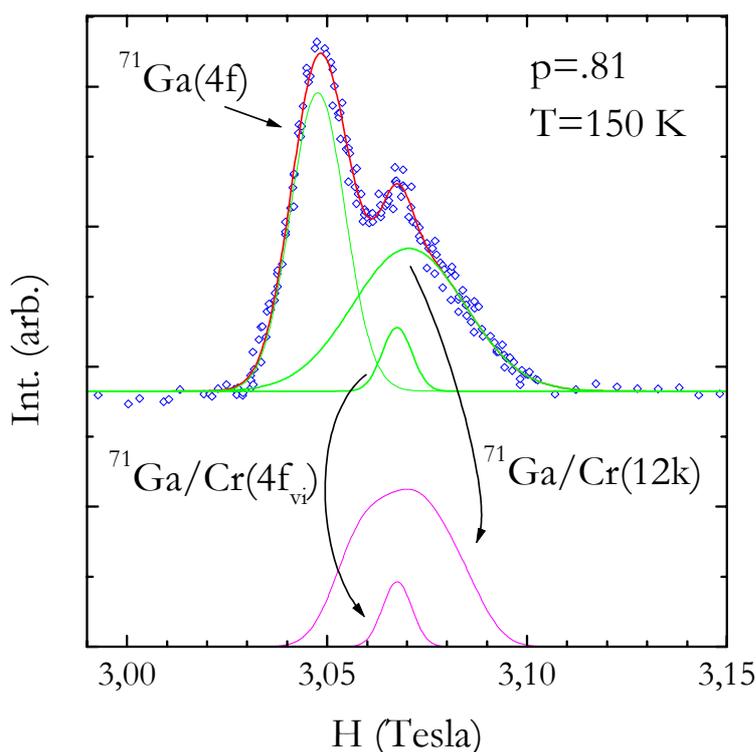


Figure IV-13 : Spectre en balayage de champ de ^{71}Ga dans $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ pour l'échantillon $p=.81$ enregistré à $T=150\text{ K}$ et $\nu_f=40.454\text{ MHz}$. La raie est correctement reproduite par 3 gaussiennes. En bas : simulation des raies centrales de $^{71}\text{Ga}/\text{Cr}(4f_{vi})$ et $^{71}\text{Ga}/\text{Cr}(12k)$ à partir des paramètres quadrupolaires de la Tab. IV-5. Les deux simulations sont convoluées par une gaussienne pour tenir compte de la distribution des paramètres quadrupolaires.

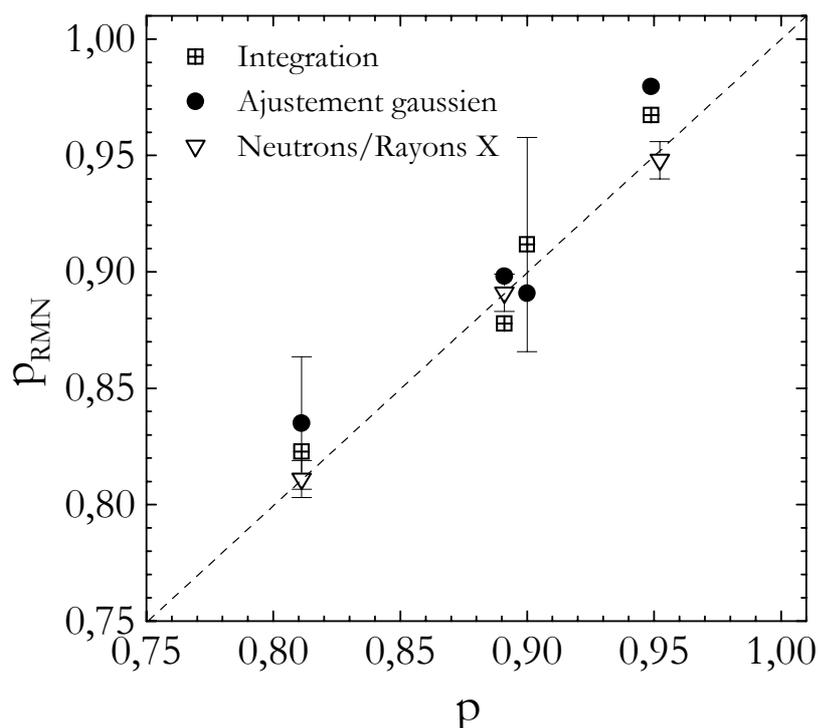


Figure IV-14 : Variation de p_{RMN} , déterminé à partir des spectres de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ de la Fig. IV-12, avec la concentration p , déterminée par diffraction de neutrons et/ou rayons X (cf. Ch. III). Nous avons inclus l'échantillon $p=.90$.

RESUME DU CHAPITRE IV :

L'étude RMN de ce mémoire est consacrée à l'observation des noyaux de gallium (isotopes ^{69}Ga et ^{71}Ga) dans $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ pour des poudres polycristallines $p = .72, .81, .89, .90$ et $.95$. L'objet de ce chapitre était de présenter les spécificités du spectre RMN de ces poudres. Le gallium dans $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ est présent sur deux sites cristallographiques Ga(4f) et Ga(4e) ainsi qu'en substitution sur les trois sites des ions Cr^{3+} (gallium non-stœchiométrique), de sorte que le spectre est la somme de cinq contributions. Cependant, seuls les noyaux de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ sondent exclusivement les ions chrome de la bi-couche kagomé : c'est la RMN de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ qui nous donne accès aux propriétés magnétiques géométriquement frustrées.

La première partie du chapitre était consacrée au gallium « stœchiométrique » : $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ et $^{69,71}\text{Ga}(4e)$. Nous avons rappelé les points clés d'une étude antérieure sur l'échantillon $p=.90$ à haute fréquence (131 MHz) qui a permis à A. Keren et P. Mendels d'identifier les sites 4f et 4e dans le spectre et d'en dégager les caractéristiques principales. A partir de cette étude nous avons alors optimisé les conditions d'observation de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$: l'emploi d'une fréquence ≈ 40 MHz nous a permis de minimiser la contribution de $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ au spectre et d'isoler ainsi celle de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$.

Dans ces conditions avantageuses, nous avons ensuite caractérisé la contribution magnétique et quadrupolaire au hamiltonien nucléaire de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$. Ceci nous permettra au chapitre V et VI de déconvoluer ces deux contributions l'une de l'autre et d'évaluer ainsi, finement, le magnétisme de la bi-couche kagomé :

- La structure cristallographique hautement ordonnée de l'échantillon $p=.95$, nous a permis de déterminer dans cet échantillon les paramètres quadrupolaires de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ ($^{69}\nu_Q=4.6$ MHz, $^{71}\nu_Q=2.9$ MHz, $\eta\approx 0$) jusqu'à alors inaccessibles sur des échantillons de plus faible concentration en chrome.
- Des arguments semi-quantitatifs indiquent que ces paramètres quadrupolaires ne varient pratiquement pas dans l'ensemble des échantillons étudiés.
- Enfin, nous avons déterminé la nature du couplage hyperfin des noyaux de gallium aux chromes magnétiques (interaction de contact hyperfin par un couplage via les ions oxygènes : Ga-O-Cr).

L'étude des sites du gallium non-stœchiométrique a été présentée dans la deuxième partie du chapitre. L'étude du spectre de l'échantillon $p=0$ ($\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$) non magnétique nous a permis de montrer, et de quantifier, les effets quadrupolaires des sites de gallium non-stœchiométrique (effets qui sont inaccessibles dans les échantillons magnétiques $p\neq 0$ étudiés). En ce basant sur ces résultats, et par comparaison directe entre spectres, nous avons ensuite identifié la contribution du gallium non-stœchiométrique dans le spectre des échantillons $p=.81, .89, .90$ et $.95$. Nous avons alors exploité cette contribution au spectre afin de déterminer la concentration en chrome p des nos échantillons. Les concentrations ainsi évalués sont en accord avec celles de la diffraction de rayons X et de neutrons, c'est-à-dire que la RMN s'avère être un outil pratique pour la détermination de la teneur en chrome des échantillons, même pour des substitutions Ga/Cr faibles.

Chapitre V :

Etude RMN de la susceptibilité du réseau frustré : effet des corrélations

Si l'on veut identifier les propriétés intrinsèques caractéristiques de la frustration géométrique, l'absence d'un composé stœchiométrique de $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ nécessite une étude de l'influence des substitutions Ga/Cr. L'étude comparative que nous avons menée sur les échantillons $p=.72, .81, .89, .90$ et $.95$ démontre qu'une des ces propriétés est le déplacement K de la raie de résonance de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$. Nous montrons dans ce chapitre que K constitue une mesure de la susceptibilité intrinsèque de la bi-couche kagomé, jusqu'alors inaccessible par des mesures de susceptibilité macroscopiques (SQUID). L'évolution en température de K permet d'identifier des propriétés nouvelles de l'archétype des composés géométriquement frustrés $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ tels que l'existence d'un maximum en température dans la susceptibilité ; nous démontrerons aussi qu'une deuxième composante, purement paramagnétique, contribue à la susceptibilité macroscopique basse température. Elle trouve son origine dans les substitutions Ga/Cr. Dans le chapitre VI nous reviendrons sur ce point.

L'évolution en température des spectres du gallium est présentée dans la première partie du chapitre (§ I). Elle permet d'apprécier de façon qualitative les propriétés physiques que nous serons amenés à discuter dans ce chapitre ainsi que dans le suivant.

Nous nous focalisons ensuite sur le déplacement K (§ II). L'observation de la susceptibilité frustrée nous conduit tout naturellement à comparer nos résultats expérimentaux avec les différents modèles qui existent dans la littérature, construits sur un état fondamental liquide de spins. Cependant, nos expériences ne permettent pas de valider ou d'invalider totalement ces

modèles dont l'échelle d'énergie semble plus basse. Notre observation par la RMN d'un maximum en température dans la susceptibilité, appuyée par les résultats récents de diffraction de neutrons de C. Mondelli et H. Mutka (ILL, Grenoble), favorise une image, que nous développons, dans laquelle les corrélations magnétiques jouent un rôle non négligeable.

Nous nous intéressons dans la troisième partie du chapitre au comportement haute température du déplacement (§ III). Un modèle simple type champ moyen nous permettra d'évaluer les constantes de couplages de la bi-couche kagomé, jusqu'à présent non déterminées expérimentalement. A partir de ces couplages nous montrons ensuite qu'il est possible de reproduire le comportement haute température de la susceptibilité macroscopique.

Enfin nous concluons en mentionnant quelques aspects de la dynamique basse température de $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ (§ IV). Nous discutons tout particulièrement nos résultats RMN au vu des mesures de relaxation μSR (Résonance du muon) menées par Uemura et al. [Uemura, 1994], considérées comme une signature expérimentale d'un état fondamental liquide de spins.

I. Suivi en température des spectres de $\text{Ga}(4f)$

Nous avons enregistré les spectres de $^{71}\text{Ga}(4f)$ dans une gamme de température allant de 10 K à 400 K. Jusqu'à 200 K, les spectres ont été obtenus par des mesures en balayage de champ à $\nu_{\text{rf}}=40.454$ MHz ($^{71}\text{H}_{\text{ref}}=3.116$ Tesla), et pour $T>200$ K par somme de transformée de Fourier en champ fixe ($H_0\approx 7$ Tesla). Deux domaines de température sont à envisager, typiquement $T\geq 100$ K et $T<100$ K, désignés dans la suite par haute et basse température.

I.1. Spectres haute température

Une série de spectres pour l'échantillon le plus proche de la stœchiométrie ($p=.95$) est présentée dans la Fig.V-1. Elle a été obtenue par des mesures en balayage de champ pour des températures allant de 180 K à 100 K. La fenêtre en champ (3.00 Tesla à 3.08 Tesla) couvre la raie centrale de $^{71}\text{Ga}(4f)$. La Fig.V-1 est représentative de l'évolution de $^{71}\text{Ga}(4f)$ à $T\geq 100$ K, pour l'ensemble des échantillons. La forme de raie est quasi constante avec la température, car dominée par des effets quadrupolaires : on distingue sur tous les spectres de la Fig.V-1 les deux singularités $^{71}\text{Ga}(4f)^{\text{RC}^-}$ (épaulement à gauche) et $^{71}\text{Ga}(4f)^{\text{RC}^+}$ (le maximum de $^{71}\text{Ga}(4f)$). Le pic à $H\approx 3.065$ Tesla est à associer au gallium substitué en site chrome, $^{71}\text{Ga}(\text{sub})$ (chap. IV).

La raie du $^{71}\text{Ga}(4f)$ se déplace vers les bas champs à température décroissante. Le déplacement K , qu'on détermine expérimentalement par la position H_{max} de la singularité $^{71}\text{Ga}(4f)^{\text{RC}^+}$, croît donc à température décroissante.

H_{\max} a été estimé par translation des spectres et superposition au spectre $T=150$ K, choisi comme référence. Afin d'extraire correctement K il faut tenir compte de la contribution quadrupolaire à H_{\max} . En effet, pour une mesure en balayage de champ la position de $^{71}\text{Ga}(4f)^{\text{RC}+}$ est relié à K par (Annexe A) :

$$^{71}\gamma H_{\text{ref}} = (1+K) ^{71}\gamma H_{\max} - ^{71}\nu_Q(4f)^2/3 ^{71}\gamma H_{\max}$$

soit

$$K = (^{71}H_{\text{ref}} - H_{\max}) / H_{\max} + 1/3 (^{71}\nu_Q(4f) / ^{71}\gamma H_{\text{ref}})^2$$

où $|^{71}H_{\text{ref}} - H_{\max}| \ll H_{\max}$. Le même protocole a été utilisé pour les spectres en champ fixe. A $H \approx 3$ Tesla, la correction quadrupolaire ne représente que 6 % de K , et à $H \approx 7$ Tesla moins de 1%. Les mesures du déplacement ont été comparées pour des champs allant de 2 Tesla à 10 Tesla pour l'échantillon $p=.90$ [Mendels, 2000]. La bonne cohérence de l'ensemble des résultats obtenus démontre la validité et la précision des corrections quadrupolaires à la détermination de K ; cette correction permet aussi d'établir que la variation de la fréquence quadrupolaire $\nu_Q(4f)$ en température a une incidence négligeable sur la détermination du déplacement.

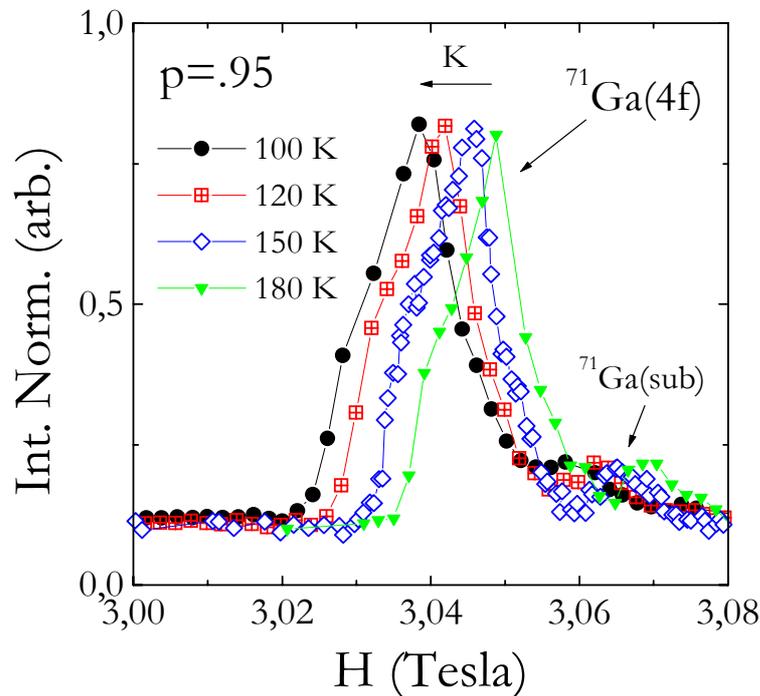


Figure V-1 : Série de spectres à $T \geq 100$ K de $^{71}\text{Ga}(4f)$ à $\nu_{ij}=40.454$ MHz $_{\chi}$ ($^{71}H_{\text{ref}}=3.116$ Tesla) pour l'échantillon $p=.95$. Le maximum correspond à la singularité $^{71}\text{Ga}(4f)^{\text{RC}+}$.

I.2. Spectres basse température

Une série de spectres par balayage de champ pour les échantillons $p=.95$ et $p=.81$ pour des températures variant de 50 K à 5 K est présentée respectivement dans la Fig. V-2a et la Fig. V-2b. La fenêtre en champ couvre la raie centrale de $^{71}\text{Ga}(4f)$, mais est plus large que celle de la Fig. V-1, de 2.90 Tesla à 3.15 Tesla. A $T \leq 50$ K, que ce soit le déplacement ou la largeur de raie, l'évolution en température change par rapport à la haute température. Trois caractéristiques importantes se dégagent des spectres :

- Le déplacement de $^{71}\text{Ga}(4f)$ se produit maintenant vers les champs forts à température décroissante et K décroît donc avec la température. **Il y a inversion du déplacement K par rapport à la haute température.** Pour autant, on notera que le déplacement ne s'annule pas ($H_{\text{max}} \neq H_{\text{ref}}$). De plus, la comparaison des deux séries de spectres démontre que la dilution du réseau n'affecte pas le déplacement.
- **La largeur de raie augmente à température décroissante.** La structure quadrupolaire, qu'on aperçoit encore sur le spectre à $T=50$ K de l'échantillon $p=.95$, disparaît progressivement à température décroissante. A $T=20$ K, la raie est caractérisée par un élargissement symétrique. Cet élargissement est plus important pour $p=.81$ que pour $p=.95$, donc la largeur de raie est sensible à la physique des dilutions. On remarquera que la raie de $^{71}\text{Ga}(\text{sub})$ n'est plus résolue dans ce domaine de température, y compris pour $p=.95$.
- Un dernier point à noter dans la Fig. V-2a et la Fig. V-2b est **la diminution à $T < 15$ K de l'intensité** de $^{71}\text{Ga}(4f)$: on retrouve cette perte d'intensité pour les deux concentrations en chrome.

Nous avons évalué K et la largeur de raie basse température par un même ajustement que nous décrivons dans le chapitre VI.

La comparaison entre les spectres des échantillons $p=.81, .89, .90$ et $.95$ nous permet de distinguer aisément les propriétés physiques indépendantes de la dilution, de celles qui au contraire en dépendent. Nous avons choisi de consacrer ce chapitre exclusivement aux propriétés indépendantes de la dilution : nous nous focalisons sur le déplacement K et discutons la perte d'intensité. L'étude de la largeur de raie basse température sera présentée dans le chapitre VI.

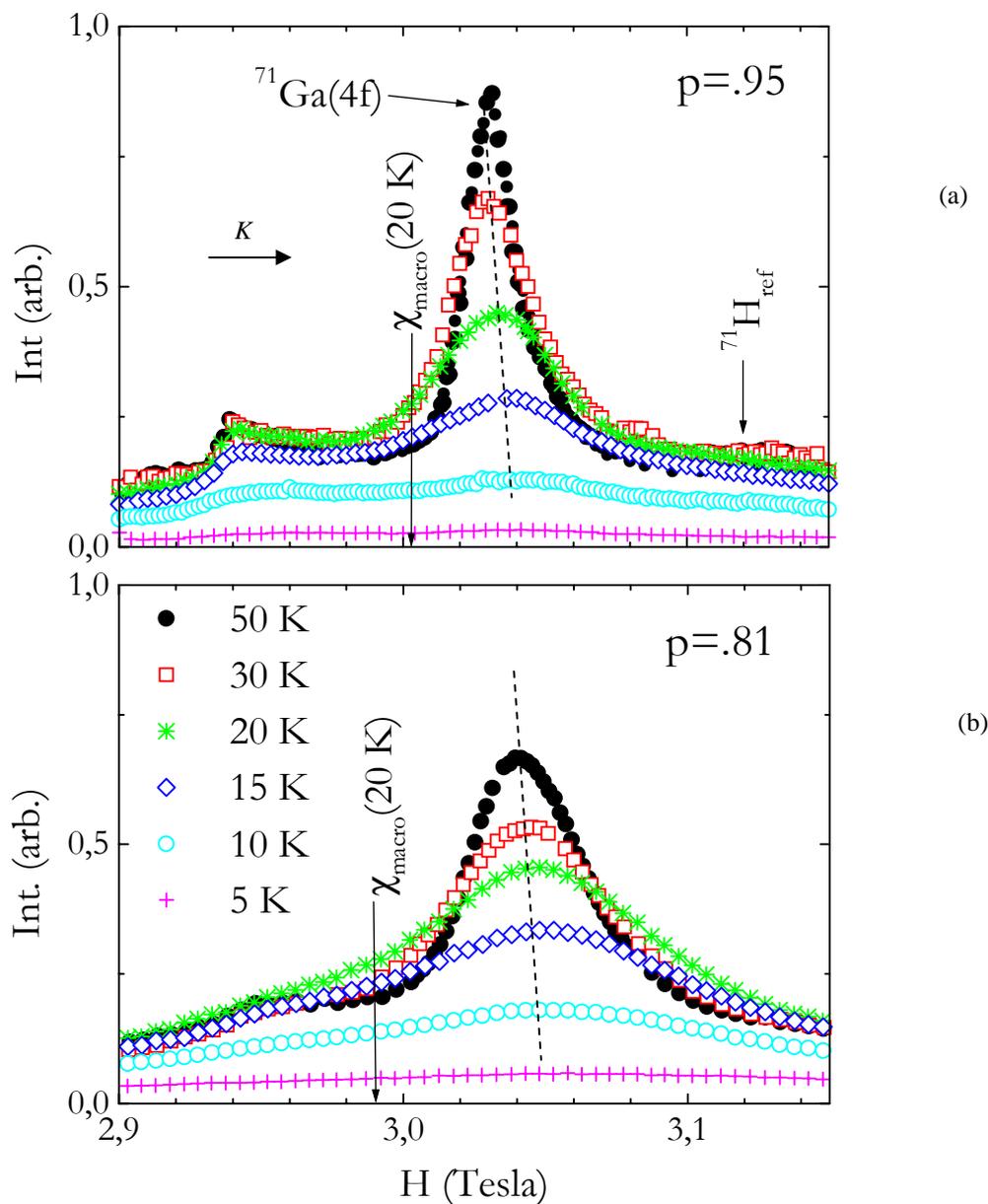


Figure V-2 : (a) Série de spectres de $^{71}\text{Ga}(4f)$ à $\nu_{rf}=40.454 \text{ MHz}$ ($^{71}\text{H}_{ref}=3.116 \text{ Tesla}$) pour l'échantillon $p=.95$. La droite en pointillés est une aide à la lecture. La structure quadrupolaire, qu'on peut encore apercevoir à $T=50 \text{ K}$, disparaît progressivement à température décroissante. La singularité à $H\approx 2.94 \text{ Tesla}$ est celle de $^{71}\text{Ga}(4e)^{RC}$. La flèche avec le label $\chi_{macro}(20 \text{ K})$ indique la position approximative où devrait se trouver le maximum de $^{71}\text{Ga}(4f)$ à $T=20 \text{ K}$ si $K \equiv \chi_{macro}$. (b) Série de spectres de $^{71}\text{Ga}(4f)$ à $\nu_{rf}=40.454 \text{ MHz}$ pour l'échantillon $p=.81$.

II. Etude du déplacement K : susceptibilité de la bi-couche kagomé

II.1. Présentation des résultats

II.1.1. Evolution du déplacement K avec la température

Dans la Fig. V-3 nous présentons le déplacement pour les échantillons $p=.81$, $.89$ et $.95$. La figure retranscrit de façon quantitative le déplacement des spectres présentés dans la Fig.V-1 et la Fig.V-2. K augmente suivant une loi de type Curie-Weiss (voir plus bas) jusqu'à une température $T_{\max}=40-50$ K, où il atteint un maximum. En dessous de T_{\max} , le déplacement s'infléchit, cependant il ne s'annule pas aux températures observées ($T \geq 15$ K). La décroissance est légèrement plus prononcée pour l'échantillon $p=.81$: à $T=15$ K, le déplacement de $p=.81$ a diminué de 13 % par rapport à $K(T_{\max})$, contre 8 % pour $p=.95$. Bien que pour $T < 15$ K la mesure de K soit moins significative car elle ne reflète pas l'ensemble des chromes à cause de la perte d'intensité, nous avons observé dans l'échantillon $p=.90$ que le déplacement n'avait diminué que de 20 % à $T \approx 7$ K [Mendels, 2000].

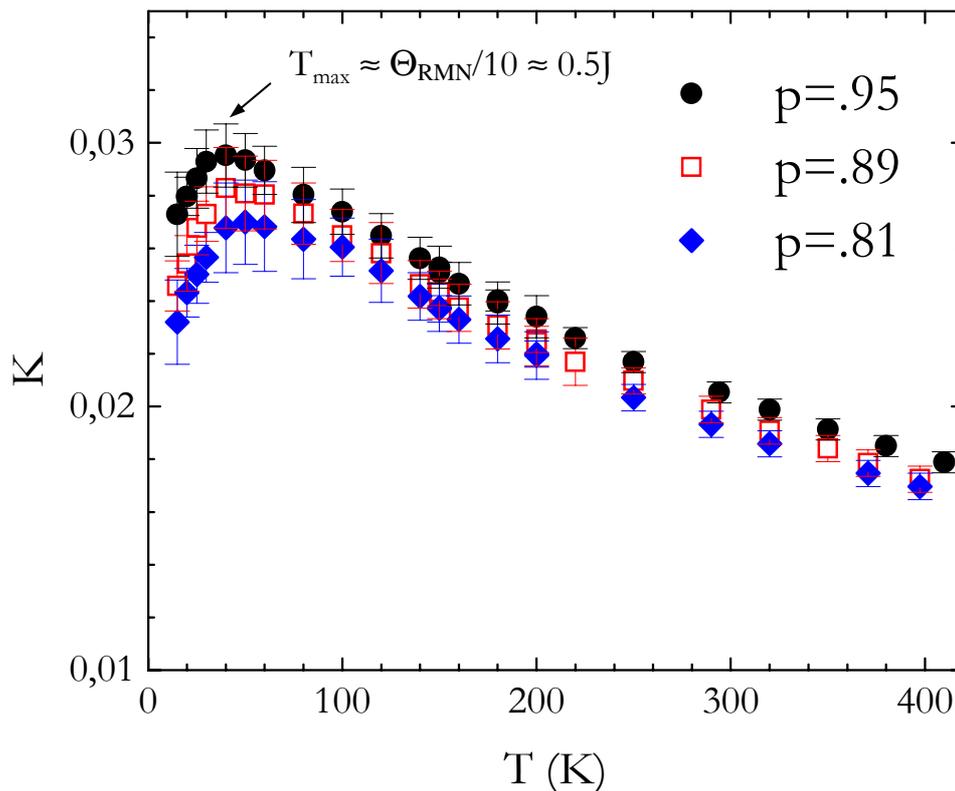


Figure V-3 : Déplacement K pour les échantillons $p=.81$, $.89$ et $.95$ de 410 K à 15 K évalué à partir des spectres de $^{71}\text{Ga}(4f)$. La contribution du déplacement chimique (constante en température) représente moins de 1 % de la valeur du déplacement magnétique K (§ I.5, chap. IV).

La variation de K^{-1} en température ($15 \text{ K} \leq T \leq 410 \text{ K}$) est présentée dans la Fig. V-4 pour l'échantillon $p=.95$. La variation haute température ($T \geq 100 \text{ K}$) de K^{-1} est linéaire pour tous les échantillons, ce qui suggère un comportement de Curie-Weiss. Par un ajustement de l'inverse du déplacement haute température ($T \geq 100 \text{ K}$) à une loi $(T + \Theta_{\text{RMN}})/C_{\text{HT}}$, nous déterminons la température de Curie-Weiss Θ_{RMN} . Les valeurs de Θ_{RMN} et C_{HT} déduits de l'ajustement sont présentés dans le Tab. V-1. La constante C_{HT} pour les échantillons $p=.81$ et $p=.89$ est légèrement plus faible que celle pour $p=.95$. Dans le chapitre VI nous reviendrons sur cette diminution. Pour ce qui est de Θ_{RMN} , on retrouve dans K une propriété déjà rencontrée dans la susceptibilité macroscopique χ_{macro} : le comportement de Curie-Weiss continue de subsister à des températures $T \ll \Theta_{\text{RMN}}$, ce qui constitue une signature expérimentale de la frustration géométrique de la

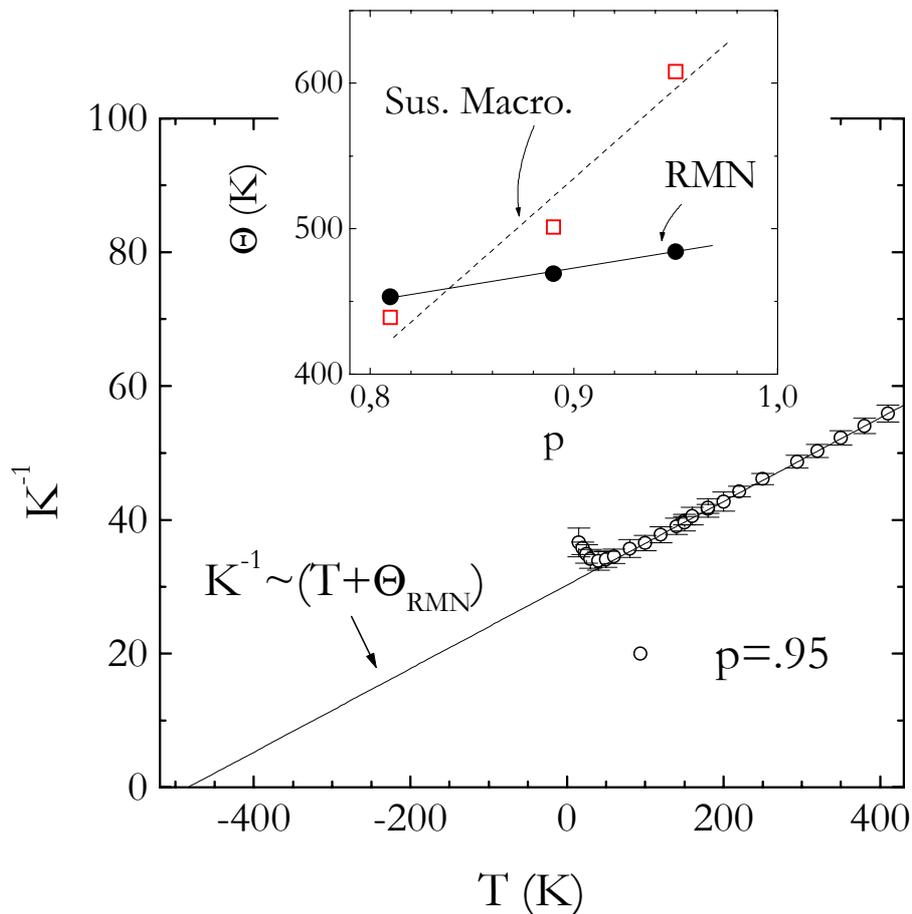


Figure V-4 : Variation de K^{-1} en température de l'échantillon $p=.95$. La droite est l'extrapolation à 0 du comportement haute température de K^{-1} . Encadré : Θ_{RMN} et Θ_{macro} en fonction de p .

p	Θ_{RMN} (K)	Θ_{macro} (K)	C_{HT}
.95	484(25)	608(7)	16.0(2)
.89	469(27)	501(7)	15.0(5)
.81	453(30)	439(5)	14.4(5)

Tableau V-1 : Paramètres Θ_{RMN} et C_{HT} de l'ajustement haute température au déplacement K ainsi que la température de Curie-Weiss Θ_{macro} évaluée à partir de la susceptibilité macroscopique (§ II.2.1, chap. III).

bi-couche kagomé. Θ_{RMN} est du même ordre que la température Θ_{macro} déduite de χ_{macro} (encadré de la Fig. V-4), ce qui est une confirmation supplémentaire du fait que K reflète la susceptibilité de la bi-couche kagomé. On constatera que l'écart entre les deux températures augmente à p croissant. Nous verrons que cet écart provient de la contribution à χ_{macro} de la susceptibilité des paires $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})\text{-Cr}(4f_{\text{vi}})$ (§ IV.2), susceptibilité absente dans le déplacement K puisque les noyaux de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ ne sondent que le magnétisme de la bi-couche kagomé.

Le comportement linéaire pour $T \ll \Theta_{\text{RMN}}$ puis la déviation à ce comportement qui se traduit par un maximum de K sont communs aux trois échantillons. **Il témoigne d'une physique robuste vis-à-vis de la dilution, donc liée à une propriété intrinsèque de la bi-couche kagomé. Notons que T_{max} est une nouvelle échelle de température pour $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$:**

$$T_g < T_{\text{max}} < \Theta$$

distincte de la température de gel T_g , et 10 fois plus faible que la température de Curie-Weiss ($T_{\text{max}} \approx \Theta/10 \approx 0.5 \text{ J}$).

II.1.2. Mise en évidence d'une susceptibilité macroscopique à deux composantes

Dans la Fig. V-5 nous comparons K (ordonnée à gauche) avec χ_{macro} (ordonnée de droite) pour l'échantillon $p=.95$. On notera le contraste entre la dépendance en température de K et χ_{macro} . En dessous de T_{max} , la susceptibilité macroscopique croît suivant une loi de type Curie. La différence entre K et χ_{macro} est clairement perceptible sur les spectres basse température de $^{71}\text{Ga}(4f)$, présentés dans la Fig.V-2 ; la flèche indique la position en champ approximative où devrait se trouver le maximum de la raie si le déplacement était effectivement égal à χ_{macro} .

Il est clair qu'un modèle de susceptibilité macroscopique à une seule composante n'est pas compatible avec nos résultats. Plutôt qu'un maximum du déplacement, nous devrions obtenir une forte croissance de celui-ci aux basses températures si la susceptibilité macroscopique était le reflet

d'une physique commune à tous les chromes. Ce contraste entre χ_{macro} et K indique au contraire que deux composantes doivent être considérées :

- l'une, uniforme, commune à tous les spins frustrés de la bi-couche kagomé que nous notons χ_{frustr} , et qui est reflétée par le déplacement K ;
- l'autre non homogène dans l'espace et qui traduit le comportement Curie basse température de χ_{macro} , que nous notons par C_{def}/T . Nous verrons qu'on retrouve cette composante de la susceptibilité dans la largeur de raie et qu'elle résulte de la substitution Ga/Cr.

La susceptibilité χ_{macro} qui sonde les deux susceptibilités présente deux composantes :

$$\chi_{\text{macro}} \approx \chi_{\text{frustr}} + C_{\text{def}}/T,$$

le terme C_{def}/T rendant inaccessible toute observation de χ_{frustr} à basse température par des mesures de susceptibilité macroscopique.

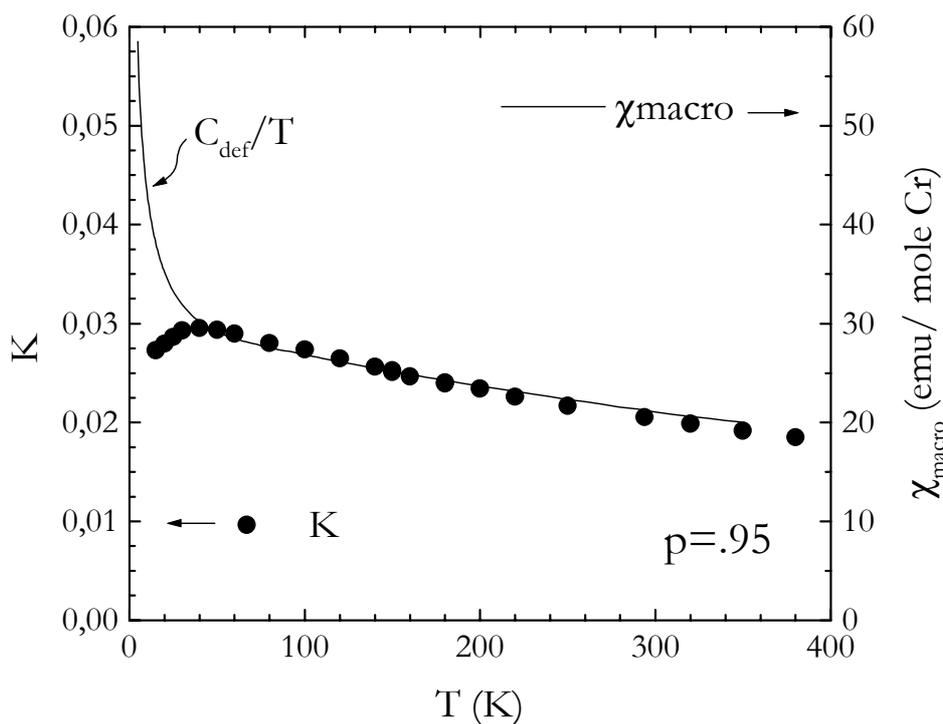


Figure V-5 : Déplacement RMN K (gauche) et susceptibilité macroscopique (droite) pour l'échantillon $p=.95$. La susceptibilité macroscopique est dominée à basse température par une contribution paramagnétique (C_{def}/T) liée à la substitution Ga/Cr. Puisque la susceptibilité macroscopique sonde le magnétisme des paires $\text{Cr}(4f_{vi})\text{-Cr}(4f_{vi})$ contrairement au déplacement, K et χ_{macro} ne suivent pas exactement la même loi à haute température.

II.2. Discussion

II.2.1. Comparaison avec les modèles existants

La susceptibilité pour les réseaux kagomé et pyrochlore a été calculée par différentes approches, mais jamais dans le cas spécifique de la bi-couche kagomé $S=3/2$. Si le comportement Curie-Weiss canonique pour $T < \Theta$ est bien reproduit, aucun de ces modèles théoriques ne donne d'indications pour le maximum que nous observons dans χ_{frustr} autour de $T_{\text{max}} \approx 0.5 \text{ J} \approx \Theta/10$.

Dans le cadre d'une théorie classique où la minimisation de l'hamiltonien Heisenberg est construite à partir de triangles et/ou tétraèdres non magnétiques (§ II.1, chap. I), plusieurs auteurs ont simulé les susceptibilités du réseau kagomé et pyrochlore par des calculs Monte-Carlo classiques [Reimers, 1991 ; Reimers, 1992 ; Harris, 1992 ; Schiffer, 1997 ; Moessner, 1999]. Dans

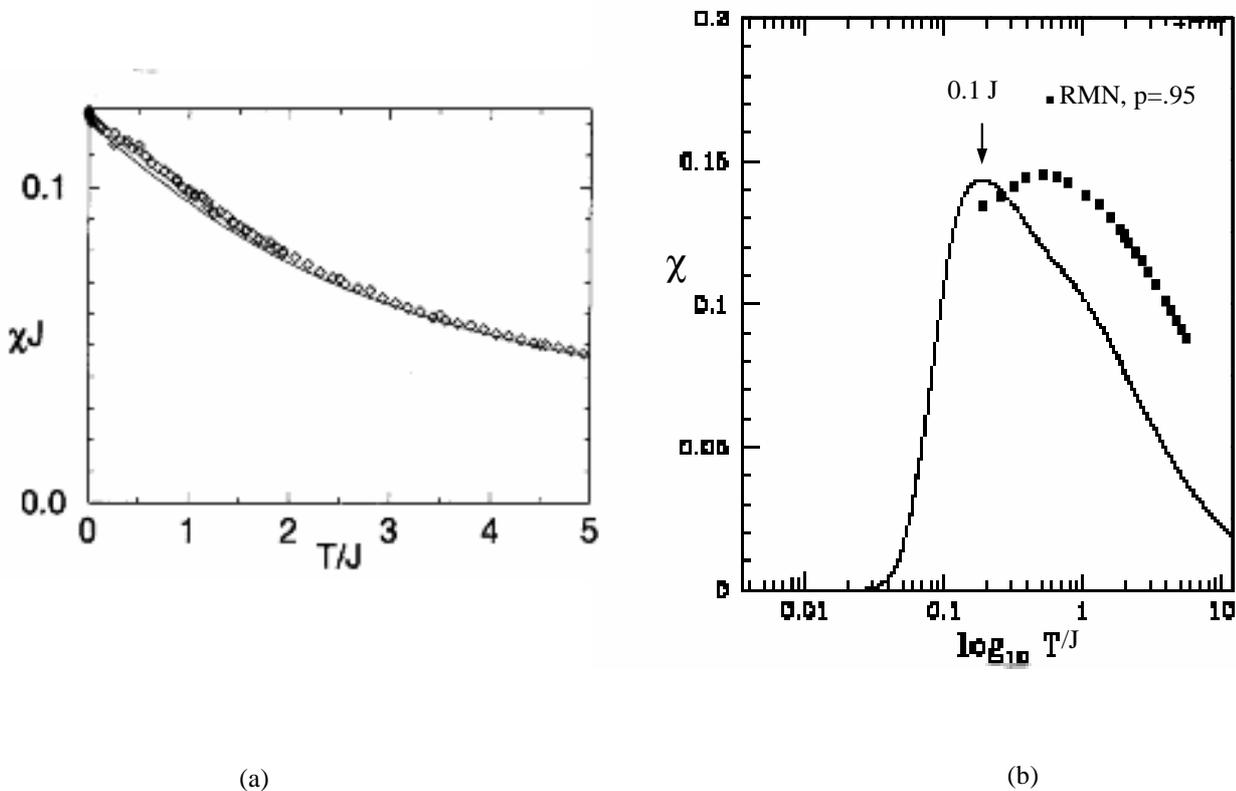


Figure V-6 : (a) Calcul Monte-Carlo classique (carré ouverts) et analytique (trait plein) de la susceptibilité du réseau pyrochlore [d'après Moessner, 1999]. (b) Calcul par diagonalisation exacte de la susceptibilité kagomé $S=1/2$ sur un réseau à $N=18$ sites (trait plein). On prendra garde à l'échelle logarithmique. Le maximum à $T_{\text{max}}=\Delta\approx 0.1 \text{ J}$ est indiqué par une flèche (le calcul pour le réseau kagomé à $N=36$ sites, que l'on peut considérer représentatif de la limite thermodynamique, donne une valeur plus faible pour le gap : $\Delta\approx 0.07 \text{ J}$, soit un maximum à $T_{\text{max}}\approx 0.07 \text{ J}$) [d'après Sindzinger, 2000]. Nous avons reporté le déplacement expérimental de $p=0.95$ (carrés solides) où $J=85 \text{ K}$ (§ III.1.2) ; le maximum de K est normalisé à celui de la susceptibilité théorique.

la Fig. V-6a nous présentons le calcul Monte-Carlo pour le réseau pyrochlore. Tous ces modèles suggèrent une susceptibilité de type Curie-Weiss qui s'étendrait jusqu'à basse température ($T \ll \Theta$), en accord avec le comportement haute température du déplacement K ($T > 100$ K). Bien que ces modèles ne prédisent pas de maximum dans la susceptibilité, tous concordent avec nos résultats quant à l'absence d'une remontée de type Curie à basse température, caractéristique de la susceptibilité macroscopique de $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$.

La susceptibilité χ_{frustr} pour le réseau kagomé $S=1/2$ a été calculée par diagonalisation exacte du hamiltonien Heisenberg et elle est présentée dans la Fig. V-6b [Sindzingre, 2000]. Contrairement aux simulations Monte-Carlo classiques, l'état fondamental est construit à partir de singulets de spins non magnétiques et un « gap » $\Delta \approx 0.1$ J apparaît dans la susceptibilité (§ II.4, chap. I). La susceptibilité présente un maximum à $T_{\text{max}} = \Delta \approx 0.1$ J et à basse température $\chi_{\text{frustr}} \sim \exp(-\Delta/T)$. Cependant il semble difficile de concilier ce maximum avec nos observations expérimentales. D'après la Fig. V-6b, on s'attendrait pour $T < T_{\text{max}}$ à une diminution bien plus marquée que la décroissance de 10 % observée expérimentalement dans K à $T=20$ K. Or, au-delà de la faible décroissance de K , **la valeur même du gap ne coïncide pas avec nos expériences** qui situent le maximum à $T_{\text{max}} \approx 0.5$ J. De plus, Δ devrait même être plus faible que 0.1 J pour des spins $S=3/2$, voire disparaître [Sindzingre, 2000]. Puisque les échelles d'énergie diffèrent, l'interprétation du maximum observé pour $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ est donc à chercher ailleurs que dans le gap prédit par ce modèle. Notons que la perte d'intensité ne nous permet malheureusement pas de sonder les prédictions d'un tel modèle ; il peut donc rester compatible avec nos observations qui ne montrent pas l'ouverture totale d'un gap seulement à une température élevée par rapport au gap Δ attendu. Nos expériences révèlent que d'autres paramètres physiques sont à l'évidence à prendre en compte pour des températures supérieures à celles du gap.

On peut notamment s'interroger sur l'effet de la structure en bi-couche de $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. La structure en bi-couche présente la particularité d'être constituée à la fois de tétraèdres et de triangles, et la minimisation de l'hamiltonien Heisenberg classique impose que l'énergie soit à la fois minimisée sur les tétraèdres et les triangles ($\sum \mathbf{S}_i = \mathbf{0}$ où $i \in \text{triangle et/ou tétraèdre}$). Or, comme nous l'indiquons plus loin dans la Fig. V-9, les tétraèdres sont allongés dans $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, cette distorsion affectant les couplages Cr-Cr. Moessner et al. ont suggéré que cette distorsion entraîne l'existence d'un moment non compensé paramagnétique sur chaque tétraèdre [Moessner, 1999] qui contribuerait au déplacement K par un terme $\sim .05/T$. Cette contribution est faible par rapport au déplacement observé expérimentalement (à $T=20$ K elle est estimée à $.0025 \ll K \approx .028$) et il semble difficile d'envisager qu'il puisse compenser l'ouverture complète d'un gap à basse température. Cependant, cette discussion reste spéculative car l'observation réelle d'une remontée de K en $1/T$ à basse température est compromise par la perte d'intensité.

II.2.2. Interprétation en termes de corrélations magnétiques

Dans ce contexte, il apparaît naturel de rechercher une interprétation en termes plus conventionnels. Le maximum en température que nous observons dans la susceptibilité χ_{frustr} de $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ indique une rigidité magnétique croissante du système de spins. Comme dans tous les systèmes bidimensionnels AF, nous proposons que ce **maximum indique le renforcement des corrélations magnétiques**. La faible décroissance de K en dessous du maximum est donc une indication que les corrélations restent à courte portée.

Les composés à base de Mn^{2+} ($S=5/2$) : K_2MnF_4 , BaMnF_4 , Rb_2MnCl_4 et Cs_2MnCl_4 , sont des réalisations expérimentales de systèmes $d=2$ AF Heisenberg ; leur susceptibilité $\chi_{d=2}$ est présentée dans la Fig. V-7 [de Jongh, 1990]. Notamment K_2MnF_4 a été un des premiers composés reconnus comme bidimensionnel [Breed, 1966], et pour cette raison a été étudié de façon extensive. Tous sont des bi-couches de réseaux carrés, donc non frustrés. Les susceptibilités de la Fig. V-7 sont représentatives des systèmes $d=2$. A haute température $\chi_{d=2}$ suit une loi de Curie-Weiss, jusqu'à une température $T_{\text{max}} \approx \Theta$ où $\chi_{d=2}$ présente un maximum, associé à un développement des corrélations magnétiques. Contrairement à un système $d=3$ où s'établit un ordre à longue portée à $T_c \approx \Theta$ ($\xi_{d=3}(T) \rightarrow \infty$, $T \rightarrow T_c$), un système $d=2$ aura une longueur de corrélation $\xi_{d=2}(T)$ finie à $T_{\text{max}} \approx \Theta$: les fluctuations critiques ne se développent pas complètement. **Dans le cas de la bi-couche kagomé de $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, nous suggérons que la frustration empêche les corrélations de se développer jusqu'à la température $T_{\text{max}} \approx \Theta/10$.**

Il faut préciser, qu'un ordre à longue portée de type Néel s'établit dans les composés de la Fig. V-7 à $T_c \sim T_{\text{max}}$, où plus généralement dans les composés $d=2$: il trouve son origine dans une augmentation de $\xi_{d=2}(T)$ à température décroissante, associé à un faible couplage J_{\perp} entre plans¹. Il ne faut plus alors considérer le couplage transverse entre spins individuels mais entre groupes de spins corrélés. Un argument de type champ moyen montre que la température de transition $T_c \approx \xi_{d=2}(T=T_c) J_{\perp} S^2$ et le caractère $d=3$ est au final rétabli par la divergence de $\xi_{d=2}(T)$ ($\xi_{d=2}(T) \rightarrow \infty$, $T \rightarrow 0$ K), donc par la physique $d=2$.

¹ Une anisotropie de « type Ising » (un terme $D \sum_i (S_z)_i^2$ dans le hamiltonien) peut aussi être à l'origine de la transition de phase. Le système $d=2$ Heisenberg devient un système Ising $d=2$, dans lequel peut s'établir un ordre à longue portée pour $T_c \neq 0$.

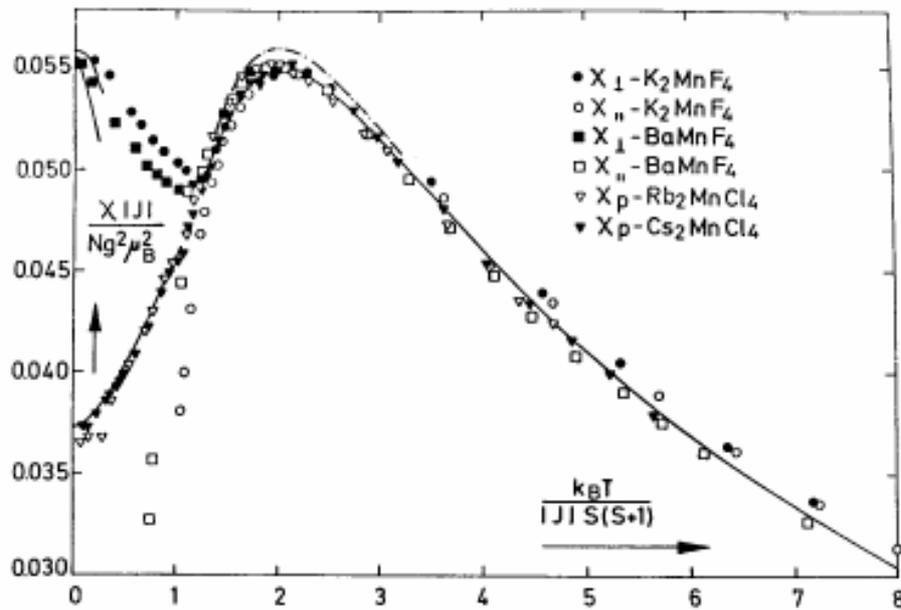


Figure V-7 : Susceptibilités des composés Heisenberg $d=2$ AF (non frustrés) à base de manganèse Mn^{2+} ($S=5/2$). Tous sont des bi-couches de réseaux carrés. Les susceptibilités sont mesurées sur des monocristaux pour K_2MnF_4 ($J=4.2$ K) et $BaMnF_4$ ($J=2.8$ K), et sur des poudres pour Rb_2MnCl_4 ($J=6.1$ K) et Cs_2MnCl_4 ($J=4.95$ K). La susceptibilité passe par un maximum à $T_{max} \approx \Theta$. Une transition de phase de Néel est détectée à $T_N \approx T_{max}/2$, comme on le constatera pour K_2MnF_4 et $BaMnF_4$ où $\chi_{\perp} \neq \chi_{\parallel}$ à $T < T_N$ [d'après de Jongh, 1990].

Cette interprétation en termes de corrélations magnétiques est appuyée par des résultats récents de diffraction élastique de neutrons. Nous avons souligné que les études neutrons avaient établi que les corrélations magnétiques dans la phase type verre de spins sont à courte portée, proches de deux fois la distance Cr-Cr (d_{Cr-Cr}), et compatibles avec l'existence de sous-groupes de spins dynamiques de moment nul (§ III.2, chap. I). En parallèle à cette thèse, C. Mondelli² et H. Mutka (ILL, Grenoble) ont pu observer le spectre de diffraction neutrons $S(q)$ de $SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O_{19}$ jusqu'à $T=200$ K, grâce à des spectromètres permettant de couvrir une gamme d'énergie sur quatre ordres de grandeurs (de 1 μeV à 10 meV) et mieux adaptés pour l'étude de poudres [Mondelli, 1999*** ; Mondelli 2000**]. Dans la Fig.V-8 nous présentons l'évolution en température de $S(q)$

² Le résultat que nous présentons Fig. V-8 est partie intégrante de la thèse de C. Mondelli consacrée à l'étude neutrons de $SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O_{19}$, et plus spécifiquement aux effets de dilution dans la phase verre de spins [Mondelli, 1999* ; Mondelli, 2000* ; Mondelli, 2000**].

pour des températures allant de $T=1.5$ K à $T=200$ K. Pour $1.5 \text{ K} \leq T \leq 60 \text{ K}$, $S(q)$ est un pic diffus centré à $q_0=1.5 \text{ \AA}^{-1}$ dont la largeur ($\propto 1/\xi$) est constante en température. A $T>60$ K, le pic s'élargit rapidement à température croissante et une fraction croissante du spectre est « transférée » vers $q=0$, le spectre recouvrant l'allure attendue pour un comportement purement Curie-Weiss ($S(q) \neq 0$, $q \rightarrow 0$). La Fig. V-8 indique clairement que les corrélations magnétiques apparaissent précisément dans la gamme de température où nous observons le maximum dans χ_{frustr} . Ce dernier en est donc la signature dans la susceptibilité. Un deuxième point important de la Fig. V-8 est la dépendance en température de ξ . Pour $T \ll 60$ K jusqu'à au moins $T=70$ mK (Fig. I-14, chap. I), ξ est rigoureusement constant en température, saturant à $\xi \approx 2 d_{\text{Cr-Cr}}$. On peut noter que cette propriété a été prédite dans le cadre du réseau pyrochlore $S=1/2$ (§ II.3, chap. I) [Canals, 1998], mais la saturation devrait avoir lieu à $T \ll 0.1$ J, comme le gap pour χ_{frustr} prédit pour un état fondamental de singulets de spins. La faible décroissance de la susceptibilité sans doute reflète la saturation de ξ ; contrairement aux systèmes $d=2$ pour lesquels la longueur de corrélation diverge, l'établissement d'un ordre $d=3$ est ici exclue.

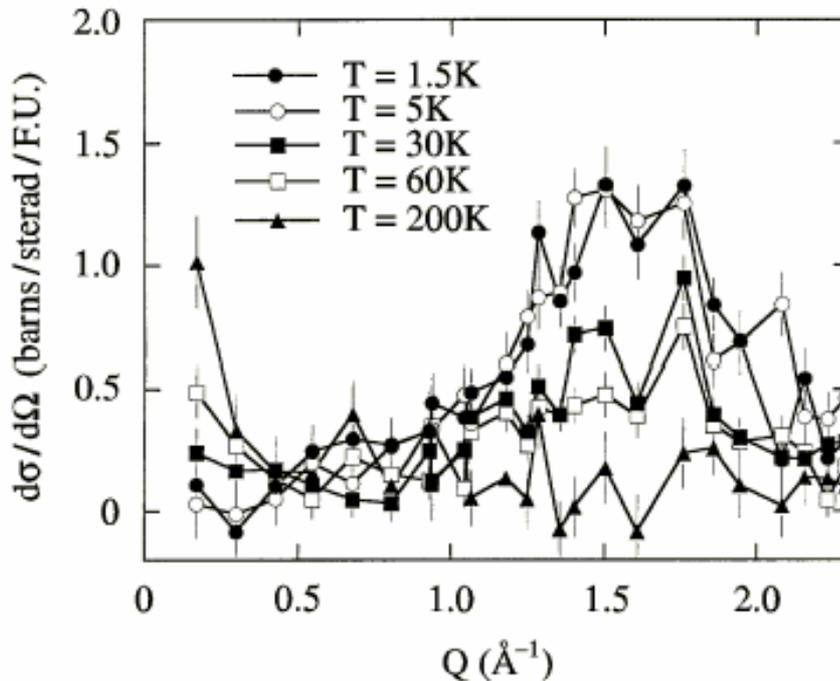


Figure V-8 : Spectre de diffraction $S(q)$ pour $1.5 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$ d'une poudre de $\text{SrCr}_{2p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ ($p=0.89$) [d'après Mondelli, 1999***].

II.3. Conclusions

La RMN de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ nous permet de sonder les propriétés intrinsèques de la bi-couche kagomé et d'observer la susceptibilité frustrée χ_{frustr} , jusqu'alors inaccessible par des mesures macroscopiques. Nous identifions un maximum en température dans χ_{frustr} à $T_{\text{max}} \approx 40\text{-}50 \text{ K} \approx 0.5 \text{ J}$ élevé par rapport aux prédictions théoriques actuelles et robuste à l'introduction de la dilution. **Le maximum reflète l'apparition de corrélations magnétiques à courte portée dans $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ et l'absence de chute brutale de χ_{frustr} confirme la faible portée des corrélations.**

Bien que nous ayons identifié l'origine du maximum, nous n'avons pas répondu à la question plus fondamentale : pourquoi ξ sature-t-il à partir de $.5 \text{ J}$? La question reste ouverte. Le regroupement des résultats neutrons et RMN suggère que cette température pourrait correspondre à l'amorce d'un état liquide dans le système, mais au sens « classique ». Dans un traitement classique du problème, l'état fondamental est construit à partir de triangles et/ou tétraèdres de spins de moment total nul ($\sum \mathbf{S}_i = \mathbf{0}$ où $i \in$ triangle et/ou tétraèdre) avec une longueur de corrélation spin-spin $\xi \approx 1\text{-}2 a$, où a est la distance spin-spin (§ II.5, chap. I). Ces conditions sont ici remplies à $T = .5 \text{ J}$. Manque à cette température un aspect essentiel de l'état liquide : l'aspect dynamique. Celui-ci ne se manifeste qu'à plus basse température ($\approx 0.1 \text{ J}$), comme le révèle la μSR . Ce décalage entre les propriétés « statiques » et dynamiques est peut être à l'image du pseudogap dans les cuprates HT_c . L'apparition du pseudogap ne s'accompagne pas d'un changement dans la dynamique de spin, celle-ci ne se manifestant qu'à plus basse température [Julien, 1997].

La robustesse du maximum de χ_{frustr} à la dilution témoigne aussi du caractère à courte portée des corrélations. Dans un système ordonné de type Néel, la dilution entraîne une diminution de la température de Néel T_N : la distribution aléatoire des lacunes de spin supprime, à dilution croissante, les chemins d'interaction longue portée entre spins. T_N disparaît lorsque le seuil de percolation p_c du réseau est atteint (noter que $p_c \approx 0.5$ pour la bi-couche kagomé). En ce sens la valeur quasi constante de T_{max} de nos échantillons est une indication du caractère courte portée des corrélations dans $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ et la variation de ξ avec p doit être négligeable. Cette insensibilité à la dilution est une caractéristique que l'on retrouve dans la physique basse température de $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ (voir la chaleur spécifique et la μSR , § III.2, chap. I) et souligne la nature locale des propriétés magnétiques de ce composé.

Enfin, toutes ces propriétés sont-elles universelles ou spécifiques de $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$? Par exemple le comportement de la susceptibilité χ_{frustr} à bien des égards semblable à un système $d=2$, est-elle une propriété liée à la nature quasi-2d de la bi-couche kagomé et sera-t-il de même pour un réseau pyrochlore $d=3$? Ou la remontée de Curie basse température de χ_{macro} , caractéristique de tous les composés géométriquement frustrés (§ III.1, chap. I), est-elle une propriété extrinsèque liée uniquement aux défauts comme dans $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$? Nous avons tenté d'y répondre au

cours de la thèse par l'étude de RMN du composé kagomé $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ et pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, considérés comme de bons représentants de la physique géométriquement frustrée (§ III.3, chap. I). Malheureusement, l'étude RMN de ces composés (RMN du proton pour le premier, et RMN du titane pour le second) s'est révélée inexploitable pour des études statiques (couplage hyperfin trop faible dans le premier cas, effets quadrupolaires importants dans le second cas).

III. Etude haute température de K : couplages de la bi-couche kagomé

Dans le chapitre III nous avons vu qu'une description réaliste des interactions Cr-Cr dans $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ montre que deux couplages assurent la structure en bi-couche kagomé (Fig. V-9) : le couplage Cr(12k)-Cr(12k) du plan kagomé, qu'on note J , et le couplage Cr(12k)-Cr(2a), qu'on note J' . Les couplages J et J' n'ont pas été déterminés expérimentalement. Dans ce paragraphe nous nous proposons de les évaluer par une étude haute température du déplacement K .

A priori si la susceptibilité macroscopique reflétait la susceptibilité de la bi-couche kagomé on pourrait évaluer J et J' par une étude haute température de χ_{macro} . Malheureusement χ_{macro} sonde, en plus des chromes de la bi-couche kagomé, la susceptibilité des paires Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi}) et les substitutions Ga/Cr (§ III.2), ces dernières contribuant par un terme C_{def}/T . Au contraire, K sonde exclusivement la susceptibilité de la bi-couche kagomé. Nous présentons dans ce paragraphe une étude champ moyen haute température de K sur les échantillons $p=.81, .89$ et $.95$, qui nous permet d'évaluer J et J' . A partir de ces deux couplages, nous arrivons à montrer qu'on peut « reconstruire » la susceptibilité macroscopique en incluant la susceptibilité de paires Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi}) et un terme paramagnétique pour les substitutions Ga/Cr. Enfin, en nous basant sur l'analyse de χ_{macro} , nous évaluons l'ordre de grandeur du couplage hyperfin de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ aux chromes Cr(12k, 2a).

III.1. Modèle de champ moyen pour le comportement haute température

III.1.1. Susceptibilités champ moyen de Cr(12k) et Cr(2a)

Notre analyse champ moyen dans $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ est semblable à l'analyse champ moyen des composés ferrimagnétiques qui présentent au moins deux sites magnétiques non équivalents [Herpin, 1968]. En effet les deux sites Cr(12k) et Cr(2a) de la bi-couche kagomé n'ont pas a priori le même environnement magnétique (Fig. V-9) :

- Cr(2a) a 6 proches voisins Cr(12k),
- Cr(12k) a 5 proches voisins : 4 Cr(12k) et 1 Cr(2a),

Les couplages Cr-Cr sont dominés par une interaction directe (§ I.2, chap. III). La différence entre les distances Cr-Cr (Fig. V-9) et les angles Cr-O-Cr des deux sites, devraient alors conduire à un

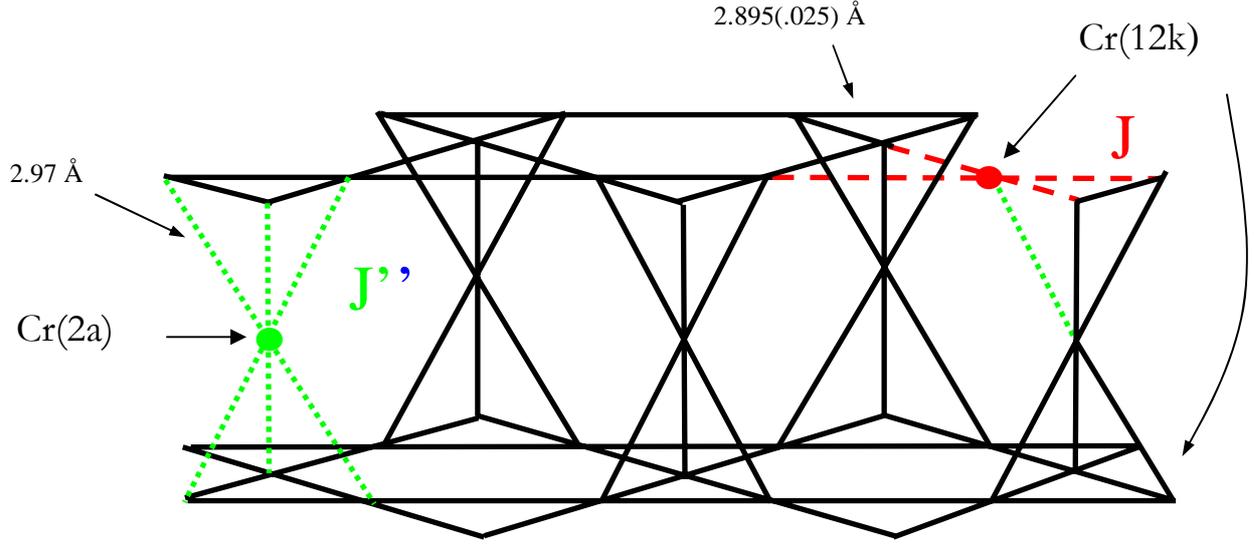


Figure V-9 : Schéma de la bi-couche kagomé. Gauche : couplage $Cr(2a)-Cr(12k)$ (J'). Droite : couplage $Cr(12k)-Cr(12k)$ (J) du plan kagomé. L'environnement octaédrique de $Cr(12k)$ étant déformé, la distance $Cr(12k)-Cr(12k)$ est une valeur moyenne (l'écart type est indiqué entre parenthèses).

couplage J plus important que J' : $0 < J' < J$. Le réseau kagomé n'étant pas régulier (Fig. III-1, chap. III), J est une interaction moyenne.

Le hamiltonien Heisenberg de la bi-couche kagomé s'écrit donc :

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} [\mathbf{S}_{12k,i} \cdot \mathbf{S}_{12k,j} + \varepsilon \mathbf{S}_{2a,i} \cdot \mathbf{S}_{12k,j}]$$

où nous avons introduit $0 < \varepsilon = J'/J < 1$. Le premier terme représente l'interaction entre spins du plan kagomé. Le second, l'interaction entre spins sur le site $Cr(2a)$ et sur le plan kagomé. La somme porte sur les spins proches voisins de la bi-couche kagomé.

Une analyse champ moyen nous permet de calculer χ_{12k} et χ_{2a} , les susceptibilités respectives de $Cr(12k)$ et $Cr(2a)$. Le calcul, présenté dans l'annexe B, donne :

$$\chi_{12k} = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T f(T)} \left(1 - \frac{p_{2a} S(S+1) \varepsilon J}{3k_B T} \right) \quad [1]$$

et

$$\chi_{2a} = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T f(T)} \left(1 + \frac{6 p_{12k} S(S+1) (2/3 - \varepsilon) J}{3k_B T} \right) \quad [2]$$

où $f(T) = 1 + 4p_{12k}S(S+1)J/3k_B T - 6p_{12k}p_{2a}(\varepsilon)JS(S+1)/3k_B T^2$ et $\mu_{\text{eff}} = g\mu_B \sqrt{S(S+1)}$ est le moment effectif. Les deux expressions ne sont pas identiques en raison de la différence d'environnement magnétique des deux sites. p_{12k} et p_{2a} sont les occupations des sites $Cr(12k)$ et $Cr(2a)$, connues d'après les affinements neutrons (Tab. III-3, chap. III). Les seules inconnues sont J et ε et μ_{eff} .

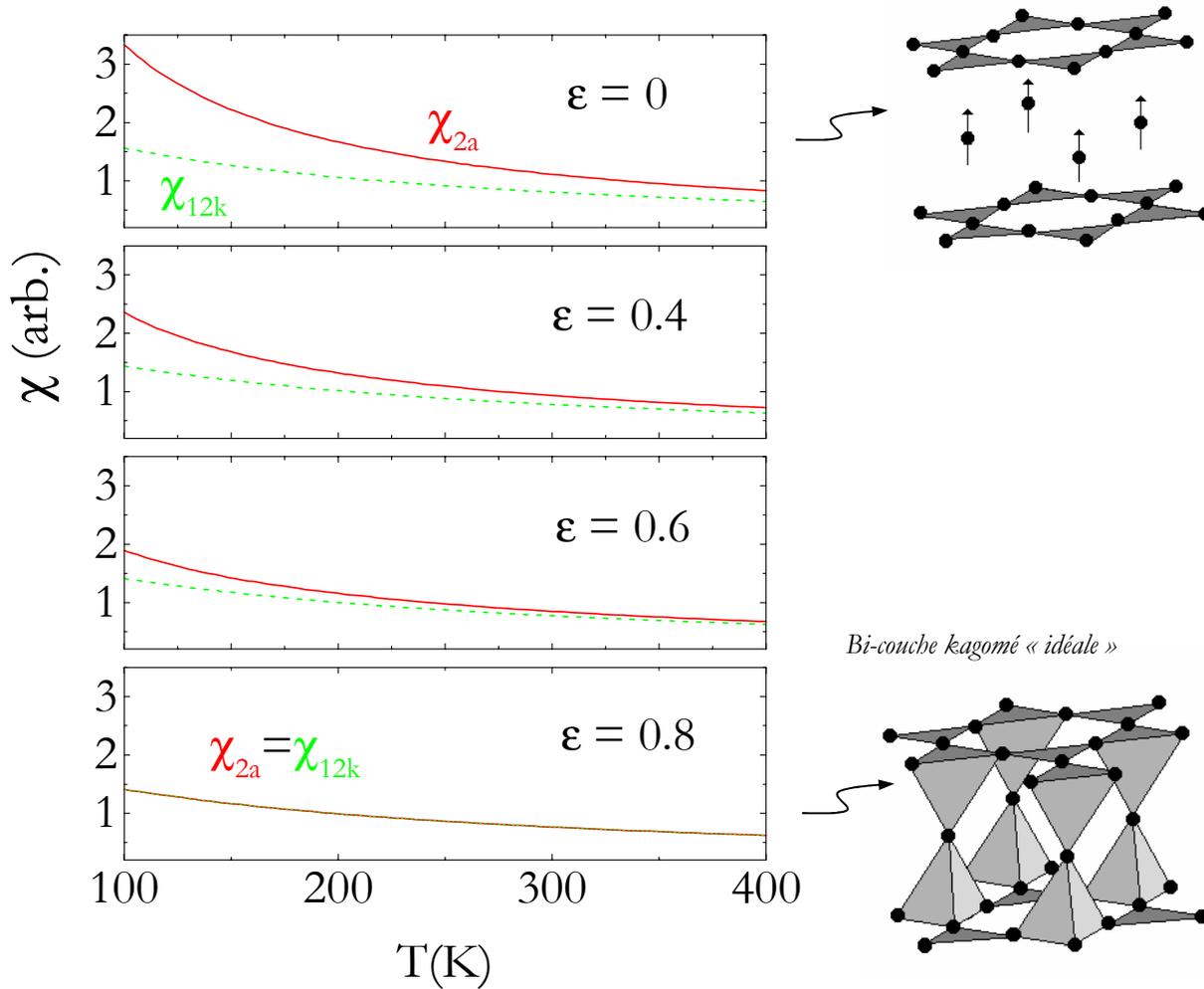


Figure V-10 : Variation en température des susceptibilités champ moyen χ_{12k} et χ_{2a} , avec une valeur croissante de ε ($J=85$ K et $p_{12k}=p_{2a}=1$).

L'évolution de χ_{12k} et χ_{2a} à ε croissant et J fixé, est présentée dans la Fig. V-10 :

- dans la limite $\varepsilon=0$, χ_{12k} suit une loi de Curie-Weiss avec une température Curie-Weiss du réseau kagomé : $4p_{12k}JS(S+1)/3k_B$. Au contraire, χ_{2a} suit une loi de Curie car nous avons libéré le spin du site Cr(2a) de son environnement magnétique ($J'=0$) ;
- lorsque ε augmente, le comportement purement paramagnétique de χ_{2a} disparaît progressivement, alors que χ_{12k} est peu affecté ;
- le cas de figure $\chi_{12k}=\chi_{2a}$ est particulièrement intéressant. Les deux sites Cr(2a) et Cr(12k) sont alors équivalents vis-à-vis de la réponse à un champ extérieur. En égalant les expressions [1] et [2], le rapport entre les constantes de couplages est alors $\varepsilon=\varepsilon_0=4p_{12k}/(6p_{12k}-p_{2a})$. Le rapport ε_0

correspond à une bi-couche kagomé que nous définissons comme « idéale ». Pour une substitution homogène ($p_{12k}=p_{2a}=p$), $\epsilon_0=0.8$, le champ effectif sur Cr(2a) ($6J'$) et sur Cr(12k) ($4J+J'$) sont identiques ($6J'=4J+J'$).

III.1.2. Analyse haute température du déplacement K

En utilisant les expressions [1] et [2], le déplacement K est (§ I.5 du chap. IV) :

$$K \propto [9 \chi_{12k} + 3 \delta \chi_{2a}] \quad [3]$$

où nous avons introduit $\delta=A(4f, 2a)/A(4f, 12k)$. Les constantes hyperfines $A(4f, 2a)$ et $A(4f, 12k)$ interviennent dans la forme de la dépendance en température de K via leur rapport δ . Ce rapport est $\delta>1$, voire peut être $\delta\approx 2$ (§ I.5, chap. IV). L'évolution en température de K est fonction des trois inconnues : J , ϵ et δ .

Il est intéressant de comparer K à l'expression de la susceptibilité de la bi-couche kagomé que l'on obtiendrait par une mesure macroscopique haute température :

$$\chi_{\text{frustr}} = 6 p_{12k} \chi_{12k} + p_{2a} \chi_{2a} \quad [4]$$

où χ_{12k} et χ_{2a} sont maintenant pondérés par 6 et 1, respectivement le nombre de Cr(12k) et Cr(2a) par formule unité du composé idéal $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ ($p=1$). K est une mesure indépendante de la susceptibilité de la bi-couche kagomé mais avec une pondération différente par rapport à χ_{frustr} . En utilisant $\delta\approx 2$, χ_{12k} et χ_{2a} contribuent à K dans un rapport 6/9 au lieu de 1/6 pour χ_{frustr} . K , au contraire de χ_{frustr} , est plus sensible à la dépendance en température de χ_{2a} , et, en particulier, sensible à la valeur de ϵ .

Notre objectif est de déterminer la valeur des trois inconnues J , ϵ et δ par un ajustement du déplacement à $T\geq 100$ K en utilisant l'expression [3]. Une infinité de solutions (J , ϵ , δ) reproduisent la variation linéaire de K^{-1} . Dans la Fig. V-11a nous présentons les solutions (J , ϵ , δ) obtenues pour l'ajustement de l'échantillon $p=.95$. A une valeur donnée de ϵ (abscisse), on associe une valeur de δ (Fig. V-11a, haut) et de J (Fig. V-11a, bas).

Afin d'explorer l'espace de solutions (J , ϵ , δ), nous examinons la variation de δ avec ϵ :

- la limite $\epsilon\rightarrow 0$ entraîne que $\delta\rightarrow 0$. En effet lorsque $\epsilon=0$, χ_{2a} suit une loi de Curie : le comportement linéaire de K^{-1} ne peut être reproduit que si l'on découple les noyaux de Ga(4f) de Cr(2a) ($A(4f, 2a)=0$), donc $\delta=0$;
- lorsque ϵ augmente, δ croît de façon monotone, la contribution de Curie de χ_{2a} disparaissant progressivement ;

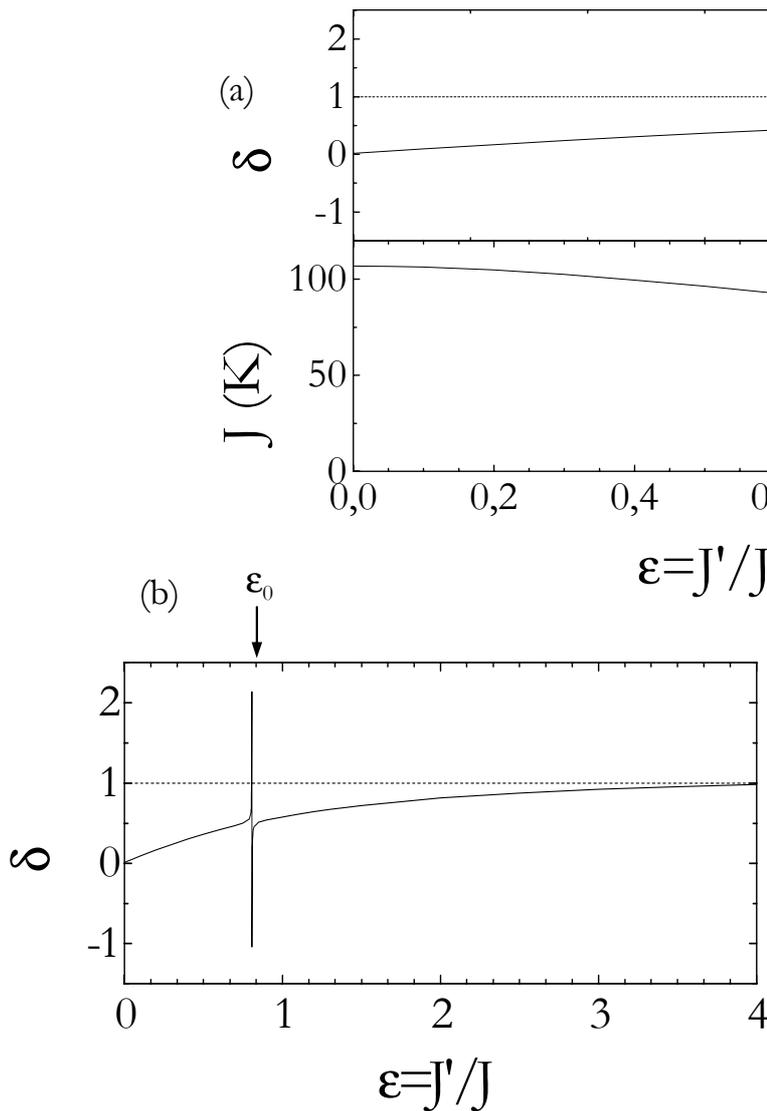


Figure V-11 : (a) Solutions (J, ε, δ) qui reproduisent la variation linéaire de K^{-1} avec la température pour l'échantillon $p=.95$. Pour une valeur donnée de ε , il y a une valeur associée de δ (haut) et de J (bas). (b) Variation de δ pour des valeurs de ε allant de 0 à 4. $\delta \geq 1$ si $\varepsilon \geq 4$ ou si $\varepsilon \approx \varepsilon_0$.

- pour $\varepsilon = \varepsilon_0$: $\chi_{12k} = \chi_{2a} = \chi_{\text{frustré}} / (6 p_{12k} + p_{2a})$ et l'expression [3] se réduit à $K \propto (9 + 3\delta) = \chi_{\text{frustré}}$. La dépendance en température est donc complètement fixée par le couple de valeurs (J, ε) , quelle que soit la valeur de δ ;
- quand $\varepsilon > \varepsilon_0$, on recouvre la variation monotone de δ .

On constatera dans la Fig. V-11a que J décroît de façon monotone à ε croissant. Le rapport ε étant borné ($0 < \varepsilon < 1$), nous pouvons déjà conclure que le couplage J doit lui aussi être borné et d'après la Fig. V-11a : $80 \text{ K} \leq J \leq 100 \text{ K}$. Parmi toutes ces solutions (J, ε, δ) , seules celles pour lesquelles $\delta > 1$ ont une signification physique. D'après la Fig. V-11b deux possibilités subsistent :

- (i) les valeurs $\varepsilon \approx \varepsilon_0$, synonymes d'une bi-couche kagomé idéale ;

(ii) les valeurs $\varepsilon \geq 4$. Ce cas ne correspond pas aux prédictions que l'on peut faire à partir de la structure.

Ainsi nous concluons que les deux plans kagomé sont fortement couplés. Toutefois le système reste essentiellement bidimensionnel et il nous paraît maladroit de le qualifier, comme cela a été le cas [Lee, 1996*], de « pyrochlore slab » puisque la physique du pyrochlore est essentiellement $d=3$.

La variation linéaire de K^1 avec la température reflète bien la susceptibilité d'une bi-couche kagomé, où la susceptibilité est de même amplitude pour les deux sites Cr(12k) et Cr(2a) ($\chi_{12k} = \chi_{2a}$). La variation en température du déplacement K est indépendante de δ c'est-à-dire des amplitudes relatives des couplages hyperfins. Elle constitue alors une mesure de la susceptibilité de la bi-couche kagomé haute température telle qu'on l'obtiendrait par des mesures macroscopiques : $K \propto \chi_{\text{frustr.}}$

Nous avons évalué J et J' pour les trois échantillons $p=.81, .89$ et $.95$. Les constantes de couplage, présentées dans le Tab. V-2, sont indépendantes de la dilution, en accord avec les conclusions du chapitre III (§ II.2.3). Les valeurs de J et J' trouvées sont en bon accord avec les couplages observés dans les oxydes magnétiques contenant Cr^{3+} (Fig. V-12). En particulier, la valeur de J est voisine de la constante de couplage observée dans Cr_2O_3 : $J(\text{Cr}_2\text{O}_3)=76(3)$ K, qui possède un environnement proche de Cr(12k) (Tab. III-2, chap. III).

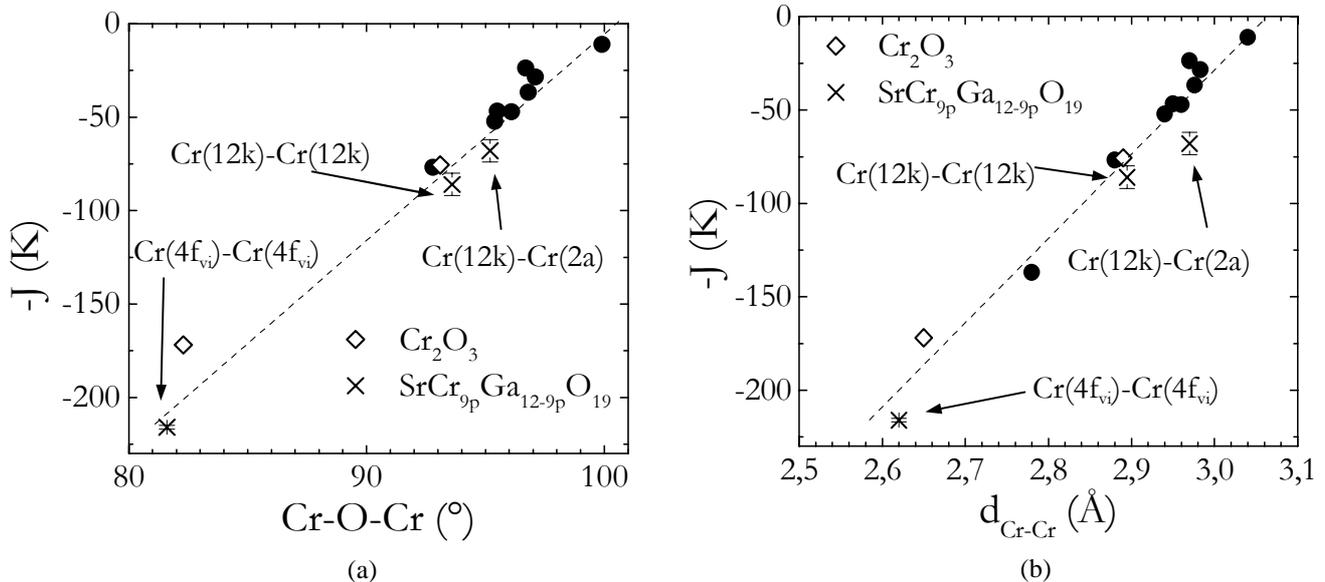


Figure V-12 : Les couplages de $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, $p=.95$ ont été reportés sur la Fig. III-2 du chapitre III qui résume la variation des couplages Cr-Cr d'oxydes contenant Cr^{3+} dont les angles de liaison sont proches de 90° .

p	ϵ_0	ϵ	J (K)	J' (K)
.81	.834	.82(2)	94(9)	77(9)
.89	.808	.81(2)	85(6)	69(7)
.95	.808	.80(1)	86(6)	68(6)

Tableau V-2 : *Couplages J et J' pour les échantillons p=.81, .89, et .95 déduits de l'ajustement haute température de K^{-1} en utilisant l'expression [3]. Les erreurs sont gouvernées par les incertitudes sur p_{12k} et p_{2a} de la diffraction de neutrons.*

III.2. Retour sur la susceptibilité macroscopique

III.2.1. Analyse haute température de χ_{macro}

Connaissant J et ϵ , nous sommes en mesure de reproduire le comportement haute température de la susceptibilité macroscopique de $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. Cette dernière est la somme de trois contributions, présentées dans la Fig. V-13 :

$$\chi_{\text{macro}} = (6 p_{12k} \chi_{12k} + p_{2a} \chi_{2a}) + p_{\text{fvi}}^2 \chi_{\text{paire}} + C_{\text{def}}/T \quad [5]$$

où :

- le premier terme entre parenthèses correspond à la susceptibilité χ_{frustr} de l'expression [4] ;
- le deuxième terme est la contribution des paires $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})\text{-Cr}(4f_{\text{vi}})$. χ_{paire} est la susceptibilité d'une paire isolée de $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})\text{-Cr}(4f_{\text{vi}})$, dont le calcul est présenté dans l'annexe C :

$$\chi_{\text{paire}} = \frac{2 \mu_{\text{eff}}^2}{S(S+1) k_B T} \frac{\exp(-\beta \Delta) + 5 \exp(-3\beta \Delta) + 14 \exp(-6\beta \Delta)}{1 + 3 \exp(-\beta \Delta) + 5 \exp(-3\beta \Delta) + 7 \exp(-6\beta \Delta)}$$

où $\Delta=216$ K est le gap entre l'état singulet et le premier état triplet [Lee, 1996*]. χ_{paire} est pondéré par p_{fvi}^2 , la probabilité statistique d'avoir une paire $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})\text{-Cr}(4f_{\text{vi}})$ par maille de $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ [Lee, 1996*]. La valeur de p_{fvi} est connue d'après les affinements neutrons ;

- le troisième terme prend en compte la composante de Cuire, évidente à basse température, dont nous verrons qu'elle est due aux substitutions Ga/Cr.

Dans la Fig. V-13 on constatera que la contribution $p_{\text{paire}} \chi_{\text{paire}} + C_{\text{sub}}/T$ pour $T \geq 100$ K, c'est-à-dire pour des températures de l'ordre de Θ , résulte en une susceptibilité quasi constante. Cette contribution compromet la détermination précise de la température de Curie-Weiss de la bi-couche kagomé ainsi que de la valeur du moment effectif μ_{eff} à partir de χ_{macro} (un point que nous avons déjà mentionné dans le § II.2.1 du chapitre III).

Nous fixons J et ϵ aux valeurs du Tab. V-2. Les seules inconnues dans l'expression [5] sont alors la constante de Curie C_{def} et le moment effectif μ_{eff} .

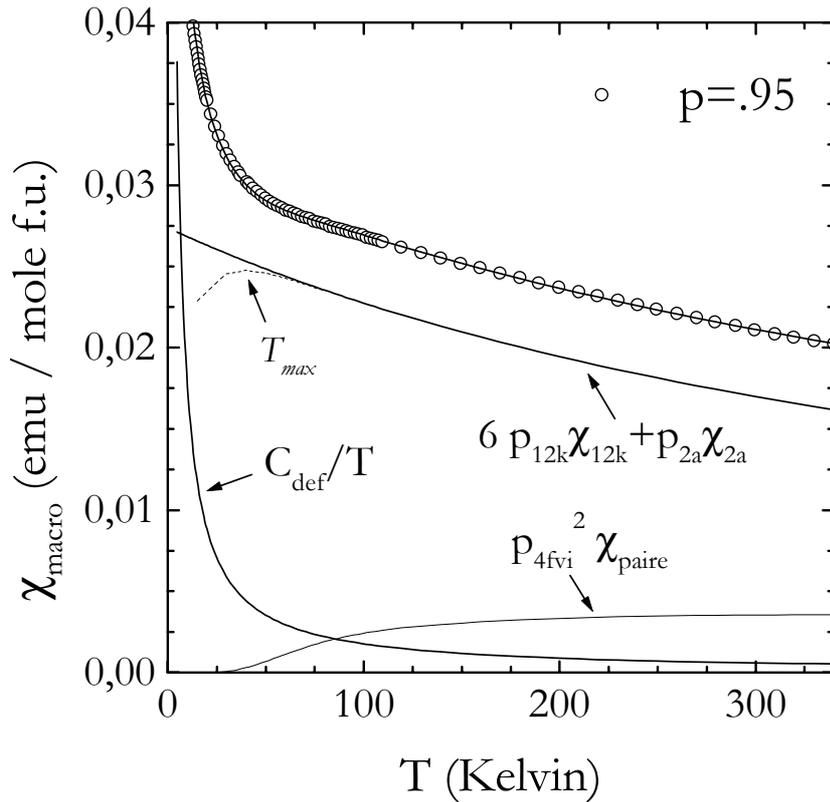


Figure V-13 : Les différentes contributions à la susceptibilité macroscopique haute température : $\chi_{frustr} = 6 p_{12k} \chi_{12k} + p_{2a} \chi_{2a}$ pour la bi-couche kagomé, $p_{4fvi}^2 \chi_{paire}$ pour les paires $Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi})$, C_{def}/T pour la substitutions Ga/Cr . Les données de susceptibilité basse température seront présentées dans le chapitre VI. Ici, notre analyse ne concerne que le domaine $T \geq 100$ K.

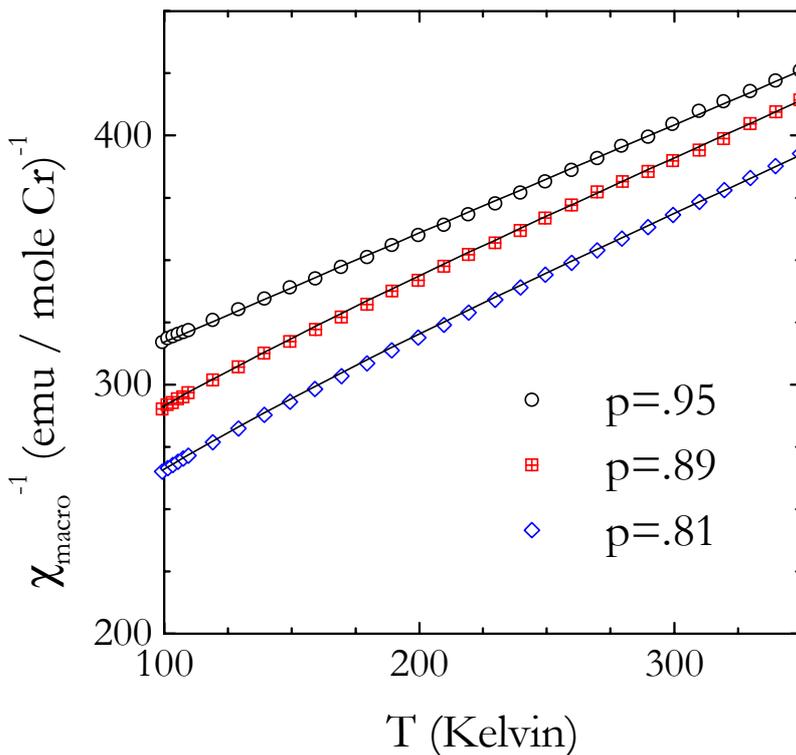


Figure V-14 : Ajustement haute température ($T \geq 100$ K) de χ_{macro}^{-1} des échantillons $p=.81, .89$ et $.95$ en utilisant l'expression [5]. Les seules inconnues sont la constante de Curie C_{def} et le moment effectif μ_{eff} . J et ϵ sont fixés aux valeurs du Tab. V-1. p_{12k} , p_{2a} et p_{4fvi} aux valeurs déduites par les affinements neutrons (Tab. III-3, chap. III).

p	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$	$C_{\text{def}} (\text{emu K/ mole f.u.})$
.81	4.06(7)	0.47(12)
.89	3.98(5)	0.32(8)
.95	4.02(4)	0.17(8)

Tableau V-3 : Moment effectif μ_{eff} et constante de Curie C_{def} pour les échantillons $p=.81, .89, \text{ et } .95$ déduits de l'ajustement haute température de χ_{macro}^{-1} en utilisant l'expression [5].

Dans la Fig. V-14 nous présentons l'ajustement de la susceptibilité macroscopique haute température ($T \geq 100$ K) avec l'expression [5] pour les échantillons $p=.81, .89$ et $.95$. Il reproduit correctement l'évolution de la susceptibilité macroscopique expérimentale. Nous avons reporté dans le Tab. V-3 les valeurs de μ_{eff} et C_{def} déduites de l'ajustement. Le moment effectif est proche de la valeur théorique de $3.87 \mu_B$ pour Cr^{3+} et il est satisfaisant qu'il soit constant avec la concentration p . La contribution de Curie C_{def} diminue à p croissant. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre VI. Toutefois, on retiendra que les valeurs de C_{def} déduites par cet ajustement haute température sont en accord avec celles que nous déterminerons au chapitre VI par un ajustement basse température qui permet une meilleure évaluation de C_{def} (Tab. VI-1, chap. VI).

Enfin, nous avons effectué un test de self-consistence en vérifiant si la susceptibilité macroscopique pouvait être reproduite avec des couples de solutions (J, ϵ) autres que celles reportées dans le Tab. V-2. Si l'on suppose que le rapport des constantes hyperfines δ a une valeur quelconque, alors, d'après l'analyse haute température du déplacement K de la Fig. V-11a, il existe une infinité de couples de solutions (J, ϵ) pour $0 < \epsilon < 1$. L'ajustement de χ_{macro} permet de restreindre l'intervalle à $.65 \leq \epsilon \leq .85$. C'est-à-dire $\epsilon=.75(15)$, valeur compatible avec celles du Tab. V-2.

III.2.2. Ordre de grandeur du champ hyperfin de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$

Dans un composé magnétique possédant un seul site magnétique, la dépendance en température du déplacement et de la susceptibilité macroscopique sont rigoureusement identiques. Connaissant $K(T)$ et $\chi_{\text{macro}}(T)$ on détermine la constante de couplage hyperfine A : $K(T) \propto A \chi_{\text{macro}}(T)$.

Pour $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, il faut veiller à retrancher de χ_{macro} la contribution des paires $\text{Cr}(4f_{vi})$ - $\text{Cr}(4f_{vi})$ et des substitutions Ga/Cr , afin que la susceptibilité macroscopique haute température reflète celle de la bi-couche kagomé. Ce que nous faisons en utilisant l'expression du paragraphe précédent : $p_{\text{ivi}}^2 \chi_{\text{paire}} + C_{\text{sub}}/T$ et en fixant μ_{eff} et C_{sub} aux valeurs du Tab. V-2. Ne connaissant pas

les amplitudes relatives de deux constantes $A(4f, 12k)$ et $A(4f, 2a)$, nous introduisons une constante hyperfine « moyenne » ${}^{69,71}A$:

$${}^{69,71}A = [9 {}^{69,71}A(4f, 12k) + 3 {}^{69,71}A(4f, 2a)]/z$$

où $z=12$ est le nombre de chromes que ${}^{69,71}\text{Ga}(4f)$ sonde. Le déplacement est alors :

$$K \propto z {}^{69,71}A \chi_{\text{frustr}} \quad [6]$$

Pour l'échantillon $p=.95$, la comparaison de la susceptibilité macroscopique « corrigée » avec le déplacement K donne alors l'ordre de grandeur de la constante hyperfine de ${}^{69,71}\text{Ga}(4f)$:

$${}^{69}A \approx 3.6 \cdot 10^{-20} \text{ erg}$$

$${}^{71}A \approx 4.7 \cdot 10^{-20} \text{ erg}$$

typique d'un couplage par une interaction de contact (§ II.1.2, chap. II).

IV. Perte d'intensité et dynamique basse température

La diminution de l'intensité à $T < 15$ K perceptible sur les spectres de la Fig. V-2 nous indique indirectement un raccourcissement de la relaxation T_1 lorsque $T \rightarrow 0$. Un raccourcissement de la relaxation a été effectivement observé dans la même gamme de températures par des expériences de μSR sur les échantillons $p=.72$ et $.90$ [Uemura 1994; Keren, 2000] ; il est considéré comme une signature expérimentale d'une dynamique liquide de spins (§ III.2, chap. I).

IV.1. Perte d'intensité de ${}^{69,71}\text{Ga}(4f)$

Dès lors que l'on associe la perte d'intensité à un processus dynamique, la démarche évidente à suivre consisterait à quantifier cette dynamique par des mesures de relaxation T_1 (§ I.3, chap. II). Malheureusement, nous sommes ici confrontés à une limitation technique qui rend impossible ces mesures. En effet le signal RMN est amorti par un facteur $\sim \exp(-2\tau/T_1)$, où $2\tau \approx 50 \mu\text{s}$ est le temps typique de détection sur notre spectromètre. Or, comme nous le verrons, le raccourcissement du T_1 à basse température est tel que $2\tau > T_1$ compromettant toute détection du signal, et en conséquence toute mesure de T_1 . Nous retiendrons que la perte d'intensité est certainement liée à une limitation de l'électronique de détection (il faudrait pouvoir effectuer des observations à $2\tau \rightarrow 0$) et elle reste représentative du raccourcissement du T_1 .

La variation de l'intensité de ${}^{69,71}\text{Ga}(4f)$ avec la température (de 5 K à 50 K) est présentée dans la Fig.V-15 pour les échantillons $p=.72, .81, .89, .90, .95$ ($p=.72$ et $.90$ sont les mêmes échantillons que ceux utilisés en μSR par Uemura et al. et Keren et al.). L'intensité correspond à l'aire intégrée des spectres de ${}^{69,71}\text{Ga}$, multipliée par la température pour tenir compte de la variation en $1/T$ du signal RMN (§ III.1.2, chap. II). Nous avons soustrait l'intensité de ${}^{69,71}\text{Ga}(4e)$, constante dans la plage de 5 K-50 K. Nous soulignons que nous n'avons pas inclus de correction de relaxation

transverse T_2 dans les intensités de la Fig. V-15. Le temps T_2 reste constant ($\approx 100 \mu\text{s}$) dans la plage $2\tau \approx 50 \mu\text{s}$. Cependant à basse température une composante de relaxation plus courte semble apparaître, reflétant un raccourcissement de T_1 . Nos données ne sont pas suffisamment précises ($2\tau \sim 10 \mu\text{s}$ temps mort du spectromètre) pour rendre cette observation quantitative et permettre ainsi une mesure directe de T_1 .

Pour $T \geq 15 \text{ K}$ l'intensité de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ est constante. Le spectre reflète alors l'ensemble de la population nucléaire de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$, en particulier dans la plage 15-50 K où le déplacement K décroît. Ainsi nos conclusions concernant le maximum de K du § II.1 ne sont pas affectées. En

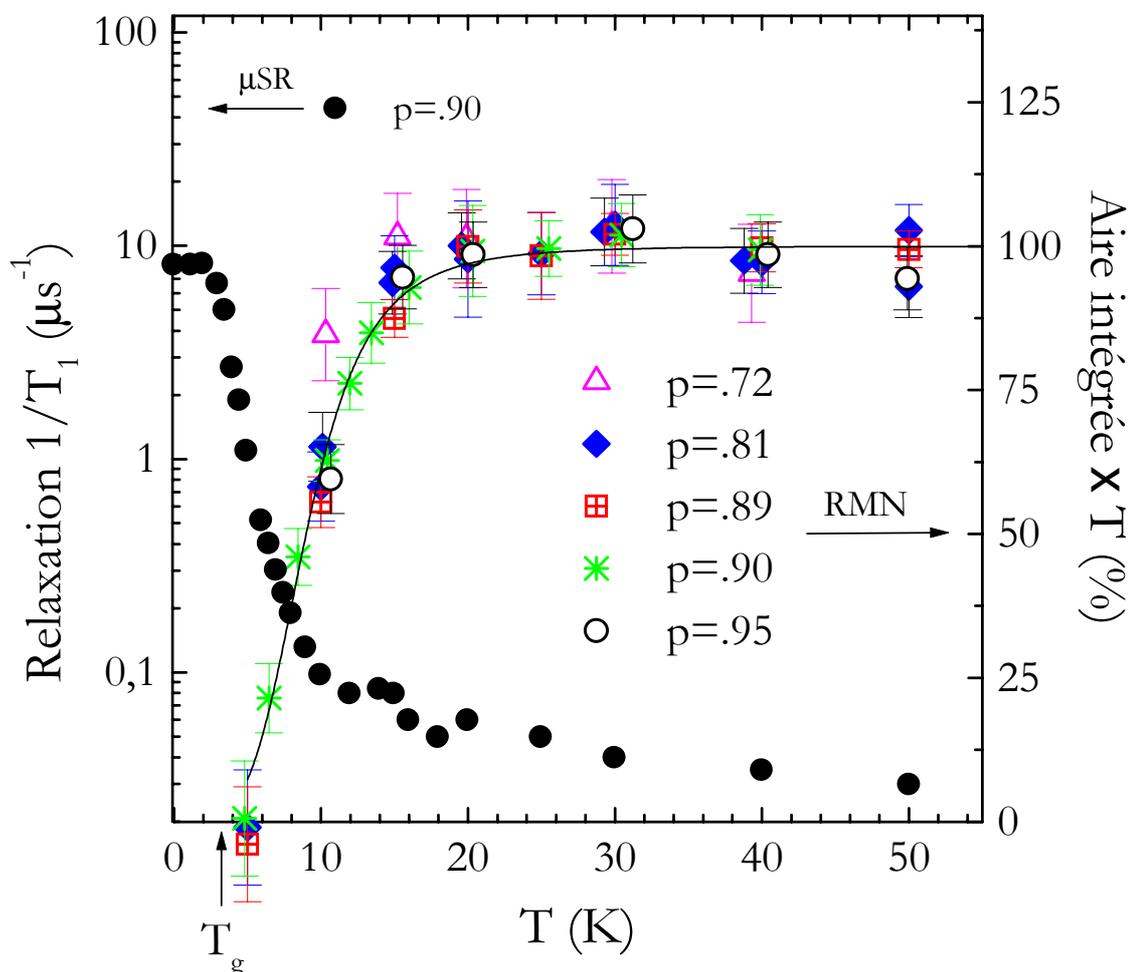


Figure V-15 : Relaxation μSR $1/\mu T_1$ de l'échantillon $p=.90$ (gauche) [d'après Uemura, 1994] et intensité de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ des échantillons $p=.72, .81, .89, .90$ et $.95$. La flèche indique la température où l'on détecte une transition de phase type verre de spins dans la susceptibilité macroscopique ($T_g \approx 3 \text{ K}$). La ligne est une aide à la lecture.

dessous de 15 K, l'intensité diminue rapidement : 50% de la population nucléaire a disparu à $T=10$ K et à 5 K on ne détecte qu'une infime fraction de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$. **La perte d'intensité est observée dans l'ensemble des échantillons : a priori elle pourrait indiquer une propriété intrinsèque de la bi-couche kagomé.**

IV.2. Discussion

La perte d'intensité en RMN est généralement observée dans des systèmes corrélés comme les cuprates antiferromagnétiques, les verres de spin à l'approche de la transition de phase [Imai, 1999 ; MacLaughlin, 1976 ; Mendels, 1990]. Elle provient du ralentissement des fluctuations de spin électronique dans le domaine critique au voisinage de la transition ; comme nous le rappelons plus bas (expressions [7] et [8]), la relaxation T_1 est reliée par le théorème de fluctuation-dissipation à la fonction de corrélation $\langle \{\delta S(\mathbf{q}, t) \delta S(t=0, \mathbf{q})^+ \} \rangle$ des fluctuations des spins électroniques δS . Comme toute fonction de corrélation, elle diverge à la température de transition entraînant une divergence de $1/T_1$ et donc une perte d'intensité.

Quelles sont les interprétations qu'on peut invoquer pour justifier le raccourcissement de T_1 dans $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$?

- 1) la transition de phase type verre de spins détectée dans la susceptibilité macroscopique à une température $T_g \approx 3$ K (indiquée par une flèche dans la Fig. V-15) doit théoriquement entraîner une divergence de $1/T_1$ lorsque $T \rightarrow T_g^+$. La relaxation dans la phase gelée ($T < T_g$) devrait ensuite se rallonger ($1/T_1 \rightarrow 0$), puisque les fluctuations de spin électronique ralentissent progressivement. Cette transition est peut être intrinsèque, c'est-à-dire indépendante de la dilution (§ III.2, chap. I) ;
- 2) la dynamique basse température attendue pour un liquide de spins théoriquement entraîne une divergence de $1/T_1$ lorsque $T \rightarrow 0$, indépendamment de la transition verre de spins (§ III.2, chap. I) [Keren, 1994].

Nous avons reporté dans la Fig. V-15 les mesures de $1/{}^\mu T_1$ de Uemura et al. sur l'échantillon $p=.90$ (ordonnée de gauche) [Uemura, 1994]. Les mesures de μSR présentées vont donc dans le sens de la deuxième interprétation, bien que la saturation à basse température reste mal comprise. La perte d'intensité de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ est vraisemblablement liée à la même dynamique que celle mise en évidence par les muons. Comme la μSR , la perte d'intensité se manifeste dans un domaine de température $T_g \leq T \leq 5T_g$ qui est élevé par rapport à un verre de spins conventionnel où typiquement $T_g \leq T \leq 1.5T_g$. On peut remarquer que cette perte d'intensité quasi-totale se produit pour des températures pour lesquelles le temps de relaxation de la μSR est encore d'un ordre de grandeur plus faible que la saturation. L'estimation du temps de relaxation T_1 de la RMN, calculée à partir de la relaxation ${}^\mu T_1$ de la μSR et présentée dans le paragraphe suivant, explique ces observations et elle

est compatible avec la perte d'intensité observée. Enfin, nos mesures sont en accord avec l'idée d'une relaxation de type intrinsèque, la perte d'intensité étant observée pour tous les échantillons ; la faible coordinance du noyau et les dilutions d'au moins quelques % ne permettent cependant pas de conclure de manière définitive.

IV.3. Comparaison avec les mesures de relaxation μSR

Dans ce paragraphe nous nous proposons de calculer l'ordre de grandeur du temps $^{69,71}\text{T}_1$ de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$ à partir de $^{\mu}\text{T}_1$, afin de vérifier que la perte d'intensité est représentative de la dynamique basse température sondée par les muons. Pour cela, nous rappelons d'abord quelques notions concernant la relaxation T_1 , nécessaires pour justifier le calcul.

IV.3.1. Rappels sur la relaxation T_1

Dans le cas d'un couplage hyperfin scalaire, tel que celui de $^{69,71}\text{Ga}(4\text{f})$ aux moments magnétiques portés par les ions Cr^{3+} , les fluctuations de spin électroniques $\delta\mathbf{S}(t)$ se traduisent par une fluctuation du champ hyperfin sur le site nucléaire :

$$H = A \delta\mathbf{S}(t) \mathbf{I} = A [\delta S(t)_z I_z + (\delta S(t)^- I^+ + \delta S(t)^+ I^-)/2]$$

dont seuls les deux derniers termes permettent des transitions entre niveaux nucléaires. La relaxation fera intervenir les fluctuations transverses du champ local vu par le spin nucléaire à la fréquence ω_0 [Moriya, 1985 ; White, 1970] :

$$\frac{1}{\text{T}_1} = \frac{k_B T}{\eta^2 (g \mu_B)^2} \sum_{\mathbf{q}} |f_{\mathbf{q}}|^2 \frac{\chi_{\perp}''(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad [7]$$

où :

- $f_{\mathbf{q}}$ est un facteur de forme qui dépend de la géométrie du site nucléaire :

$$f_{\mathbf{q}} = \sum_{j=1}^z A_j \exp(i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)$$

A_j est la constante hyperfine : la somme sur j porte sur les z spins électroniques auxquels est couplé le noyau. La contribution des fluctuations de vecteur d'onde \mathbf{q} à $1/\text{T}_1$ est donc pondérée par le facteur $f_{\mathbf{q}}$ qui peut, dans le cas de fluctuations piquées à un vecteur d'onde particulier, fortement en diminuer la contribution. C'est le cas par exemple des cuprates.

- la susceptibilité électronique transverse $\chi_{\perp}''(\mathbf{q}, \omega_0)$ est reliée à la fonction de corrélation $\langle \{\delta\mathbf{S}(\mathbf{q}, t)^- \delta\mathbf{S}(t=0, \mathbf{q})^+\} \rangle$ par le théorème de fluctuation-dissipation :

$$\frac{2 k_B T}{(g \mu_B)^2} \frac{\chi_{\perp}''(\mathbf{q}, \omega_0)}{\omega_0} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \left\{ \delta\mathbf{S}(\mathbf{q}, t)^- \delta\mathbf{S}^+(\mathbf{q}, t=0) \right\} \right\rangle e^{-i\omega_0 t} dt. \quad [8]$$

L'expression [7] est en fait un résultat général, qui s'applique aussi bien à la relaxation du muon. Elle indique que le temps T_1 donne accès à la somme de la susceptibilité $\chi_{\perp}''(\mathbf{q}, \omega_0)$ sur tous les vecteurs d'onde pondérée par le facteur de forme $f_{\mathbf{q}}$.

IV.3.2. Evaluation de l'ordre de grandeur du T_1 en RMN

Afin d'évaluer l'ordre de grandeur du ${}^{69,71}T_1$ à partir des mesures de relaxation μ SR, il est nécessaire de formuler des hypothèses simplificatrices.

La première approximation concerne l'expression de $f_{\mathbf{q}}$. Dans le cas de ${}^{69,71}\text{Ga}(4f)$, le noyau est couplé à $z=12$ chromes. En utilisant la constante hyperfine ${}^{69,71}A$ du § III.2.2 :

$$f_{\mathbf{q}} \approx {}^{69,71}A \sum_{j=1}^{z=12} \exp(i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)$$

Cette constante pondère les fluctuations à un vecteur d'onde donné dans le calcul de T_1 par un facteur $|f_{\mathbf{q}}|^2$; on aura en particulier :

- 1) pour un vecteur $\mathbf{q}=(0, 0, 0)$: $|f_{\mathbf{q}}|^2 = (12 {}^{69,71}A)^2$;
- 2) pour un vecteur $\mathbf{q}_{\sqrt{3}\times\sqrt{3}}=(1/3, 1/3, 0)$ de la configuration $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ du réseau kagomé : $|f_{\mathbf{q}}|^2 = 9 {}^{69,71}A^2$;
- 3) pour une intégration sur tous les vecteurs d'onde \mathbf{q} : $|f_{\mathbf{q}}|^2 = 12 {}^{69,71}A^2$.

Le spectre de diffraction de neutrons de $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ apparaît comme un pic diffus en \mathbf{q} , centré sur une valeur \mathbf{q}_0 (Fig. V-8). Broholm et al. ont suggéré que \mathbf{q}_0 pourrait correspondre à la norme du vecteur $\mathbf{q}_{\sqrt{3}\times\sqrt{3}}$ [Broholm, 1990]. Bien que cette interprétation soit arbitraire, nous considérons de manière raisonnable que les fluctuations sont centrées sur le vecteur d'onde $\mathbf{q}_{\sqrt{3}\times\sqrt{3}}$.

La deuxième approximation consiste à se placer dans la limite $\omega_0 \rightarrow 0$, de sorte que $\chi_{\perp}''(\mathbf{q}, \omega_0) / \omega_0 = \text{constante}$, ce qui est généralement admis pour la RMN et la μ SR.

Etant donné ces approximations et d'après [7], le temps de relaxation ${}^{69,71}T_1$ est alors relié à ${}^{\mu}T_1$ par :

$${}^{71}T_1 = \frac{1}{9} \left(\frac{{}^{\mu}A}{{}^{71}A} \right)^2 {}^{\mu}T_1 \approx 6 {}^{\mu}T_1$$

et

$${}^{69}T_1 = \frac{1}{9} \left(\frac{{}^{\mu}A}{{}^{69}A} \right)^2 {}^{\mu}T_1 \approx 10 {}^{\mu}T_1$$

où ${}^{\mu}A \approx 4 \cdot 10^{-19}$ erg est d'origine dipolaire [Uemura, 1994 ; Keren, 1994]. On a alors :

$${}^{69,71}T_1 (10 \text{ K}) \approx 60-100 \mu\text{s},$$

et

$${}^{69,71}T_1 (3 \text{ K}) \approx 1 \mu\text{s},$$

compatible avec la perte d'intensité observée.

Nos données RMN semblent donc indiquer que $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ sonde la même dynamique basse température que celle observée par les muons. Toutefois, la plus forte valeur du couplage RMN rend le noyau de gallium plus sensible à la dynamique et nous permet seulement de suivre les prémices de la dynamique « liquide de spins ». Si l'on s'en tient aux résultats de μSR , la RMN de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ ne semble pas adaptée à une étude fine de la dynamique basse température. D'autres voies sont à envisager pour les études futures. La substitution de qqs % des ions Ga^{3+} par des ions Al^{3+} (composé $\text{SrCr}_{8,6}\text{Ga}_{3,25}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{19}$) pourrait être une voie très prometteuse. Des mesures préliminaires indiquent que le couplage du noyau de $^{27}\text{Al}(4f)$ aux chromes est plus faible que celui de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$, mais il est suffisant pour que le noyau de $^{27}\text{Al}(4f)$ sonde toujours la physique de la bicouche kagomé. La RMN de l'aluminium a pu être suivie de façon exploratoire jusqu'à 1.2 K [Colson, 2000] et des mesures sont envisagées jusqu'à 0.35 K.

RESUME DU CHAPITRE V :

L'absence d'un composé stœchiométrique de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ nécessite une étude de l'influence des substitutions Ga/Cr si l'on veut identifier les propriétés intrinsèques caractéristiques de la frustration géométrique. C'est pourquoi nous avons mené une étude comparative sur une série d'échantillons de concentration en chrome différente ($p=.72, .81, .89, .90$ et $.95$).

Dans la première partie du chapitre, nous avons effectué une comparaison sommaire des spectres basse température de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ pour des échantillons de concentration p différente. Cette comparaison permet d'apprécier de façon qualitative les propriétés physiques dévoilées par notre étude RMN. Notamment, il ressort de cette comparaison que le déplacement K de la raie de résonance et la perte d'intensité du signal RMN détectée à $T < 15$ K sont des propriétés intrinsèques (des propriétés indépendantes de la dilution), alors que l'élargissement basse température de la raie de résonance est liée à une propriété extrinsèque du réseau frustré, i.e. l'élargissement augmente avec la dilution Ga/Cr. Ainsi, par la RMN de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ nous sommes en mesure de sonder de façon indépendante les propriétés intrinsèques de la bi-couche kagomé et les propriétés extrinsèques liées à la dilution (présentées en détail au chapitre VI).

La deuxième partie du chapitre était consacrée au déplacement K de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$. Le déplacement nous permet d'observer la susceptibilité de la bi-couche kagomé $\chi_{\text{frustr}} (\propto K)$, jusqu'alors inaccessible par de mesures de susceptibilité macroscopique. Nous avons identifié plusieurs propriétés nouvelles de l'archétype des composés géométriquement frustrés $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$:

- χ_{frustr} suit un comportement Curie-Weiss à $T \ll \Theta$ duquel il dévie à une température $T_{\text{max}} \approx 40-50 \text{ K} \approx \Theta/10$, où il présente un maximum en température. En dessous de T_{max} , χ_{frustr} décroît légèrement, mais ne s'annule pas. T_{max} constitue une nouvelle échelle de température pour le système. Cette propriété de la bi-couche kagomé est robuste à la dilution, une dilution de $\sim 20\%$ étant insuffisante pour supprimer le maximum.
- Contrairement à la RMN, la susceptibilité macroscopique (χ_{macro}) ne permet pas de différencier les propriétés intrinsèques des propriétés extrinsèques. En effet, la comparaison de χ_{frustr} avec χ_{macro} nous a permis de mettre en évidence que cette dernière est, à basse température, au moins à deux composantes :

$$\chi_{\text{macro}} \approx \chi_{\text{frustr}} + C_{\text{def}}/T$$

où C_{def}/T résulte de la substitution Ga/Cr, donc de la dilution (chap. VI). La contribution paramagnétique C_{def}/T interdit l'observation de χ_{frustr} à partir des mesures de susceptibilité macroscopique.

La décroissance de χ_{frustr} se produit à une température plus élevée ($T_{\text{max}} \approx 0.5 \text{ J}$) que celle prévue par des calculs quantiques qui prédisent un gap vers $\approx 0.1 \text{ J}$. Elle contredit en tout cas les résultats des

modèles classiques qui prévoient une croissance monotone jusqu'à $T=0$ K. Nous avons donc interprété l'origine de ce maximum en température dans un contexte plus conventionnel. Nous avons proposé que le maximum indique un renforcement des corrélations magnétiques dans le système. Dans cette optique, la faible décroissance observée dans la susceptibilité en dessous de T_{\max} est donc symptomatique de corrélations magnétiques qui restent à courte portée, conclusion qui est appuyée par des résultats récents de diffusion élastique de neutrons. En d'autres termes, la frustration dans $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ inhibe le développement de corrélations magnétiques à longue portée, s'opposant ainsi à l'établissement d'un ordre magnétique. En ce sens, ce maximum pourrait constituer une signature expérimentale de l'amorce d'un état liquide de spin qui, toutefois, si tel est le cas, se manifesterait à une température élevée par rapport aux prédictions théoriques actuelles. Bien que nous ayons identifié l'origine de ce maximum, nous n'avons pas répondu à la question plus fondamentale : pourquoi les corrélations se renforcent-elles à $T_{\max}=40-50$ K ? La question reste ouverte. En tout cas, nos expériences révèlent que d'autres paramètres physiques sont à l'évidence à prendre en compte pour la compréhension de l'état fondamental de $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$.

Dans la troisième partie du chapitre nous avons présenté une analyse champ moyen du déplacement K à haute température, qui nous permet d'évaluer les couplages J (couplage dans le plan kagomé) et J' (couplage entre plans kagomé) de la bi-couche kagomé, jusqu'à présent inaccessibles par la susceptibilité macroscopique. Notre analyse nous a permis de montrer que les deux constantes de couplages sont dans un rapport $J'/J \approx 0.8$. Nous avons ensuite montré que la susceptibilité macroscopique peut être « reproduite » par la somme de celle de la bi-couche kagomé, des paires isolées $\text{Cr}(4f_{vi})\text{-Cr}(4f_{vi})$ et des « impuretés », ces dernières contribuant par un terme paramagnétique.

La quatrième, et dernière, partie du chapitre était consacrée à la discussion des effets dynamiques qui entraînent la perte progressive du signal RMN à $T < 15$ K. Nous avons attribué cette perte de signal à un raccourcissement du temps de relaxation T_1 que nous n'avons pas pu mesurer directement dans cette thèse. Cette conclusion est compatible avec les mesures de μSR entreprises par Uemura et al. et par Keren et al. qui ont montré que la dynamique basse température de $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ reste anormalement élevée, résultat qui est aujourd'hui considéré comme la signature d'un état liquide de spins.

Chapitre VI :

Effets de dilution dans le réseau géométriquement frustré

L'étude locale de la susceptibilité uniforme de la bi-couche kagomé, exposée dans le chapitre précédent, nous a permis de démontrer que la susceptibilité macroscopique présente deux composantes très différentes. La première, indépendante des dilutions, est caractéristique du comportement Curie-Weiss haute température et présente un maximum en température autour de 50 K. Une deuxième composante, de nature purement paramagnétique, est alors nécessaire pour comprendre la remontée de type Curie à basse température, observée dans $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ (§ III.1, chap. I). Il faut souligner que ce comportement est observé dans de nombreux oxydes AF géométriquement frustrés et qu'il apparaît donc générique de cette classe de matériaux. C'est à l'étude par RMN de l'origine de ce comportement paramagnétique qu'est consacré ce chapitre.

Nous verrons que cette étude ouvre de nouvelles voies vers la compréhension des systèmes frustrés : les défauts magnétiques, au premier abord gênants pour la compréhension de la physique des systèmes frustrés, se révèlent être une autre façon de sonder la réponse magnétique de ces systèmes.

Les études de susceptibilité macroscopique permettent, dans une certaine mesure, d'apprécier les effets de dilution du réseau magnétique sur la susceptibilité de Curie basse température. Cependant, comme nous le montrerons par la suite, la multiplicité des sites de chrome dans $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$ complique l'analyse. L'étude de la largeur de raie RMN du $^{69,71}\text{Ga}$ nous permet non seulement de montrer que les lacunes de spin, dues aux effets de dilution, sont bien à l'origine de défauts de spins paramagnétiques, mais encore, permet de répondre à la question plus

fondamentale concernant la nature de ces défauts. Est-ce un simple moment local issu de l'impossibilité de composer un pavage du réseau magnétique par des triangles de spin nul, comme l'ont conjecturé Schiffer et al. dans une image classique (Fig. VI-1a) [Schiffer, 1997] ? Ou est-ce le fruit de la création de deux lacunes de spin comme développé dans un modèle classique par Moessner et al. (Fig. VI-1b) [Moessner, 1999] ? Nous verrons qu'aucune des interprétations ne fournit une explication satisfaisante de nos données. C'est vraisemblablement la réponse étendue du réseau de spin à la lacune qui est à l'origine du comportement paramagnétique. Par ce biais, la RMN nous fournit la première indication selon laquelle le réseau kagomé ressemble beaucoup à l'ensemble des systèmes corrélés AF qu'ils soient unidimensionnels (chaîne de spins), bidimensionnels (cuprates à haute température critique) ou intermédiaires, comme les échelles de spin. Il représente un nouveau cas d'école pour lequel la frustration est certainement un ingrédient important et celle-ci devra être prise en compte dans les études théoriques ultérieures.

Enfin, nos données nous permettent d'apporter des précisions quant à la nature de la transition de phase type verre de spins. Il est clair, d'après la susceptibilité macroscopique, que les défauts paramagnétiques gèlent lors de cette transition. Celle-ci est-elle le fruit des couplages entre les défauts paramagnétiques ou ces derniers sont-ils des simples indicateurs d'un gel qui aurait une origine intrinsèque ?

Ce chapitre aborde le deuxième volet de l'étude comparative sur nos échantillons $p=.72, .81, .89, .90$ et $.95$. Pour sa lecture, on ne doit pas perdre de vue que les conclusions citées dans cette introduction pour guider le lecteur dans sa démarche, émanent de l'ensemble des analyses, aussi bien celles de largeur de raie RMN que celles de susceptibilité macroscopique sur les mêmes échantillons. Le plan adopté n'est donc pas le fruit d'une construction déductive du chapitre. Nous avons choisi de présenter dans la première partie les résultats les plus simples, à savoir ceux de nos

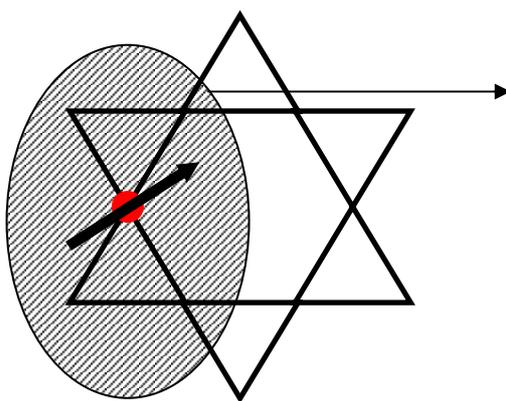


Figure VI-1a : Une lacune de spin (cercle plein) engendre un défaut paramagnétique constitué des spins dans le voisinage de la lacune (aire hachurée), de susceptibilité $\chi_{\text{def}} \propto (1-p)/T$.

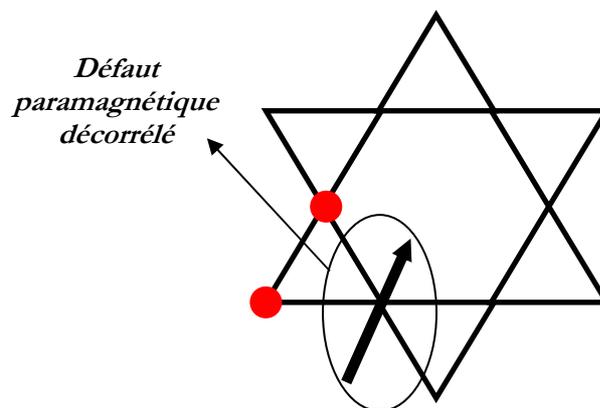


Figure VI-1b : La présence de deux lacunes adjacentes sur un triangle du réseau est nécessaire pour engendrer un défaut paramagnétique. Ce défaut correspond au troisième spin du triangle, dont la susceptibilité est $\chi_{\text{def}} \propto (1-p)^2/T$.

mesures basse température de susceptibilité macroscopique (§ I) : une analyse sommaire nous permet de marquer le rôle de la dilution du réseau magnétique. Nous présentons ensuite notre analyse purement RMN des largeurs de raie (§ II). Nous étudions la forme de raie associée à un environnement mixte du noyau de gallium, du type lacune(s) de spin plus chromes, et démontrons l'impossibilité d'expliquer les largeurs obtenues par une distribution d'environnements de ce type, sans inclure d'effets au-delà des chromes premiers voisins. Après en avoir rappelé l'essence, nous expliquons en quoi les deux images de défauts citées plus haut doivent être écartées pour expliquer nos données (§ III). Dans la quatrième partie du chapitre, nous suggérons (à partir de nos résultats RMN) une modélisation possible, qui reste à développer et qui est basée sur les corrélations magnétiques (§ IV). L'accord qualitatif de nos résultats avec ce modèle suggère que le mécanisme à l'origine de la composante paramagnétique s'insère dans le contexte plus général des systèmes antiferromagnétiques corrélés. Nous concluons enfin sur la nature de l'état type verre de spins (§ V).

I. Susceptibilité macroscopique basse température : les effets de la substitution Ga/Cr

Dans la Fig. VI-2 nous présentons la susceptibilité macroscopique χ_{macro} basse température ($T \leq 60$ K) des échantillons $p = .72, .81, .89, .90$ et $.95$. La variation haute température de χ_{macro}^{-1} ($100\text{K} \leq T \leq 350$ K) est linéaire en température (§ III.1, chap. I). Une analyse fine, qui s'appuie sur les résultats du déplacement RMN haute température, nous a permis de montrer que cette linéarité résulte de plusieurs contributions, tout particulièrement celle de la bi-couche kagomé (75% des chromes) et celle des paires $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})\text{-Cr}(4f_{\text{vi}})$ (25% de chromes) (§ III.2.1, chap. V). A basse température le comportement de la susceptibilité macroscopique contraste avec celui du déplacement K de la RMN : χ_{macro}^{-1} s'écarte de l'extrapolation du comportement haute température et nous observons une forte augmentation de la susceptibilité, d'autant plus prononcée que la substitution Ga/Cr est élevée.

La comparaison de K avec χ_{macro} nous a permis d'établir que la susceptibilité macroscopique basse température sonde une composante supplémentaire (Fig. V-5, chap. V), absente dans K , et qui - comme nous allons le montrer - est paramagnétique. La variation de la susceptibilité macroscopique basse température avec la dilution, présentée dans la Fig. VI-2, démontre que l'origine de cette composante est liée à la substitution Ga/Cr. **La présence d'une lacune de spin dans le réseau doit perturber localement les spins portés par les ions chrome. Un certain nombre de spins est affecté, formant alors un « défaut » magnétique, dont la susceptibilité**

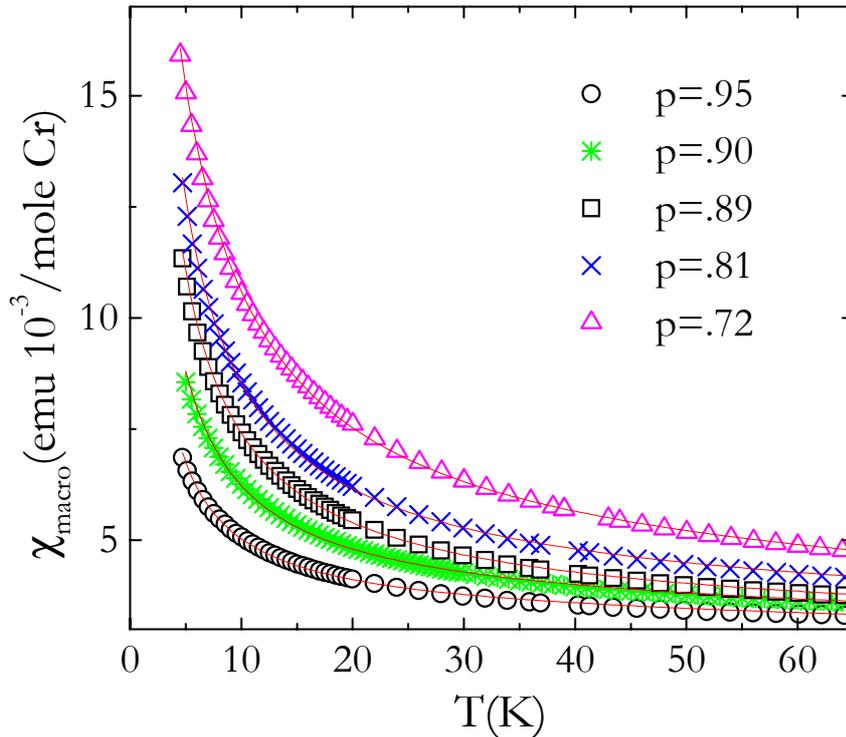


Figure VI-2 : Susceptibilité macroscopique χ_{macro} basse température des échantillons $p=.72, .81, .89, .90$ et $.95$. L'ajustement de χ_{macro} avec l'expression [1] est en traits pleins, les paramètres sont présentés dans le Tab. VI-1.

est reflétée par le comportement basse température de χ_{macro} .

Afin de déterminer le comportement en température de la susceptibilité des défauts, on ne peut s'affranchir complètement ni de la contribution à la susceptibilité macroscopique de χ_{frustr} , ni de la susceptibilité des paires $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})\text{-Cr}(4f_{\text{vi}})$. Néanmoins, l'analyse du chapitre V montre que l'ensemble de ces corrections reste faible à basse température par rapport à la composante induite par les substitutions Ga/Cr (Fig. V-13, chap. V). Il est usuel d'effectuer un ajustement de χ_{macro} par une expression à deux composantes :

$$\chi_{\text{macro}} = \frac{C}{T + \Theta} + \frac{C_{\text{def}}}{T + \Theta_{\text{def}}} \quad [1]$$

Le premier terme de type Curie-Weiss prend en compte grossièrement χ_{frustr} et la susceptibilité des paires $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})\text{-Cr}(4f_{\text{vi}})$, qui dominent χ_{macro} à haute température. Nous négligeons ainsi le maximum dans χ_{frustr} et le comportement gapé de la susceptibilité des paires $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})\text{-Cr}(4f_{\text{vi}})$. Le deuxième terme de l'expression [1], qui est aussi de type Curie-Weiss, rend compte quantitativement de la contribution des défauts de chromes liés à la substitution Ga/Cr. L'ajustement, présenté dans la Fig. VI-2, et effectué sur la plage de température $5 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$ pour l'ensemble des échantillons étudiés, reproduit le comportement basse température. Les paramètres C , Θ , C_{def} et Θ_{def} de

l'ajustement sont reportés dans le Tab. VI-1. Nous avons vérifié que la prise en compte de la susceptibilité des paires $\text{Cr}(4f_{vi})\text{-Cr}(4f_{vi})$ (§ III.2.1, chap. V) corrige C et Θ de $\approx 10\text{-}20\%$, mais ne change pas les valeurs de C_{def} .

La température Θ_{def} du Tab. VI-1, indicative de l'interaction moyenne entre défauts, est non nulle et décroît à p croissant. Néanmoins, Θ_{def} est faible, au plus de 2 K pour l'échantillon $p=.72$, suggérant que **la composante basse température des défauts est de type Curie**. Il est intéressant de noter que la constante de Curie C_{def} ne représente qu'une faible fraction de C , le rapport des deux constantes étant : $C_{\text{def}}/C \approx 10\%$. Dans la Fig. VI-3 nous présentons la variation de C_{def} avec la concentration p : nous avons inclus dans la figure les valeurs de C_{def} , déduites par Schiffer et al. sur des échantillons de concentration comprise entre $p=.54$ et $p=.89$, avec le même

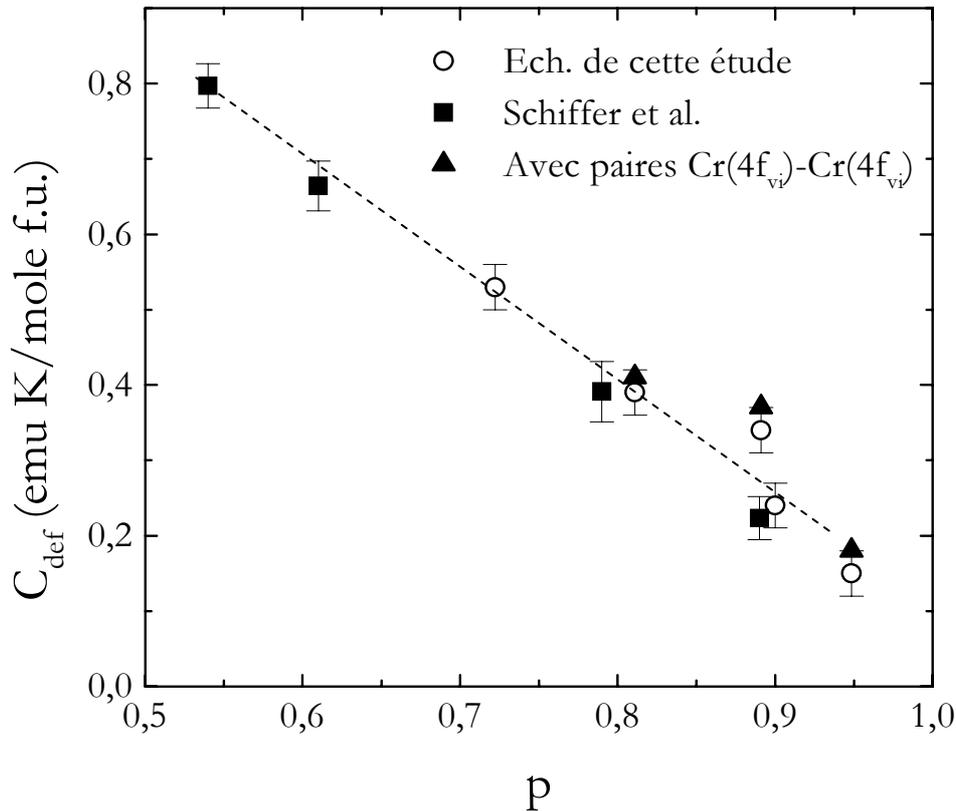


Figure VI-3 : Variation de C_{def} en fonction de la concentration p . C_{def} est extrait par un ajustement de la susceptibilité macroscopique à l'expression [1] (cercles ouverts). Nous avons inclus les valeurs de C_{def} trouvées par Schiffer et al. en utilisant le même ajustement (carrés pleins) [Schiffer, 1997]. Les triangles pleins correspondent aux valeurs de C_{def} extraites en prenant en compte la contribution de paires singlets $\text{Cr}(4f_{vi})\text{-Cr}(4f_{vi})$ à la susceptibilité macroscopique haute température. Cette dernière correction a un effet négligeable.

p	C (emu K/mole f.u.)	Θ (K)	C_{def} (emu K/mol f.u.)	Θ_{def} (K)	C_{def}/C (%)
.95	23.5(7)	826(22)	0.15(3)	0.2(2.0)	0.6(2)
.90	22.0(6)	792(25)	0.24(3)	0.5(2.0)	1.0(2)
.89	20.5(4)	752(17)	0.34(3)	0.6(1.0)	1.7(2)
.81	17.6(3)	650(15)	0.39(3)	0.9(1.0)	2.2(2)
.72	14.0(2)	467(19)	0.53 (3)	2.3(1.0)	3.8(3)

Tableau VI-1 : Paramètres C , Θ , C_{def} et Θ_{def} déduits de l'ajustement de χ_{macro} en utilisant l'expression [1]. Aux faibles dilutions, l'ajustement est moins correct et entraîne une incertitude plus importante.

ajustement [Schiffer, 1997]. La Fig. VI-3 suggère une diminution de C_{def} plutôt linéaire avec la dilution : $C_{\text{def}} \propto (1-p)$, c'est-à-dire qu'un défaut est à associer à une lacune.

L'extrapolation $p \rightarrow 1$ est a priori compatible avec une valeur non nulle, mais très faible de C_{def} ; il est cependant difficile de conclure de manière définitive. En effet, χ_{macro} ne nous renseigne pas sur la nature du défaut. On ne peut donc exclure qu'à faible dilution (elle est ici supérieure à 5%) la physique liée aux effets de dilution soit légèrement différente de celle à forte dilution.

Enfin, nous attirons l'attention sur le fait que la susceptibilité macroscopique est aussi sensible à la substitution Ga/Cr sur les paires $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})\text{-Cr}(4f_{\text{vi}})$: la substitution Ga/Cr sur un site de $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})$, i.e. un site d'une paire singulet, libère un moment paramagnétique qui, à son tour, contribuera à la remontée de Curie basse température de χ_{macro} . Si on suppose que la répartition des substitutions Ga/Cr sur les paires suit une statistique binomiale, la constante de Curie associée à ces moments serait alors $\propto 2 (1-p_{4f_{\text{vi}}}) p_{4f_{\text{vi}}} \mu_{\text{eff}}(\text{Cr}^{3+})^2/3k_{\text{B}}$. Pour l'échantillon $p=.81$ et $p=.95$, en utilisant les affinements neutrons du chapitre III, le calcul donne respectivement ≈ 0.36 emu K/mole f.u. et ≈ 0.60 emu K/mole f.u. Ces valeurs sont presque deux fois plus élevées que celles du Tab. VI-1. La répartition des substitutions Ga/Cr sur les sites de $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})$ ne suit donc certainement pas une statistique binomiale. Une contrainte chimique pourrait favoriser plutôt la substitution Ga/Cr sur les sites $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})$ par paires de gallium, minimisant ainsi le nombre de paires $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})\text{-Cr}(4f_{\text{vi}})$ « brisées » et donc le nombre de moments paramagnétiques. Malheureusement, il nous est impossible d'évaluer cette deuxième contribution à la susceptibilité macroscopique basse température qui vient s'ajouter à celle de la bi-couche kagomé. La susceptibilité macroscopique n'est pas suffisante à elle seule pour établir la localisation des défauts paramagnétiques dans la bi-couche kagomé. Comme nous le développons par la suite, la RMN permet de le démontrer par l'étude de la largeur de raie basse température. **On retiendra donc que les valeurs de C_{def} déduites de χ_{macro} peuvent être entachées d'une contribution non représentative des**

défauts de la bi-couche kagomé et constituent a priori une valeur maximale pour les constantes de Curie liées à la substitution Ga/Cr sur la bi-couche kagomé.

II. Largeur de raie RMN à basse température

Des indications concernant l'évolution de la largeur de raie en fonction de la température ont déjà été présentées dans le chapitre V. Nous reprenons, dans un premier temps, de façon plus approfondie, les expériences qui ont conduit à démontrer que la largeur de raie à basse température a une origine purement magnétique (§ II.1). Nous présentons ensuite l'étude menée à 3 Tesla qui nous permet de nous affranchir de la contribution du $^{69,71}\text{Ga}(4e)$, y compris aux plus basses températures où les effets d'élargissement de la raie du $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ sont très importants (§ II.2). Enfin, un simple argument, basé sur les valeurs de largeur observées, nous permet d'exclure le cas trivial où la largeur de raie ne serait qu'un simple reflet de la dilution du réseau sans autre effet magnétique induit (§ II.3). L'analyse plus fine de la largeur de raie et ses conséquences sur le magnétisme associé aux substitutions seront ensuite discutés dans un paragraphe indépendant (§ III).

II.1. Un élargissement magnétique

Comparaison des deux isotopes :

Dans la Fig. VI-4 nous comparons les spectres des deux isotopes du gallium de l'échantillon $p=.95$ à $\nu_{rf}=40.454$ MHz, obtenus à $T=20$ K (^{71}Ga entre 3.5 Tesla et 4.15 Tesla, abscisse du bas ; ^{69}Ga entre 2.75 Tesla et 3.26 Tesla, abscisse du haut). La fenêtre en champ de ^{69}Ga est normalisée par le rapport des champs de référence des deux isotopes $^{71}\text{H}_{ref}/^{69}\text{H}_{ref}=.787$. Nous constatons la superposition des deux spectres.

Etude en fonction du champ :

Dans la Fig. VI-5 nous présentons l'évolution de la largeur de raie de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ (10 K $\leq T \leq 160$ K) de l'échantillon $p=.90$, le seul à avoir été étudié de façon extensive à plusieurs champs H_{ref} . Les largeurs sont normalisées par H_{ref} . La raie fortement quadrupolaire de $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ se rétrécit à mesure que le champ H_{ref} augmente ; plutôt que d'étudier chaque spectre en détail, nous nous sommes contentés d'une évaluation de la largeur de raie à mi-hauteur de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ par un ajustement gaussien [Mendels 2000], en restreignant l'ajustement au côté bas champ. Ceci permet de minimiser la contribution « haut champ », non résolue (cf. § I.2, chap. V), de la raie de $^{69,71}\text{Ga}(\text{sub})$ qui résulte de la contribution du gallium substitué en site chrome (Fig. IV-12, chap. IV). C'est de cet ajustement que nous avons aussi tiré le déplacement K , présenté dans le chap. V. Il faut remarquer qu'à basse température, l'évaluation de la largeur de raie est plus précise pour

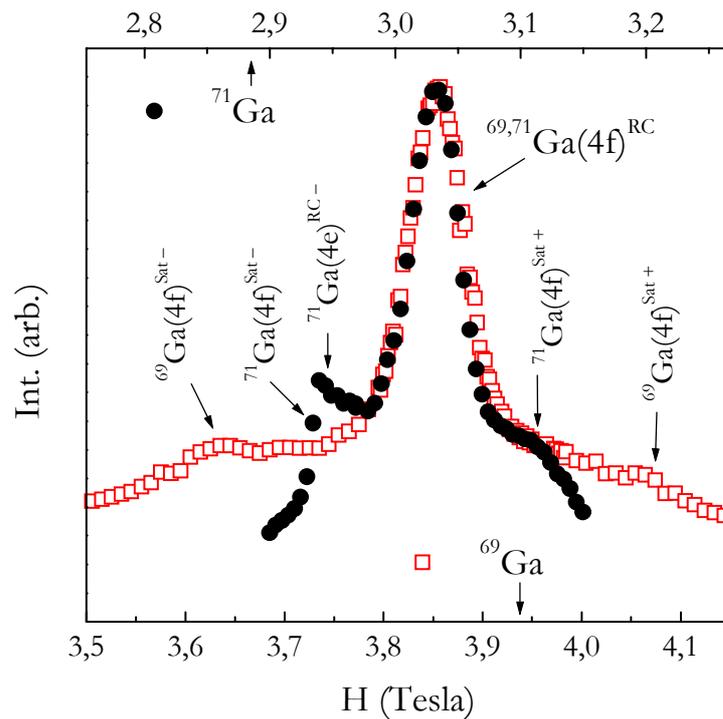


Figure VI-4 : Spectre en balayage de champ de ^{69}Ga (abscisse du bas, carrés ouverts) et ^{71}Ga (abscisse du haut, cercles pleins) de l'échantillon $p=.95$ à $\nu_{\text{rf}}=40.454$ MHz et $T=20$ K. La fenêtre en champ de ^{69}Ga est multipliée par $^{69}\text{H}_{\text{ref}}/^{71}\text{H}_{\text{ref}}=.787$. La raie centrale de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ repose sur un piédestal quasi-constant, flanqué de part et d'autre des singularités satellites $^{69,71}\text{Ga}(4f)^{\text{Sat-}}$ et $^{69,71}\text{Ga}(4f)^{\text{Sat+}}$. La singularité dans le spectre de ^{71}Ga à 2.95 Tesla correspond à $^{71}\text{Ga}(4e)^{\text{RC-}}$ (elle cache le satellite $^{71}\text{Ga}(4f)^{\text{Sat-}}$). Il est clair, d'après cette figure, que les élargissements plus importants sur les échantillons de faible p seront mieux déconvolués en utilisant ^{69}Ga .

l'isotope $^{69}\text{Ga}(4f)$ qui est bien isolé de toute contribution due au site $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ (§ III.3.1, chap. IV).

A haute température - $T \geq 100$ K (60K) pour $^{71}\text{Ga}(4f)$ ($^{69}\text{Ga}(4f)$)- la largeur de raie à mi-hauteur $^{69,71}\Delta H_{\text{mi-hauteur}}$ est constante en température car dominée par des effets quadrupolaires (§ I.3.2, chap. IV). Par contre, à basse température ($T < 50$ K) $^{69,71}\Delta H_{\text{mi-hauteur}}$ croît à température décroissante. En dessous de 10 K l'élargissement croissant de la raie et la perte d'intensité (§ IV, chap. V) diminuent fortement l'amplitude de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$. La contribution du deuxième site de gallium, $^{69,71}\text{Ga}(4e)$, constante en température, n'est plus négligeable et compromet l'évaluation de la largeur de raie de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$.

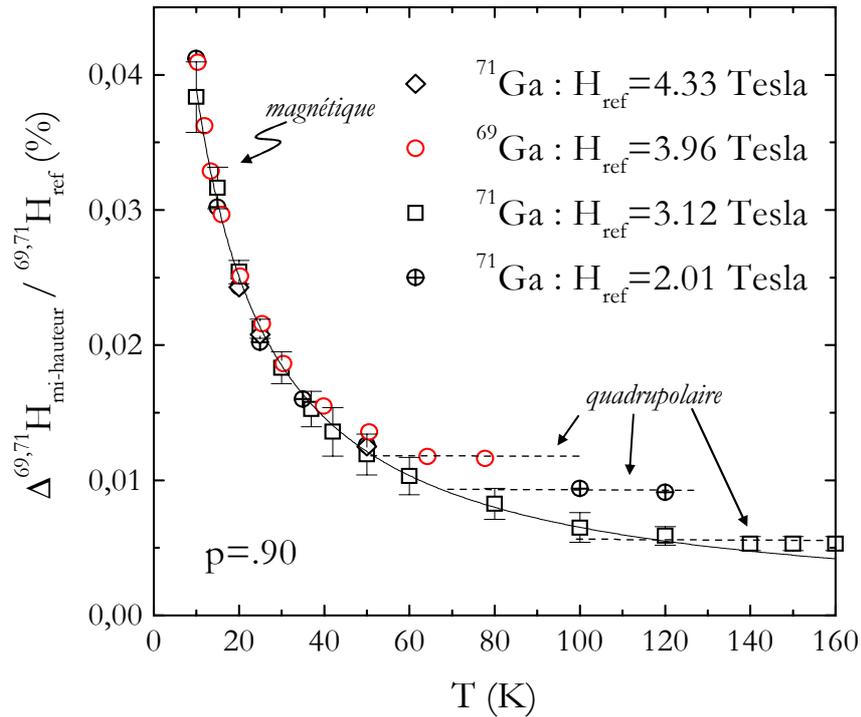


Figure VI-5 : Evolution de la largeur de raie de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ avec la température à plusieurs champs de référence pour l'échantillon $p=.90$. La largeur de raie est normalisée par H_{ref} . A haute température la largeur de raie est dominée par des effets quadrupolaires, plus marqués pour ^{69}Ga et les champs faibles.

Conclusion :

L'ensemble de ces résultats indique que les largeurs de raie à cette température sont linéaires avec le champ, donc d'origine **magnétique** : $^{69,71}\Delta H_{\text{mi-hauteur}} \propto ^{69,71}H_{\text{ref}}$. Enfin, on constatera dans la Fig. VI-4 l'absence d'une quelconque structure quadrupolaire à basse température : **les raies sont caractérisées par un élargissement symétrique** (cf. la Fig. IV-6a du chap. IV pour apprécier la différence avec la forme de raie à haute température). Ainsi, la largeur de raie évolue progressivement d'une structure quadrupolaire vers une forme de raie symétrique à basse température, plutôt gaussienne, dont l'origine est magnétique.

II.2. Analyse fine des résultats pour $H_{\text{ref}}=3 \text{ Tesla}$

La contribution magnétique à la raie basse température est la somme des contributions des sites (4f) et (4e). A 3 Teslas, cette dernière est très large (cf. chap. IV) et nous permet d'accéder simplement à l'élargissement de la raie du site (4f) par convolution de la structure quadrupolaire à haute température par une fonction gaussienne :

1. pour chaque échantillon, nous choisissons un spectre de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ à une température où la largeur de raie est dominée par la contribution quadrupolaire, par exemple pour ^{69}Ga , le spectre à $T=80\text{ K}$;
2. afin de reproduire les spectres basse température, nous convoluons ensuite ce spectre de « référence » par une gaussienne. Si l'on note le spectre de référence par $f_{\text{ref}}(H)$, l'ajustement du spectre basse température $F(H)$ est :

$$F(H) = a \left[y_0 + \int_{-\infty}^{+\infty} g(H-H') f_{\text{ref}}(H'+H_t) dH' \right]$$

où a est une amplitude, et y_0 une constante qui permet de réajuster le poids relatif des sites (4f) et (4e), lorsque T_2 varie différemment sur ces deux sites. H_t est un paramètre variable qui permet de translater la raie de référence. La fonction $g(H)$ est une gaussienne normalisée de largeur ΔH qui tient compte de l'élargissement magnétique basse température. La largeur de convolution ΔH représente la largeur d'origine magnétique. En toute rigueur, on ne devrait pas convoluer la contribution du site 4e, cependant, dans la pratique, la raie du $^{69,71}\text{Ga}(4e)$ est suffisamment large pour que la convolution n'ait qu'un effet négligeable sur la forme réelle de son spectre.

Nous présentons dans la Fig. VI-6 les ajustements des spectres $T=15, 20, 30\text{ K}$ de $^{69}\text{Ga}(4f)$ pour l'échantillon $p=.81$. La référence $f_{\text{ref}}(H)$ est le spectre à $T=80\text{ K}$. L'ajustement reproduit correctement les spectres basse température. A partir de H_t on remonte à la valeur du déplacement K à basse température. Les valeurs extraites pour le déplacement sont en accord avec l'évaluation par le simple ajustement gaussien décrit précédemment.

La largeur de raie basse température ($10\text{ K} \leq T < 60\text{ K}$) des échantillons $p=.72, .81, .89, .90$ et $.95$, extraite des ajustements décrits ci-dessus, est présentée dans la Fig. VI-7. La figure retranscrit de façon quantitative les largeurs de raie des spectres en balayage de champ de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ obtenus à $\nu_{\text{rf}}=40.454\text{ MHz}$ (une série de spectres de $^{71}\text{Ga}(4f)$ pour $p=.81$ et $.95$ est présentée dans la Fig.V-1 et dans la Fig.V-2 du chapitre V). On retrouve l'élargissement à température décroissante et on constatera qu'il est d'autant plus prononcé que la dilution est importante. Contrairement à K , $^{69,71}\Delta H$ est sensible à la concentration en chrome p , comportement qui se rapproche d'avantage de celui de χ_{macro} .

Afin de mettre en exergue la dépendance en température de la largeur de raie, nous présentons dans la Fig. IV-8 l'inverse de la largeur de raie $(^{69,71}\Delta H / ^{69,71}H_{\text{ref}})^{-1}$ en fonction de la température. La variation linéaire de $(^{69,71}\Delta H / ^{69,71}H_{\text{ref}})^{-1}$ suggère une loi de type Curie-Weiss que nous reproduisons par un ajustement du type $C_{\text{def/RMN}} / (T + \Theta_{\text{def/RMN}})$, où $C_{\text{def/RMN}}$ est une constante et $\Theta_{\text{def/RMN}}$ une température de Curie-Weiss. Les valeurs de $\Theta_{\text{def/RMN}}$ sont extrêmement faibles, au

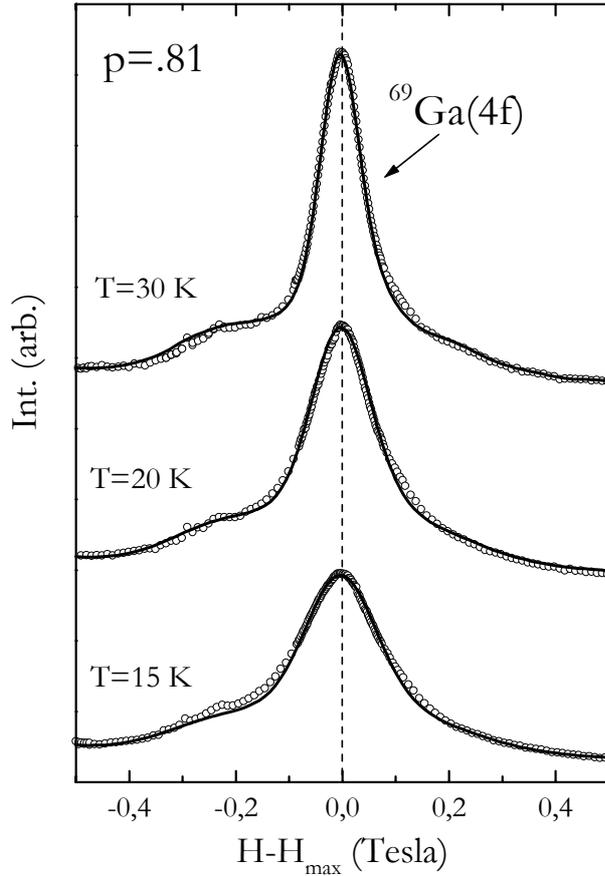


Figure VI-6 : Spectres de $^{69}\text{Ga}(4f)$ à $T=15\text{ K}$, 20 K , 30 K pour l'échantillon $p=.81$. L'ajustement $F(H)$, décrit dans le texte, correspond à la ligne solide. Les spectres sont centrés à H_{\max} et $y_0 \approx 0$ et $a \approx 1$.

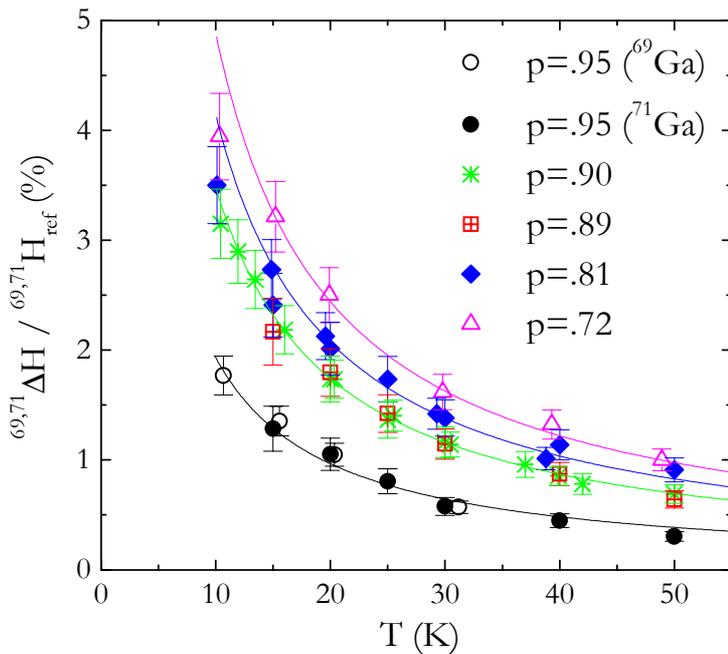


Figure VI-7 : Variation avec la température de la largeur de raie de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ pour les échantillons $p=.72$, $.81$, $.89$, $.90$ et $.95$. La largeur est évaluée sur des spectres en balayage de champ de $\nu_{rf}=40.454\text{ MHz}$, par l'ajustement décrit dans le texte. $^{69,71}\Delta H$ est renormalisé par le champ de référence $^{69,71}H_{\text{ref}}$, ce qui permet de superposer les résultats pour les deux isotopes (superposition explicitement montrée pour l'échantillon $p=.95$). La variation en température de $^{69,71}\Delta H$ ($T < 60\text{ K}$) est reproduit par un ajustement Curie $C_{\text{def/RMN}}/T$ (voir le texte pour détails).

plus de ≈ 4 K. Bien que les données expérimentales ne permettent pas d'exclure complètement un comportement de Curie-Weiss, surtout aux dilutions les plus fortes, on peut considérer que l'évolution en température de ${}^{69,71}\Delta H/{}^{69,71}H_{\text{ref}}$ est très proche d'une loi de type Curie.

Dans la Fig. VI-9 nous avons reporté les valeurs de $C_{\text{def/RMN}}$ (ordonnée de gauche) et celles de C_{def} de la susceptibilité macroscopique déduites dans le § I (ordonnée de droite) en fonction de p . La constante $C_{\text{def/RMN}}$ ainsi que C_{def} , décroissent linéairement à p croissant, suivant une loi sous-linéaire en $(1-p)$, d'autant plus accentuée que p est proche de 1. Cette diminution est d'ailleurs clairement perceptible dans la Fig. VI-8, où la pente de $({}^{69,71}\Delta H/{}^{69,71}H_{\text{ref}})^{-1}$, égale à $C_{\text{def/RMN}}^{-1}$, est nettement plus forte pour l'échantillon $p=.95$ que pour les autres échantillons. Comme nous le montrons ci-dessous, la largeur de raie sonde **exclusivement** la susceptibilité paramagnétique des défauts de la bi-couche kagomé. $C_{\text{def/RMN}}$ permet alors d'en quantifier précisément « la constante de Curie ». Le bon accord avec la variation de la constante macroscopique C_{def} , indique que la contribution de spins paramagnétiques sur les sites de paires $\text{Cr}(4f_{\text{vi}})\text{-Cr}(4f_{\text{vi}})$ doit être moindre : vraisemblablement la susceptibilité macroscopique basse température et la largeur de raie RMN sondent la susceptibilité des mêmes défauts.

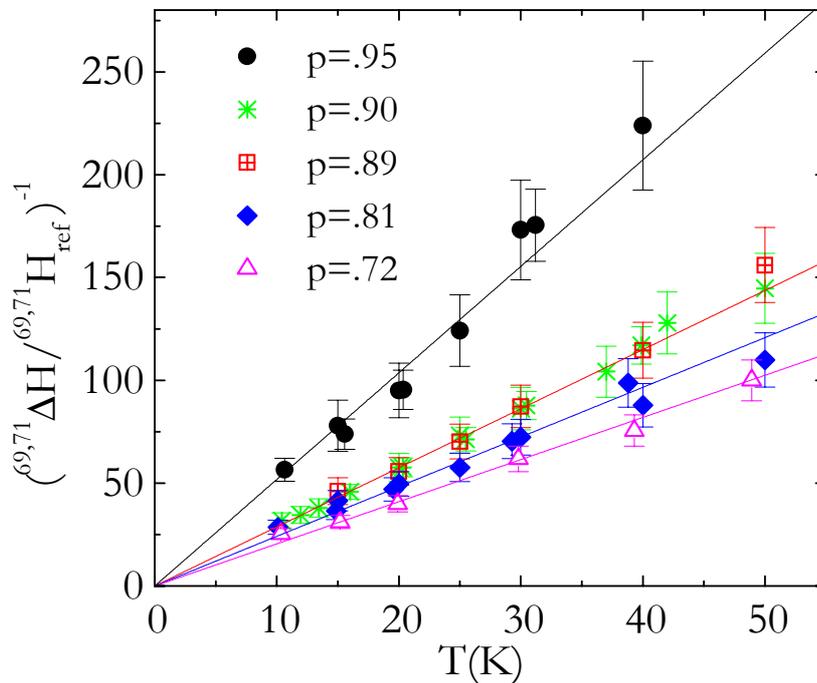


Figure VI-8 : Variation avec la température ($T < 60$ K) de $({}^{69,71}\Delta H/{}^{69,71}H_{\text{ref}})^{-1}$ pour les échantillons $p=.72$, $.81$, $.89$, $.90$ et $.95$. La variation de $({}^{69,71}\Delta H/{}^{69,71}H_{\text{ref}})^{-1}$ en température est reproduite par un ajustement Curie $[C_{\text{def/RMN}}/T]^{-1}$ (droites solides), ou Curie-Weiss $[C_{\text{def/RMN}}/(T+\Theta)]^{-1}$ avec $\Theta \approx 4$ K.

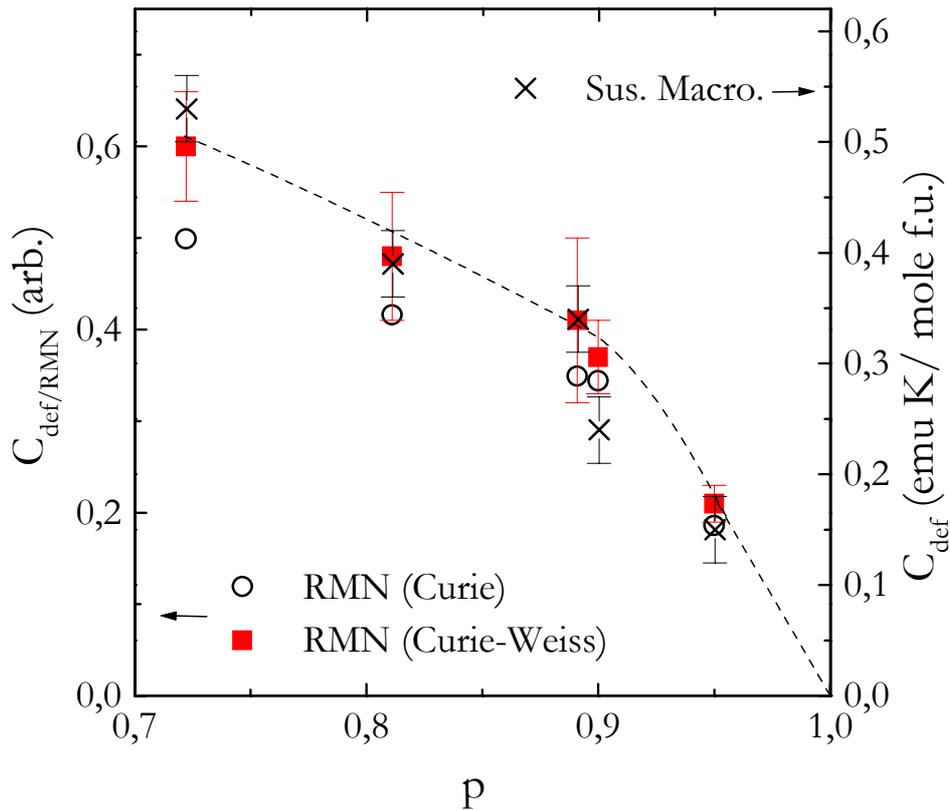


Figure VI-9 : Variation de la constante $C_{def/RMN}$ (ordonnée de droite) déduite par l'ajustement Curie-Weiss de la variation en température de $^{69,71}\Delta H/^{69,71}H_{ref}$ (carrés pleins) et variation de C_{def} déduite de χ_{macro} (ordonnée de gauche). Nous avons inclus dans la figure, les valeurs de $C_{def/RMN}$ obtenues par un ajustement purement Curie : $C_{def/RMN}/T$ (cercles ouverts). Les traits en pointillés sont une aide à la lecture.

II.3. Discussion des effets locaux de la substitution Ga/Cr

Dans ce paragraphe, nous montrons que la présence d'une (ou plusieurs) lacune(s) dans l'environnement chrome sondé par $^{69,71}\text{Ga}(4f)$, comporte des effets mineurs sur son spectre. Plus précisément, nous nous plaçons dans le cas où la lacune n'entraîne pas de perturbation magnétique autre que la simple suppression de sites de chromes sondés par le noyau de gallium. Dans ce cas, nous montrons que les substitutions produisent une faible contribution magnétique à la largeur de raie que l'on peut effectivement identifier à haute température. Néanmoins, elle reste clairement insuffisante pour justifier le comportement observé à basse température.

II.3.1. Effet mineur des substitutions Ga/Cr sur la raie haute température : mise en évidence pour $p=.95$

Nous détaillons dans la Fig. VI-10a la raie centrale de $^{71}\text{Ga}(4f)$ obtenue à $T=150\text{ K}$, par une mesure en balayage de champ de l'échantillon $p=.95$. Dans la Fig. VI-10a nous mettons en exergue

un effet indirect des substitutions Ga/Cr. Dans le composé stœchiométrique idéal, chaque noyau de $^{71}\text{Ga}(4f)$ est couplé à $z=12$ chromes : 3 chromes Cr(2a) et 9 chromes Cr(12k) du plan kagomé (Fig. VI-13). Or, puisque la substitution Ga/Cr dans $p=.95$ n'affecte que les sites de Cr(12k) du plan kagomé (les sites Cr(2a) ne sont pas substitués), la probabilité binomiale pour qu'un noyau de $^{71}\text{Ga}(4f)$ ait effectivement $z=12$ voisins est $(p)^9 \approx 63\%$. Cette fraction de population nucléaire, majoritaire dans l'échantillon $p=.95$, correspond dans la Fig. VI-10a à la raie de plus forte amplitude que nous avons simulée en utilisant le déplacement et les paramètres quadrupolaires déterminés dans le § I.3.2 du chap. IV ¹. L'aire intégrée correspond à 63% de l'aire totale de la raie centrale de $^{71}\text{Ga}(4f)$. Les autres raies de la Fig. VI-10a, simulées en utilisant les mêmes paramètres quadrupolaires que la raie $z=12$, correspondent respectivement aux populations nucléaires de $^{71}\text{Ga}(4f)$ ayant $z=11$ voisins ($\approx 26\%$ des noyaux de $^{71}\text{Ga}(4f)$), $z=10$ voisins ($\approx 6\%$), et $z=9$ voisins ($\approx 1\%$). Le déplacement de chaque raie diminue avec z d'après l'expression [6] du chapitre V :

$$K \propto z^{-6} \chi_{\text{frustr}}, \quad [2]$$

de sorte que les raies sont d'autant plus déplacées vers les hauts champs que la coordinance est faible. Nous négligeons la contribution des raies de coordinance $z < 9$, dont la population nucléaire est inférieure à 1%. La somme des quatre raies simulées $z=12, 11, 10, 9$ reproduit correctement la raie expérimentale à 150 K de la Fig. VI-10a.

La simple suppression des sites de chrome résulte ainsi en un faible élargissement asymétrique de la raie de résonance vers les hauts champs. Cet élargissement, qu'on note δH , est produit essentiellement par l'écart entre les raies $z=12$ et $z=11$ de la Fig. VI-10a, dont la somme représente près de 90 % des noyaux de gallium. δH qui est proportionnel à la différence entre les déplacements en champ de la raie $z=12$ et $z=11$ et qui est d'autant plus marqué que le champ H_{ref} est élevé, augmente selon :

$$\delta H \propto \chi_{\text{frustr}} H_{\text{ref}}$$

Nous avons reporté dans la Fig. VI-11 l'inverse de la largeur à mi-hauteur de spectres de $^{71}\text{Ga}(4f)$ enregistrés dans un champ ≈ 7 Tesla pour des températures allant de 150 K à 410 K. L'élargissement observé reflète effectivement le comportement de Curie-Weiss de χ_{frustr} , l'extrapolation du comportement linéaire en température étant en accord avec la température de Curie-Weiss $\Theta_{\text{RMN}} \approx 500$ K de l'échantillon $p=.95$, déterminée dans le § II.1.1 du chap. V.

¹ En toute rigueur, il aurait fallu tenir compte de ces effets de substitution pour extraire une valeur rigoureuse des paramètres quadrupolaires. De fait, on peut se convaincre que la prise en compte de ces substitutions n'altère pas de façon significative les valeurs des paramètres quadrupolaires déterminées. Elle permet au contraire d'expliquer l'épaulement de la partie haut champ de la raie.

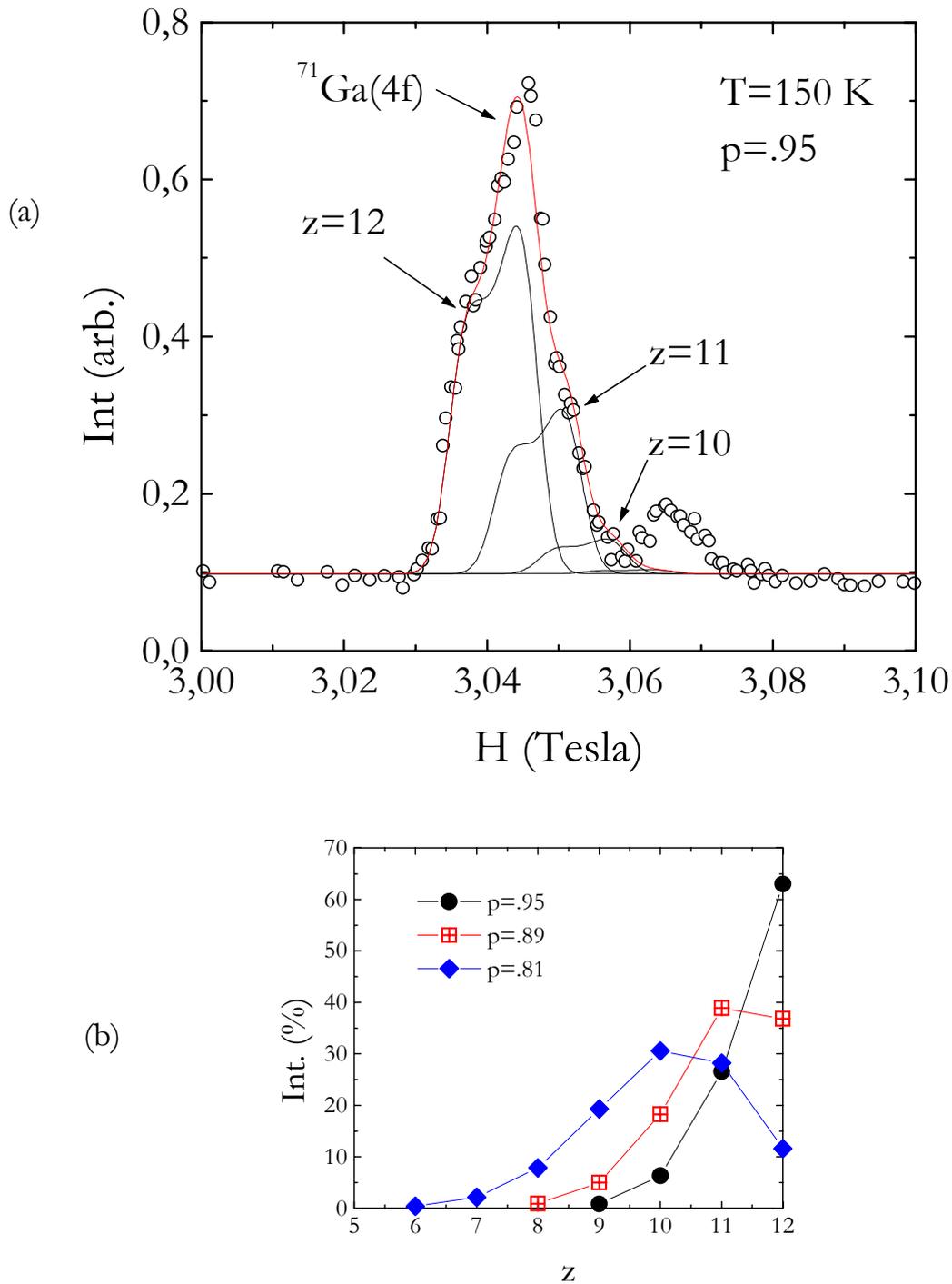


Figure VI-10 : (a) Raie centrale de $^{71}\text{Ga}(4f)$ à $T=150\text{ K}$ en balayage de champ de l'échantillon $p=.95$ (cercles ouverts). Les raies en traits pleins sont des simulations de $^{71}\text{Ga}(4f)$. Les paramètres quadrupolaires sont fixés à $^{71}\nu_Q=3.1\text{ MHz}$ et $\eta=0$. Le déplacement de la raie $\xi=12$ est : $K_{\xi=12}=.0252$, celui de la raie $\xi=11$ est : $K_{\xi=11}=11/12 K_{\xi=12}=.0230$, etc.. Les aires intégrées sont pondérées par les probabilités binomiales respectives, l'aire intégrée de leur somme étant fixée à celle de la raie expérimentale. (b) Populations nucléaires de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ dans les échantillons $p=.81$, $p=.89$ et $p=.95$. Dans $p=.81$ la population $\xi=10$ est presque majoritaire.

Enfin, notons que dans les échantillons à plus forte substitution, contrairement à l'échantillon $p=.95$, la population de $^{71}\text{Ga}(4f)$ à $z=12$ chromes proches voisins n'est plus majoritaire. Nous avons reporté dans la Fig. VI-10b les différentes populations nucléaires de $p=.81$, $.89$ et $.95$ en fonction de la coordinance z . Le déplacement, que nous évaluons à partir du maximum de la raie, est donc relié à ces populations qui varient avec p . D'après l'expression [2] le déplacement sera donc d'autant plus faible que la dilution est élevée. Effectivement, les constantes haute température C_{HT} du déplacement, présentés dans le Tab. V-1 du chap. V, proportionnelles à z , diminuent à dilution croissante. Nous ne faisons ici que traduire en termes locaux les effets type champ moyen que l'on trouve en général dans la susceptibilité macroscopique où la dilution se traduit par une diminution de la constante de Curie. Toutefois, notons que la dépendance en température de K pour les échantillons à forte dilution reste inchangée car la coordinance z intervient dans l'expression de K uniquement par un facteur multiplicatif.

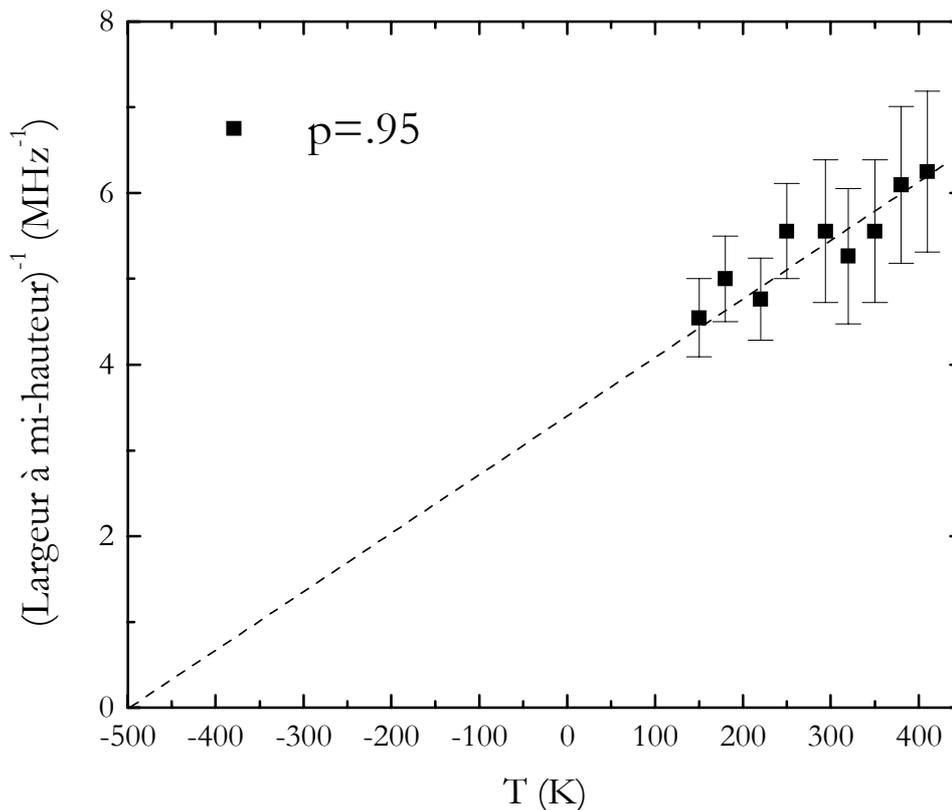


Figure VI-11 : Inverse de la largeur de raie à mi-hauteur de l'échantillon $p=.95$ en fonction de la température. Les largeurs sont évaluées à partir des spectres en fréquence de $^{71}\text{Ga}(4f)$ enregistrés par somme de transformée de Fourier dans un champ ≈ 7 Tesla.

II.3.2. Une susceptibilité spatialement inhomogène dans la bi-couche kagomé liée à des défauts magnétiques

Nous montrons maintenant qu'on ne peut expliquer l'élargissement basse température de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$, sans supposer que la lacune perturbe son environnement chrome en créant un défaut magnétique. En effet, si l'on considère que le seul effet d'une lacune de spin est de supprimer un site de chrome magnétique sans entraîner de perturbation, on s'attendrait à observer à basse température une raie de forme sensiblement identique à celle à haute température (Fig. VI-12) : une raie dominée par des effets quadrupolaires et quasi-constante en température puisque χ_{frustr} ne varie que faiblement avec la température. Ainsi, l'existence même d'une largeur de raie augmentant rapidement à basse température **démontre l'existence de défauts magnétiques localisés dans la bi-couche kagomé**, puisque les noyaux de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ ne sondent que le magnétisme de la bi-couche kagomé. **L'origine de ces défauts est liée à la substitution Ga/Cr, la largeur de raie diminuant à concentration p croissante.**

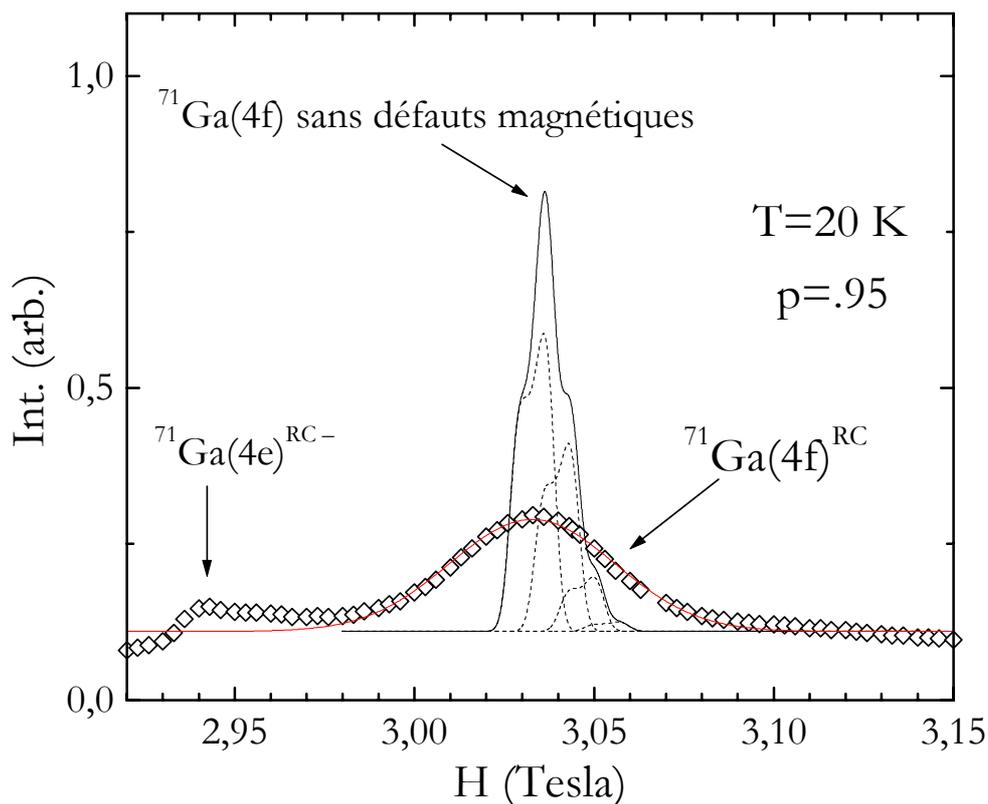


Figure VI-12 : Comparaison du spectre en balayage de champ de $^{71}\text{Ga}(4f)$ pour l'échantillon $p=.95$ obtenu à $T=20\text{ K}$ avec la forme de raie attendue s'il n'existait pas de défauts magnétiques dans la bi-couche kagomé. Les aires de la raie expérimentale et de la raie simulée sont normalisées. L'aire de la raie expérimentale a été évaluée avec un ajustement gaussien (trait plein) et est connue à 10% près. Le déplacement de la raie simulée est égal à celui de la raie expérimentale.

La répartition des champs dans la bi-couche kagomé, i.e. la susceptibilité des défauts, est **spatialement inhomogène**. Une susceptibilité uniforme, c'est-à-dire identique pour tous les noyaux de gallium, entraînerait uniquement un déplacement de la raie de résonance. L'étude de la largeur de raie nous permet donc d'étudier exclusivement la susceptibilité des défauts. Contrairement à la susceptibilité macroscopique, elle permet en outre de s'affranchir de toute contribution émanant de chromes en dehors de la bi-couche kagomé.

III. Discussion sur la nature du défaut magnétique

A l'heure actuelle, deux modélisations, évoquées en introduction, décrivent l'effet de la dilution dans un réseau géométriquement frustré. Les deux sont construits dans une optique classique où l'état fondamental correspond à la minimisation des énergies d'échange sur les triangles (ou les tétraèdres).

III.1. Echec d'un modèle à deux lacunes de spins adjacentes

Le seul véritable modèle qui existe a été proposé par Moessner et al. [Moessner, 1999]. Ils supposent que la substitution de deux spins adjacents sur un triangle engendre un moment paramagnétique dans le réseau kagomé (Fig. VI-1b). La minimisation du hamiltonien d'Heisenberg dans un réseau kagomé revient à disposer les spins \mathbf{S}_A , \mathbf{S}_B et \mathbf{S}_C au sommet de chaque triangle ABC du réseau, de façon à ce que $\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_C = \mathbf{0}$ (§ II.1, chap. I). Sous un champ magnétique constant \mathbf{H} , la minimisation des énergies d'interaction sur un triangle est modifiée selon :

$$\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_C = \mathbf{H} / (2J)$$

où J est la constante de couplage antiferromagnétique ($H \ll J$). Ainsi, selon Moessner et al., si l'on veut générer un spin paramagnétique, i.e. un spin qui soit aligné avec le champ \mathbf{H} , il suffit de supprimer deux des trois spins du triangle en introduisant deux lacunes adjacentes. Pour un tétraèdre la démarche est rigoureusement identique, cependant, dans la mesure où la minimisation de l'hamiltonien Heisenberg fait intervenir quatre spins ($\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B + \mathbf{S}_C + \mathbf{S}_D = \mathbf{H} / (2J)$), il est nécessaire d'introduire dans le tétraèdre trois lacunes. Le spin ainsi libéré reste « corrélé » aux autres spins car il appartient aussi à un triangle où il n'y a pas de lacunes (aux faibles dilutions). Le défaut correspond donc à un unique spin et son moment effectif est égal à celui d'un spin du réseau. Le nombre de défauts N_{def} varie de manière quadratique avec $(1-p)$: $N_{\text{def}} \propto (1-p)^2$ (pour le réseau pyrochlore $N_{\text{def}} \propto (1-p)^3$).

Ainsi, dans le cadre de ce modèle, N_{def} ne représenterait qu'une faible fraction du nombre de chromes N_{Cr} ($\propto p$) dans un échantillon de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ et le rapport $N_{\text{def}}/N_{\text{Cr}} \approx (1-p)^2/p \approx qqs$ %. Si ce rapport est en accord avec nos données de la Tab. VI-1, la variation quadratique du

nombre de défauts est difficile à concilier avec nos observations expérimentales. D'après la Fig. VI-9, la constante $C_{\text{def/RMN}}$, déterminée par la largeur de raie basse température, indique une variation sous-linéaire pour N_{def} , i.e. une seule lacune est suffisante pour générer un défaut. Par conséquent, nos données ne sont pas compatibles avec le modèle de Moessner et al..

III.2. Echec d'un modèle de défauts décorrés

Le deuxième modèle - qui est purement phénoménologique - a été proposé par Schiffer et al. [Schiffer, 1997]. Ils suggèrent qu'à basse température le système développe des corrélations magnétiques et les spins du réseau géométriquement frustré forment des « clusters » dynamiques de moment magnétique total nul. L'introduction d'une lacune perturbe localement les spins voisins, formant ainsi un « défaut » paramagnétique (Fig. VI-1a). Les spins du défaut sont **décorrés** des autres spins du réseau. Il existe donc deux populations distinctes : les spins constituant le défaut dont le comportement est paramagnétique et ceux en dehors du défaut dont la susceptibilité reflète celle du réseau frustré.

Peut-on alors expliquer l'élargissement basse température par un défaut décorré ? Pour examiner les implications du modèle de Schiffer et al., nous limitons d'abord la perturbation de la lacune à son voisinage, de sorte que le défaut est simplement constitué des chromes proches voisins qui entourent la lacune.

Considérons le cas spécifique de l'échantillon $p=.95$ où l'on sait que la substitution Ga/Cr se produit seulement sur les plans kagomé (le site Cr(2a) est toujours occupé par un chrome). Pour évaluer l'évolution de la largeur de raie basse température, il faut répertorier et caractériser les différentes populations nucléaires susceptibles d'être affectées par un défaut. Par exemple :

1. Pour qu'un noyau de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ ne soit pas couplé à un chrome appartenant à un défaut, c'est-à-dire un chrome paramagnétique, il faut que les lacunes ne soient présentes ni sur les sites de chrome premiers voisins du noyau, ni sur les sites seconds voisins, autrement dit sur aucun des sites de chrome présentés dans la Fig. VI-13 où nous rappelons l'environnement magnétique de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$. Pour l'échantillon $p=.95$ cette population nucléaire correspond à $(p)^{21} \approx 34\%$ de la population totale. Ainsi 1/3 des noyaux de gallium dans $p=.95$ n'est absolument pas affecté par la susceptibilité liée aux défauts. Le déplacement de la raie de résonance associée à ces noyaux sera alors :

$$K \propto 12 \text{ } ^{69,71}\text{A } \chi_{\text{frustré}} ;$$

2. Considérons à présent les noyaux de gallium possédant une lacune sur un site de chrome premier voisin mais pas sur un site second voisin. Cette population nucléaire correspond à 16 % de la population totale. Une telle lacune affecte trois des onze chromes auxquels est couplé $^{69,71}\text{Ga}(4f)$, ces trois chromes devenant purement paramagnétiques. Le déplacement de la raie associé à cette population sera alors :

$$K \propto {}^{69,71}\text{A} (8 \chi_{\text{frustr}} + 3 \chi_{\text{def}})$$

Le premier terme représente la contribution au déplacement de 8 chromes non affectés par la lacune. Le deuxième terme exprime la contribution $1/T$ des chromes affectés par la substitution Ga/Cr. En utilisant le moment effectif du défaut $\mu_{\text{eff}}(\text{def}) \approx 1.5\mu_{\text{B}}$, que nous évaluons dans le § IV à partir de la susceptibilité macroscopique, le déplacement lié à la susceptibilité des défauts est 0.017 à $T=20$ K.

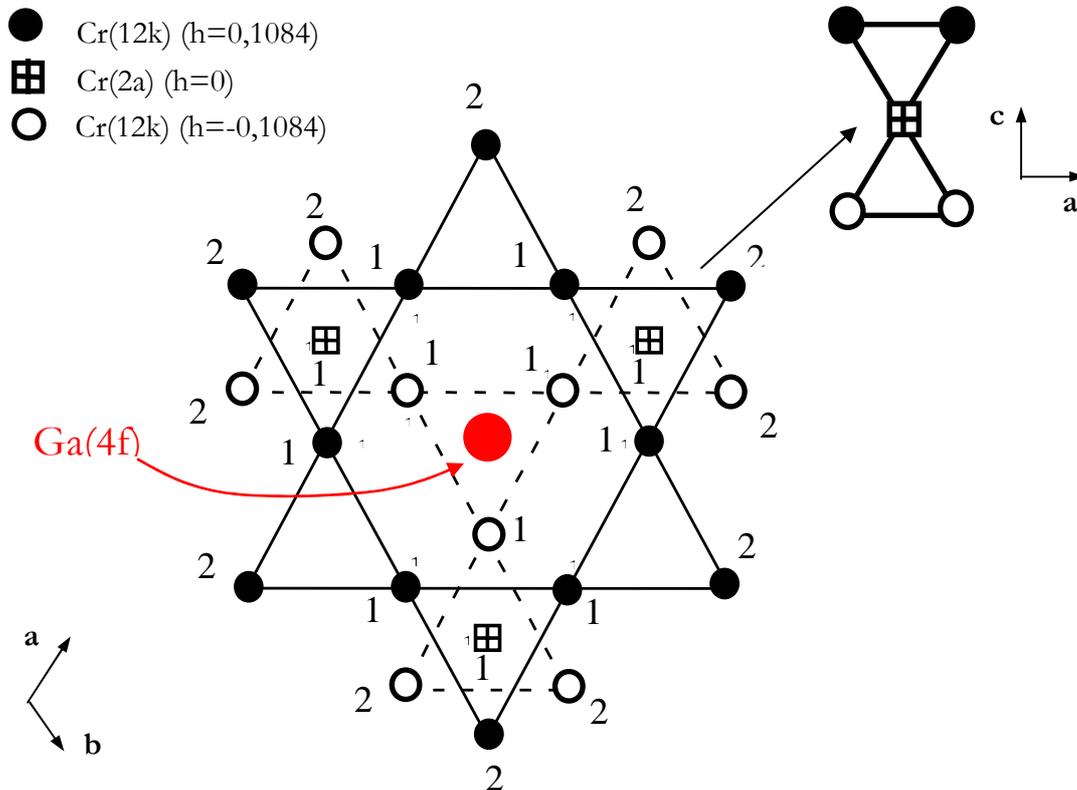


Figure VI-13 : Environnement chrome de Ga(4f). Le gallium est situé approximativement à mi-hauteur de la bi-couche kagomé. Ga(4f) est couplé à 3 chromes Cr(2a) (carrés avec croix), 6 chromes Cr(12k) du plan kagomé « supérieur » (cercles solides) et 3 chromes Cr(12k) du plan kagomé « inférieur » (cercles ouverts). Le nombre 1 indique les sites de chromes premiers voisins, auxquels le noyau ${}^{69,71}\text{Ga}(4f)$ est couplé, et le nombre 2 indique les sites de chrome seconds voisins.

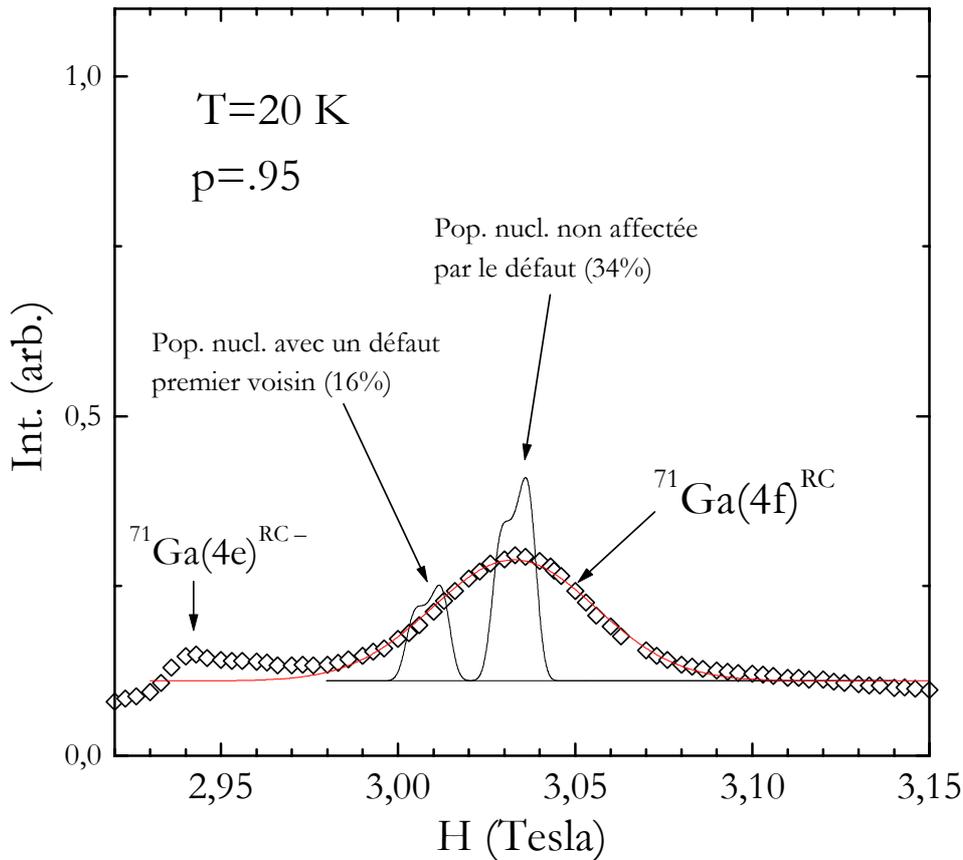


Fig. VI-14 : Comparaison du spectre en balayage de champ de $^{71}\text{Ga}(4f)$ pour l'échantillon $p=.95$ obtenu à $T=20$ K avec la raie attendue pour des sites paramagnétiques uniquement sur les chromes premiers voisins de la lacune. Les deux raies simulées représentent 50 % de la population nucléaire. Les 50 % restants donnent une contribution qui s'étale à gauche de la raie sans défauts. Les aires de la raie expérimentale et la raie simulée sont normalisées. L'aire de la raie expérimentale a été évaluée avec un ajustement gaussien (trait plein) et est connue à 10% près. Le déplacement de « la raie simulée 34% » est fixé à celui évalué à $T=20$ K pour la raie expérimentale. Le déplacement de « la raie simulée 16% » à $T=20$ K est égale à $K_{16\%}=8/12 K_{34\%}+0.017$.

Les deux contributions que nous avons considérées représentent un total de 50 % de la population nucléaire. Dans la Fig. VI-14 nous comparons le spectre expérimental de $^{71}\text{Ga}(4f)$ obtenu à 20 K avec une simulation des raies associées à ces deux populations. Les aires de la raie expérimentale et des raies simulées sont normalisées (l'aire de la raie expérimentale est connue à 10 % près et elle est évaluée avec un ajustement gaussien). On constatera que ce modèle ne peut expliquer l'élargissement observé à basse température :

- d'une part, la population non affectée par le défaut (34% des noyaux) n'apparaît pas dans le spectre expérimental ;

- d'autre part, l'élargissement de la raie est asymétrique, l'asymétrie s'accroissant à température décroissante selon $1/T$, ce qui ne correspond pas à nos observations expérimentales.

L'élargissement basse température observé n'est pas compatible avec un défaut décorrélé qui n'engloberait que les chromes premiers voisins de la lacune ou un spin de chrome isolé. **La perturbation induite par la lacune doit être spatialement étendue.** Peut-on alors envisager un défaut décorrélé constitué de chromes paramagnétiques seconds voisins, troisièmes voisins, etc. de la lacune ? Au-delà du caractère très improbable d'une telle image en raison des interactions AF, une telle perturbation est inconcevable si le défaut est décorrélé du réseau de spins frustrés. En effet, dans ce cas de figure, le nombre de chromes appartenant à un défaut serait majoritaire dans les échantillons à forte dilution. Une majorité des noyaux de gallium, voire la totalité, serait alors couplée à des spins paramagnétiques, entraînant un déplacement de la raie en $1/T$ à basse température. Or, cette conclusion est en désaccord avec les observations présentées dans le chapitre V, où nous avons montré que le déplacement est caractérisé par un maximum en température robuste à la dilution. **Ainsi, tout modèle basé sur un défaut décorrélé est à écarter pour interpréter nos données expérimentales.** En revanche, nous allons montrer qu'un défaut spatialement étendu, ou un défaut qui « utilise » les corrélations AF du réseau de spin, est compatible avec nos observations.

IV. Une interprétation basée sur des défauts corrélés

Dans le chapitre V nous avons montré que la susceptibilité de la bi-couche kagomé présente un maximum en température. C'est là une caractéristique qu'on retrouve dans une variété de systèmes AF corrélés. Il est alors naturel de rechercher une interprétation de l'origine du défaut paramagnétique aussi dans le contexte général des systèmes AF corrélés. En effet, il est maintenant bien établi qu'un défaut (une lacune de spin ou une impureté magnétique) dans des systèmes tels que les cuprates, les chaînes de spins, les échelles, etc., résulte dans la création d'un moment paramagnétique $\chi_{\text{def}} \propto 1/T$ [Mahajan, 1994 ; Ishida, 1996 ; Mendels, 1999]. Ce dernier reste corrélé à l'ensemble du réseau de spin dans la mesure où ce défaut engendre une perturbation à longue portée oscillante - le caractère oscillant étant responsable d'un élargissement de la raie de résonance à basse température [Bobroff, 1997 ; Takigawa, 1997 ; Fujiwara, 1998 ; Tedoldi, 1999 ; Oshugi, 1999 ; Julien, 2000]. Par conséquent, nous proposons que la lacune de spin dans la bi-couche kagomé de $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ produit à basse température, comme dans ces systèmes, l'élargissement et la remontée de Curie de χ_{macro} avec l'aspect fondamental que le défaut reste corrélé. Après avoir présenté ce modèle de façon succincte, nous vérifions sa compatibilité avec nos données expérimentales de susceptibilité macroscopique et de RMN.

IV.1. Présentation du modèle

La présence d'une lacune dans le réseau AF engendre une perturbation magnétique qui, de manière générale, affecte un spin en \mathbf{r} selon :

$$m(\mathbf{r}) = \chi'(\mathbf{r}) H(\mathbf{r})$$

où $m(\mathbf{r})$, $\chi'(\mathbf{r})$ et $H(\mathbf{r})$ sont les composantes de l'aimantation, de la partie réelle de la susceptibilité et du champ. Ici le champ appliqué est constant pour tout \mathbf{r} : $H(\mathbf{r}) = H_0$. La différence entre la RMN et une mesure de susceptibilité macroscopique vient de cet aspect : une mesure macroscopique permet de sonder uniquement l'aimantation totale $M = \sum_{\mathbf{r}} m(\mathbf{r})$, alors que la RMN qui sonde la perturbation au niveau local, permet de mesurer $m(\mathbf{r})$ (un noyau couplé au réseau de spins en \mathbf{r} subit un champ local proportionnel à $m(\mathbf{r})$).

Dans le cas d'un système AF, la susceptibilité $\chi'(\mathbf{r})$ est piquée autour d'un vecteur \mathbf{q}_{AF} . A titre d'exemple, donnons-nous une forme gaussienne pour $\chi'(\mathbf{r})$:

$$\chi'(\mathbf{r}) = \chi^* g(\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}_{AF}) \exp(-r^2/4\xi^2)$$

où \mathbf{r} est un vecteur du réseau et $g(\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}_{AF})$ est une fonction périodique en \mathbf{q}_{AF}^{-1} . ξ est la longueur de corrélation spin-spin et χ^* l'amplitude de $\chi'(\mathbf{r})$. La réponse du système à la présence d'une lacune se traduit par une polarisation des spins du réseau qui est oscillante, de périodicité \mathbf{q}_{AF}^{-1} , et qui est amortie sur une distance $\sim \xi$. La Fig. VI-15 montre une représentation de la polarisation dans le réseau kagomé. La forme de $\chi'(\mathbf{r})$ est gaussienne et $\mathbf{q}_{AF} = (1/3, 1/3)$ est le vecteur de la configuration $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ (Fig. I-6a, chap. I). Par le choix de ce vecteur \mathbf{q}_{AF} , nous prenons partiellement en compte les effets de frustration. La polarisation change de signe de façon alternée quand r varie. Ce caractère alterné de la polarisation assure que la raie RMN est élargie des deux côtés. Pour une polarisation sans changement de signe, les champs locaux induits par le moment seraient tous de même signe, donc la raie ne serait décalée que d'un côté. En particulier, la forme de l'élargissement (gaussien, lorentzien, etc.) dépend de $\chi'(\mathbf{r})$, du vecteur \mathbf{q}_{AF} ainsi que de la géométrie du couplage noyau-spin.

Au niveau macroscopique, la lacune engendre un défaut paramagnétique. Toutefois, à l'heure actuelle, la nature de ce défaut n'est pas clairement définie et elle est ainsi un sujet de recherches théoriques. Notons qu'on peut concevoir le défaut selon deux approches différentes :

1. on l'identifie à la somme de toutes les polarisations induites, c'est-à-dire à l'aimantation $M = \sum_{\mathbf{r}} m(\mathbf{r})$, dont la susceptibilité associée est paramagnétique. La variation en $1/T$ n'a pas d'explication intuitive ;
2. on suppose que la lacune engendre un moment localisé $\propto 1/T$ sur les spins premiers voisins, et ce moment induit une réponse $\chi'(\mathbf{r})$ dans le réseau de spins. Dans ce cas, c'est l'existence du moment paramagnétique qui reste à légitimer.

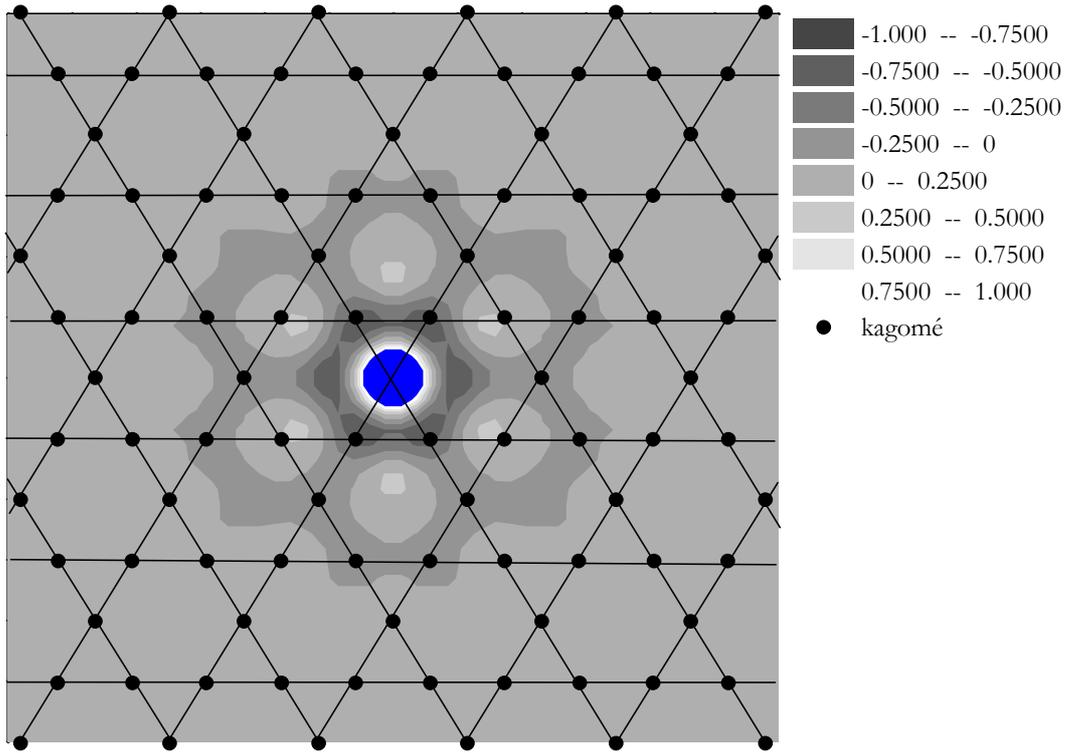


Figure VI-15 : Polarisation antiferromagnétique gaussienne ($\xi \approx 3$ fois la distance spins-spin) d'intensité arbitraire pour un réseau kagomé de 50 sites. La lacune est au centre de la figure.

Par la suite nous adoptons le formalisme de l'approche 2 (moment localisé). On retiendra alors que :

- l'élargissement RMN est magnétique et relié à χ^* , ξ par :

$$\Delta H \propto A \chi^*(T) f(\xi(T), 1-p) H_0/T \quad [3]$$

où A est la constante de couplage hyperfine entre le spin et le noyau. f est une fonction de ξ , de la concentration en lacunes, qui dépend de la forme de $\chi^*(\mathbf{r})$. Contrairement à des mesures macroscopiques, la largeur de raie RMN est sensible à toute variation en température de ξ et de χ^* . Par conséquent, l'élargissement ΔH n'a aucune raison d'être en $1/T$ (un exemple est donné dans [Bobroff, 1997]).

- la susceptibilité macroscopique χ_{def} des défauts est paramagnétique :

$$\chi_{\text{def}} = (1-p) \mu_{\text{eff}}^2(\text{def}) \mu_B^2 / 3k_B T,$$

où $\mu_{\text{eff}}(\text{def})$ est le moment effectif du défaut.

Dans le cas où le réseau de spins possède aussi une susceptibilité intrinsèque $\chi_{\text{réseau}}$, c'est-à-dire spatialement uniforme, la susceptibilité macroscopique ne permet d'observer que la somme

des deux susceptibilités $\chi_{\text{réseau}} + \chi_{\text{def}}$. Par contre, **la RMN permet d'observer la susceptibilité des défauts χ_{def} via sa largeur de raie et la susceptibilité intrinsèque $\chi_{\text{réseau}}$ via le déplacement de la raie.**

IV.2. Un modèle compatible avec la RMN et la susceptibilité macroscopique

Nos mesures du déplacement K , présentées dans le chapitre V, indiquent dans $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ un développement des corrélations magnétiques. Ces dernières doivent être piquées à un vecteur \mathbf{q}_{AF} . Malheureusement, nous ne connaissons pas la nature de ce vecteur, ni la forme exacte de $\chi'(\mathbf{r})$ pour $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. La diffraction de neutrons ne peut pas nous renseigner sur $\chi'(\mathbf{r})$ et \mathbf{q}_{AF} car les mesures neutrons ont été effectuées sur des poudres. Dès lors, la modélisation de la largeur de raie dans le cadre d'un modèle de défauts corrélés est non triviale. Toutefois, une appréciation qualitative de nos données en termes de défauts corrélés et la cohérence de cette interprétation sont des arguments de poids en faveur de ce modèle :

1. la susceptibilité macroscopique basse température de $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ est compatible avec une contribution paramagnétique. Nous avons montré qu'à dilution croissante cette composante se renforçait. De la constante C_{def} de l'échantillon $p=.95$, nous déduisons le moment effectif maximum du défaut dans $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$: $\mu_{\text{eff}}(\text{def}) \approx 1.5\mu_{\text{B}}$, valeur inférieure à celle d'un ion Cr^{3+} pour lequel $\mu_{\text{eff}}(\text{Cr}^{3+}) \approx 3.87\mu_{\text{B}}$. Il faut préciser que ce moment effectif reste sensiblement le même pour toutes les dilutions observées. Ce faible moment effectif du défaut entraîne alors un rapport $C_{\text{def}}/C \approx (1-p) \mu_{\text{eff}}(\text{def})^2 / p \mu_{\text{eff}}(\text{Cr}^{3+})^2 \approx 9\%$, en accord avec ce qui est observé. Ce cas de figure est à différencier de ce que l'on observe généralement dans les systèmes AF corrélés. Contrairement à ces systèmes, le moment du défaut ne correspond pas à la valeur du spin enlevé. Nous proposons alors que la frustration géométrique diminue l'efficacité de la polarisation induite par la lacune, ce qui indique que la nature du défaut est complexe. Ce point, bien évidemment, reste à élucider.
2. la largeur de raie RMN est symétrique à basse température et son origine ne peut être expliquée en invoquant une perturbation limitée aux spins voisins de la lacune. En revanche, une perturbation spatialement étendue oscillante est compatible avec cet élargissement symétrique. De plus, la largeur de raie est magnétique, i.e. elle augmente avec le champ H_0 : $\Delta H \propto H_0$. D'après l'expression [3] on s'attend effectivement à observer une largeur linéaire avec H_0 , la polarisation étant linéaire avec le champ appliqué ;

3. la variation basse température de ΔH est paramagnétique : $\Delta H \propto 1/T$. D'après l'expression [3], ceci sous-entend que χ^* et ξ n'évoluent pas avec la température. Nous avons déjà vu dans le chapitre V que la longueur de corrélation Cr-Cr de $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ est constante à $T < 60$ K. Ainsi, la largeur de raie et la susceptibilité macroscopique basse température doivent avoir le même comportement en température. La Fig. VI-16 le suggère : pour tous les échantillons la variation de la largeur de raie $^{69,71}\Delta H / ^{69,71}H_{\text{ref}}$ est linéaire avec χ_{macro} ;
4. la constante $C_{\text{def/RMN}}$, extraite de la largeur de raie basse température, est proportionnelle à $f(\xi, 1-p)$ d'après l'expression [3]. L'évolution avec la dilution de $C_{\text{def/RMN}}$ reflète celle de $f(\xi, 1-p)$. D'après la Fig. VI-9, $C_{\text{def/RMN}}$, donc $f(\xi, 1-p)$, présente une variation sous linéaire avec $(1-p)$. La Fig. VI-9 indique qu'à faible dilution ($p > .90$) $f(\xi, 1-p)$ est linéaire en $(1-p)$, un écart à la linéarité intervenant à plus forte dilution. Cet écart est sans doute lié à une « interférence » entre les polarisations induites par les lacunes. Ce phénomène - connu depuis longtemps - a été mis en évidence pour la première fois dans les alliages dilués [Heeger, 1966 ; Walstedt, 1974]. Dans ces composés, une impureté induit une perturbation RKKY, provoquant un élargissement lorentzien de la raie de résonance. La largeur est linéaire avec la concentration en impuretés ϵ , mais à forte concentration ($\epsilon > .01\%$) on constate un écart à la linéarité ;
5. enfin, l'observation d'une susceptibilité intrinsèque χ_{frustr} spatialement uniforme, par le déplacement de la raie de résonance, d'une part et d'une susceptibilité χ_{def} spatialement inhomogène, par l'élargissement de la raie, d'autre part, cadre parfaitement avec les prédictions du modèle.

Ce modèle construit sur des défauts corrélés est donc en accord qualitatif avec nos observations expérimentales, cependant, il devra être confirmé par des études ultérieures. Il est souhaitable d'entendre l'étude RMN à des dilutions plus faibles par la synthèse d'échantillons $p > .95$ et de caractériser la nature des corrélations antiferromagnétiques par des études neutrons sur un monocristal de $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ de haute qualité. Etant donné les difficultés liées à la synthèse de ce composé, malheureusement, une telle étude est difficilement envisageable. Néanmoins, la RMN suggère fortement que ce composé est à classer parmi les autres systèmes corrélés AF. Il nous motive ainsi à poursuivre ces études sur d'autres composés géométriquement frustrés, type liquide de spins, plus « propres » et plus simples au niveau structural, donc avec une susceptibilité macroscopique plus « exploitable ». Bien qu'à l'heure actuelle, il existe encore peu de composés présentant un caractère liquide, l'engouement croissant pour la frustration géométrique nous rend

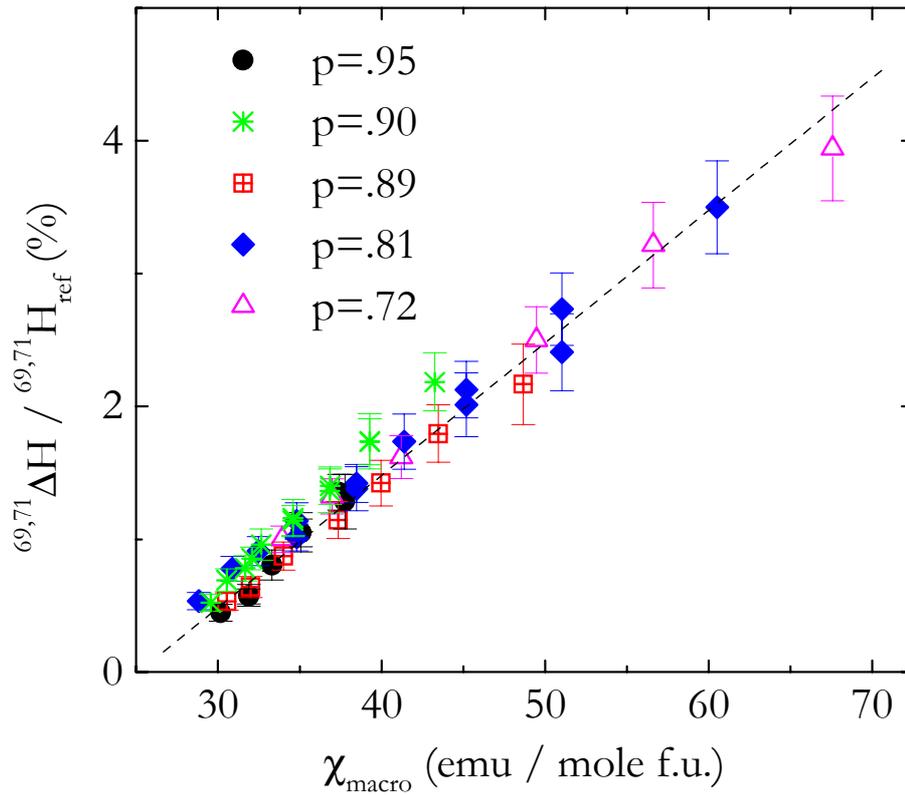


Figure VI-16 : Variation de la largeur de raie basse température de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ des échantillons $p=.72, .81, .89, .90$ et $.95$ en fonction des susceptibilités macroscopiques respectives. $(^{69,71}\Delta H / ^{69,71}H_{\text{ref}})$ varie linéairement avec χ_{macro} .

confiant quant à l'élaboration de nouveaux composés, chimiquement meilleurs que $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ et, souhaitons-le, meilleurs prototypes pour une étude fine des dilutions.

De fait, l'identification de l'existence d'une réponse de la part du réseau géométriquement frustré ouvre de nouvelles perspectives. Jusqu'à présent, la dilution dans ces systèmes a été abordée comme un effet secondaire gênant pour la mesure des propriétés intrinsèques, de sorte que la dilution était tout naturellement considérée comme un effet à minimiser. Il est intéressant d'inverser cette problématique : maintenant que la réponse du système à une lacune est prouvée, l'étude de cette réponse du réseau revient à mesurer indirectement des propriétés intrinsèques du réseau frustré. Par exemple, nous avons déjà mentionné que le moment effectif associé à un défaut dans $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ est faible, conséquence vraisemblable de la frustration. L'étude expérimentale et la modélisation théorique de cette réponse constituent donc un nouveau domaine d'investigation pour des systèmes liquides de spins.

V. Qu'en est-il de la phase verre de spins ?

Nos données expérimentales montrent que l'effet de la lacune de spin dans la bi-couche kagomé entraîne l'existence d'un défaut paramagnétique. La susceptibilité de ces défauts est caractérisée par une remontée de Curie qui domine χ_{macro} à basse température. C'est précisément dans cette remontée que l'on détecte une transition de phase verre de spins.

La Fig.VI-17 présente la transition phase type verre de spins des échantillons étudiés, détectée par la séparation entre la mesure FC et ZFC (§ III.2, chap. I). Les températures de transition T_g , évaluées par le maximum de la susceptibilité ZFC, augmentent avec la concentration p , variant entre 2.5(1) K pour l'échantillon $p=.72$ et 3.50(5) K pour l'échantillon $p=.95$ (Fig. VI-18). La variation de T_g avec p n'est pas complètement linéaire, néanmoins reste classique pour $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. Dans la Fig. VI-18 nous avons reporté nos températures T_g ainsi que celles de Ramirez, Martinez et Mondelli [Ramirez 1992 ; Martinez, 1992 ; Mondelli, 1999*]. T_g n'est pas parfaitement reproductible pour une concentration en chrome donnée, indiquant une influence vraisemblable de la méthode de synthèse sur la température de transition. Cependant, au-delà de la variation avec p , la température de transition pour l'échantillon $p=.95$ reste élevée, ce qui suggère l'existence d'une phase verre de spins, même dans un composé stœchiométrique $p=1$ idéal, propriété de $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ que nous avons déjà mentionnée.

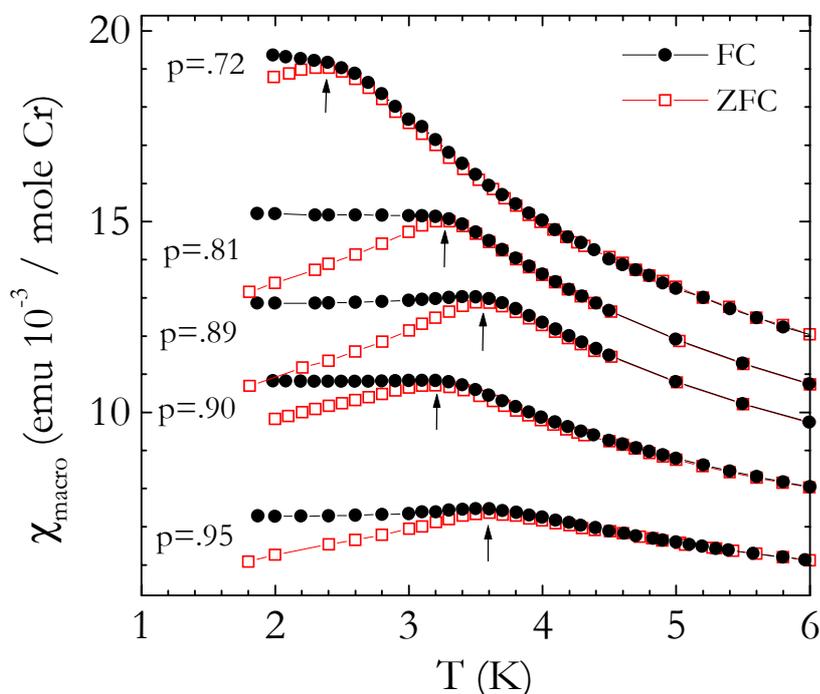


Figure VI-17 : Mesures FC et ZFC des échantillons $p=.72, .81, .89, .90$ et $.95$ dans un champ de 100 Gauss. Les flèches indiquent la température de transition T_g (maximum de la susceptibilité ZFC). Noter l'écart à la linéarité.

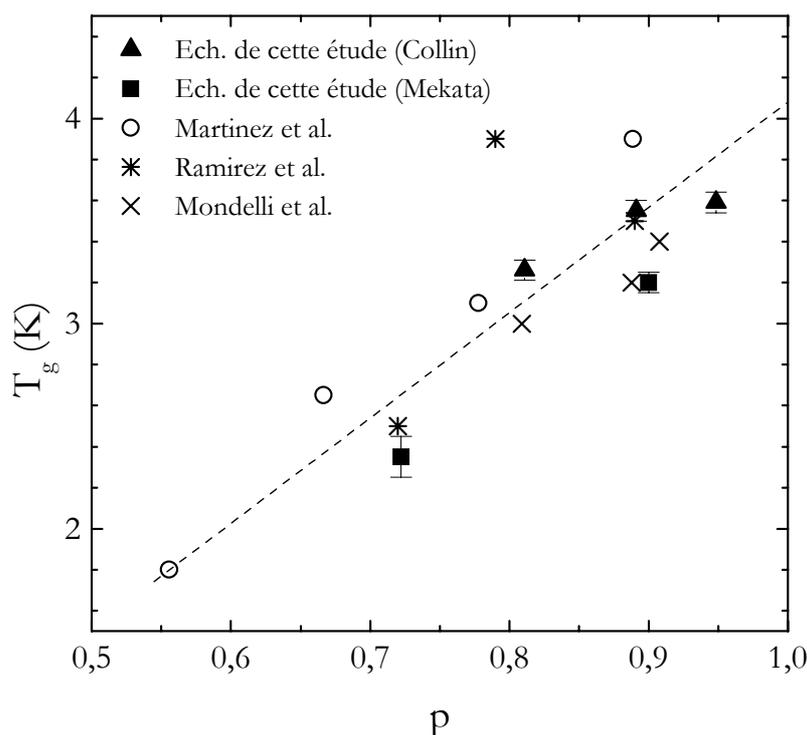


Figure VI-18 : Variation de T_g avec la concentration p de nos échantillons (échantillons de Collin en triangles pleins, et de Mekata en carrés pleins) et d'autres échantillons de la littérature [Ramirez, 1992 ; Martinez, 1992 ; Mondelli, 1999*].

La RMN nous indique que les défauts ne sont pas à l'origine de la transition de phase. La diminution de $C_{\text{def/RMN}}$ avec la dilution, diminution qui d'ailleurs s'accroît aux faibles dilutions, est une indication claire que **les défauts dans la bi-couche kagomé ne sont pas le moteur du gel**. Au contraire, comme le montre la Fig. VI-18, la température T_g décroît avec p : en d'autres termes la présence croissante de défauts affaiblit la phase verre de spins. Tout laisse à penser que cette transition est intrinsèque. Cette phase verre de spins reste donc un problème ouvert.

L'établissement du gel implique que les défauts participent à la transition de phase. Comment se traduit la réponse à la lacune dans la phase gelée ? Et pourquoi un défaut corrélé affecte-t-il la température de gel ? Bien évidemment, une piste intéressante à suivre consiste à étudier les effets de dilution dans la phase verre de spins par le suivi en température de la largeur de raie à $T < T_g$. Cependant, dans la mesure où la dynamique basse température entraîne une perte du signal de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$, ce noyau n'est pas adapté à une telle étude. La substitution de qq% des ions Ga^{3+} par des ions Al^{3+} , que nous avons déjà mentionnée dans le chapitre V, pourrait être une voie prometteuse.

Enfin, il est légitime de se demander si cette phase n'est pas un produit secondaire de la frustration : c'est-à-dire une spécificité de $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ liée à des détails microscopiques de ce

composé. Ces détails pourraient fournir au système des degrés de libertés qui lui permettraient de s'affranchir de la frustration géométrique. On peut aussi envisager, au contraire, que cette phase verre de spins découle d'une propriété universelle de la frustration géométrique, que l'on devrait retrouver alors dans d'autres composés.

RESUME DU CHAPITRE VI :

L'étude locale de la susceptibilité de la bi-couche kagomé, exposée dans le chapitre précédent, nous a permis de démontrer que la susceptibilité macroscopique présentait deux composantes très différentes. La première, indépendante des dilutions, est caractéristique du comportement Curie-Weiss haute température et présente un maximum en température autour de 50 K. Une deuxième composante, de nature purement paramagnétique, est alors nécessaire pour comprendre la remontée de type Curie à basse température, observée dans $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$. Ce chapitre était consacré à l'origine de ce comportement paramagnétique.

Nous avons montré que deux approches sont envisageables pour identifier l'origine de ce comportement paramagnétique : la largeur de raie basse température de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ et, dans une moindre mesure, la susceptibilité macroscopique (χ_{macro}) basse température.

Dans la première partie du chapitre nous avons montré que la composante basse température de χ_{macro} avait une origine extrinsèque, se renforçant à substitution Ga/Cr croissante. Nous avons donc conclu que la substitution Ga/Cr, i.e. l'introduction de lacunes de spin dans le réseau, doit perturber localement les spins portés par les ions chrome. Un certain nombre de spins est affecté, formant alors un « défaut » magnétique, dont la susceptibilité est reflétée par le comportement basse température de χ_{macro} . Cette composante est très proche d'une loi de Curie : C_{def}/T , la constante de Curie C_{def} diminuant avec la dilution ($\propto(1-p)$). Cependant, il est difficile de conclure quant à la variation avec C_{def} avec $(1-p)$ aux faibles dilutions, compte tenu du fait que χ_{macro} ne nous renseigne pas sur la nature du défaut. De plus, nous avons souligné que C_{def} pourrait être entaché d'une contribution émanant de la substitution Ga/Cr sur les paires isolées Cr($4f_{\text{vi}}$)-Cr($4f_{\text{vi}}$) (la lacune brise une paire et libère ainsi un moment de Cr^{3+} paramagnétique). Bien que nous ayons formulé des arguments qui rendent ce cas de figure peu probable, ceci montre que la susceptibilité macroscopique n'est pas suffisante pour établir sur le plan expérimental si les défauts paramagnétiques sont localisés dans la bi-couche kagomé.

Par contre, comme nous l'avons souligné dans la deuxième partie du chapitre, la RMN permet de le démontrer par l'étude de la largeur de raie basse température. En effet, la largeur de raie évolue progressivement d'une structure quadrupolaire vers une forme de raie symétrique à basse température ($T < 60$ K), plutôt gaussienne, dont l'origine est magnétique ($\propto H_{\text{ref}}$). La largeur basse température suit une loi de type Curie : $C_{\text{def/RMN}}/T$. La « constante de Curie » $C_{\text{def/RMN}}$ décroît linéairement à p croissant suivant une loi sous-linéaire en $(1-p)$, d'autant plus accentuée que la concentration en chrome p est proche de 1. L'existence même d'une largeur de raie magnétique augmentant rapidement à basse température démontre l'existence de défauts magnétiques localisés dans la bi-couche kagomé, puisque les noyaux de $^{69,71}\text{Ga}(4f)$ ne sondent que le magnétisme de la bi-couche kagomé. L'origine de ces défauts est liée à la substitution Ga/Cr, la largeur de raie

diminuant à concentration p croissante. Enfin, la répartition des champs dans la bi-couche kagomé, i.e. la susceptibilité des défauts, doit être spatialement inhomogène (une susceptibilité spatialement uniforme ne contribuerait qu'au déplacement).

A partir de la largeur de raie basse température nous avons déterminé ensuite, dans la troisième et quatrième partie du chapitre, la nature du défaut. Nous avons vu qu'aucunes des modélisations existantes ne donne une explication satisfaisante de nos données. En particulier, l'hypothèse d'un défaut décorrélé, à savoir un modèle où deux populations distinctes cohabiteraient, l'une constituée des spins dans le défaut paramagnétique et l'autre constituée des spins en dehors du défaut dont la susceptibilité reflète celle du réseau frustré, est à rejeter. En revanche, nous avons montré qu'un défaut spatialement étendu, ou un défaut qui « utilise » les corrélations AF du réseau de spin, est compatible avec nos observations, c'est-à-dire c'est la réponse étendue du réseau de spin à la dilution qui est à l'origine du comportement paramagnétique. Ainsi les effets de dilution dans le réseau kagomé possèdent de fortes analogies avec les effets d'impuretés observés dans les systèmes corrélés AF, qu'ils soient unidimensionnels (chaîne de spins), bidimensionnels (cuprates à haute température critique) ou intermédiaires, comme les échelles de spin. Par ce biais, la RMN nous fournit la première indication selon laquelle le réseau kagomé a des points communs avec l'ensemble des systèmes corrélés AF. L'étude expérimentale et la modélisation théorique de cette réponse constituent donc un nouveau domaine d'investigation pour les systèmes liquides de spins : l'étude de cette réponse du réseau revient à mesurer indirectement des propriétés intrinsèques du réseau frustré. Par exemple, nous avons montré que le moment effectif associé à un défaut dans $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ est faible ($\mu_{\text{eff}}(\text{def}) \ll 1.5\mu_B$), conséquence vraisemblable de la frustration.

Enfin, nous avons évoqué dans la dernière partie du chapitre la transition type verre de spins à $T_g \approx 2-4$ K. Les défauts paramagnétiques doivent geler lors de cette transition car c'est dans la remontée de Curie basse température de χ_{macro} que l'on détecte la transition de phase. Cependant, la diminution avec la dilution de la « constante de Curie RMN », $C_{\text{def/RMN}}$, diminution qui d'ailleurs s'accroît aux faibles dilutions, est une indication claire que les défauts dans la bi-couche kagomé ne sont pas le moteur du gel. Puisque la température $T_g \rightarrow 4$ K lorsque $p \rightarrow 1$, cette transition doit être intrinsèque. Cette phase verre de spins reste un problème ouvert.

Conclusion

L'étude locale du magnétisme de $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ par la RMN du gallium nous a permis de mettre en exergue plusieurs propriétés nouvelles et originales de ce composé géométriquement frustré. Parmi l'ensemble des résultats présentés dans ce mémoire, deux sont particulièrement novateurs :

- L'observation de la susceptibilité intrinsèque de la bi-couche kagomé, que seule la RMN permet de sonder, s'avère riche d'enseignements. Nous identifions dans la susceptibilité un maximum en température à $T_{\text{max}} \approx 0.5\text{J}$, suivi d'une légère décroissance à $T < T_{\text{max}}$. Ce maximum reflète l'apparition de corrélations magnétiques à courte portée dans $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. L'absence de chute brutale dans la susceptibilité frustrée confirme la faible portée des corrélations à $T < T_{\text{max}}$, les expériences neutrons indiquant une saturation de la longueur de corrélation spin-spin ($\xi \approx 2 a$) en dessous de T_{max} . L'apparition d'une rigidité magnétique dans le système de spins n'est pas un résultat surprenant en soi (il est observé dans l'ensemble des systèmes AF bidimensionnels). En revanche, le fait que cette rigidité se manifeste à $\approx 0.5\text{J}$ est complètement inattendu. C'est une nouvelle échelle d'énergie pour ce système : elle dévoile l'existence d'un mécanisme physique que les théories actuelles ne prennent pas en considération. Une longueur de corrélation qui sature à quelques fois la distance spin-spin, à une si haute température, reste un problème ouvert, d'autant plus surprenant que cette saturation est une caractéristique d'un liquide de spins.
- L'étude des effets de dilution démontre, sur le plan expérimental, l'existence de défauts paramagnétiques dans la bi-couche kagomé, défauts qui sont engendrés par la présence de

lacunes de spins. Ils sont donc responsables de la remontée de Curie basse température détectée dans la susceptibilité macroscopique. Ainsi, cette dernière ne sonde pas une propriété intrinsèque de la bi-couche kagomé. Cependant, ces défauts ne sont pas à l'origine de la transition de phase vers un état type verre de spins, détectée précisément dans cette remontée de Curie basse température : paradoxalement, cette transition est d'origine intrinsèque et reste à élucider. La RMN permet également de dévoiler pour la première fois la nature de ces défauts : leur comportement possède de fortes analogies avec le comportement des défauts observé dans les systèmes AF corrélés, tels que les chaînes de spin, les échelles de spin et le cuprates - où la présence d'une lacune de spin engendre une réponse étendue et oscillante de la part du réseau de spin. Alors que jusqu'à présent, la dilution dans ces systèmes a été abordée comme un effet gênant pour la mesure des propriétés intrinsèques, l'étude expérimentale et la modélisation théorique de la réponse engendrée par la dilution constituent un nouveau domaine d'investigation des propriétés intrinsèques des systèmes géométriquement frustrés.

Ces résultats ne peuvent qu'accroître l'intérêt dans le domaine de la frustration géométrique et motiver de nouvelles études. D'autant plus qu'il est tout à fait concevable, dans un avenir très proche, de pouvoir disposer de nouveaux composés chimiquement meilleurs que $\text{SrCr}_p\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. Les premiers composés kagomé de spin 1/2 semblent désormais être « à portée de mains ». Et pourquoi ne pas imaginer un plan kagomé dopé, vérifiant l'état RVB proposé par Anderson en 1987 pour les cuprates ?

Annexe A :

Singularités quadrupolaires dans un spectre de poudre

Nous rappelons l'expression analytique des fréquences associées à des singularités d'un spectre de poudre pour un noyau de spin I demi-entier, et indiquons succinctement comment l'on établit ces expressions.

Considérons l'hamiltonien nucléaire dans un champ magnétique extérieur \mathbf{H}_0 en présence d'interactions magnétiques ($\hat{\mathbf{K}}$) et quadrupolaires (ν_Q, η) :

$$H = -\hbar \nu_0 \mathbf{I} \cdot (1 + \hat{\mathbf{K}}) \cdot \hat{\mathbf{H}}_0 + \frac{\hbar \nu_Q}{6} [3I_z^2 - I^2 + \eta (I_x^2 - I_y^2)]$$

où $\nu_0 = (\gamma/2\pi)H_0$ est la fréquence de Larmor, $\hat{\mathbf{H}}_0$ est un vecteur unité dans la direction du champ magnétique extérieur, et les axes du tenseur quadrupolaire et du tenseur de déplacement $\hat{\mathbf{K}}$ sont confondus. L'intensité P_m associée à une transition nucléaire $m \rightarrow m-1$ dans un spectre de poudre s'exprime :

$$P_m(\nu) = \Xi \int \delta[\nu_m(\mu, \phi) - \nu] d\Omega$$

où $\mu = \cos(\theta)$ et ϕ sont les angles d'Euler qui définissent l'orientation de l'axe \mathbf{z} des tenseurs quadrupolaires et de déplacement par rapport à la direction $\hat{\mathbf{H}}_0$ du champ. $\nu_m(\mu, \phi)$ est la fréquence de résonance entre les niveaux m et $m-1$ de l'hamiltonien, dont l'expression, donnée au chapitre II (Eq. [1] et Eq. [2]), est obtenue par un calcul perturbatif à l'ordre 1 ou 2 en considérant l'interaction quadrupolaire comme une perturbation à l'hamiltonien magnétique ($\nu_Q \ll \nu_0$).

Une singularité dans le spectre de poudre apparaîtra à une fréquence ν qui vérifie la relation :

$$\nu = \nu_m(\mu_0, \phi_0)$$

pour une valeur donnée de m . Les angles $\mu_0 = \cos(\theta_0)$ et ϕ_0 sont déterminés par deux conditions [Baugher, 1969] :

- 1) Ils sont solution à la fois de $\partial \nu_m / \partial \mu = 0$ et de $\partial \nu_m / \partial \theta = 0$
- 2) Ils correspondent à un point sell dans la surface $\nu_m(\mu, \phi)$, c'est-à-dire :

$$[(\partial^2 \nu_m / \partial \theta \partial \mu)^2 - (\partial \nu_m / \partial \mu)^2 (\partial \nu_m / \partial \theta)^2]_{\mu=\mu_0, \phi=\phi_0} > 0$$

Pour les transitions nucléaires $m \rightarrow m-1$ autre que $1/2 \rightarrow -1/2$ (**satellites**), les fréquences qui vérifient uniquement la condition 1) sont à l'ordre 1 en perturbation :

$$\begin{aligned} \nu_A &= (1+K_x)\nu_0 + \frac{\nu_Q}{2}(m-1/2)(1-\eta) \\ \nu_B &= (1+K_y)\nu_0 + \frac{\nu_Q}{2}(m-1/2)(1+\eta) \\ \nu_C &= (1+K_z)\nu_0 + \nu_Q(m-1/2) \end{aligned}$$

Pour la transition $1/2 \rightarrow -1/2$ (**raie centrale**), les fréquences qui vérifient uniquement la condition 1) sont à l'ordre 2 en perturbation :

$$\begin{aligned} \nu_A &= (1+K_x)\nu_0 + \frac{R(3+\eta)^2}{144\nu_0} \\ \nu_B &= (1+K_y)\nu_0 + \frac{R(3-\eta)^2}{144\nu_0} & (\eta \leq 1/3) \\ \nu_C &= \left[1 + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{3\eta}\right)K_x + \frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{3\eta}\right)K_y\right]\nu_0 + \frac{R(1-\eta^2)}{18\nu_0} \frac{(K_y - K_x)^2 \nu_0^3}{R\eta^2} & (\eta > 1/3) \\ \nu_D &= (1+K_z)\nu_0 + \frac{R\eta^2}{36\nu_0} \\ \nu_E &= \left[1 + \frac{K_x(5-\eta) + K_y 2(2-\eta)}{3(3-\eta)}\right]\nu_0 - \frac{R(1-\eta)}{9\nu_0} \frac{4(K_z - K_x)^2 \nu_0^3}{R(3-\eta)^2} \\ \nu_F &= \left[1 + \frac{K_z(5+\eta) + K_y 2(2+\eta)}{3(3+\eta)}\right]\nu_0 - \frac{R(1+\eta)}{9\nu_0} \frac{4(K_z - K_y)^2 \nu_0^3}{R(3+\eta)^2} \end{aligned}$$

où nous avons introduit $R = \nu_Q^2 [I(I+1) - 3/4]$.

Dans une mesure en balayage de champ on garde une fréquence excitatrice ν_{rf} constante, et on fait varier le champ magnétique H pour amener successivement en position de résonance tous les noyaux de l'échantillon. Une singularité dans le spectre de poudre apparaîtra à un champ H qui vérifie la relation :

$$\nu_{rf} = \nu_m(\mu_0, \phi_0, H)$$

pour une valeur donnée de m . Les expressions de ces champs peuvent être déduites des expressions en fréquence données ci-dessus en remplaçant :

- $\nu_{i=A, B, C, D, E, F}$ par ν_{rf}
- ν_0 par $(\gamma/2\pi)H_{i=A, B, C, D, E, F}$

Par exemple l'expression en fréquence de la raie centrale $1/2 \rightarrow -1/2$

$$\nu_A = (1 + K_x)\nu_0 + \frac{R(3+\eta)^2}{144\nu_0}$$

devient en champ :

$$\nu_{rf} = (1 + K_x)(\gamma/2\pi)H_A + \frac{R(3+\eta)^2}{144(\gamma/2\pi)H_A}$$

d'où l'on déduit H_A .

Annexe B :

Susceptibilités haute température de Cr(12k) et Cr(2a). Calcul champ moyen.

Les susceptibilités haute température de Cr(12k) et Cr(2a) sont calculées dans une approche champ moyen. Nous considérons seulement les interactions Cr(12k)-Cr(12k) ($J_{12k,12k} > 0$) et Cr(2a)-Cr(12k) ($J_{2a,12k} > 0$). Puisque le réseau kagomé n'est pas régulier, $J_{12k,12k}$ représente l'interaction moyenne entre moments Cr(12k). Nous introduisons l'aimantation M_i :

$$M_i = n_i p_i \chi_i h \quad (i=12k, 2a)$$

où

- n_i est le nombre de sites par formule unité du composé idéal $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$, $p=1$ ($n_{12k}=6$, $n_{2a}=1$) ;
- p_i est l'occupation des sites ;
- χ_i est la susceptibilité ;

et h un champ extérieur.

Le calcul champ moyen donne [Herpin, 1973] :

$$\begin{pmatrix} M_{12k} - \frac{C_{12k}}{T} h \\ M_{2a} - \frac{C_{2a}}{T} h \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} B_{12k,12k} & B_{12k,2a} \\ B_{2a,12k} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{12k} \\ M_{2a} \end{pmatrix} \quad [1]$$

où :

- $C_i = n_i p_i g^2 \mu_B^2 S(S+1)/3k_B$ est la constante de Curie du site i ;

z_{ij}	$j = 12k$	$j = 2a$
$i = 12k$	4	1
$i = 2a$	6	0

Tableau B-1 : *Nombre de sites j proches voisin du site i .*

- $B_j = \frac{C}{T} \frac{z_j J_{ij}}{g^2 \mu_B^2}$, où z_{ij} est le nombre de sites j proches voisins du site i (Tab. B-1), et J_{ij} la constante d'échange entre le site i et le site j .

A partir de l'expression [1] on calcule M_{12k} et M_{2a} ; d'où, en introduisant $\epsilon = J_{2a,12k}/J_{12k,12k}$, les susceptibilités :

$$\chi_{12k} = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T f(T)} \left(1 - \frac{p_{2a} S(S+1) \epsilon J_{12k,12k}}{3k_B T} \right)$$

et

$$\chi_{2a} = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T f(T)} \left(1 + \frac{6 p_{12k} S(S+1) (2/3 - \epsilon) J_{12k,12k}}{3k_B T} \right)$$

où $\mu_{\text{eff}} = g \mu_B \sqrt{S(S+1)}$ est le moment effectif, et

$$f(T) = 1 + 4 p_{12k} S(S+1) \frac{J_{12k,12k}}{3 k_B T} - 6 p_{12k} p_{2a} \left(\frac{\epsilon J_{12k,12k} S(S+1)}{3 k_B T} \right)^2.$$

Annexe C :

Susceptibilité des paires $Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi})$

I. Cas général : susceptibilité de N paires isolées.

Nous considérons une paire de spins, où les spins s sont couplés par une interaction antiferromagnétique $J=\Delta$. Le hamiltonien Heisenberg pour une paire s'écrit :

$$H = J \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = \frac{J}{2} \mathbf{S}^2 - \frac{J}{2} (\mathbf{s}_1^2 + \mathbf{s}_2^2)$$

où $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$ est le spin total. Les niveaux d'énergie accessibles à cette paire de spins sont :

$$S(S+1) \Delta/2 - s(s+1) \Delta$$

où $S=0, 1, 2, 3 \dots 2s$. Par souci de clarté, nous omettons dans les expressions des fonctions de partition présentées ci-dessous le deuxième terme $s(s+1) \Delta$ dont la contribution aux grandeurs thermodynamiques est nulle.

La fonction de partition pour N paires *indépendantes* (ou *isolées*), $2N$ étant le nombre total de spins, s'écrit :

$$Z = \left[\sum_{g_S=S=0, \dots, 2s} g_S \exp(-\beta \Delta S(S+1)/2) \right]^N$$

où g_S est la dégénérescence de chaque niveau et $\beta=1/k_B T$. La somme porte sur $S=0, 1, 2, 3, \dots 2s$.

Nous appliquons maintenant un champ extérieur h , afin de calculer la susceptibilité. La dégénérescence est levée par l'interaction Zeeman :

$$\begin{aligned} Z(h) &= \left[\sum_{S=0,\dots,2s} \sum_{m_S=-S,\dots,S} \exp[-\beta (\Delta S(S+1)/2 + g \mu_B h m_S)] \right]^N \\ &= \left[\sum_{S=0,\dots,2s} \exp(-\beta \Delta S(S+1)/2) \sum_{m_S=-S,\dots,S} \text{ch}(\beta g \mu_B h m_S) \right]^N \end{aligned}$$

où $m_S = -2s, \dots, 0, \dots, 2s$ sont les niveaux Zeeman pour un spin S . Quand $h \rightarrow 0$, $Z(h) \rightarrow Z$, et on retrouve la fonction de partition en l'absence de champ.

La susceptibilité des N paires est déduite par $\chi = 1/\beta \lim_{h \rightarrow 0} \partial^2 / \partial h^2 [\ln Z(h)]$:

$$\chi_{\text{paires}} = \frac{N g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{\left[\sum_{S=0,\dots,2s} \exp(-\beta \Delta S(S+1)/2) \sum_{m_S=-S,\dots,S} m_S^2 \right]}{\left[\sum_{S=0,\dots,2s} g_S \exp(-\beta \Delta S(S+1)/2) \right]} \quad [1]$$

II. Susceptibilité d'une paire Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi}) dans SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉

Considérons la cas d'une paire Cr(4f_{vi})-Cr(4f_{vi}) de SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O₁₉. Les ions Cr³⁺ ont un spin $s=3/2$, et l'interaction $J_{4f_{vi},4f_{vi}} = \Delta = 216$ K [Lee, 1996*]. D'après l'expression [4] :

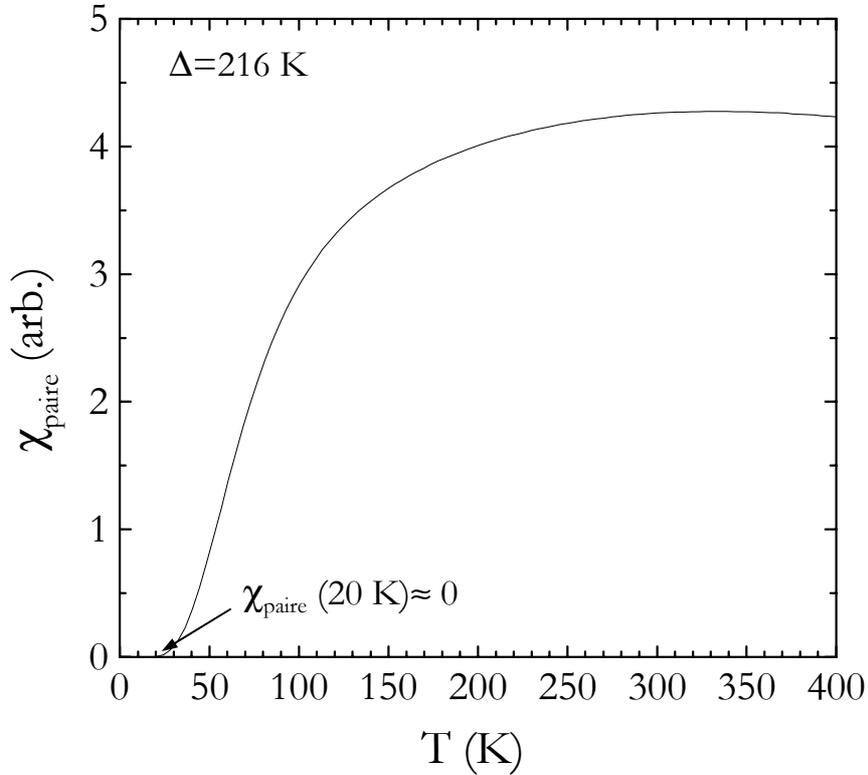


Figure C-1 : Susceptibilité χ_{paire} de l'expression [2]. $\chi_{\text{paire}} \approx 0$ à $T = 20$ K.

$$\chi_{\text{paire}} = \frac{2 g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{\exp(-\beta \Delta) + 5 \exp(-3 \beta \Delta) + 14 \exp(-6 \beta \Delta)}{1 + 3 \exp(-\beta \Delta) + 5 \exp(-3 \beta \Delta) + 7 \exp(-6 \beta \Delta)} \quad [2]$$

Fig. C-1 nous présentons χ_{paire} dans la gamme de températures étudiés dans ce mémoire. Dans la limite des très hautes températures ($T \gg s(s+1) \Delta/k_B \approx 800 \text{ K}$) :

$$\chi_{\text{paire}} = 2 \frac{\frac{15}{4} g^2 \mu_B^2}{3 k_B T}$$

c'est-à-dire on brise la paire et on retrouve une susceptibilité de Curie de deux spins $s = 3/2$ ($s(s+1) = 15/4$).

Références Bibliographiques

Abragam A., “*Principles of Nuclear Magnetism*”, Clarendon Press–Oxford (1961)

Anderson P.W., *Phys. Rev.* **86**, 694 (1952)

Anderson P.W., *Phys. Rev.* **102**, 1008 (1956)

Anderson P.W., *Mater. Res. Bull.* **8**, 153 (1973)

Awaga K. et al., *Phys. Rev. B* **49**, 3975 (1994)

Ballou R., Lelièvre-Berna et E., Fåk B., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2125 (1996)

Baugher J. F., Taylor P. C., Oja T. et Bray P. J., *J. Chem. Phys.* **50**, 4914 (1969)

Bethe H. A., *Z. Phys.* **21**, 205 (1931)

Bloch F., Hansen W. W. et Packard M., *Phys. Rev.* **70**, 474 (1946)

Bobroff J et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2117 (1997)

Booth C. H. et al. *Cond-Mat/0005316* (2000)

Breed D. J., *Phys. Lett.* **23**, 181 (1966)

Broholm C., Aeppli G., Espinosa G. P., et Cooper A. S., *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3173 (1990)

Canals B., Thèse, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 1997

Canals B. et Lacroix C., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2933 (1998)

Chalker J.T., Holdsworth P.C.W. et Shender E.F., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 855 (1992)

Chalker J.T. et Eastmond J.F.G., *Phys. Rev. B* **46**, 14201 (1992)

Chandra P., Coleman P. et Ritchey I., *J. Appl. Phys.* **69**, 4974 (1991)

Chubukov A., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 832 (1992)

Clark W. G., Hanson M. E., Lefloch F. et Ségransan P., *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2453 (1995)

Cohen M. H. et Reif F., *Solid State Physics*, Vol.5, 321 (1957)

Colson S., Stage de DEA Physique des Solides, 2000

Delft von J. et C.L. Henley, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3236 (1992)

Dunsinger S.R. et al., *Phys. Rev. B* **54**, 9019 (1996)

Dunsinger S.R. et Kiefl R.F., *Appl. Magn. Reson.* **13**, 123 (1997)

Elstner N. et Young P.A., *Phys. Rev. B* **50**, 6871 (1994)

Eremin M. V. et Khutsishvili O. G., *Sov. Phys. Solid State* **29**, 1546 (1987)

Ernst R. R. et Anderson W. A., *Rev. Sci. Instrum.* **37**, 93 (1966)

France P. W., *J. Mag. Res.* **92**, 30 (1991)

Ferey G., De Pape R., Leblanc M., et Pannetier J., *Revue de Chimie Minérale* **23** (1986)

Fischer K.H. et Hertz J.A., “*Spin Glasses*”, Cambridge University Press, 1991

Fukushima E. et Roeder S. B. W., “*Experimental Pulse NMR. A Nuts and Bolts Approach*”, Addison–Wesley Publishing Company (1981)

Fujiwara N., Yasuoka H., Fujishiro Y., Azuma M., et Takano M., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 604 (1998)

- G**ardner J.S. et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1012 (1999)
 Ghose S. et Tsang T., *Am. Mineral* **58**, 748 (1973)
 Gingras M.J.P., Stager C.V., Raju N.P., Gaulin B.D. et Greedan J.E., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 947 (1997)
 Gingras M.J.P. et al., *Cond-Mat/0001317* (2000)
 Goodenough J.B., *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955)
 Greywall D.S. et Busch P.A., *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1868 (1989)
- H**ahn E. L., *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950)
 Harris A.B., Kallin C. et Berlinsky A.J., *Phys. Rev. B* **45**, 2899 (1992)
 Harris M.J., Zinkin M.P., Tun Z., Wanklyn B.M. et Swainson I.P., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 189 (1994)
 Harris M.J., Zinkin M.P. et Zeiske T., *Phys. Rev. B* **52**, R707 (1995)
 Harris M. J. et Zinkin M. P., *Mod. Phys. Lett. B* **10**, 417 (1996)
 Harris M.J., Bramwell S.T., McMorrow D.F., Zeiske T. et Godfrey K.W., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2554 (1997)
 Heeger A. J., Klein A. P., et Tu. P, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 803 (1966)
 Herpin A., “*Théorie du Magnétisme*”, Presses Universitaires (1968)
 H.F.M., “*Highly Frustrated Magnets 2000*”, Waterloo-Canada, 2000
 Hoult D. I., *J. Mag. Res.* **57**, 394 (1984)
- I**mai et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4300 (1999)
 Ishida K. et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 531 (1996)
- J**ansen S. R. et al., *J. Phys. Chem. B* **102**, 5969 (1998)
 de Jongh L. J., “*Magnetic Properties of Layer Transition Metal Compounds*”, Kluwer Academic Publishers (1990)
 Julien M. H. et al., Thèse, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 1997
 Julien M. H. et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3422 (2000)
- K**anada M. et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3802 (1999)
 Keren A., Thèse, Columbia University, 1994
 Keren A., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3254 (1994)
 Keren A. et al., *Phys. Rev. B* **53**, 6451 (1996)
 Keren A. et al., *Phys. Rev. B* **57**, 10745 (1998)
 Keren A., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3450 (2000)
 Kubo R., *Phys. Rev.* **87**, 568 (1952)
- L**echeminant P., Thèse, Université Paris 6, 1995
 Lecheminant P. et al., *Phys. Rev. B* **56**, 2521 (1997)
 Lee S.-H. et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4424 (1996)*
 Lee S.-H. et al., *Europhys. Lett.*, **35**, 127 (1996)**
 Lee S.-H. et al., *Phys. Rev. B* **56**, 8091 (1997)
 Leung P.W. et Elser V., *Phys. Rev. B* **47**, 5459 (1993)
 Liebmann R., “*Statistical Mechanics of Periodic Frustrated Ising Systems*”, Springer-Verlag (1986)
- M**acLaughlin D.E. et Alloul H., *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1158 (1976)
 Mahajan A. V., Alloul H., Collin G., et Marucco J. F., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3100 (1994)
 Mambrini M., Thèse, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2000
 Martinez B. et al., *Phys. Rev. B* **46**, 10786 (1992)

- Martinez B., Labarta A., Rodríguez-Solá R., et Obradors X., *Phys. Rev. B* **50**, 15779 (1994)
 Melzi R. et al., *Cond-mat/0005273* (2000)
 Mendels P. et al., *Physica C, Amsterdam*, **171**, 429 (1990)
 Mendels P. et al., *Europhys. Lett.* **56**, 678 (1999)
 Mendels P., Keren A., Limot L., Mekata M., Collin G. et Horvatić M., et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3496 (2000)
 Meschede D. et al., *Phys. Rev. Lett.* **44**, 102 (1980)
 Mila F., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2356 (1998)
 Millet P. et Satto. C., *Mater. Res. Bull.* **33**, 1339 (1998)
 Mondelli C., comm. pers. (1999)*
 Mondelli C., Mutka H., Frick B., et Payen C., *Physica B*, **266**, 104 (1999)**
 Mondelli C., Andersen K., Mutka H., Payen C., et Frick B., *Physica B*, **267**, 139 (1999)***
 Mondelli C., Mutka H., Payen C., Frick B., et Andersen K., *Physica B*, **284-288**, 1371 (2000)*
 Mondelli C., Thèse, Institut Laue-Langevin, 2000**
 Moessner R., *Phys. Rev. B* **57**, R5587 (1998)
 Moessner R. et et Chalker J.T., *Phys. Rev. B* **58**, 12049 (1998)
 Moessner R. et Berlinsky A. J., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3293 (1999)
 Moriya T., “*Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*”, Springer-Verlag (1985)
 Motida K. et Miyahara S., *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**, 1188 (1970)

Nakamura H., Yoshimoto K., Shiga M., Nishi M. et Kakurai K., *J. Condens. Matter* **9**, 4701 (1997)

- O**akley G.S. et al., *Physica B* **267-268**, 145 (1999)
 Obradors X., Labarta A., Isalgué A., Tejada J., Rodriguez J. et Pernet M., *Solid State Commun.* **65**, 189 (1988)
 Ohta H., Sumikawa M., Motokawa M., Kikuchi H. et Nagasawa H., *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 848 (1996)
 Oshugi S. et al., *Phys. Rev. B* **60**, 4181 (1999)
 Owen J. et Thornley J. H. M., *Rep. Prog. Phys.* **29**, 675 (1966)

Pauling L., “*The Nature of the Chemical Bond*”, Cornell University Press (1945)

- Pottier N., Cour du DEA de Physique des Solides, 1996-1997
 Purcell E. M., Torrey H. C. et Pound R. V., *Phys. Rev.* **69**, 37 (1946)

Raju N.P., Gmelin E. et Kremer R.K., *Phys. Rev. B* **46**, 5405 (1992)

- Raju N.P., Dion M., Gingras M.J.P., Mason T.E. et Greedan J.E., *Phys. Rev. B* **59**, 14489 (1999)
 Ramirez A.P., Espinosa G. P., et Cooper A. S., *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2070 (1990)
 Ramirez A.P., Espinosa G. P., et Cooper A. S., *Phys. Rev. B* **45**, 2505 (1992)
 Ramirez A.P., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24**, 453 (1994)
 Ramirez A.P. et al., *Nature* **399**, 333 (1999)
 Ramirez A.P. et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2957 (2000)
 Reimers J.N., Berlinsky A.J. et Shi A.-C., *Phys. Rev. B* **43**, 865 (1991)
 Reimers J.N., Greedan J.E. et Björgvinsson M., *Phys. Rev. B* **45**, 7295 (1992)
 Reimers J.N. et Berlinsky A.J., *Phys. Rev. B* **48**, 9539 (1993)

Sachdev S., *Phys. Rev. B* **45**, 12377 (1992)

- Samuelsen E.J., Hutchings M.T. et Shirane G., *Physica* **48**, 13 (1970)
 Sandvik A.W., Dagotto E., et Scalapino D.J., *Phys. Rev. B* **56**, 11701 (1997)
 Schiffer P. et Ramirez A. P., *Comments Condens. Matter Phys.* **18**, 21 (1996)
 Schiffer P. et Daruka I., *Phys. Rev. B* **56**, 13712 (1997)

Shender E.F., Cherepanov V.B., Holdsworth P.C.W. et Berlinsky A.J., *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3812 (1993)

Shender E.F. et Holdsworth P.C.W., Dans “*Fluctuations and Order : The New Synthesis.*” p.259-279, Springer–Verlag (1994)

Shiga M., Fujisawa K. et Wada H., *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 1329 (1993)

Sindzingre P. et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2953 (2000)

Skibsted J., Henderson B. et Jakobsen H. J., *J. Inorg. Chem.* **32**, 1013 (1993)

Slichter C. P., “*Principles of Magnetic Résonance*”, Springer–Verlag (1989)

Takigawa M., Motoyama N., Eisaki H., et Uchida S., *Phys. Rev. B* **55**, 14129 (1997)

Tedoldi F., Santachiara R., et Horvatić M., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 412 (1999)

Townsend M.G., Longworth G. et Roudaut E., *Phys. Rev. B* **33**, 4919 (1986)

Toulouse G., *Commun. Phys.* **2**, 115 (1977)

Uemura Y. J. et al., *Phys. Rev. B* **31**, 546 (1985)

Uemura Y. J. et al., *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3306 (1994)

Villain J., *Z. Phys. B* **33**, 31 (1979)

Villain J., Bidaux R., Carton J.P. et Conte R.J., *J. Phys. (Paris)* **41**, 1263 (1980)

Wada N. et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 961 (1997)

Waldtmann et al., *Eur. Phys. J. B* **2**, 501 (1998)

Walstedt R. E. et Walker L. R., *Phys. Rev. B* **11**, 4857 (1974)

White R. M., “*Quantum Theory of Magnetism*”, Springer–Verlag (1970)

Wills A.S., Thèse, University of Edinburgh, 1996

Wills A.S., Harrison A., Mentink S.A.M., Mason T.E. et Tun Z., *Europhys. Lett.* **42**, 325 (1998)

Wills A.S., Harrison A., Ritter C. et Smith R.I., *Phys. Rev. B* **61**, 6156 (2000)

Zeng C. et Elser V., *Phys. Rev. B* **42**, 8436 (1990)

Zeng C. et Elser V., *Phys. Rev. B* **51**, 8318 (1995)

Zinkin M.P., Harris M.J. et Zeiske T., *Phys. Rev. B* **56**, 11786 (1997)