HAL open science

Couplages entre degrés de liberté dans les pyrochlores magnétiques

Yann Alexanian

To cite this version:

Yann Alexanian. Couplages entre degrés de liberté dans les pyrochlores magnétiques. Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALY083 . tel-03668858v1

HAL Id: tel-03668858

https://hal.science/tel-03668858v1

Submitted on 11 Dec 2022 (v1), last revised 16 May 2022 (v2)

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

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

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Yann ALEXANIAN

Thèse dirigée par **Sophie DE BRION**
Maître de conférences, Université Grenoble-Alpes, Institut Néel
et codirigée par **Virginie SIMONET**
Directrice de recherche CNRS, Institut Néel

préparée au sein de l'**Institut Néel, CNRS**
dans **l'école doctorale de physique de Grenoble**

Couplages entre degrés de liberté dans les pyrochlores magnétiques

Thèse soutenue publiquement le **10 décembre 2021**
devant le jury composé de :

Pascale FOURY-LEYLEKIAN
Professeure des universités, Université Paris-Saclay, Présidente
Fabrice BERT
Professeur des universités, Université Paris-Saclay, Rapporteur
Maximilien CAZAYOUS
Professeur des universités, Université de Paris, Rapporteur
Pierre DALMAS DE RÉOTIER
Ingénieur chercheur, CEA Grenoble, Examinateur
Ludovic JAUBERT
Chargé de recherche CNRS, LOMA, Université de Bordeaux, Examinateur
Rafik BALLOU
Directeur de recherche CNRS, Institut Néel, Invité

Cette thèse est dédiée à mes parents et à ma soeur.

Remerciements

C'est avec grand plaisir que j'aborde l'écriture des traditionnels remerciements. Si c'est généralement la première partie qui est lue[1], c'est pour moi celle qui marque la fin de la rédaction et de cette aventure unique qu'est la thèse. C'est donc l'occasion de remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ces travaux.

Je tenais à exprimer ma profonde reconnaissance à l'ensemble des membres de mon jury : **Pascale Foury-Leylekian** pour avoir accepté de le présider ; **Fabrice Bert** et **Maximilien Cazayous** pour avoir endossé le rôle de rapporteur mais aussi pour leurs (nombreuses !) questions pertinentes ; **Pierre Dalmas de Réotier** et **Ludovic Jaubert** pour leur regard critique sur mes résultats.

Il me tient maintenant à coeur de remercier très chaleureusement les personnes qui m'ont accompagné au plus près dans cette aventure, en commençant par mes formidables directrices de thèse (évidemment).

Sophie De Brion, pour ces trois années et même bien plus si on compte le stage de master, le projet de recherche de l'école d'ingénieur et les années de licence. Ton implication quotidienne, ta gentillesse et ta bienveillance constante à mon égard ont grandement contribué à rendre ces années particulièrement agréables. Merci infiniement de m'avoir permis d'arriver jusque là.

Virginie Simonet, pour ta bonne humeur, ton dynamisme à toute épreuve et tous les nombreux (et précieux) conseils que tu m'as donné tout au long de cette aventure. J'ai vraiment apprécié travailler avec toi et j'ai beaucoup appris à tes cotés. La confiance que tu m'as accordé dès le début et ton honnêteté m'ont fait énormément progresser. Merci pour tout cela.

Rafik Ballou, je te remercie de m'avoir transmis une part de ton immense savoir et d'avoir pris le temps de répondre à mes nombreuses (que dis-je, innombrables !) questions. Je garde aussi de très bons souvenirs de toutes les discussions que l'on a pu avoir, que ce soit sur de la physique ou sur d'autres sujets aussi divers que variés, de l'éthique de la recherche à la géopolitique (et j'en passe).

1. Et peut-être la seule : certains pourraient s'arrêter à la fin de ces pages en prétextant confondre la suite avec une vulgaire suite aléatoire de mots et d'équations. Je ne leur en tiendrai évidemment pas rigueur.

Julien Robert, ce fut un réel plaisir de travailler à tes côtés. Merci de m'avoir initié aux simulations numériques en partageant tes codes et d'avoir toujours pris le temps de me donner toutes les explications dont j'avais besoin. Merci aussi pour toutes les discussions écologiques, politiques et sociales très enrichissantes.

Elsa Lhotel pour l'initiation à la magnétométrie mais aussi pour tous les échanges et les conseils qui m'ont fait avancer, que ce soit sur le plan scientifique ou sur l'après thèse.

La recherche permet (et nécessite) de collaborer avec de très nombreuses personnes. Je souhaite remercier à présent toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler, interagir ou discuter durant ces trois années, que ce soit à l'Institut Néel ou ailleurs.

Je remercie tout d'abord sincèrement **Sylvain Petit** avec qui j'ai eu de nombreuses et intéressantes discussions que ce soit au LLB ou à l'Institut Néel et **Evan Constable** pour les semaines passées à SOLEIL. Merci aussi aux personnes de l'équipe de MagSup et plus particulièrement à la partie magnétisme (et à ceux qui n'en font plus réellement partie mais qui reviennent toujours) : **Laura Chaix**, **Manila Songvilay**, **Mehdi Amara**, **Christine Opagiste**, **Quentin Faure** et **Ketty Beauvois**. Enfin, je remercie **Pierre Dalmas de Réotier** (encore !) et **Stéphane Grenier** pour le suivi tout au long de ma thèse dans le cadre du CSI.

Le nerf de la guerre c'est les échantillons. C'est ce que l'on me disait au début de ma thèse. Force est de constater que ce n'est pas faux. Mes remerciements les plus sincères vont donc aux personnes qui les ont synthétisés et mis en forme et ce de façon remarquable. Merci à **Claudia Decorse** pour les monocristaux qui furent ensuite admirablement orientés et découpés par **Jérôme Debray**. Jérôme, j'ai aussi bien apprécié tous nos échanges portant sur le monde (fou) de la recherche mais aussi (et peut-être surtout) sur la fabrication de bière et de vin jaune. Merci aussi à **Pascal Lejay**, **Elise Pachoud** et **Abdellali Hadj-Azzem** pour les poudres (et de la bonne !).

Une fois en possession de ces denrées rares, la coutume veut qu'on les caractérise en long, en large et en travers. Merci à **Holger Klein** pour les belles données de microscopie électronique, **Flavien Museur** pour les mesures de magnétométrie et **Carley Paulsen** pour m'avoir laisser utiliser ton magnétomètre de compétition. Merci aussi à **Frédéric Gay**, **Florent Blondelle**, **Didier Dufeu**, **Eric Eyraud**, **Pierre Lachkar** et **David Jegouso** pour leur soutien constant lors de toutes ces expériences.

On peut aussi s'amuser à faire tout un tas de mesures bien compliquées sur des grands instruments. Mes remerciements vont ici à toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler sur ces formidables (mais parfois capricieuses) installations. Merci **Pascale Roy**, **Jean-Blaise Brubach**, **Marine Verseils** et **Benjamin Langérôme** pour l'aide précieuse sur AILES mais aussi pour l'ambiance chaleureuse de la ligne. Une mention spéciale à Benjamin et les moments sympathiques autour de pizzas et match de foot/tennis. Merci aussi à **Claire Colin**, **Françoise Damay**, **Björn Fåk**, **Emmanuelle Suard**, **Jean-Marc Zanotti** et **Quentin Berrod** pour m'avoir accueilli sur leurs instruments de neutronique respectifs ou pour avoir gentillement mesuré mes échantillons lorsque je ne pouvais être présent.

Je souhaite également remercier un certain nombre de personnes que j'ai côtoyé durant ces trois ans au CNRS et qui, pour diverses raisons, ont toutes contribué à rendre ces années agréables et enrichissantes. **Arnaud Ralko**, **Laurent Ranno**, **Franck Balestro**, **Stefania Pizzini**, **Jan Vogel**, **Pierre Molho**, **Gabriel Seyfarth** (et j'en oublie sans doute beaucoup d'autres) pour les discussions dans les couloirs ou à H2. **Loïc Leroy** et **Vincent Renard** pour m'avoir fait confiance et initié à l'enseignement. **Patrick Belmain**, **Elodie Ferrara** et **Christine Martinelli** pour les supports informatiques et administratifs bien appréciés.

Je me tourne à présent vers les personnes qui m'ont accompagné au plus près dans cette aventure : les doctorants du labo (mais avant tout amis, et depuis bien avant la thèse !). Merci à **Tristan** et **Marìa** pour la sacrée bonne ambiance du bureau K207, le soutien sans faille et pour toutes les sorties/repas en dehors. Ces trois ans n'auraient pas été les mêmes sans vous ! Un grand bravo aussi au **Dr. Loïc Doussoulin** pour avoir réussi l'exploit de soutenir sa thèse après moi mais de finir avant (et donc de commencer le pot lorsque je répondais encore aux questions). Sacrée performance ! Merci **Guillaume** pour ton incroyable imitation de l'accent sarthois, **Mélanie** pour l'aide mutuelle pendant cette longue aventure et **Grégory** pour les sessions musiques en début de thèse. Et à vous tous pour les Dynamita's Night endiablées !

C'est aussi l'occasion de remercier tous mes amis Grenoblois qui, pour certains, m'ont parfois supporté dans des colloc' où la quantité de fromage dépassait allègrement le raisonnable. **Aurélien** et **Eddy**, j'étais vraiment heureux de vous voir le jour de ma soutenance. Aurélien, remarque aussi que j'ai honoré ma part du pacte du 7-Denfert : à toi d'en faire de même ! Merci aussi à **Charlotte** et **Laura** pour tous les bons moments passés ensemble, à **Antoine** et **Sidonie** (notamment pour m'avoir hébergé lors de longues sessions de manips sous la grisaille et la pluie d'automne de Saclay) ainsi qu'à **Rémi** pour avoir partagé une longue partie de mes années de thèse à la commune du 5 rue Jean-Jacques Rousseau. Merci enfin à tous ceux que j'ai rencontré sur les bancs de la fac, de l'école d'ingé ou ailleurs.

Un grand merci aussi à mes amis de longue date, avec une mention spéciale à ceux qui ont fait le déplacement sous la neige le jour de la soutenance : **Loïc**, **Vincent**, **Corentin**, **Nicolas** et **Anthony**. Merci aussi à **Lawrence**, **Alexia** et au reste de l'équipe de vainqueurs pour les franches rigolades ainsi qu'à mes amis d'enfance, **Kélian**, **Melen**, **Stanislas**, **Xandro** et bien d'autres que j'ai toujours grand plaisir à revoir.

Merci aussi à toute ma famille et plus spécialement à mes parents **Isabelle** et **Guy**, qui ont toujours été là pour moi et m'ont toujours soutenu dans ce que j'entreprenais, ainsi qu'à ma soeur **Fanny**. Sache que je suis aussi très fier que tu réussisses dans ce que tu fais. A mon oncle **Pierre** ainsi qu'à mes grands parents, **Gilberte**, **Jacques**, **Marguerite** et **Edmond**.

Et enfin, un immense merci **Laurène** pour ton soutien sans faille pendant ces derniers mois et la relecture (complète !) de ce manuscrit. Et merci pour tout le reste.

Table des matières

Introduction générale **1**

I Pyrochlores magnétiques : propriétés et états exotiques **3**

1 De la frustration magnétique aux oxydes pyrochlores **5**
1.1 Frustration magnétique 5
1.2 Oxydes pyrochlores 9

2 Les glaces de spin **10**
2.1 Le modèle original de la glace de spin classique 10
2.2 Les glaces de spin dipolaires 13

3 Vers des propriétés magnéto-électriques **15**
3.1 Le modèle de Khomskii 15
3.2 Phénoménologie à l'échelle macroscopique 17

4 Vers des effets quantiques **19**
4.1 La glace de spin quantique 19
4.2 Quelques aspects expérimentaux 21

5 Vers des couplages entre degrés de liberté **23**

II Techniques expérimentales **25**

1 Mesures macroscopiques **27**
1.1 Chaleur spécifique 27
1.2 Magnétométrie 29
1.3 Electrométrie 33

2 Spectroscopie d'absorption THz sur synchrotron **39**
2.1 Principe général 39
2.2 Approche microscopique de l'absorption 41
2.3 Aspects expérimentaux : mesures sur synchrotron 47

3 Diffusion de neutrons **52**
3.1 Principes généraux et intérêts 52
3.2 Interactions neutrons - matière 54
3.3 Sections efficaces de diffusion 56
3.4 Aspects expérimentaux 59

III Modèles et méthodes numériques 65

1 Composés pyrochlores : modèles 67
1.1 Propriétés magnétiques des terres rares 67
1.2 Champ cristallin 69
1.3 Interactions entre terres-rares 74

2 Approche numérique 80
2.1 Diagonalisation à un site et champ moyen 80
2.2 Monte-Carlo classique 86

IV Effets diélectriques et magnéto-diélectriques dans $Ho_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Ti_2O_7$ 91

1 Contexte 93
1.1 Magnétisme de $Ho_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Ti_2O_7$ 93
1.2 Propriétés diélectriques et couplages magnéto-électriques 97
1.3 Motivations et présentation des échantillons 99

2 Propriétés diélectriques 101
2.1 Permittivité diélectrique 101
2.2 Courant pyroélectrique 105
2.3 Processus activés thermiquement et défauts 106

3 Couplages magnéto-diélectriques 109
3.1 Permittivité diélectrique sous champ magnétique 109
3.2 Courant pyroélectrique sous champ magnétique 116
3.3 Approche phénoménologique par les symétries 117
3.4 Simulations Monte-Carlo du modèle de Khomskii 122

4 Discussion 125

5 Conclusion 127

V Effets magnéto-élastiques dans $Tb_2Ti_2O_7$ 129

1 Etat de l'art et motivations 131
1.1 L'énigme $Tb_2Ti_2O_7$ 131
1.2 Corrélations, stoechiométrie et modes magnéto-élastiques 132
1.3 Motivations et caractérisations préliminaires des composés 135

2 Couplages spin-réseau et calculs d'absorption THz 137
2.1 Effets magnéto-élastiques 137
2.2 Diagonalisation du hamiltonien 138
2.3 Tenseur de susceptibilité magnétique 141
2.4 Coefficient d'absorption 141

3 Etude magnéto-optique THz 142
3.1 Spectroscopie THz sous champ magnétique 142
3.2 Simulations numériques 144

4 Influence de la stoechiométrie **151**
4.1 Mesures de spectroscopie THz haute résolution 151
4.2 Résultats numériques 154

5 Discussion et perspectives **157**

6 Conclusion **159**

VI Influence d'un champ magnétique local dans $Tb_2Ir_2O_7$ **161**

1 Introduction **163**
1.1 Interêt des oxides iridates 163
1.2 Etats magnétiques originaux dans les pyrochlores iridates 164

2 Diffusion de neutrons **167**
2.1 Diffraction sur poudre : ordre magnétique 167
2.2 Diffusion inélastique sur poudre : excitations magnétiques 170

3 Champ cristallin et champ moléculaire de l'iridium **173**
3.1 Hypothèses 175
3.2 Recherche de paramètres 178

4 Effet des interactions **185**
4.1 Etude numérique du diagramme de phase en champ moyen 185
4.2 Comparaison avec les données expérimentales 187

5 Discussion : interactions quadrupolaires **188**

6 Conclusion **190**

VII Influence d'un désordre de charges dans Tb_2ScNbO_7 **191**

1 Introduction **193**

2 Caractérisation structurale **193**
2.1 Synthèse et mesures préliminaires 193
2.2 Diffraction de neutrons sur poudre : étude des défauts 194

3 Magnétométrie **197**
3.1 Aimantation et susceptibilité magnétique DC 197
3.2 Susceptibilité magnétique AC 199

4 Diffusion de neutrons sur poudre **201**
4.1 Diffraction magnétique de neutrons 201
4.2 Diffusion inélastique de neutrons 203

5 Discussion **205**

6 Conclusion et perspectives **208**

Conclusion générale **209**

A Champ cristallin 213

1 Hamiltonien et états électroniques de l'ion libre 215

2 Développement multipolaire du potentiel électrostatique 217
2.1 Modèle des charges ponctuelles 217
2.2 Généralisation à une distribution de charges 218
2.3 Modèle réel 219

3 Hamiltonien de champ cristallin 219
3.1 Symétries et règles de sélection 220
3.2 Hierarchie des interactions 222
3.3 Méthode des opérateurs équivalents 223

B Couplage champ cristallin - phonon 225

1 Origine 227

2 Analyse de symétrie 227
2.1 Le groupe de symétrie locale 227
2.2 Principe général 228
2.3 Simplifications 230

3 L'exemple de $Tb_2Ti_2O_7$ 231

Bibliographie 233

Introduction générale

Les oxydes pyrochlores $R_2M_2O_7$ où R est une terre rare magnétique et M un élément de transition font l'objet d'une attention particulière ces dernières années. Dans ces systèmes, les réseaux de tétraèdres connectés par les sommets des ions R et M engendrent de forts effets de frustration magnétiques dont les conséquences peuvent être très variables suivant la nature de ces ions. Outre des ordres magnétiques non conventionnels, de nombreux états magnétiques originaux ont pu être observés avec en particulier l'exemple des glaces de spin $Ho_2Ti_2O_7$ et $Dy_2Ti_2O_7$. D'autres états encore plus complexes pourraient être stabilisés comme les liquides de spin quantiques. Si de tels états intriqués à longue portée sont prédits théoriquement, leur mise en évidence expérimentale est toujours manquante. Un des candidats très étudié mais aussi très controversé est $Tb_2Ti_2O_7$. S'il présente certaines des caractéristiques attendues, il semble que bien d'autres degrés de liberté jouent un rôle important dans ce système.

C'est dans ce contexte qu'a débuté ce projet de thèse, motivé par l'étude des couplages entre degrés de liberté dans le composé $Tb_2Ti_2O_7$ et ses dérivés. Il s'agissait plus précisément de comprendre l'effet de ces couplages sur les états fondamentaux et les excitations de ces composés mais aussi sur leurs propriétés physiques. L'objectif du chapitre I sera d'introduire quelques éléments relatifs à la physique des pyrochlores permettant de montrer que ce type d'effet de couplage est particulièrement pertinent. Ce chapitre sera aussi l'occasion de donner une vision large et variée de la richesse que peut présenter la physique des systèmes frustrés.

La nature de chaque degré de liberté étant différente, les sondes expérimentales doivent être adaptées à chaque cas. Le chapitre II présente les techniques expérimentales qui ont été utilisé pour ce travail : chaleur spécifique, magnétométrie, électrométrie, spectroscopie THz et diffusion neutronique. A plusieurs reprises, les résultats expérimentaux ont pu être comparés à des simulations numériques ce qui a permis d'aller plus loin dans la compréhension et l'interprétation des données. L'objet du chapitre III est de présenter les modèles et les techniques numériques employées pour cela.

Les quatre chapitres suivants sont dédiés aux différents travaux réalisés durant cette thèse. Les deux premières études portent sur le pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$ (et sur $Ho_2Ti_2O_7$ pour la première) où le site M comporte un seul élément chimique non magnétique, le titane. Dans ce cas, le site M a une influence marginale sur les propriétés magnétiques du système. Les deux études suivantes se concentrent sur des cas où l'influence du site M est importante : dans $Tb_2Ir_2O_7$ avec un ion Ir^{4+} magnétique et dans Tb_2ScNbO_7 avec un désordre de charges électriques Sc^{3+}/Nb^{5+}.

Le chapitre IV traite des propriétés diélectriques et magnéto-électriques du composé $Tb_2Ti_2O_7$ et de son voisin $Ho_2Ti_2O_7$. Ces couplages magnéto-électriques ont donné lieu à d'intenses recherches avec d'un point de vue applicatif le possible contrôle de l'aimantation (respectivement de la polarisation) par un champ électrique (respectivement magnétique). Dans les pyrochlores, et plus particulièrement les glaces de spin comme $Ho_2Ti_2O_7$, de tels couplages à l'échelle microscopique ont été prédits recemment par Khomskii. Les mesures diélectriques sans et sous champ magnétique obtenues sur plusieurs échantillons de $Tb_2Ti_2O_7$ et sur un échantillon de $Ho_2Ti_2O_7$ sont reportés ici. L'interprétation des effets observés en champ magnétique nul sera mise en regard avec les études récentes reportant des propriétés ferroélectriques variables et les mesures sous champ magnétiques seront comparées à des simulations Monte Carlo du modèle de couplage proposé par Khomskii.

Le chapitre V porte sur les couplages magnéto-élastiques dans $Tb_2Ti_2O_7$ connus pour être particulièrement importants dans la physique basse température de ce système encore mal compris. Par un ensemble de mesures de spectroscopie THz suppléées de simulations numériques, l'évolution de ces couplages en fonction d'un champ magnétique extérieur est examinée. Les mesures hautes résolutions sur synchrotron sur deux échantillons de $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ avec $x = \pm 0.003$ permettent aussi de regarder l'influence d'un faible désordre chimique sur les propriétés de ce système. Le rôle des effets quadrupolaires sera discuté.

Le chapitre VI traite de $Tb_2Ir_2O_7$ et tend à observer le rôle d'un champ magnétique local induit par les ions Ir^{4+} sur les ions Tb^{3+}. Les études récentes sur les pyrochlores iridates $R_2Ir_2O_7$ ont montré l'émergence de phases magnétiques originales avec par exemple une réalisation expérimentale de fragmentation magnétique. Dans $Tb_2Ir_2O_7$, l'ordre magnétique des ions Tb^{3+} induit par le magnétisme de l'iridium évolue sous l'effet des interactions entre terbiums. La compréhension plus précise du mécanisme à l'origine de cette évolution est étudiée par des mesures de diffusion de neutrons et des simulations numériques en champ moyen. L'importance particulière des degrés de liberté quadrupolaires sera là aussi établie.

Le chapitre VII propose une étude préliminaire de Tb_2ScNbO_7 où les ions Tb^{3+} sont affectés par un désordre à la fois chimique et électriques liées aux ions Sc^{3+} et Nb^{5+}. Ce composé synthétisé pour la première fois est étudié par une combinaison de mesures magnétiques et de diffusion de neutrons. Le comportement magnétique complexe observé sera discuté dans le cadre des liquides de spin quantiques induits par le désordre.

Chapitre I

Pyrochlores magnétiques : propriétés et états exotiques

Ce chapitre introductif présente quelques concepts généraux sur les effets magnétiques non conventionnels rencontrés dans les oxydes pyrochlores. Après une rapide introduction sur la frustration magnétique permettant de rappeler divers éléments de contexte, les aspects cristallographiques de ces composés seront présentés. On discutera ensuite la glace de spin, un état magnétique original stabilisé dans certains pyrochlores magnétiques qui constituera le fil directeur de la suite du chapitre. A travers cet exemple, on montrera d'une part comment des couplages magnéto-électriques peuvent émerger et, d'autre part, quels peuvent être les effets des fluctuations quantiques dans des composés magnétiquement frustrés. Ces discussions nous amèneront à mentionner d'autres origines de comportements magnétiques originaux pouvant être rencontrés dans les pyrochlores et à présenter les motivations des études abordées dans la suite de ce manuscrit.

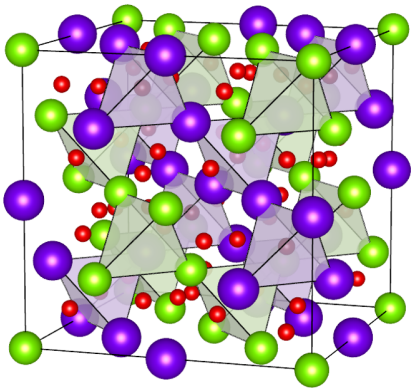


FIGURE I.1 – **Oxydes pyrochlores $R_2M_2O_7$.** Les éléments R et M sont en violet et en vert respectivement tandis que les oxygènes O en rouge.

Plan du chapitre I.
Pyrochlores magnétiques : propriétés et états exotiques

1 De la frustration magnétique aux oxydes pyrochlores **5**
1.1 Frustration magnétique 5
1.2 Oxydes pyrochlores 9

2 Les glaces de spin **10**
2.1 Le modèle original de la glace de spin classique 10
2.2 Les glaces de spin dipolaires 13

3 Vers des propriétés magnéto-électriques **15**
3.1 Le modèle de Khomskii 15
3.2 Phénoménologie à l'échelle macroscopique 17

4 Vers des effets quantiques **19**
4.1 La glace de spin quantique 19
4.2 Quelques aspects expérimentaux 21

5 Vers des couplages entre degrés de liberté **23**

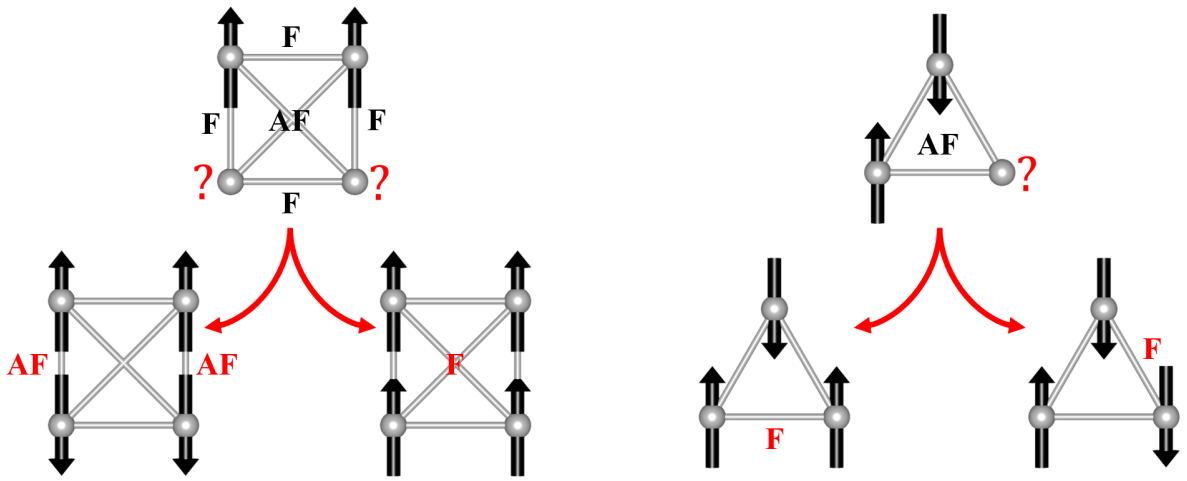


FIGURE I.2 – **Exemples de configurations magnétiquement frustrées.** A gauche : frustration d'interaction. Pour des liaisons ferromagnétiques (F) entre premiers voisins et antiferromagnétiques (AF) entre seconds voisins, il est impossible de minimiser toutes les interactions. A droite : frustration géométrique. Deux des six configurations minimisant l'énergie sont représentées : aucune ne permet de satisfaire l'ensemble des interactions.

1 De la frustration magnétique aux oxydes pyrochlores

1.1 Frustration magnétique

Le terme *frustration*, introduit pour la première fois par P.W. Anderson en 1976 puis popularisé par G. Toulouse, J. Vannimenus [Tou77 ; VT77] et J. Villain [Vil77 ; Vil78] dans le contexte des verres de spin, fait aujourd'hui référence à une grande variété de systèmes caractérisés par l'*impossibilité de minimiser simultanément toutes les énergies d'interaction entre les degrés de liberté*. L'étude de la frustration a en réalité commencé bien avant son nom avec les travaux de Bernal, Fowler [BF33] et Pauling [Pau35] sur une phase solide de l'eau ou encore ceux de Wannier [Wan50] et d'Anderson [And56] sur l'antiferromagnétisme dans les réseaux à base de triangles et de tétraèdres.

Dans le cadre du magnétisme localisé de composés cristallins, un système sera dit frustré si l'ensemble des interactions de paires entre les moments magnétiques ne peut pas être minimisé. Deux origines de la frustration peuvent être distinguées :

1. **La frustration d'interaction** où les moments interagissent par plusieurs chemins en compétition. Le cas le plus simple est celui de moments placés sur les sommets d'un carré avec des interactions ferromagnétiques entre les premiers voisins (reliés par un coté) et antiferromagnétiques entre seconds voisins (reliés par une diagonale).
2. **La frustration géométrique** induite par la connectivité du réseau. On peut citer le cas de moments magnétiques en interactions antiferromagnétiques placés sur les sommets d'un triangle.

Ces exemples sont visibles sur la figure I.2. On ne s'intéressera dans la suite qu'à la frustration géométrique qui mène à l'apparition de nombreux états magnétiques originaux [LMM11].

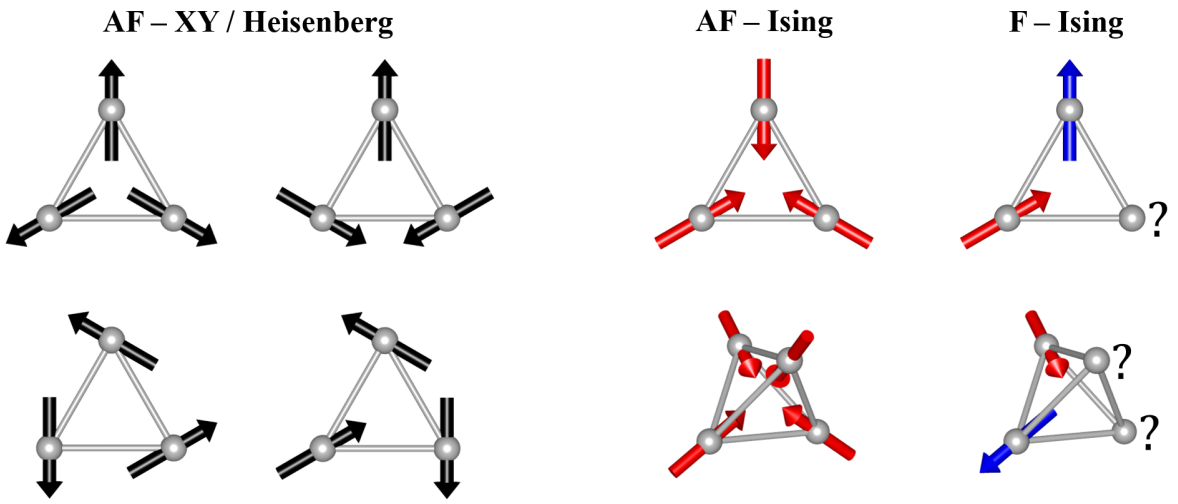


FIGURE I.3 – **Illustration de quelques configurations magnétiques sur des triangles ou tétraèdres.** A gauche : moments magnétiques XY ou Heisenberg en interactions antiferromagnétiques. A droite : moments magnétiques Ising dont l'axe d'anisotropie s'identifie à l'axe reliant l'atome porteur du moment et le centre du triangle (en haut) ou du tétraèdre (en bas). Les configurations minimisant l'énergie ne sont pas frustrées pour des interactions antiferromagnétiques mais le sont pour des interactions ferromagnétiques.

La discussion précédente suppose que les moments magnétiques ne puissent être dirigés que selon une seule direction. On parle dans ce cas d'une anisotropie Ising. On peut aussi rencontrer des moments magnétiques moins anisotropes avec comme cas limites des moments magnétiques XY (d'anisotropie planaire) ou Heisenberg (totalement isotropes) [1]. Dans ces deux derniers cas, l'exemple du triangle antiferromagnétique conduit à des configurations où la seule contrainte est que les moments magnétiques s'orientent à 120° les uns des autres (de façon équivalente, la somme vectorielle des trois moments magnétiques doit être nulle). De nombreuses configurations respectent cette règle : une fois un arrangement fixé, toute rotation d'un même angle des trois moments magnétiques dans le plan (pour le cas XY) [2] ou dans l'espace (pour le cas Heisenberg) est acceptable. Le rôle de l'anisotropie peut aussi être illustré avec un autre exemple, toujours sur un triangle, mais avec cette fois-ci une direction d'anisotropie Ising différente pour les trois moments. Si on contraint les moments magnétiques à être dirigés selon l'axe reliant l'atome porteur du moment et le centre du triangle, on trouve une configuration non frustrée pour des interactions antiferromagnétiques mais une configuration frustrée pour des interactions ferromagnétiques. Les mêmes caractéristiques sont retrouvées en dimension trois en remplaçant les triangles par des tétraèdres. La figure I.3 reprend quelques-unes des configurations mentionnées ici.

1. Le mécanisme responsable de l'anisotropie des moments magnétiques (aussi dénommée anisotropie magnéto-cristalline) est appelé champ cristallin et sera décrit en détail dans le chapitre III.

2. Une fois un premier moment magnétique fixé, il ne reste que deux possibilités pour déterminer le second : choisir un moment orienté à 120° ou à −120° du premier moment. Le dernier moment magnétique est alors entièrement déterminé. Ces deux possibilités, avec des rotations des moments magnétiques dans un sens ou dans l'autre, définissent les deux chiralités magnétiques possibles du triangle.

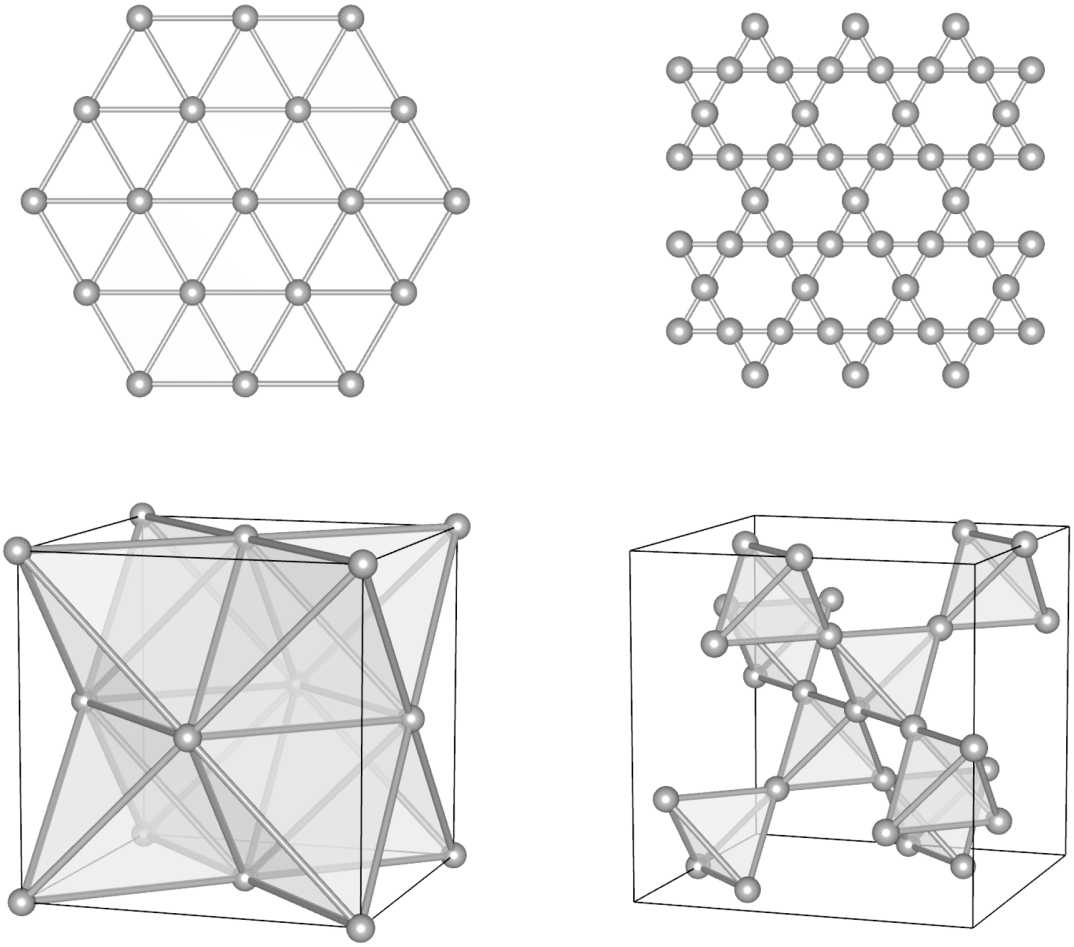


FIGURE I.4 – **Réseaux à base de triangles ou de tétraèdres pouvant induire de forts effets de frustration magnétique géométrique.** En haut à gauche : réseau triangulaire. En haut à droite : réseau kagomé. En bas à gauche : réseau cubique face centrée. En bas à droite : réseau pyrochlore. La frustration est plus grande pour les deux réseaux de droite, de plus faible connectivité.

Un autre ingrédient fondamental pour la frustration géométrique est la connectivité du réseau. Si la présence de triangle ou de tétraèdre apparaît propice à l'existence de frustration géométrique, la façon dont ils sont connectés (par exemple par leurs arrêtes ou par leurs sommets) aura une influence sur le nombre de configurations minimisant l'énergie. La figure I.4 montre quelques exemples de réseaux propices à l'existence de frustration : les réseaux triangulaire (triangles connectés par les cotés), kagomé (triangles connectés par les sommets), cubique face centrée (tétraèdres connectés par les cotés) et pyrochlore (tétraèdres connectés par les sommets). Le réseau pyrochlore peut être vu comme une alternance de plans triangulaires et kagomé dans les directions $\langle 111 \rangle$ de la structure cubique (c'est à dire ses grandes diagonales). On peut sentir l'influence de la connectivité en prenant le cas de moments magnétiques XY : sur le réseau triangulaire, l'arrangement des moments magnétiques sur un triangle fixe la configuration de l'ensemble du réseau (puisque deux triangles voisins partagent deux moments magnétiques) alors que ce n'est pas le cas sur le réseau kagomé.

Une caractéristique générale des systèmes frustrés classiques est la présence d'une entropie résiduelle $S = k_\mathrm{B} \ln \Omega \neq 0$ (où Ω désigne le nombre de configurations) à $T \to 0$ [Cha11]. Le cas de moments magnétiques Ising en interactions antiferromagnétiques sur un triangle (figure I.2) est à nouveau instructif. Une fois les deux premiers moments magnétiques fixés, il reste deux possibilités pour le dernier : l'entropie résiduelle par site vaut donc $S/N = \frac{1}{3} k_\mathrm{B} \ln 2 \simeq 0.23 k_\mathrm{B}$ (où N désigne le nombre de sites). A la limite thermodynamique, cette quantité diffère en fonction de la connectivité du réseau : $S/N \simeq 0.323 k_\mathrm{B}$ pour le réseau triangulaire [Wan50] et $S/N \simeq 0.502 k_\mathrm{B}$ pour le réseau kagomé [KN53]. A nouveau, on retrouve aussi l'influence de l'anisotropie : pour des spins XY, $S/N = 0$ sur le réseau triangulaire (la configuration n'est pas frustrée dans ce cas, il s'agit d'un ordre magnétique non colinéaire où les moments magnétiques plus proches voisins sont orientés à 120°) tandis que pour le réseau kagomé, $S/N \simeq 0.168 k_\mathrm{B}$ [RCC93].

Cette entropie résiduelle par site est particulièrement importante. Elle indique que le nombre d'états de même énergie croît plus vite que le nombre de sites. A la différence d'états ordonnés (avec des corrélations magnétiques non nulles ne dépendant pas de la distance) ou paramagnétiques (sans corrélations), les phases stabilisées sont caractérisées par des corrélations non nulles mais décroissantes avec la distance [Cha11]. Ces phases sont généralement appelées *liquides de spin classiques* (par analogie avec les états liquides) ou paramagnétiques coopératifs [Vil79]. Cette définition assez large regroupe en réalité des systèmes assez divers et variés. Parmi les propriétés qui permettent de les distinguer, la façon dont les corrélations diminuent avec la distance r entre deux moments est particulièrement importante. On peut naturellement penser à une décroissance exponentielle [RSM17] associée à une longueur de corrélation finie comme dans les liquides ordinaires mais il existe aussi des cas où la décroissance est algébrique [Hen10]. La dynamique des systèmes peut aussi être très différente : les états peuvent être très fluctuants (notamment pour des degrés de liberté magnétique continus comme des moments magnétiques XY ou Heisenberg) ou à l'inverse bien plus lente (particulièrement pour des moments magnétiques Ising du fait des barrières d'énergie). On reviendra ultérieurement sur l'ensemble de ces particularités avec l'exemple des glaces de spin.

Tous les aspects quantiques ont été négligés à ce stade. Aucune intrication n'est présente et les phases peuvent être décrites par des moments magnétiques associés à chacun des sites du réseau. La présence de fluctuations quantiques dans les systèmes fortement frustrés peut générer des états encore plus exotiques que leurs équivalents classiques [LM11]. Ces liquides de spin, fondamentalement quantiques, sont caractérisés par un état fondamental non magnétique formé d'une superposition des états magnétiques initiaux. Plus précisément, les *liquides de spin quantiques* sont définis comme des états possédant une intrication longue portée accompagnés d'excitations fractionnaires [SB16 ; Bro+20]. Remarquons que l'entropie résiduelle non nulle des liquides de spin classique disparait au profit de cet état fondamental unique intriqué, en accord avec le troisième principe de la thermodynamique. S'il est difficile de caractériser précisément ce type d'état et que les composés étudiés expérimentalement ne présentent pas toutes ces caractéristiques, les effets quantiques peuvent être importants dans la physique basse température de systèmes au comportement magnétique exotique.

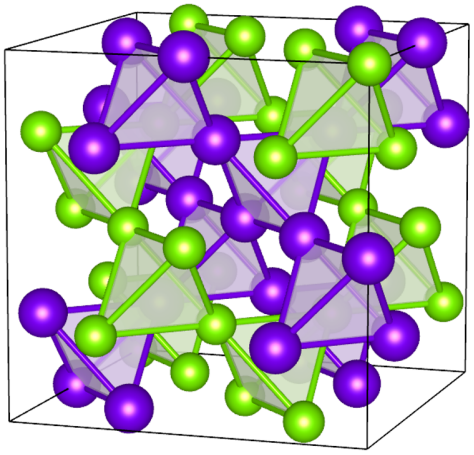


FIGURE I.5 – **Illustration des deux réseaux pyrochlores imbriqués des oxydes pyrochlores $R_2M_2O_6O'$.** Les ions R^{3+} sont en violet et les ions M^{4+} en vert. Les oxygènes n'ont pas été représentés.

Atome	Position de Wyckoff	Symétrie ponctuelle	Coordonnées minimales
R	16d	$\bar{3}$m	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
M	16c	$\bar{3}$m	$0, 0, 0$
O	48f	mm	$x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$
O'	8b	$\bar{4}$3m	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$

TABLEAU I.1 – **Positions cristallographiques du groupe d'espace Fd$\bar{3}$m pour les composés pyrochlores $R_2M_2O_6O'$ avec une origine en 16c.**

1.2 Oxydes pyrochlores

Plusieurs ingrédients importants dans l'émergence de comportements magnétiques complexes ont été mis en évidence dans la section précédente : nature des interactions entre atomes magnétiques, anisotropie des moments magnétiques, connectivité du réseau. De nombreuses phases frustrées ou présentant des caractéristiques magnétiques exotiques ont ainsi été découvertes ces dernières années dans les oxydes pyrochlores [GGG10]. Ces solides ioniques de formule chimique $R_2M_2O_7$ ou plus précisément $R_2M_2O_6O'$ (les notations O et O' permettent de distinguer deux oxygènes inéquivalents) cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fd$\bar{3}$m et sont particulièrement propices à l'apparition de ce type de phases : les ions R^{3+} et M^{4+} sont placés sur deux réseaux pyrochlores imbriqués (figure I.5) et les oxygènes environnants peuvent induire une anisotropie des moments magnétiques très différentes en fonction des ions considérés. Le tableau I.1 donne les positions de Wyckoff des atomes de ces composés ainsi que leurs symétries ponctuelles locales. Tous les systèmes discutés dans la suite font partis de cette famille des oxydes pyrochlores.

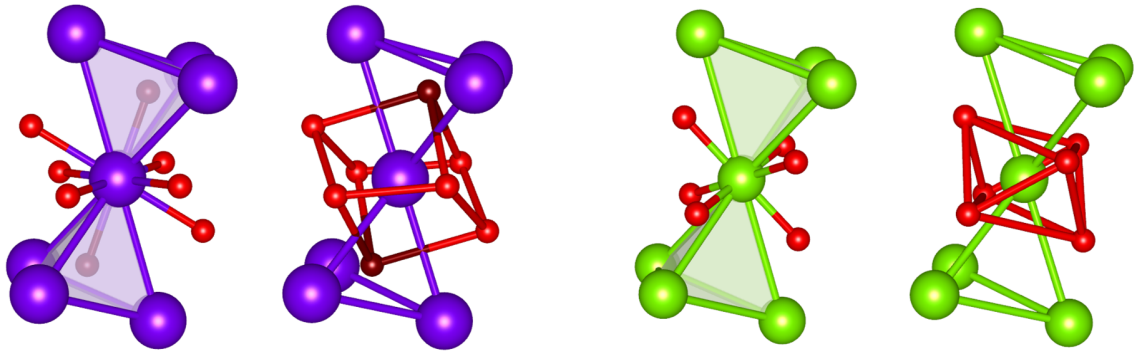


FIGURE I.6 – **Deux vues de l'environnement local de la terre rare R^{3+} et de l'élément de transition M^{4+} dans les oxydes pyrochlores.** Les oxygènes O sont en rouge et les oxygènes O' en rouge foncé. A gauche : environnement des terres rares R^{3+} (en violet). A droite : environnement des éléments de transition M^{4+} (en vert).

L'environnement des ions R^{3+} et M^{3+} est controlé par le paramètre x fixant la position des atomes O. Celui-ci varie généralement entre $0.320 - 0.345$ en fonction des éléments R et M. L'environnement des ions R^{3+} comporte six oxygènes O formant un anneau autour de l'ion terre rare et deux oxygènes O' formant une chaîne linéaire O' $- R -$ O' orthogonale à l'anneau et parallèle à une direction $\langle 111 \rangle$ de la structure cubique (c'est à dire une des grandes diagonales du cube). Les distances typiques entre les oxygènes et la terre rare sont de l'ordre de $2.4 - 2.5$ Å pour $R -$ O et 2.2 Å pour $R -$ O'. L'environnement des ions M^{4+} est composé de six atomes O tels que les six liaisons $M -$ O soient de même taille. Les angles O $- M -$ O varient entre 80° et 100°. Remarquons que pour $x = 0.375$ l'environnement de la terre rare R^{3+} serait cubique (les liaisons $R -$ O et $R -$ O' sont de même taille dans ce cas) tandis que pour $x = 0.3125$ l'environnement des éléments de transition M^{4+} serait octaèdrique (les angles O $- M -$ O sont tous de 90° dans ce cas). La figure I.6 montre l'environnement local des terres rares R^{3+} et des éléments de transition M^{4+}.

2 Les glaces de spin

2.1 Le modèle original de la glace de spin classique

Un exemple particulièrement intéressant de liquide de spin apparaissant sur un réseau pyrochlore est celui de la glace de spin premier voisin. Il s'agit pour cela de considérer des spins en interactions ferromagnétiques avec une anisotropie Ising telle que les spins soient contraints à pointer vers l'intérieur ou vers l'extérieur du tétraèdre [Har+97]. L'état fondamental obtenu avec de telles conditions est hautement dégénéré : les configurations minimisant l'énergie d'un tétraèdre sont celles respectant la règle *2-in 2-out* où deux spins pointent vers l'intérieur et deux vers l'extérieur (figure I.7). Cette règle est aussi appelée *règle de la glace* par analogie avec une phase de la glace d'eau où chaque oxygène est lié à deux protons proches par liaisons covalentes et à deux protons loin par liaisons hydrogène. L'entropie par site de la glace de spin est d'ailleurs identique à l'entropie résiduelle de la glace d'eau, déterminée approximativement par Pauling dès 1935 : $S/N \simeq \frac{1}{2} k_{\mathrm{B}} \ln \frac{3}{2}$ [Pau35].

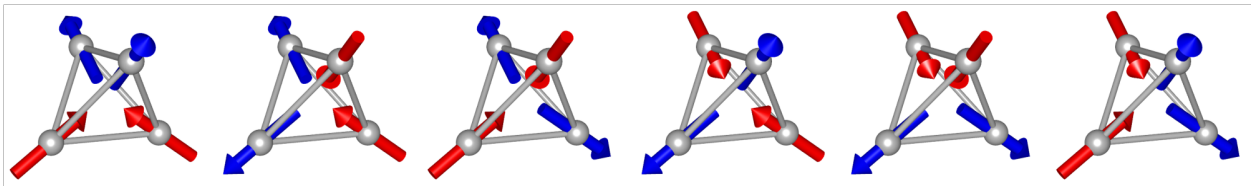


FIGURE I.7 – **Les six configurations *2-in 2-out* minimisant l'énergie d'un tétraèdre dans la phase glace de spin.**

Afin de déterminer d'autres caractéristiques des glaces de spin, on décompose le moment magnétique $\boldsymbol{M}_i$ d'un ion i sous la forme $\boldsymbol{M}_i = |M|\boldsymbol{S}_i = |M|S_i^z\boldsymbol{z}_i$ où $|M|$ fixe la norme du moment magnétique, $S_i^z = \pm 1$ le sens du spin $\boldsymbol{S}_i$ associé et $\boldsymbol{z}_i$ sa direction d'anisotropie. Remarquons que seul quatre vecteurs $\boldsymbol{z}_{i=1,2,3,4}$ sont distincts dans le cristal et correspondent aux quatres grandes diagonales $\langle 111\rangle$ de la structure cubique. Les vecteurs $\boldsymbol{z}_i$ sont choisis normés et de façon à avoir $\boldsymbol{z}_i \cdot \boldsymbol{z}_{j\neq i} = -1/3$. L'état glace de spin est obtenu en considérant le hamiltonien [Moe98]

$$\mathcal{H}_{\mathrm{SI}} = -\mathcal{J}\sum_{\langle ij\rangle} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j = \mathcal{J}_{\mathrm{zz}}\sum_{\langle ij\rangle} S_i^z S_j^z \tag{I.1}$$

en incluant $|M|^2$ dans $\mathcal{J}$ et avec $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}} = \mathcal{J}/3 > 0$: la minimisation de l'énergie impose deux spins entrants et deux spins sortants par tétraèdre. L'équation I.1 peut aussi s'écrire, à une constante près,

$$\mathcal{H}_{\mathrm{SI}} = \frac{\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}}{2}\sum_t \left(\sum_{i\in t} S_i^z\right)^2 = \frac{\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}}{2}\sum_t Q_t^2 \tag{I.2}$$

où t distingue les tétraèdres. La règle de la glace se traduit par $Q_t = 0$ pour chaque tétraèdre. On voit ainsi émerger une contrainte portant sur le spin total entourant chaque noeud du réseau parent formé par les centres des tétraèdres (s'identifiant à un réseau diamant). L'existence d'une telle contrainte est associée au concept de phase de Coulomb [3] [Hen10]. Les conditions requises pour qu'un liquide de spin soit une phase de Coulomb sont les suivantes :

1. Chaque variable (spin) peut être associée à un flux directionnel $\boldsymbol{F}_i$ reliant deux noeuds du réseau parent ;
2. Ces variables sont soumises à de fortes contraintes telles que la somme des flux sur chaque noeud du réseau parent est nulle ;
3. L'état du système est fortement dégénéré et non ordonné.

La définition des quantités $\boldsymbol{F}_i$ permet de construire un champ vectoriel émergent $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})$ en deux temps : (i) en sommant les flux discrets sur chaque tétraèdre ; (ii) en passant à la limite continue en prenant la valeur moyenne sur un volume mesoscopique. Pour les glaces de spin, les flux discrets $\boldsymbol{F}_i$ sont dirigés de la même façon que les spins $\boldsymbol{S}_i$ initiaux et le champ $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r})$ est alors directement proportionnel à l'aimantation $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$. La règle de la glace $Q_t = 0$ se traduit dans ce langage par la conservation du flux sur chaque tétraèdre ce qui, à la limite continue, correspond à une divergence nulle de l'aimantation : $\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) = 0$. Cette condition

3. La définition d'une phase de Coulomb n'est pas limitée aux systèmes magnétiques et est générale aux systèmes sur réseau, comme la glace d'eau, bien que le magnétisme fournisse la plupart des réalisations expérimentales. Remarquons par exemple que des spins XY ou Heisenberg en interactions antiferromagnétiques sur un réseau kagomé ou pyrochlore entrent dans cette catégorie.

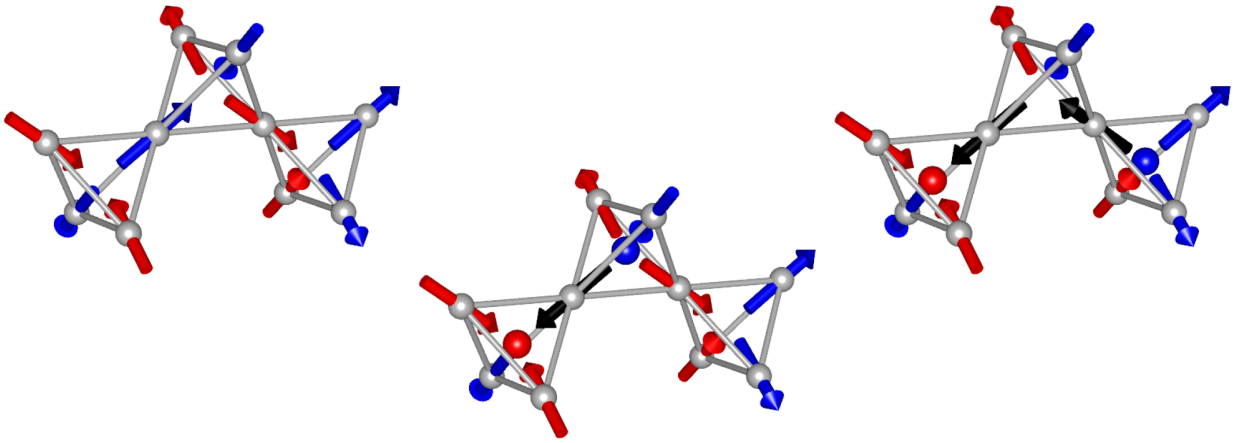


FIGURE I.8 – **Excitations élémentaires de la phase glace de spin.** A gauche : état fondamental glace de spin *2-in 2-out*. Au centre : création d'une paire de charges magnétiques (monopole et antimonopole magnétique, représentés par une sphère rouge et une sphère bleue respectivement) en retournant un spin (en noir). A droite : déconfinement de l'excitation : la paire de charges est séparée sans coût supplémentaire en énergie par le retournement d'un second spin (en noir).

est transformée en $\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{M}(\boldsymbol{k}) = 0$ dans l'espace de Fourier. En notant M_α la composante α de $\boldsymbol{M}$ et en définissant $\widehat{r}_\alpha = r_\alpha/|\boldsymbol{r}|$, les corrélations d'aimantation s'écrivent alors [Hen10]

$$\begin{aligned} \langle M_\alpha(-\boldsymbol{k}) M_\beta(\boldsymbol{k'})\rangle &\propto \delta_{\boldsymbol{kk'}}\left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta}{|\boldsymbol{k}|^2}\right), \\ \langle M_\alpha(\boldsymbol{0}) M_\beta(\boldsymbol{r})\rangle &\propto \frac{\delta_{\alpha\beta} - 3\widehat{r}_\alpha \widehat{r}_\beta}{r^3}. \end{aligned} \tag{I.3}$$

Ces deux relations méritent quelques commentaires. La première indique que pour certains points de l'espace réciproque (les points de pincement ou *pinch point*), les corrélations seront singulières dans une direction et diffuses dans les deux autres. La seconde traduit le fait que le champ $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r})$ est analogue à un champ magnétique sans monopoles magnétiques : les corrélations sont similaires à celles générées par des interactions entre dipoles magnétiques. Plus particulièrement, la décroissance des corrélations suit une loi de puissance (cette propriété est générale aux phases de Coulomb) : la longueur de corrélations diverge.

Cette discussion permet d'interpréter naturellement la quantité Q_t intervenant dans l'équation I.2 : il s'agit de la charge magnétique portée par le tétraèdre t. Dans l'état glace de spin *2-in 2-out* le flux entrant est égal au flux sortant : la divergence de l'aimantation est nulle et $Q_t = 0$. Si on considère à présent l'excitation élémentaire la plus simple possible, le retournement d'un spin, la divergence devient non nulle : $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{M}(\boldsymbol{r}) \neq 0$. Par analogie avec la loi de Gauss de l'électrostatique, on peut considérer qu'une paire de charges magnétiques $\pm q_\mathrm{m}$ est créée sur les deux tétraèdres connectés par ce spin qui sont à présent dans des configurations *3-in 1-out* et *1-in 3-out* [Ryz05]. Ces deux quasi-particules sont aussi dénommées monopole et antimonopole magnétique. Il s'agit d'excitations *fractionnaires* : chaque charge magnétique porte un demi moment magnétique puisque le retournement d'un spin défini

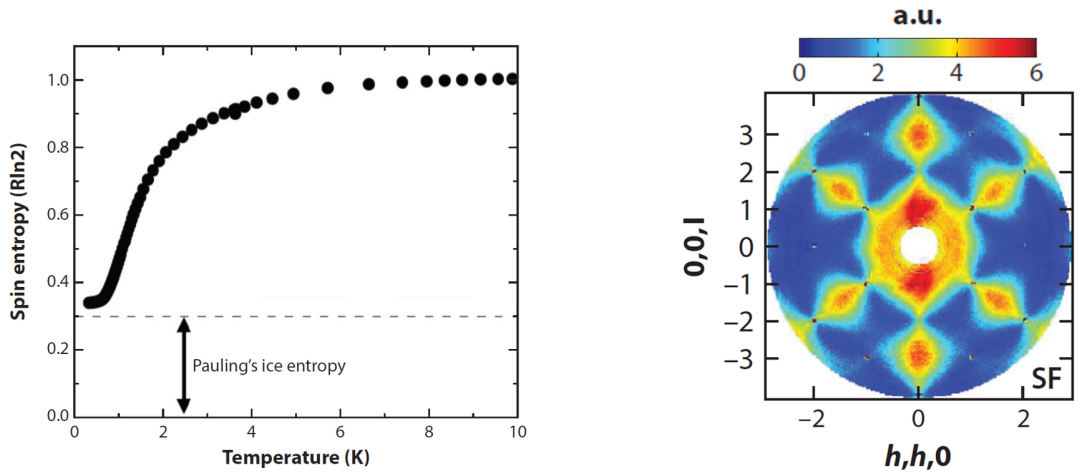


FIGURE I.9 – **Signatures expérimentales des glaces de spin.** A gauche : entropie résiduelle de $Dy_2Ti_2O_7$ obtenue en intégrant la chaleur spécifique du composé (figure adaptée de la référence [Ram+99]). L'entropie $R\ln 2$ correspond à l'entropie par mole de spins Ising dans un état paramagnétique. A droite : points de pincement (visibles en $(0,0,2)$, $(1,1,1)$, $(2,2,2)$, etc.) observés sur $Ho_2Ti_2O_7$ par diffusion diffuse de neutrons (figure adaptée de la référence [Fen+09]).

deux charges magnétiques. Une fois créées, ces charges peuvent être déconfinées et se déplacer librement sur le réseau diamant sans coût en énergie en considérant des retournements successifs de spins[4]. Cet aspect est illustré sur la figure I.8. Il faut néanmoins passer une barrière d'énergie $2\mathcal{J}$ à chaque retournement de spin. La dynamique du système reste donc lente en comparaison des liquides de spin où les degrés de liberté sont continus.

Les pyrochlores $Dy_2Ti_2O_7$ et $Ho_2Ti_2O_7$ sont historiquement les deux premières réalisations expérimentales de la glace de spin [BG01 ; BH20]. L'entropie de Pauling déterminée dans $Dy_2Ti_2O_7$ par A. P. Ramirez et collaborateurs [Ram+99] est en accord avec celle mesurée par W. F. Giauque et J. W. Stout [GS36] sur la glace d'eau et les points de pincement ont pu être observés dans $Ho_2Ti_2O_7$ par T. Fennell et collaborateurs [Fen+09] (figure I.9).

2.2 Les glaces de spin dipolaires

Pour comprendre le comportement de $Ho_2Ti_2O_7$ et $Dy_2Ti_2O_7$, il est en réalité essentiel d'aller au delà du modèle initial de la glace de spin classique [BG01 ; BH20]. Cet aspect est due à la faiblesse des interactions d'échange dans ces systèmes (de l'ordre de 1 K) et aux moments magnétiques importants des ions Ho^{3+} et Dy^{3+} ($M \simeq 10\,\mu_B$) qui fixent l'amplitude des interactions dipolaires (de 2.4 K pour les premiers voisins) [HG00 ; BG01]. Celles-ci ne peuvent donc pas être négligées. La découverte d'une phase glace de spin dans ces composés apparaît donc à priori contradictoire avec la complexité et la longue portée des interactions dipolaires. Pour conserver un tel état, il est nécessaire que les interactions plus proches voisins

4. Pour $T > 0$, il existe en réalité un terme d'interaction entre les charges magnétiques d'origine purement entropique (la dégénérescence du système fait que l'énergie libre est déterminée uniquement par l'entropie) qui prend la forme d'un potentiel coulombien. Il s'agit d'une caractéristique générale des phases de Coulomb.

restent similaires pour toutes les paires de spins (afin de conserver la présence de frustration magnétique) et que les interactions à longue portée ne lèvent pas cette dégénérescence.

Pour comprendre l'origine de la phase glace de spin dans ces systèmes à fortes interactions dipolaires, il est instructif d'examiner le hamiltonien de la *glace de spin dipolaire*

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DSI}} = \mathcal{H}_{\mathrm{SI}} + \mathcal{H}_{\mathrm{dip}} = -\mathcal{J}\sum_{\langle ij\rangle} \boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j + \mathcal{D}\sum_{i>j} r_{\mathrm{nn}}^3 \left[\frac{\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j}{|\boldsymbol{r}_{ij}|^3} - \frac{3(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{r}_{ij})(\boldsymbol{S}_j \cdot \boldsymbol{r}_{ij})}{|\boldsymbol{r}_{ij}|^5}\right]. \tag{I.4}$$

Dans cette équation, $\mathcal{D} = \mu_0 M^2/4\pi r_{\mathrm{nn}}$, $\boldsymbol{r}_{ij}$ est un vecteur joignant les deux ions i et j et r_{nn} désigne la distance entre deux premiers voisins. L'effet du terme dipolaire sur les plus proches voisins s'identifie, pour toutes les paires de spins, à $(5\mathcal{D}/3)\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j$ [HG00]. Une réécriture du hamiltonien $\mathcal{H}_{\mathrm{SI}}$ en remplaçant $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}$ par $\tilde{\mathcal{J}}_{\mathrm{zz}} = -\mathcal{J}/3 + 5\mathcal{D}/3$ permet de retrouver un état fondamental glace de spin pour $\tilde{\mathcal{J}}_{\mathrm{zz}} > 0$. L'effet des interactions à plus longue portée est plus subtil à appréhender. Une approche élégante consiste à nouveau à introduire la notion de monopoles magnétiques. C'est le chemin suivi par Castelnovo et collaborateurs [CMS08] pour montrer que le hamiltonien de la glace de spin dipolaire se réécrit à un terme constant et un terme correctif faible décroissant en r^{-5} près sous la forme [5]

$$\mathcal{H}_{\mathrm{DSI}} \simeq \frac{v_0}{2}\sum_t Q_t^2 + \frac{\mu_0}{4\pi}\sum_{t\neq t'} \frac{Q_t Q_{t'}}{r_{tt'}} \tag{I.5}$$

où $r_{tt'}$ est la distance entre les centres des tétraèdres t et t' et v_0 dépend de $\mathcal{J}$ et $\mathcal{D}$. La valeur de la charge magnétique q_{m} est fixée dans ce modèle et vaut $q_{\mathrm{m}} = \pm 2M/r_{\mathrm{d}}$ où $r_{\mathrm{d}} = \sqrt{3/2}r_{\mathrm{nn}}$ est la distance entre deux noeuds du réseau diamant de tétraèdres. Pour un potentiel v_0 suffisamment important, l'état fondamental de ce système est à nouveau un état glace de spin $Q_t = 0$. La présence du terme correctif proportionnel à r^{-5} devrait néanmoins conduire à un état ordonné à très basse température [MHG01]. Cet état n'est pas observé expérimentalement dans $Ho_2Ti_2O_7$ et $Dy_2Ti_2O_7$: ces systèmes gèlent à très basse température dans un état hors équilibre (du fait des barrières d'énergie) désordonné [MHS01 ; Sny+04 ; Cla+09].

Une caractéristique remarquable des monopoles magnétiques émergents de cette description est qu'ils interagissent par des interactions coulombiennes magnétiques [6] : c'est la constante μ_0 qui intervient. Comme il ne faut qu'une énergie finie pour séparer les monopoles, le phénomène de déconfinement reste possible : il s'agit toujours d'excitations fractionnaires et ces charges magnétiques restent dynamiques [JH09 ; JH11]. Notons tout de même qu'outre le fait qu'il s'agisse de quasi-particules et non de particules élémentaires, ces charges magnétiques possèdent plusieurs différences avec les monopoles magnétiques de Dirac [Dir31] : dans les glaces de spin, les monopoles magnétiques ne sont pas quantifiés et ne peuvent se déplacer que sur les noeuds du réseau diamant.

5. Pour obtenir l'équivalence entre les deux hamiltoniens, l'approche proposée dans la référence [CMS08] est de remplacer les spins par des haltères (*dumbbells*) formées de paires de charges magnétiques $\pm q_{\mathrm{m}}/2$ égales et opposées sur les extrémités des liaisons du réseau diamant. Les interactions entre ces charges conduisent au hamiltonien I.4. Le terme correctif proportionnel à r^{-5} vient du fait que les dipoles magnétiques initiaux $\boldsymbol{M}$ sont ponctuels alors que les haltères ne le sont pas : l'équivalence n'est rigoureuse qu'à grande distance.

6. C'est ce potentiel coulombien magnétique énergétique qui a motivé l'introduction du terme monopole magnétique dans les glaces de spin [CMS08]. Ce terme masque totalement l'interaction coulombienne magnétique entropique entre les charges déjà présentes dans le modèle de la glace de spin premier voisin.

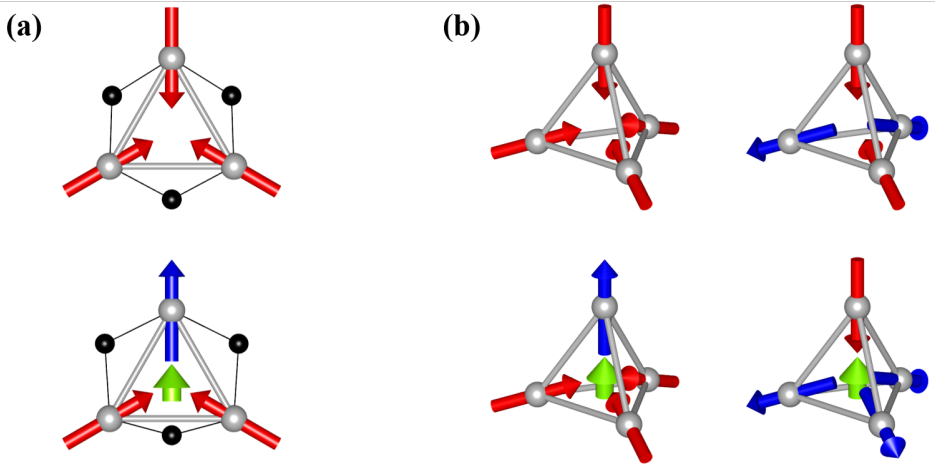


FIGURE I.10 – **Formation d'un dipole électrique par magnétostriction.** Les anions O^{2-} sont représentés en noir et les cations R^{3+} en gris. **(a)** Sur un triangle. En haut : configuration *3-in*. Toutes les liaisons $R-O-R$ sont équivalentes. En bas : configuration *2-in 1-out*. Deux liaisons sont ferromagnétiques et la dernière est antiferromagnétique. Par magnétostriction (déplacement des oxygènes O^{2-}), un dipôle électrique (représenté par une flèche verte) est induit. **(b)** Sur un tétraèdre. L'oxygène pouvant se déplacer (non représenté) se situe initialement au centre du tétraèdre. Ce déplacement n'a pas lieu pour les configurations *all-in all-out* et *2-in 2-out* symétriques (en haut) mais apparaît pour les configurations non symétriques *3-in 1-out* et *1-in 3-out* (en bas) [Kho12].

3 Vers des propriétés magnéto-électriques

3.1 Le modèle de Khomskii

La découverte d'excitations ayant les propriétés de monopoles magnétiques a renouvelé l'intérêt considérable porté à l'étude des glaces de spin. Une caractéristique supplémentaire de celles-ci serait la présence d'un dipôle électrique associé à ces charges magnétiques. La dualité entre ces quasi-particules et les électrons serait ainsi complétée : un monopole magnétique serait associé à la présence d'un dipole électrique de la même façon qu'un électron possède une charge électrique et un dipole magnétique, son spin. C'est la proposition de Khomskii que l'on discute dans cette section [Kho12].

La (magnéto)striction d'échange est l'un des mécanismes pouvant conduire à l'apparition d'un tel dipôle électrique. Un exemple simple est montré sur la figure I.10a où on considère un triangle de cations magnétiques (par exemple des terres rares R^{3+}) portant des moments magnétiques Ising dirigés vers le centre du triangle et des anions non magnétiques (comme des oxygènes O^{2-}) entourant ce triangle de façon symétrique. On suppose également que les couplages magnétiques sont médiés par ces ligands comme c'est généralement le cas pour les terres rares ou les métaux de transition. Pour trois moments entrants, le système est totalement symétrique : aucune dipôle électrique ne peut exister. Ce n'est plus le cas si l'on considère deux moments entrants et un sortant : sur les trois liaisons du triangle, deux sont ferromagnétiques tandis que la dernière est antiferromagnétique. Comme le ferromagnétisme

(respectivement l'antiferromagnétisme) est généralement favorisé pour des angles formés par la paire d'ions magnétiques et l'oxygène de 90° (respectivement 180°) d'après les règles de Goodenough-Kanamori-Anderson [7], un déplacement des oxygènes pourra être induit pour minimiser l'énergie du système. Ce déplacement sera différent pour les trois oxygènes : celui médiateur du couplage antiferromagnétique tendra à se rapprocher de 180° alors que ce sera l'inverse pour les deux autres. En conséquence, une disymétrie apparaît et le barycentre des charges positives et négatives n'est plus confondu : un moment dipolaire électrique est induit.

Le même effet peut se produire sur des tétraèdres en remarquant qu'il s'agit de quatre triangles connectés par les cotés. Pour les tétraèdres R^{3+} des oxydes pyrochlores, il suffit pour le démontrer de ne considérer que l'ion O^{2-} situé au centre du tétraèdre (que l'on pourra visualiser sur la figure I.6). Dans les configurations *2-in 2-out*, quatre liaisons sont ferromagnétiques et deux sont antiferromagnétiques. On pourra vérifier sur la figure I.7 que ces deux liaisons antiferromagnétiques sont toujours opposées : elles ne connectent pas les mêmes triangles. Autrement dit, chaque triangle possède deux liaisons ferromagnétiques et une liaison antiferromagnétique. La configuration magnétique est ainsi symétrique et aucun dipôle électrique n'est attendu. La même conclusion est facilement obtenue pour les configurations *4-in* et *4-out* (que l'on désigne généralement sous le nom générique *all-in all-out*) où toutes les liaisons sont antiferromagnétiques. Les configurations *3-in 1-out* (respectivement *1-in 3-out*) sont plus intéressantes. La présence de trois liaisons ferromagnétiques et de trois liaisons antiferromagnétiques fait que toutes les liaisons du triangle à l'opposé du spin *out* (respectivement *in*) sont nécessairement antiferromagnétiques. Ce n'est pas le cas des trois autres triangles où deux liaisons sont ferromagnétiques. Par striction d'échange, l'oxygène central va s'éloigner du spin *out* (respectivement *in*) : un dipôle électrique est créé. La figure I.10b récapitule ces différents cas.

Il est intéressant de remarquer que d'autres mécanismes microscopiques d'origine électronique (n'impliquant pas de déplacement d'ions) pourrait aussi générer des dipoles électriques. Comme mentionné par Khomskii dans son modèle original [Kho12], ces dipôles électriques pourraient aussi provenir d'une redistrbution spontannée des charges électriques en fonction de la configuration magnétique du triangle ou du tétraèdre, comme prédit dans certains isolants de Mott magnétiquement frustrés [Bul+08 ; Kho10]. Une autre possibilité serait la présence d'un courant de spin $\boldsymbol{j}_{ij} \propto \boldsymbol{S}_i \times \boldsymbol{S}_j$ entre des spins $\boldsymbol{S}_i$ et $\boldsymbol{S}_j$ non colinéaires qui, sous l'effet du couplage spin-orbite, affecte les hybridations d'orbitales et produit une polarisation électrique $\boldsymbol{P} \propto \boldsymbol{r}_{ij} \times \boldsymbol{j}_{ij}$. Ce modèle, initialement proposé par Katsura et collaborateurs [KNB05], conduit à la présence d'un dipôle électrique induit sur les tétraèdres *3-in 1-out* et *1-in 3-out* dans la même direction que celui proposé par Khomskii [SM14].

Les conséquences de ces dipoles électriques associés aux monopoles magnétiques seraient nombreuses. On peut citer la possibilité de manipuler les excitations magnétiques par un champ électrique, la présence d'un ordre antiferroélectrique induit par un champ magnétique $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$ ou encore la possibilité de séparer les monopoles et les antimonopoles par un champ électrique non uniforme [Kho12]. Quelques unes de ces propriétés seront discutées et étudiées en détail dans le chapitre IV.

7. Ces règles sont généralement énoncés pour les métaux de transition. Une discussion succinte et pédagogique de leur origine microscopique pourra être trouvée dans la réféfence [Koc12].

3.2 Phénoménologie à l'échelle macroscopique

On propose dans cette partie de quitter momentanément les aspects microscopiques pour examiner les conséquences des couplages entre degrés de liberté magnétique et électrique (comme celui proposé par Khomskii) à l'échelle macroscopique. On cherchera plus précisément à décrire les différentes propriétés physiques pouvant émerger de ces couplages et à donner un cadre permettant de les caractériser expérimentalement. L'approche proposée ici est basée sur la description phénoménologique introduite par Landau et Lifschitz [LL67] puis reprise par H. Schmid [Sch73 ; Sch94].

L'existence de couplages magnéto-électriques à l'échelle microscopique se traduit généralement par l'apparition d'une polarisation électrique $\boldsymbol{P}$ (respectivement d'une aimantation $\boldsymbol{M}$) induite par un champ magnétique $\boldsymbol{H}$ (respectivement un champ électrique $\boldsymbol{E}$). On parle d'*effet magnéto-électrique* [Fie05 ; EMS06]. Ces effets sont caractérisés par la présence d'invariants dans le développement d'un potentiel thermodynamique du système. Si on considère un cristal maintenu à température T, contrainte σ, champ électrique $\boldsymbol{E}$ et champ magnétique $\boldsymbol{H}$ constant [8], le bon potentiel thermodynamique est l densité d'enthalpie libre $\mathcal{G}$. L'équilibre du système est effectivement caractérisé par un minimum de $\Phi = \mathcal{G} - (\varepsilon_0 E^2/2 + \mu_0 H^2/2)$ où la soustraction du second terme permet d'éliminer les contributions de $\boldsymbol{E}$ et de $\boldsymbol{H}$ dans le vide. En supposant que Φ puisse être développé sous la forme de puissances successives des champs $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{H}$, on aura en utilisant la convention de sommation d'Einstein sur les indices (représentant les composantes) répétés et en se limitant aux premiers ordres,

$$\begin{aligned} -\Phi(\boldsymbol{E},\boldsymbol{H}) = \Phi_0 &+ P_i^{\mathrm{S}} E_i + M_l^{\mathrm{S}} \mu_0 H_l + \frac{1}{2}\varepsilon_0 \chi_{ij}^{\mathrm{ee}} E_i E_j + \frac{1}{2}\mu_0 \chi_{lk}^{\mathrm{mm}} H_l H_k + \alpha_{il} E_i H_l \\ &+ \frac{1}{3}\chi_{ijk}^{\mathrm{eee}} E_i E_j E_k + \frac{1}{3}\chi_{lkj}^{\mathrm{mmm}} H_l H_k H_j + \frac{1}{2}\beta_{ilk} E_i H_l H_k + \frac{1}{2}\gamma_{ijl} E_j E_k H_l \\ &+ \frac{1}{2}\delta_{ijlk} E_i E_j H_l H_k + \dots \end{aligned} \tag{I.6}$$

où Φ_0 représente les autres contributions à Φ. Dans cette expression, $\boldsymbol{P}^{\mathrm{S}}$ (respectivement $\boldsymbol{M}^{\mathrm{S}}$) décrit la possible polarisation (respectivement aimantation) spontanée du composé [9]. Les tenseurs χ^{ee} et χ^{eee} (respectivement χ^{mm} et χ^{mmm}) s'identifient aux tenseurs de susceptibilité électrique (respectivement magnétique) linéaire et non linéaire du premier ordre. Les effets magnéto-electriques sont caractérisés par les tenseurs α, β, γ et δ. Le premier est responsable de l'*effet magnéto-électrique linéaire* tandis que les suivants sont responsables des effets magnéto-diélectriques (non linéaires). Habituellement, le développement de Φ comporte aussi des termes de couplage avec des effets élastiques dépendants de σ (responsables par exemple de la magnéto-striction ou de l'effet piezoélectrique) tandis que la température n'apparaît pas explicitement dans le développement mais est incorporée dans les différents tenseurs qui dépendent de T [EMS06].

8. La description des effets magnéto-électriques en fonction de $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{H}$ est adaptée à une approche expérimentale (ces deux quantités, comme T et σ, peuvent être maintenues constantes) mais n'est pas celle permettant de décrire le plus rigoureusement ces effets. Il faudrait plutôt utiliser $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{B}$ d'un point de vue physique (les champs ressentis par une particule test sont $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{B}$) [ODe62] ce qui en plus permettrait de tenir compte des effets d'hystérésis et de champs démagnétisants et dépolarisant [LG01].

9. La présence de paramètres d'ordres plus complexes (comme l'aimantation alternée d'un antiferromagnétique) est ici inclue dans Φ_0 : les champs conjugués (un champ magnétique alterné pour l'antiferromagnétisme) ne peuvent pas être appliqués expérimentalement.

L'équation I.6 donne un cadre permettant de décrire les couplages magnéto-électriques. On voit tout d'abord apparaître le rôle fondamental des symétries : $\mathcal{G}$ doit être inchangée sous l'effet des opérations de symétrie du cristal. En particulier, le champ électrique $\boldsymbol{E}$ est un vecteur polaire et le champ magnétique $\boldsymbol{H}$ est un vecteur axial : la présence d'une polarisation spontanée $\boldsymbol{P}^{\mathrm{S}}$ (respectivement d'une aimantation spontanée $\boldsymbol{M}^{\mathrm{S}}$) n'est possible que dans les composés sans symétrie d'inversion spatiale $\bar{1}$ (respectivement de renversement du temps $1'$). Similairement, l'effet magnéto-électrique linéaire n'est autorisé qu'en l'absence des symétries d'inversion spatiale $\bar{1}$ et de renversement du temps $1'$. De façon plus générale, la forme des tenseurs de couplage sera contrainte par le groupe ponctuel magnétique du composé [BGK13]. Un deuxième aspect intéressant de l'équation I.6 est que les dérivées premières de Φ en fonction de E_i et H_l s'identifient à la polarisation et à l'aimantation [10] :

$$\begin{aligned} P_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial E_i} &= P_i^{\mathrm{S}} + \varepsilon_0 \chi_{ij}^{\mathrm{ee}} E_j + \alpha_{il} H_l + \frac{1}{2}\beta_{ilk} H_l H_k + \gamma_{ijl} E_j H_l + \delta_{ijlk} E_j H_l H_k \dots \\ \mu_0 M_l = -\frac{\partial \Phi}{\partial H_l} &= \mu_0 M_l^{\mathrm{S}} + \mu_0 \chi_{lk}^{\mathrm{mm}} H_k + \alpha_{li} E_i + \beta_{lki} H_k E_i + \frac{1}{2}\gamma_{lij} E_i E_j + \delta_{lkij} H_k E_i E_j \dots \end{aligned} \tag{I.7}$$

où on a omis les contributions des suceptibilités non linéaires χ^{eee} et χ^{mmm}. Ces expressions seront particulièrement utiles d'un point de vue expérimental puisqu'elles relient des observables mesurables aux différents tenseurs. En appliquant les champs $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{H}$ dans différentes directions, on pourra sonder les couplages magnéto-électriques et possiblement relier ces différents effets aux mécanismes microscopiques sous jacents.

Pour conclure ce rapide détour sur les aspects macroscopiques, il convient de mentionner une autre propriété intéressante pouvant être induite par des couplages magnéto-électriques : le multiferroïsme. Ce terme désignait initialement l'existence dans un composé monophasique d'au moins deux états parmis le ferromagnétisme, la ferroélectricité et la ferroélasticité [Aiz70]. L'approche moderne est basée sur la brisure ou non des symétries d'inversion spatiale $\bar{1}$ et de renversement du temps $1'$ ce qui nécessite d'inclure un quatrième état, la ferrotoroidicité (brisant simultanément ces deux symétries ; à l'inverse, la ferroélasticité n'en brise aucune) [Ake+07]. Au sens large, le multiferroïsme inclut aujourd'hui des ordres plus complexes (comme l'antiferromagnétisme). On distingue deux types de multiferroïques :

1. Les multiferroïques *propres* (ou *de type I*) pour lesquels les états ordonnés (et donc les paramètres d'ordres) sont indépendants ;
2. Les multiferroïques *impropres* (ou *de type II*) avec dans ce cas des transitions de phases liées et des paramètres d'ordre primaire et secondaire fortement couplés.

Ce sont évidemment des composés de type II qui seront associés à la présence de couplages magnéto-électriques microscopiques significatifs. Dans ce cas, c'est quasiment exclusivement le magnétisme complexe qui induit une brisure de l'inversion spatiale et donc l'ordre électrique [EMS06 ; CM07]. A la différence des multiferroïques de type I, le paramètre d'ordre électrique est donc généralement faible tandis que les effets magnéto-électriques sont plus importants [11].

10. Les dérivées secondes sont quant à elles reliées aux susceptibilités électrique et magnétique.

11. Pour les multiferroïques magnétiques et électriques, on pourra citer comme exemple type les perovskites $BiFeO_3$ (type I) et $TbMnO_3$ (type II). La polarisation électrique de ces deux composés est effectivement assez différente : environ $60\,\mu\mathrm{C}\cdot\mathrm{m}^{-2}$ pour $BiFeO_3$ [Leb+07] et $1\,\mu\mathrm{C}\cdot\mathrm{m}^{-2}$ pour $TbMnO_3$. Ce sont surtout les effets magnéto-électriques géants qui rendent $TbMnO_3$ remarquable [Kim+03].

4 Vers des effets quantiques

4.1 La glace de spin quantique

Revenons à la description microscopique des glaces de spin et plus particulièrement à la glace de spin classique premiers voisins (section 2.1). On va s'intéresser ici à la façon dont les états fortement dégénérés *2-in 2-out* vont être affectés par des effets quantiques. Ceux-ci sont introduits en ajoutant un terme transverse $\widehat{\mathcal{H}}_\perp$ au hamiltonien de la glace de spin classique [HFB04] :

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{QSI}} = \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{SI}} + \widehat{\mathcal{H}}_\perp = \mathcal{J}_{\mathrm{zz}} \sum_{\langle ij \rangle} \widehat{S}_i^z \widehat{S}_j^z - \mathcal{J}_\pm \sum_{\langle ij \rangle} \left(\widehat{S}_i^+ \widehat{S}_j^- + \widehat{S}_i^- \widehat{S}_j \right). \tag{I.8}$$

L'état fondamental du système sera naturellement modifié si les interactions d'échange transverses $\mathcal{J}_\pm$ sont importantes. Le cas intéressant ici est celui où $\mathcal{J}_\pm \ll \mathcal{J}_{\mathrm{zz}}$: comme $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{SI}}$ ne commute pas avec $\widehat{\mathcal{H}}_\perp$, ce dernier joue le rôle de fluctuations quantiques agissant sur les états glaces de spin stabilisés si $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}} > 0$. Dans une région finie de l'espace des phases $\{\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}, \mathcal{J}_\pm\}$, l'état fondamental déterminé est un *liquide de spin quantique* [SB12 ; LOB12 ; SB13] : il s'agit d'un état fondamental unique formé d'une superposition cohérente exponentiellement large de configurations glaces de spin *2-in 2-out*. L'entropie résiduelle par site est nulle à $T \to 0$ et des excitations fractionnaires sont prédites. Ce liquide de spin quantique est plus particulièrement dénommé *glace de spin quantique* [GM14].

Pour donner quelques éléments permettant de comprendre plus en profondeur la phase glace de spin quantique et l'origine de l'état fondamental fortement intriqué, on fait agir ce terme transverse $\widehat{\mathcal{H}}_\perp$ en perturbation sur les états *2-in 2-out*. Cette approche est justifiée par le fait que $\mathcal{J}_\pm \ll \mathcal{J}_{\mathrm{zz}}$ et que les premiers états excités (associés à l'existence de monopoles magnétiques) se situent à une énergie $4\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}$. Les deux premiers ordres de la théorie des perturbations donnent des contributions nulles ou constantes tandis que le troisième ordre conduit au hamiltonien effectif [HFB04]

$$\widehat{\mathcal{H}}^{\mathrm{eff}} = -\frac{12\mathcal{J}_\pm^3}{\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}^2} \sum_{\hexagon} \widehat{S}_1^+ \widehat{S}_2^- \widehat{S}_3^+ \widehat{S}_4^- \widehat{S}_5^+ \widehat{S}_6^- + \mathrm{h.c.} \tag{I.9}$$

où h.c. dénote le hermitien conjugué et $\hexagon$ rend compte de l'ensemble des plaquettes hexagonales fermées connectant six spins voisins du réseau pyrochlore. Le hamiltonien effectif $\widehat{\mathcal{H}}^{\mathrm{eff}}$ génère ainsi des effets dynamiques (fluctuations) en changeant l'orientation de tous les spins d'une plaquette hexagonale (comme représenté sur la figure I.11) par effet tunnel. Ces plaquettes à six spins constituent la plus petite boucle permettant de passer d'une configuration *2-in 2-out* à une autre.

Un aspect particulièrement intéressant des glaces de spin quantiques est l'analogie qui peut être établie entre cet état et l'électrodynamique (quantique) [HFB04 ; BSS12]. Pour expliciter ce lien, il est commode de noter $\boldsymbol{B}$ le champ vectoriel émergent de la description de la glace de spin en terme de phase de Coulomb (au lieu de $\boldsymbol{M}$ comme dans la section 2.1). De cette façon, les configurations *2-in 2-out* sont caractérisées par $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{B} = 0$. Comme en électrodynamique, on peut introduire un potentiel vecteur $\boldsymbol{A}$ tel que $\boldsymbol{B} = \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{A}$. Les fluctuations (quantiques) de $\boldsymbol{B}$ induites par $\widehat{\mathcal{H}}^{\mathrm{eff}}$ sont alors associées à des variations temporelles de $\boldsymbol{A}$: en conséquence, un champ électrique $\boldsymbol{E} = -\partial \boldsymbol{A}/\partial t$ émerge. En plus des charges

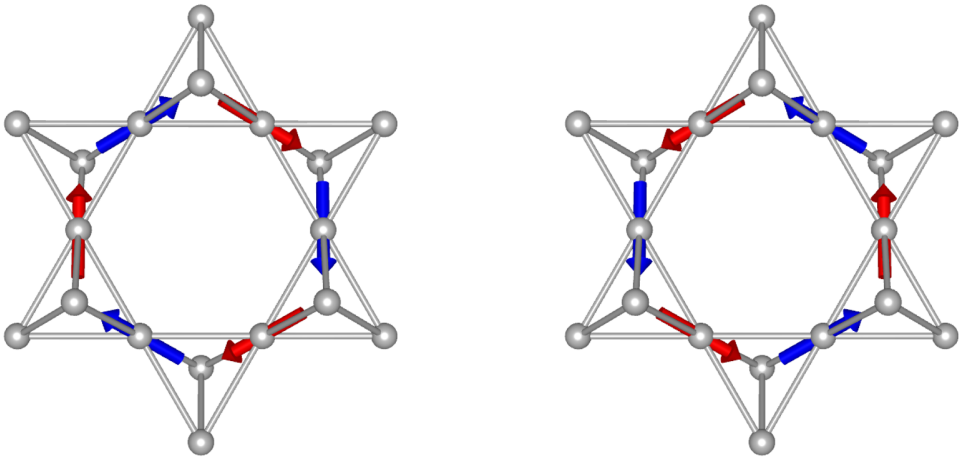


FIGURE I.11 – **Exemple de processus tunnel sur une plaquette hexagonale.** Les spins impliqués dans le processus sont en rouge et bleu : ils sont retournés entre les configurations de gauche et de droite. Les autres spins (non représentés) sont inchangés. La règle de la glace *2-in 2-out* est respectée dans les deux cas.

magnétiques (aussi appelées spinons dans la littérature des glaces de spin quantiques) dont l'énergie caractéristique est donnée par $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}$, deux nouvelles excitations apparaissent : les visons [12] (ou charges éléctriques) dont l'énergie caractéristique est $12\mathcal{J}_{\pm}^3/\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}$ et les photons. Ces dernières proviennent des fluctuations transverses de $\boldsymbol{A}$: elles sont *non gappées* et possèdent une relation de dispersion linéaire à faible énergie et vecteur d'onde [BSS12 ; GM14].

Les principales signatures expérimentales de la glace de spin quantique sont liées au photon émergent [BSS12] qui devrait être directement visible en diffusion inélastique de neutron. Dans le régime où les fluctuations quantiques dominent, les points de pincement observables en diffusion diffuse de neutrons seraient aussi altérés par rapport aux glaces de spin classiques (figure I.12). Cette caractéristique est due à une décroissance des corrélations d'aimantation proportionnelle à r^{-4} et non plus à r^{-3}. Pour compléter ce panel d'observables, on peut mentionner la dépendance en température de la chaleur spécifique qui est directement reliée à l'entropie du système. Plus précisément, la dispersion linéaire des photons devrait conduire à une contribution proportionnelle à T^3 dans le régime quantique. L'entropie nulle à $T \to 0$ serait ainsi retrouvée lors du passage de la glace de spin classique à la glace de spin quantique dans le régime très basse température où les fluctuations quantiques deviennent cohérentes.

12. Pour comprendre l'origine des visons, on rappel que le champ magnétique $\boldsymbol{B}$ a été introduit à partir des flux $\boldsymbol{B}_i$ définis sur chaque lien reliant les centres des tétraèdres. Le spin $\widehat{\boldsymbol{S}}_i$ définissant le sens d'un flux se situe précisément au milieu du lien portant $\boldsymbol{B}_i$ et c'est le retournement du spin $\widehat{\boldsymbol{S}}_i$ qui produit une charge magnétique à chaque extrémité de ce lien. De la même façon, le champ $\boldsymbol{E}$ peut être défini à partir d'un flux $\boldsymbol{E}_{\hexagon}$ sur les liens d'un réseau où le centre des liens correspond au centre des plaquettes hexagonales $\hexagon$. Le sens de $\boldsymbol{E}$, défini par le rotationnel du champ conjugué de $\boldsymbol{B}$ sur les plaquettes, peut être modifié par le retournement des six spins d'une plaquette (comme sur la figure I.11). Dans ce cas, une charge électrique est créée à chaque extrémité du lien.

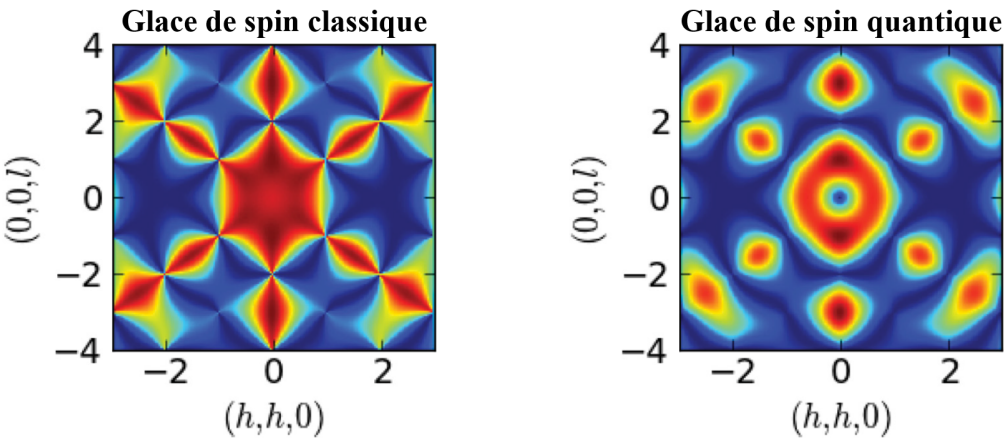


FIGURE I.12 – **Cartes de diffusion diffuse de neutrons calculées pour la glace de spin classique (à gauche) et quantique (à droite).** On peut voir la disparition des points de pincement lors du passage du classique au quantique. Figures adaptées de la référence [BSS12].

4.2 Quelques aspects expérimentaux

Bien que l'état glace de spin quantique ne soit pas le seul liquide de spin quantique prédit dans les pyrochlores [LHB21], la majeure partie des recherches expérimentales se sont concentrées sur ce cas [13]. Plusieurs composés pyrochlores ont ainsi été qualifiés, à une certaine période, de glace de spin quantique. Expérimentalement, on se trouve généralement dans des cas complexes avec de multiples signatures rappelant parfois seulement certaines caractéristiques de cet état particulier. Dans la littérature des pyrochlores, le terme glace de spin quantique a souvent été utilisé dans un cadre bien plus large que celui décrit ci-dessus et signifie surtout la présence d'un état stabilisé par des termes transverses ayant les propriétés d'un liquide. On passe en revue quelques composés ou familles de composés ayant fait l'objet d'intenses études dans ce sens.

Le premier composé historiquement associé à ce qualificatif est $Tb_2Ti_2O_7$. Des corrélations magnétiques caractéristiques d'un liquide existent jusqu'à au moins 50 mK sans aucun signe d'ordre magnétique [Gar+99 ; Gar+01]. Ce comportement s'est très vite révélé en total contradiction avec les calculs théoriques prédisant l'apparition d'un ordre à longue portée dès 1 K lié à la nature antiferromagnétique des interactions et l'anisotropie Ising des moments magnétiques [HG00 ; Kao+03]. Le terme glace de spin quantique a alors été proposé dans le cadre d'un modèle où des fluctuations quantiques transverses sont restaurées par la présence d'un doublet de champ cristallin excité de basse énergie (vers 20 K) et tendraient à stabiliser un tel état [MGC07 ; MG09]. Néanmoins, les prédictions de ce modèle ne sont pas en accord

13. C'est aussi l'occasion de mentionner que la recherche d'un composé stabilisant un état liquide de spin quantique s'est d'abord portée historiquement sur les composés 2D à réseau kagomé [MB16]. Si la nature de l'état fondamental est encore sujette à débat pour des spins Heisenberg en interactions antiferromagnétiques premiers voisins, la découverte de l'emblématique herbertsmithite $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$ en 2005 réalisant presque parfaitement toutes ces caractéristiques a motivé de nombreuses études expérimentales et théoriques sur ce composé et les composés voisins.

avec toutes les données expérimentales [Lho+12] et ce composé s'est avéré extrêmement complexe au fil du temps. On pourra citer par exemple la présence d'effets magnéto-élastiques géants [Ale+85], de dépendance des mesures en fonction des échantillons [Tan+13] ou encore d'une importance particulière des degrés de liberté quadrupolaires [Kad+15]. On reparlera en détail de ce système et plus généralement des composés au terbium dans la suite de ce manuscrit.

Un autre composé ayant longtemps été qualifié de glace de spin quantique est $Yb_2Ti_2O_7$. Les premières études ont mis en évidence la présence d'un ordre ferromagnétique canté [Yas+03] bien que celui-ci ait rapidement été débattu [Gar+04], puis finalement reconfirmé [Cha+12]. La complexité de $Yb_2Ti_2O_7$ et la dénomination glace de spin quantique qui lui a été attribuée provient principalement de sa dynamique extrêmement inhabituelle. A la place d'ondes de spin bien définies généralement associées à un ordre magnétique, une large distribution d'intensité diffusée, presque sans gap, est visible en diffusion inélastique de neutrons [Rob+15 ; Tho+17]. Sous champ magnétique, ce spectre diffus évolue progressivement vers des ondes de spin conventionnelles sans transition magnétique apparente [Tho+17]. La comparaison avec le composé voisin $Yb_2Ge_2O_7$ rend ces caractéristiques encore plus intriguantes : malgré un ordre à longue portée antiferromagnétique à basse température, le même type de dynamique est visible [Hal+16]. Bien que ces composés à l'ytterbium ne soient à priori pas de bons candidats pour stabiliser une phase glace de spin quantique (l'anisotropie des spins est d'ailleurs plutôt XY que Ising pour ces systèmes), les aspects quantiques pourraient avoir un rôle important : ces composés seraient situés proches d'une frontière de phase entre deux ordres ferromagnétique et antiferromagnétique [Rob+15 ; Jau+15].

Les composés au praséodyme apparaissent aujourd'hui parmis les candidats les plus prometteurs pour stabiliser une phase glace de spin quantique. Les moments magnétiques des ions Pr^{3+}d'anisotropie Ising, sont d'amplitude plus faibles ($\sim 3\,\mu_B$) que les moments des ions Ho, Dy ($\sim 10\,\mu_B$) et même Tb ($\sim 5-6\,\mu_B$) discutés précédemment. Cet aspect a tendance à renforcer les effets quantiques et à diminuer les effets des interactions dipolaires. Les études sur $Pr_2Zr_2O_7$ ont justement révélé un état magnétique désordonné jusqu'à au moins 50 mK [Kim+13 ; Bon+16] avec la présence de corrélations magnétiques à courte portée rappelant les glaces de spin tout en présentant des signatures d'importantes fluctuations quantiques [Kim+13]. Ultérieurement, il a été montré qu'une caractéristique fondamentale de $Pr_2Zr_2O_7$ est la présence d'un désordre structural intrinsèque qui affecte profondément le magnétisme des ions Pr^{3+} même dans le composé stoechiométrique [Wen+17]. Si un désordre important pourrait favoriser l'apparition d'un état gelé à basse température, il a été montré qu'un désordre faible pourrait au contraire restaurer des fluctuations et amener le système vers une variante d'un état glace de spin quantique [SB17]. Un autre composé de la même famille récemment étudié est $Pr_2Hf_2O_7$. Une phénoménologie similaire à son voisin $Pr_2Zr_2O_7$ sans ordre à longue portée est observée avec, à l'inverse, aucun désordre structural relevé [Ana+16 ; Sib+16]. De façon assez intéressante, des mesures de diffusion de neutrons montrent des possibles évidences du photon émergent des glaces de spin quantiques [Sib+18]. Si des mesures complémentaires sont nécessaires, le composé $Pr_2Hf_2O_7$ apparaît particulièrement prometteur.

5 Vers des couplages entre degrés de liberté

A travers l'exemple des glaces de spin, de nombreuses propriétés des systèmes frustrés ont pu être discutées. On citera tout particulièrement la dégénérescence (accidentelle) macroscopique d'un point de vue classique ou l'intrication à longue portée dans une approche quantique. Ces caractéristiques rendent les systèmes frustrés extrêmement fragiles : de faibles perturbations pourront avoir des effets considérables en favorisant certains états par rapport à d'autres. La dégénérescence sera dans ce cas au moins partiellement levée ou l'intrication en partie brisée. Dans les systèmes magnétiques, la plus simple des perturbations est la présence d'interactions à plus longue portée [14] mais bien d'autres effets peuvent exister.

Un des processus pouvant conduire à la sélection d'un état particulier est l'ordre par le désordre [Vil+80 ; Hen87 ; Hen89]. Le cas le plus simple est l'ordre par le désordre classique où ce sont les fluctuations thermiques qui sont responsables de la sélection. Les configurations minimisant l'énergie pour lesquelles de plus nombreux états excités sont accessibles grâce à la température seront favorisées par un mécanisme de sélection entropique. L'entropie $S = k_{\mathrm{B}} \ln \Omega$ (où Ω représente les états accessibles) sera plus importante pour ces configurations que pour les autres et l'énergie libre $F = U - TS$ (où U est l'énergie interne) sera abaissée en conséquence. Dans d'autres cas, ce sont les fluctuations quantiques qui vont sélectionner certains états. Une façon de décrire ce procédé est d'interpréter ces fluctuations comme un champ moléculaire oscillant ajoutant un terme au hamiltonien. On parle d'ordre par le désordre quantique. De la même façon, la sélection peut passer par un ordre par le désordre structural où une dilution magnétique (par la présence de défauts) introduit des interactions d'échanges aléatoires. Dans les pyrochlores, on pourra citer l'exemple du composé $Er_2Ti_2O_7$ où tous ces processus d'ordre par le désordre semblent jouer un rôle dans la sélection de l'ordre magnétique [RG19].

Les couplages entre différents degrés de liberté peuvent aussi avoir un effet important dans les systèmes frustrés. Le relâchement des degrés de liberté élastiques est probablement l'exemple le plus simple avec, lorsque c'est énergétiquement favorable, une contraction ou un allongement de certaines liaisons. Dans certains cas, un ordre pourra même être stabilisé [TMS02]. Outre la sélection d'état, ce type de mécanisme conduit souvent à des propriétés intéressantes. La partie 3 de ce chapitre traitant des effets magnéto-électriques illustre bien cet aspect avec la recherche d'une polarisation électrique produite par magnétostriction dans le modèle de Khomskii [Kho12]. Enfin, certains couplages entre degrés de liberté peuvent se traduire par des interactions effectives entre moments magnétiques [San+09]. Dans ce cas, on pourrait rencontrer des systèmes où ces couplages agissent comme des sources de fluctuations quantiques en instaurant des termes transverses dans le hamiltonien.

La multitude d'effets possibles et la fragilité des systèmes frustrés est probablement une des raisons pour laquelle ceux-ci résistent parfois à la compréhension. Le composé $Tb_2Ti_2O_7$ est probablement l'un des cas les plus complexes dans les pyrochlores où il est difficile de désintriquer le rôle de chaque effet [GGG10 ; RG19]. La suite de ce manuscrit est dédiée à l'étude de ce système encore mal compris et à ses composés voisins. L'importance des

14. Même si la dégénérescence n'est pas toujours levée : c'est le cas avec les interactions dipolaires dans les glaces de spin.

interactions entre degrés de liberté permet d'envisager des études du magnétisme des systèmes frustrés par les effets de couplages. C'est ce qui est proposé dans le chapitre IV où le composé $Tb_2Ti_2O_7$ est caractérisé électriquement sous champ magnétique. Les résultats seront comparés avec ceux obtenus sur la glace de spin $Ho_2Ti_2O_7$. Le chapitre V sera l'occasion de revenir sur plusieurs aspects de $Tb_2Ti_2O_7$ comme les couplages magnéto-élastiques, l'influence du désordre structural ou encore les interactions quadrupolaires. Cette propriété des états frustrés à être très sensibles aux perturbations permet de mettre en évidence des ingrédients importants de la physique de ces systèmes en les déstabilisant. Un cas intéressant est celui des pyrochlores iridates $R_2Ir_2O_7$ où le champ moléculaire de l'ion magnétique Ir^{4+} a permis de révéler la très faible anisotropie des ions Gd^{3+} liée à des mélanges de termes spectraux dans $Gd_2Ir_2O_7$ [Lef+19]. En plus d'agir comme un révélateur d'effets fins, une telle perturbation peut aussi permettre de stabiliser des nouveaux états. C'est par exemple le cas dans $Ho_2Ir_2O_7$ qui constitue la première réalisation expérimentale d'un état fragmenté. Dans ce système, le moment magnétique fragmente en deux composantes où l'une intervient dans une phase de Coulomb désordonnée et l'autre dans un ordre magnétique [Lef+17]. Le chapitre VI traitera de l'effet d'un tel champ moléculaire sur les ions Tb^{3+} dans $Tb_2Ir_2O_7$. Enfin, l'objectif du chapitre VII sera de regarder l'influence d'une autre perturbation, un désordre structural et de charges électriques Sc^{3+}/Nb^{5+} dans Tb_2ScNbO_7.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Les différentes techniques expérimentales utilisées dans les études des chapitres IV, V, VI et VII sont décrites dans ce chapitre. Toutes les mesures macroscopiques ont été réalisées à l'Institut Néel tandis que les mesures de spectroscopie d'absorption THz ont eu lieu au synchrotron SOLEIL et les mesures de diffusion neutronique au laboratoire Léon Brillouin et à l'Institut Laue Langevin. Il s'agit ici de donner les caractéristiques techniques des instruments de mesures utilisés mais aussi d'expliciter les éléments théoriques nécessaires pour analyser quantitativement les résultats expérimentaux obtenus. En particulier, le lien entre les caractéristiques microscopiques des systèmes étudiés et les quantités mesurées sera établi afin de pouvoir comparer les observables mesurées à celles calculées à partir d'hamiltoniens modèles (chapitre III).

FIGURE II.1 – **Grands instruments utilisés pour certaines mesures.** A gauche : sychrotron SOLEIL du plateau de Saclay (photographie issue de la référence [SOL01]). A droite : Institut Laue Langevin de Grenoble (photographie issue de la référence [ILL01]).

Plan du chapitre II. Techniques expérimentales

1 Mesures macroscopiques **27**
- 1.1 Chaleur spécifique . . . 27
  - 1.1.1 Définition et intérêt . . . 27
  - 1.1.2 Dispositif expérimental : PPMS . . . 28
- 1.2 Magnétométrie . . . 29
  - 1.2.1 Aimantation et susceptibilité magnétique . . . 29
  - 1.2.2 Principe d'une mesure SQUID . . . 31
  - 1.2.3 Dispositifs expérimentaux . . . 32
- 1.3 Electrométrie . . . 33
  - 1.3.1 Polarisation et permittivité diélectrique . . . 33
  - 1.3.2 Principe des mesures . . . 35
  - 1.3.3 Dispositif expérimental . . . 37

2 Spectroscopie d'absorption THz sur synchrotron **39**
- 2.1 Principe général . . . 39
  - 2.1.1 Spectroscopie d'absorption et rayonnement THz . . . 39
  - 2.1.2 Description d'une expérience et observable . . . 39
- 2.2 Approche microscopique de l'absorption . . . 41
  - 2.2.1 Hamiltonien d'interaction onde - matière . . . 41
  - 2.2.2 Fonctions de réponse . . . 43
  - 2.2.3 Absorption d'un milieu cristallin anisotrope . . . 43
- 2.3 Aspects expérimentaux : mesures sur synchrotron . . . 47
  - 2.3.1 Rayonnement synchrotron : intérêt et production . . . 47
  - 2.3.2 Ligne de lumière AILES . . . 48

3 Diffusion de neutrons **52**
- 3.1 Principes généraux et intérêts . . . 52
  - 3.1.1 Propriétés des neutrons . . . 52
  - 3.1.2 Observable : section efficace de diffusion . . . 52
- 3.2 Interactions neutrons - matière . . . 54
  - 3.2.1 Interaction nucléaire . . . 54
  - 3.2.2 Interaction magnétique . . . 55
- 3.3 Sections efficaces de diffusion . . . 56
  - 3.3.1 Diffusion élastique . . . 56
  - 3.3.2 Diffusion inélastique . . . 58
- 3.4 Aspects expérimentaux . . . 59
  - 3.4.1 Production, monochromation et détection de neutrons . . . 59
  - 3.4.2 Expériences et instruments . . . 61

1 Mesures macroscopiques

1.1 Chaleur spécifique

1.1.1 Définition et intérêt

La chaleur spécifique d'un système est définie comme la quantité d'énergie (sous forme de chaleur) par unité de masse à apporter à celui-ci pour augmenter de 1 K sa température. On définit la chaleur spécifique à volume V constant

$$C_{\mathrm{V}} = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_{V,Y} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,Y} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,Y} \tag{II.1}$$

et la chaleur spécifique à pression P constante

$$C_{\mathrm{P}} = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_{P,X} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,X} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,X} \tag{II.2}$$

où δQ est la quantité de chaleur apportée, δT est l'augmentation de température induite, U est l'énergie interne et H l'enthalpie du système. X et Y représentent ici d'autres grandeurs thermodynamiques intensives et extensives conjuguées pertinentes pour la description du système, par exemple le champ magnétique $\boldsymbol{B}$ et l'aimantation $\boldsymbol{M}$. La différence entre ces deux définitions

$$\gamma = C_{\mathrm{P}} - C_{\mathrm{V}} \tag{II.3}$$

est la compressibilité et traduit le fait qu'à pression constante une partie de l'énergie fournie sous forme de chaleur contribue à l'expansion volumique. Cette quantité est généralement négligeable sur des plages de températures suffisamment restreintes et à suffisamment basse température pour des solides et la distinction entre C_{V} et C_{P} ne sera pas nécessaire.

Les définitions précédentes indiquent que tous les degrés de liberté du système qui contribuent à l'énergie totale vont participer à la chaleur spécifique. Celle-ci sera fonction du peuplement thermique des différents modes d'excitations pour un solide [1]. : on peut citer les phonons, les magnons pour les systèmes magnétiquement ordonnés, les électrons de conduction dans les métaux, ou encore toutes les excitations électroniques des isolants (champ cristallin, etc.). De nombreuses informations sur le système peuvent donc être obtenues par des mesures de chaleur spécifique, et en particulier des informations sur les transitions de phases. De tels changements vont modifier considérablement les degrés de liberté du système ainsi que les états accessibles ce qui conduit à une singularité dans la chaleur spécifique.

Plusieurs méthodes de mesures sont possibles. On peut placer l'échantillon dans une enceinte adiabatique et lui appliquer une puissance calorifique continue. La mesure de l'augmentation de température qui s'ensuit permet de remonter à la chaleur spécifique. Cette méthode est bien adaptée à de gros échantillons, le problème étant le couplage thermique entre l'échantillon et le support permettant d'appliquer la puissance calorifique. De façon similaire, il est possible d'appliquer une puissance calorifique alternative, ce qui permet de

1. La dernière partie de la relation II.1 fait intervenir l'entropie, qui est fonction du nombre de micros-états accessibles. A mesure que des états excités sont peuplés thermiquement, celui-ci augmente

découpler le support et l'échantillon pour des fréquences de chauffage suffisamment élevées ; il faut par contre que le système puisse atteindre un état stationnaire et donc l'équilibre thermique rapidement. On peut enfin mesurer la relaxation du système à une impulsion de chaleur : c'est la méthode utilisée lors des mesures présentées dans la suite.

1.1.2 Dispositif expérimental : PPMS

Les mesures de chaleur spécifique ont été réalisées sur le dispositif commercial Quantum Design PPMS (Physical Property Measurement System). Cet équipement permet habituellement de réaliser des mesures jusqu'à 1.8 K grâce à un cryostat classique comprenant deux bains de fluides cryogéniques : un premier d'azote liquide à 77 K et un second d'hélium ^{4}He pompé [2] à 1.8 K. L'ajout d'un troisième bain d'hélium ^{3}He pompé dans l'environnement échantillon permet d'atteindre 0.4 K. La présence d'une chambre à vide autour de l'échantillon permet d'isoler celui-ci et d'éviter les échanges thermiques par rayonnement et convection avec les bains de refoidissement du cryostat.

Le PPMS utilise la méthode de relaxation thermique pour mesurer la chaleur spécifique. L'échantillon de chaleur spécifique C_x est placé sur une plateforme de chaleur spécifique C_a qui comprend le porte échantillon, un dispositif de chauffage et un dispositif de mesure de température. La bonne conductivité thermique K_2 entre ces deux éléments est assurée par de la graisse Apiezon N. L'ensemble est thermalisé à une température T_0 grâce à la présence de 4 fils de conductivité thermique K_1 reliant la plateforme au cryostat. La figure II.2 montre une photo du porte échantillon et un schéma du dispositif. En notant P la puissance calorifique appliquée, les bilans thermiques de la plateforme et de l'échantillon s'écrivent [Las+03]

$$\begin{cases} P = C_\mathrm{a}\dfrac{\mathrm{d}T_\mathrm{a}}{\mathrm{d}t} + K_2(T_\mathrm{a} - T_\mathrm{x}) + K_1(T_\mathrm{a} - T_0), \\ 0 = C_\mathrm{x}\dfrac{\mathrm{d}T_\mathrm{x}}{\mathrm{d}t} + K_2(T_\mathrm{x} - T_\mathrm{a}) \end{cases} \tag{II.4}$$

où T_x, T_a et T_0 sont les températures de l'échantillon, de la plateforme et du croystat respectivement. Lorsque la conduction thermique entre l'échantillon et la plateforme est très bonne ($K_2 \gg K_1$), $T_\mathrm{x} \simeq T_\mathrm{a}$ et ces équations se simplifient en

$$P = (C_\mathrm{x} + C_\mathrm{a})\frac{\mathrm{d}T_\mathrm{x}}{\mathrm{d}t} + K_1(T_\mathrm{x} - T_0). \tag{II.5}$$

La solution de cette équation différentielle

$$T_\mathrm{x}(T) = T_0 + \Delta T_\infty\left[1 - \mathrm{e}^{-t/\tau}\right] \tag{II.6}$$

avec $\Delta T_\infty = P/K_1$ et $\tau = (C_\mathrm{x} + C_\mathrm{a})/K_1$ indique que l'échantillon passe d'une température T_x en $t = 0$ à une température $T_\mathrm{x} + \Delta T_\infty$ en $t \to \infty$ lorsque la puissance thermique P est appliquée. En pratique, la puissance P est coupée en $t = t'$ lorsque la température de l'échantillon est $T_\mathrm{x} + \Delta T < T_\mathrm{x} + \Delta T_\infty$ si bien que la décroissance de la température suit la relation

$$T_\mathrm{x}(t) = T_0 + \Delta T\mathrm{e}^{-(t-t')/\tau}. \tag{II.7}$$

2. La température de liquéfaction de l'hélium 4 passe de 4.2 K à pression ambiante à environ 1.8 K à $P \approx 0.0164$ bar.

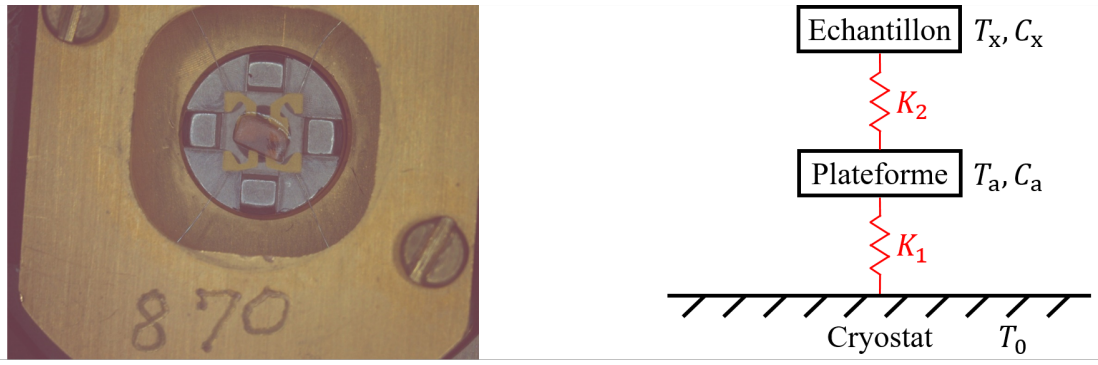


FIGURE II.2 – **Dispositif de mesure de chaleur spécifique : PPMS.** A gauche : photographie du porte échantillon et de la plateforme sur laquelle est posée la graisse Apiezon N et l'échantillon. A droite : schéma simplifié du dispositif (adapté de la référence [Las+03]). T_0, T_a et T_x correspondent aux températures du cryostat, de la plateforme et de l'échantillon respectivement. C_a et C_x désignent les chaleurs spécifiques de la plateforme et de l'échantillon. K_1 et K_2 correspondent à la conductivité thermique entre le cryostat et la plateforme et entre la plateforme et l'échantillon.

La puissance P est choisie par itération successive de sorte à avoir $\Delta T_\infty \simeq 0.01 T_0 \Rightarrow \Delta T_\infty / T \ll 1$ et de pouvoir ignorer la dépendance en température de C_x, C_a et K_1. Dans ce cas, la conductance K_1 peut être déterminée à partir d'une estimation de ΔT_∞ et la connaissance de C_x permet d'accéder à la chaleur spécifique de l'échantillon C_x en mesurant τ. La valeur de C_a doit néanmoins être corrigée par rapport à sa valeur sans graisse : une mesure préliminaire avec uniquement de l'Apiezon N et sans échantillon doit être réalisée. A chaque point de mesure, le PPMS s'assure que le temps de relaxation entre la plateforme et le cryostat est négligeable par rapport au temps de relaxation entre l'échantillon et la plateforme en vérifiant que l'hypothèse $K_2 \gg K_1$ est valide.

1.2 Magnétométrie

1.2.1 Aimantation et susceptibilité magnétique

La caractérisation des propriétés et de la structure magnétique d'un composé commence généralement par une mesure de ses propriétés macroscopiques dont son aimantation $\boldsymbol{M}$. Celle-ci peut être spontanée, dans le cas de matériaux ferromagnétiques, ou induite par des paramètres extérieurs (champ magnétique ou électrique, pression, etc.). En considérant uniquement une aimantation induite par un champ magnétique extérieur $\boldsymbol{H}$ et en sommant sur les indices répétés, l'aimantation s'écrit

$$M_l = M_l^{\mathrm{S}} + \chi_{lk}^{\mathrm{mm}} H_k + \chi_{lkj}^{\mathrm{mmm}} H_k H_j + \dots \tag{II.8}$$

où M_l^{S} est l'aimantation spontanée, χ_{lk}^{mm} la susceptibilité magnétique linéaire et $\chi_{lkj}^{\mathrm{mmm}}$ la susceptibilité magnétique non linéaire d'ordre 2. Dans la limite d'une excitation extérieure faible,

$$\chi_{lk}^{\mathrm{mm}} = \lim_{H_k \to 0} \frac{\partial M_l}{\partial H_k}. \tag{II.9}$$

Variation en température. La variation de χ_{lk}^{mm} avec la température donne une indication du comportement magnétique du matériau et de la nature des interactions présentes. Dans le cas simple d'un seul type d'atome magnétique dont les moments sont isotropes, la susceptibilité magnétique $\chi \equiv \chi_{ll}^{\mathrm{mm}}$ est scalaire et pour $T \gg |\theta_{CW}|$,

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{\mathrm{CW}}} \tag{II.10}$$

où C est la constante de Curie proportionnelle au carré du moment magnétique effectif de l'atome et θ_{CW} est la température de Curie-Weiss. Dans les cas simples, une température θ_{CW} positive (respectivement négative) est signe d'interactions ferromagnétiques (respectivement antiferromagnétiques) entre les moments. En l'absence d'interactions, elle est nulle et le composé est paramagnétique jusqu'à $T = 0\,\mathrm{K}$. Pour un système non frustré, la température de transition entre l'état paramagnétique et l'état ordonné est de l'ordre de $|\theta_{\mathrm{CW}}|$. D'autres indications, par exemple la présence de barrières d'énergie, peuvent être obtenues par des mesures en température suivant les protocoles *zero field cooled* et *field cooled* successivement :

— *Zero field cooled* (ZFC) : l'échantillon est refroidi sans champ magnétique à la plus basse température puis le champ magnétique de mesure $\boldsymbol{H}$ est appliqué, la mesure se faisant lors de la remontée en température. Dans le cas de barrières d'énergie, les moments magnétiques seront bloqués dans une configuration en dessous d'une température de gel et ne parviendrons à s'orienter dans le champ magnétique que lorsque la température sera suffisante ;

— *Field cooled* (FC) : l'échantillon est refroidi avec le champ magnétique $\boldsymbol{H}$ de mesure. La mesure se fait soit lors de la descente en température soit lors de la remontée. Les moments magnétiques s'orientent de façon à maximiser leurs projections dans la direction du champ magnétique dès les hautes températures et la configuration obtenue maximise l'aimantation du système.

Variation en fréquence. La variation de χ en fonction de la fréquence ω du champ d'excitation est appelée susceptibilité magnétique AC et informe sur la dynamique des spins. Cette dynamique peut être induite par divers mécanismes, pour lesquels on peut généralement associer un ou plusieurs temps de relaxation τ et on distingue 3 régimes dans la susceptibilité AC [TB18] :

— $\omega \gg 1/\tau$: la réponse du système apparaît instantanée et la susceptibilité AC mesurée correspond à la susceptibilité statique isotherme χ^{T} (le système étant à l'équilibre, il peut échanger de l'énergie avec l'extérieur) ;

— $\omega \simeq 1/\tau$: un délai entre l'excitation et la réponse apparaît. La susceptibilité magnétique devient une grandeur complexe $\chi = \chi' + \mathrm{i}\chi''$ où la partie réelle χ' rend compte de la réponse en phase avec l'excitation et la partie imaginaire χ'' de la réponse en opposition de phase. Cette dernière décrit typiquement un pic centré en $\omega = 1/\tau$;

— $\omega \ll 1/\tau$: le champ d'excitation est trop rapide pour que le système ne puisse répondre. Le mécanisme de relaxation caractérisé par τ est bloqué et la susceptibilité mesurée tend vers la susceptibilité statique adiabatique $\chi^{\mathrm{S}} < \chi^{\mathrm{T}}$, le système ne pouvant échanger de l'énergie avec l'extérieur et atteindre un état d'équilibre.

L'allure précise des mesures en fonction de la fréquence autour de $\omega \simeq 1/\tau$ dépend donc du mécanisme considéré.

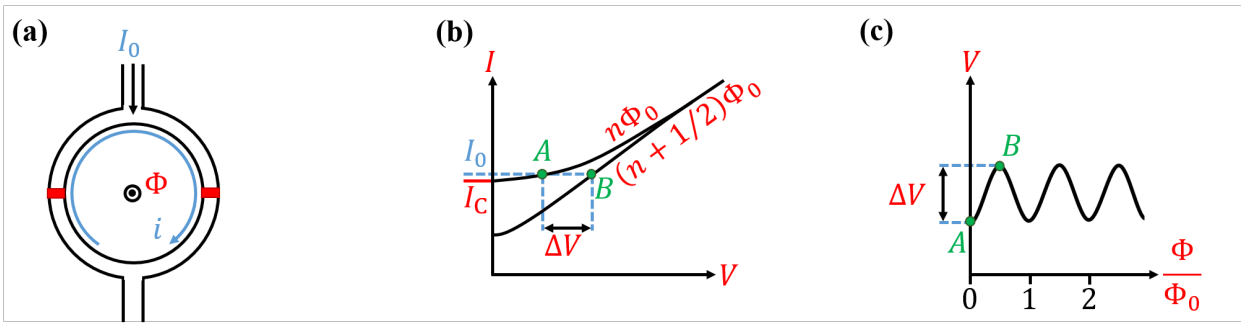


FIGURE II.3 – **Schémas de fonctionnement d'un capteur SQUID. (a)** Capteur polarisé avec un courant I_0 et traversé par un flux Φ. i est le courant supraconducteur des jonctions Josephson. **(b)** Caractéristique $I - V$ du SQUID. Le courant critique I_C varie avec le flux magnétique Φ. Pour un SQUID polarisé avec un courant $I_0 > I_C$, la tension aux bornes de celui-ci varie entre les points A et B en fonction du flux. **(c)** Évolution de la tension aux bornes du SQUID en fonction du flux Φ de l'échantillon. La tension est minimale pour $\Phi = n\Phi_0$ et maximale pour $\Phi = (n + 1/2)\Phi_0$.

1.2.2 Principe d'une mesure SQUID

Les mesures d'aimantation et de susceptibilités magnétiques ont été réalisées sur des magnétomètres SQUID (Superconducting QUantum Interference Device). Un capteur SQUID DC est basé sur deux jonctions Josephson, chacune composée de deux supraconducteurs séparés par un fin matériau isolant. Pour décrire le fonctionnement du SQUID, on note $\psi_j = \sqrt{n_j}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi_j}$ les fonctions d'ondes des deux supraconducteurs $j = 1, 2$ d'une jonction où n_j est la densité de paire de Cooper et ϕ_j le paramètre d'ordre. Le courant dans la jonction est alors fonction de la différence de phase $\Delta\phi_0 = \phi_1 - \phi_2$ et s'écrit,

$$\begin{cases} i(t) = i_\mathrm{c} \sin(\Delta\phi_0(t)), \\ \dfrac{\partial \Delta\phi_0(t)}{\partial t} = \dfrac{2eV(t)}{\hbar} = \dfrac{2\pi V(t)}{\Phi_0}, \end{cases} \tag{II.11}$$

avec $\Phi_0 = h/2\mathrm{e} \approx 2.068 \times 10^{-15}\,\mathrm{T}\cdot\mathrm{m}^2$ le quantum de flux, $V(t)$ la tension aux bornes de la jonction et i_c le courant critique. Pour $V(t) = 0$, le courant i est continu : c'est l'effet Josephson DC.

Dans le SQUID DC, les deux jonctions Josephson identiques sont placées de façon à former une boucle et polarisées par un courant I_0 (figure II.3a) : le courant dans les jonctions est donc de $I_0/2 \pm i(t)$. La différence de phase $\Delta\phi_\pm$ dans les jonctions devant être conservée modulo 2π en parcourant la boucle, $\Delta\Phi_+ - \Delta\phi_- = 2n\pi$ et, le système étant symétrique,

$$\Delta\phi_\pm = \delta_0 \pm n\pi \tag{II.12}$$

où δ_0 est un paramètre qui dépend seulement des jonctions et de I_0. La présence d'un flux magnétique Φ induit par un échantillon dans le SQUID va avoir un effet sur les paires de Cooper qui se traduit par une différence de phase supplémentaire $\Delta\phi_m = 2\pi\Phi/\Phi_0$ d'où :

$$\Delta\phi_\pm = \delta_0 \pm \pi\left(n + \frac{\Phi}{\Phi_0}\right). \tag{II.13}$$

Tant que I_0 est suffisamment faible pour ne pas dépasser le courant critique I_C du SQUID à partir duquel une tension apparaît, I_0 est la somme des deux courants supraconducteurs circulant dans les jonctions :

$$I_0 = i_c[\sin(\Delta\phi_+) + \sin(\Delta\phi_-)] = 2i_c\left|\cos\left(\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right)\sin(\delta_0)\right| \equiv I_C|\sin(\delta_0)|. \tag{II.14}$$

La présence d'un flux magnétique module la valeur du courant critique : il est maximal lorsque le flux est un multiple de Φ_0 et minimal lorsque c'est un multiple de $\Phi_0/2$ (figure II.3b). La valeur de $|\sin(\delta_0)|$ peut être obtenue en réalisant une mesure avec un flux connu (par exemple $\Phi = 0$). En imposant un courant I_0 légèrement supérieur au courant critique I_C pour opérer en mode résistif, la variation du flux va induire un changement du courant critique et donc de la tension aux bornes du SQUID (figure II.3c) : une mesure de cette tension permet de mesurer le flux magnétique avec une précision au moins égale à Φ_0.

Afin de pouvoir faire des mesures sous champ magnétique, le capteur SQUID est isolé magnétiquement grâce à des écrans supraconducteurs et l'échantillon ne le traverse pas directement : le flux Φ de l'échantillon est capté par un ensemble de bobines de détection supraconductrices puis est transmis par une bobine de couplage au SQUID. Celui-ci est couplé à un circuit de rétroaction dont la tension aux bornes est proportionnelle à la position de l'échantillon dans les bobines de détection, schématisé sur la figure II.4. Lorsque l'échantillon est loin des bobines de détection, le flux est nul. Lorsque l'échantillon s'approche, le flux augmente progressivement jusqu'au flux Φ maximum au centre de la bobine. A chaque fois que le flux augmente d'un quantum de flux Φ_0, un courant de rétroaction est injecté dans le circuit de rétroaction afin de compenser le flux crée par l'échantillon dans le SQUID. Lorsque l'échantillon est au centre du SQUID, la tension aux bornes du circuit de rétroaction est proportionnelle au flux maximal Φ et donc à l'aimantation de l'échantillon.

1.2.3 Dispositifs expérimentaux

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur deux magnétomètres SQUID : un magnétomètre commercial pour les mesures au-dessus de 1.8 K et un magnétomètre développé à l'Insitut Néel pour les mesures très basses températures (inférieures à 5 K et jusqu'à 50 mK).

Magnétomètre commercial Quantum Design MPMS 3. Ce magnétomètre permet de réaliser des mesures d'aimantation et de susceptibilité magnétique DC entre 1.8 K et 400 K. L'échantillon est placé dans une paille en plastique fixée à l'extrémité de la canne de mesure. Un cryostat à flux d'hélium permet le refroidissement : l'échantillon est placé dans une enceinte isolée au dessus d'un réservoir d'hélium liquide et une vanne à débit variable liant les deux chambres est utilisée pour vaporiser de l'hélium dans l'environnement échantillon par effet Joule-Thomson. La température de 1.8 K est obtenue en abaissant la pression de l'environnement échantillon tandis que la régulation à plus haute température est assurée par une résistance chauffante. La bobine supraconductrice située autour de la chambre échantillon permet de réaliser des mesures avec un champ magnétique statique de 7 T. Deux protocoles de mesure sont possibles : le mode DC où l'échantillon passe successivement entre le centre des bobines de détection et le mode VSM où l'échantillon oscille autour de la position la plus sensible du SQUID.

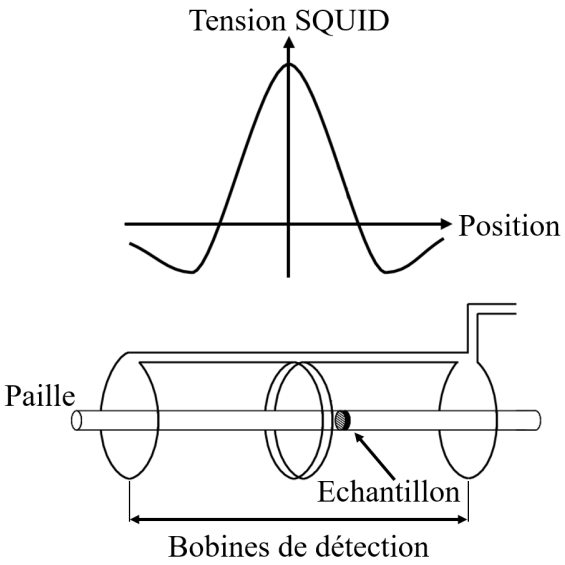


FIGURE II.4 – **Schéma de fonctionnement d'un magnétomètre SQUID.** En haut : tension mesurée aux bornes du circuit de rétroaction en fonction de la position de l'échantillon dans les bobines de détection. En bas : échantillon parcourant les bobines de détection. Adapté de la référence [Bla02].

Magnétomètre très basses températures. Ce magnétomètre a été développé à l'Institut Néel par C. Paulsen [Pau01]. La mesure est basée sur un SQUID DC et le fonctionnement est similaire au magnétomètre Quantum Design MPMS3 fonctionnant en mode DC classique. Une bobine supraconductrice permet de générer un champ magnétique statique jusqu'à 8 T pour les mesures sous champ magnétique et une petite bobine supplémentaire pour les mesures de susceptibilité AC. Le refroidissement de l'échantillon est assuré par un réfrigérateur à dilution qui permet d'atteindre 50 mK. Le fonctionnement de celui-ci est basé sur la circulation en circuit fermé d'un mélange ^{3}He$-^4$He et est décrit succinctement sur la figure II.5. De plus amples informations peuvent être trouvées dans la référence [Whi59].

1.3 Electrométrie

1.3.1 Polarisation et permittivité diélectrique

Lorsqu'un diélectrique est soumis à des perturbations extérieures (comme un champ électrique $\boldsymbol{E}$, un champ magnétique $\boldsymbol{H}$ ou encore des contraintes mécaniques σ), les charges liées présentes à l'intérieur de celui-ci sont susceptibles de se déplacer sur des distances microscopiques. Une polarisation électrique macroscopique peut être induite en conséquence. Il est alors commode de définir le champ de déplacement électrique $\boldsymbol{D}$ par

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}. \tag{II.15}$$

où $\boldsymbol{P}$ contient la polarisation électrique induite et, pour un ferroélectrique, la polarisation spontannée $\boldsymbol{P}^{\mathrm{S}}$. En reprenant l'équation I.7 donnant une écriture explicite de la polarisation en fonction des différents tenseurs de susceptibilité électrique, magnétique et magnéto-

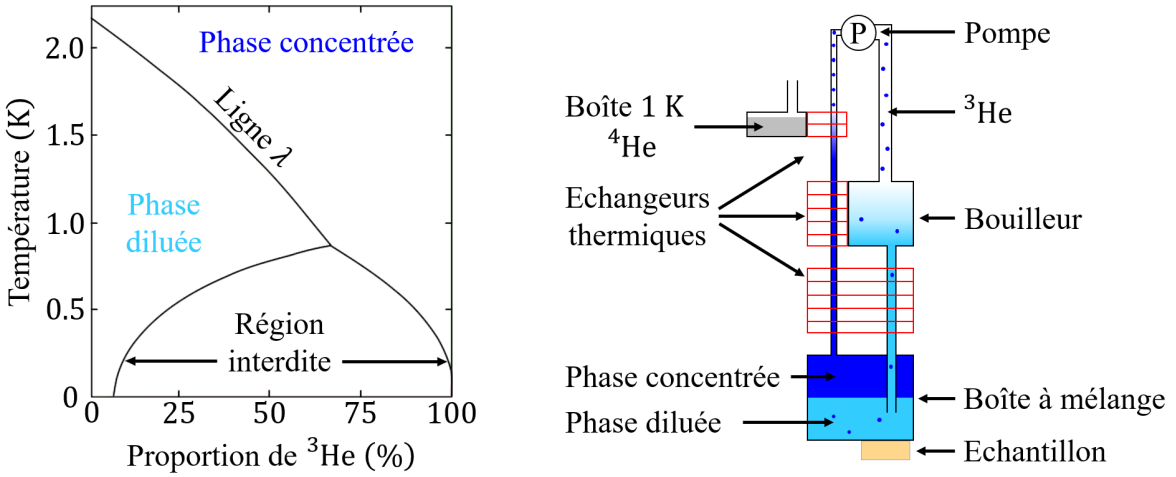


FIGURE II.5 – **Fonctionnement d'un réfrigérateur à dilution.** A gauche : schéma du diagramme de phase d'un mélange ^{3}He - ^{4}He. L'hélium 4 pur devient superfluide en dessous de 2.2 K et cette température de transition diminue lorsque la concentration en ^{3}He augmente. En dessous de 0.87 K (la température dépend de la concentration en ^{3}He), le mélange se sépare en deux phases : une phase riche en ^{3}He et une phase diluée en ^{3}He. A droite : schéma simplifié d'un réfrigérateur à dilution. Dans ce système, la séparation en deux phases a lieu dans une boîte à mélange (la phase concentrée, plus légère, flotte sur la phase diluée) et un bouilleur constitué d'une seule phase est connecté à la phase diluée de la boîte à mélange. En pompant sur la surface du bouilleur, l'hélium 3 (plus léger que l'hélium 4), s'évapore en premier de la phase diluée. Par pression osmotique, un flux d'hélium 3 passe de la phase riche à la phase diluée. C'est ce processus qui absorbe la chaleur et permet le refroidissement. Le gaz riche en ^{3}He récupéré par le pompage est refroidi puis réinjecté dans la phase riche en ^{3}He pour assurer un fonctionnement en circuit fermé.

(di)électrique, on obtient pour D_i la composante $i = x, y, z$ de $\boldsymbol{D}$ la relation (en sommant sur les indices répétés et en omettant les termes dépendants des contraintes σ)

$$D_i = P_i^{\mathrm{S}} + \left[\varepsilon_0\left(\delta_{ij} + \chi_{ij}^{\mathrm{ee}}\right) + \chi_{ijk}^{\mathrm{eee}} E_k + \gamma_{ijk} H_k + \ldots\right] E_j + \left[\alpha_{il} + \frac{1}{2}\beta_{ilk} H_k + \ldots\right] H_l. \quad \text{(II.16)}$$

Cette écriture permet de définir la permittivité diélectrique ε et ξ le tenseur de couplage magnéto-électrique par

$$D_i = \sum_j \varepsilon_{ij}(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H}) E_j + \sum_l \xi_{il}(\boldsymbol{H}) H_l \quad \text{(II.17)}$$

où l'on a regroupé à la dernière ligne les susceptibilités électriques et magnéto-diélectrique dans la permittivité diélectrique ε et les susceptibilités magnéto-électriques dans ξ. Cette relation est adaptée à une étude expérimentale où les champs E_j et H_l sont des champs sondes suffisamment faibles pour ne pas induire de réponse non linéaire et où les autres champs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{H}$ sont des paramètres de l'expérience. On mesurera par exemple la polarisation électrique induite par un champ électrique alternatif (E_j) en fonction du champ magnétique statique $\boldsymbol{H}$ dans le chapitre IV.

Les origines d'une polarisation induite par un champ électrique sont variées et cette dernière sera souvent la résultante de plusieurs contributions. On peut noter par exemple la polarisation d'interface (due aux mouvements de charges de surface), la polarisation ionique (liée aux phonons) ou encore la polarisation électronique (associée aux excitations électroniques). Comme pour la susceptibilité magnétique, une fréquence caractéristique $\omega_\mathrm{c} = 1/\tau$ peut être associée à chaque mécanisme. Le temps de relaxation τ rend compte de la vitesse à laquelle les dipôles électriques responsables de la polarisation induite s'orientent dans le champ électrique[3]. Si $\omega \ll \omega_\mathrm{c}$, la réponse des dipôles est instantanée. A l'inverse, si $\omega \gg \omega_c$, le système ne peut répondre assez vite et le mécanisme est bloqué : les dipôles ne s'orientent plus dans la direction du champ électrique et ne contribuent plus à la polarisation induite. Lorsque $\omega \simeq \omega_\mathrm{c}$, il se produit un phénomène de résonance avec dissipation d'énergie. La permittivité diélectrique devient une grandeur complexe $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ permettant de rendre compte d'une réponse en phase (partie réelle, ε') et d'une réponse en opposition de phase (partie imaginaire, ε'') des dipoles électriques avec l'excitation. La partie réelle rend compte de la capacité du matériau à se polariser sous l'effet de l'excitation extérieure tandis que la partie imaginaire représente la dissipation. Typiquement, ε'' passe par un maximum à la fréquence caractéristique ω_c et tend vers zéro pour les fréquences supérieures et inférieures.

1.3.2 Principe des mesures

Permittivité diélectrique. La polarisation induite par le champ électrique peut être caractérisée par le champ de déplacement $\boldsymbol{D}$. La quantité de charges traversant une surface donnée par unité de temps étant non nulle, on peut définir le courant de déplacement

$$\boldsymbol{j}_\mathrm{d} = \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t} = -\mathrm{i}\omega \boldsymbol{D} = -\mathrm{i}\omega\varepsilon_0\varepsilon\boldsymbol{E} = \sigma\boldsymbol{E} \tag{II.18}$$

écrit ici en représentation complexe avec ω la fréquence du champ électrique d'excitation $\boldsymbol{E}$. Dans cette équation, σ est la conductivité AC[4] reliant le courant et le champ électrique :

$$\sigma = -\mathrm{i}\omega\varepsilon_0\varepsilon = -\omega\varepsilon_0\varepsilon'' + \mathrm{i}\omega\varepsilon_0\varepsilon'. \tag{II.19}$$

Ce lien entre conductivité et permittivité permet de mesurer la permittivité par une mesure d'impédance [PG09]. Le principe de la mesure consiste à appliquer une tension alternative $u(t) = u_0\cos(\omega t)$ sur un échantillon situé entre deux électrodes de mesure et à mesurer la réponse en courant $i(t) = i_0(\omega)\cos(\omega t + \phi(\omega))$ du matériau. Ces deux quantités sont reliées par l'admittance $Y(\omega) = 1/Z(\omega)$ de l'échantillon. Cette dernière est directement proportionnelle à la conductivité de l'échantillon si celui-ci est homogène. Dans ce cas, en notant K le facteur de proportionnalité qui ne dépend que de la géométrie de l'échantillon,

$$i(\omega) = Y(\omega)u(\omega) = K\sigma(\omega)u(\omega) = \mathrm{i}\omega[\varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)]Ku(\omega). \tag{II.20}$$

3. A haute fréquence, les mécanismes mis en jeux sont plutôt associés à des excitations élémentaires (atomiques, moléculaires, etc) qu'à des déplacement de charges induisant des dipôles électriques. On parle plutôt de processus de résonance que de processus de relaxation.

4. L'effet d'un champ électrique alternatif peut être décrit par la conductivité électrique ou par la permittivité diélectrique : l'information donnée est identique (à fréquence non nulle, les charges libres se déplacent seulement autour de leurs positions d'équilibre et la distinction entre charges libres et charges liées est arbitraire). Le cas d'un champ électrique statique est plus problématique puisque la permittivité décrit le comportement des charges liées et la conductivité le comportement des charges libres. Il est alors possible de définir, à la place de l'équation II.19, la relation $\sigma_\mathrm{tot} = \sigma_\mathrm{f} + \sigma_\mathrm{c} \equiv \mathrm{i}\omega\varepsilon_0\varepsilon = -\omega\varepsilon_0\varepsilon'' + \mathrm{i}\omega\varepsilon_0\varepsilon'$ où $\boldsymbol{j}_\mathrm{c} = \sigma_\mathrm{c}\boldsymbol{E}$ est le courant de conduction : cette contribution sera ainsi ajoutée dans la partie imaginaire de la permittivité.

Polarisation. Les mesures de polarisation électrique sont plus difficiles à réaliser puisque seules les variations de la polarisation $\boldsymbol{P}$ en fonction d'un paramètre externe sont accessibles expérimentalement. Si on considère des variations de $\boldsymbol{P}$ avec la température T, le champ électrique $\boldsymbol{E}$ et le champ magnétique $\boldsymbol{H}$, on aura

$$\mathrm{d}P_i = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{\boldsymbol{E},\boldsymbol{H}} \mathrm{d}T + \sum_j \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j}\right)_{T,\boldsymbol{H}} \mathrm{d}E_j + \sum_j \left(\frac{\partial P_i}{\partial H_j}\right)_{T,\boldsymbol{E}} \mathrm{d}H_j \tag{II.21}$$

où les dérivées partielles intervenant dans cette équation sont respectivement associées aux tenseurs (linéaires et non linéaires) de l'effet pyroélectrique, de susceptibilité électrique et de susceptibilité magnéto-électrique. Les tenseurs de susceptibilité électrique et magnéto-électrique sont les mêmes que ceux apparaissant dans l'équations I.6 (et II.16) à la différence qu'ils sont indépendants de la température dans l'équation II.21 : la dépendance en température est incorporée dans le premier terme d'effet pyroélectrique. Le principe des mesures de polarisation est alors de placer l'échantillon entre deux électrodes métalliques et de fermer le circuit avec un ampèremètre. La présence d'une polarisation perpendiculaire au plan des électrodes $\boldsymbol{P}_\perp$ va induire une accumulation de charges libres $Q = SP_\perp$ aux surfaces S des électrodes pour compenser $P_\perp = |\boldsymbol{P}_\perp|$. La variation de celle-ci avec un des paramètres T, σ, $\boldsymbol{E}$ ou $\boldsymbol{H}$ induira un courant

$$I = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = S\frac{\mathrm{d}P_\perp}{\mathrm{d}t} \tag{II.22}$$

dont la mesure permettra d'accéder à une dérivée partielle de la polarisation et donc de remonter à la variation de celle-ci en fonction du paramètre considéré.

Afin de sonder l'existence d'une transition d'un état paraélectrique vers un état ferroélectrique en température, nos mesures de polarisation ont été effectuées par des mesures de courant pyroélectrique. Il s'agit de faire varier la température à vitesse constante $v = \mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ et d'intégrer le courant pyroélectrique entre deux températures T_1 et T_2 pour obtenir la variation de la polarisation dans cette gamme de température :

$$\frac{1}{vS}\int_{T_1}^{T_2} I\mathrm{d}T = \int_{T_1}^{T_2} \mathrm{d}P_\perp = P_\perp(T_2) - P_\perp(T_1). \tag{II.23}$$

Une difficulté avec ces mesures est que la transition d'un état paraélectrique à un état ferroélectrique fait apparaître des domaines si bien que la polarisation macroscopique est nulle. Il est donc nécessaire de rendre l'échantillon mono-domaine avant la mesure. En pratique, l'échantillon est refroidi sous tension constante et la mesure se fait lors de la remontée en température. Si la température minimale atteinte est suffisamment basse pour que la polarisation ait atteint sa valeur à saturation, on peut reconstruire la courbe $P(T)$. Les mesures de polarisation électrique sont néanmoins délicates à cause de la présence d'électrodes de mesure. Celles-ci peuvent par exemple induire des charges libres parasites dans le système. Dans le protocole décrit précédemment, il est nécessaire d'attendre suffisamment longtemps à basse température afin que toutes les charges libres générées sur les électrodes lors du passage de la transition aient pu s'évacuer. On notera enfin que les mesures de polarisation en fonction du champ électrique $\boldsymbol{E}$ sont encore plus délicates. Un cycle $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{E})$ dont la forme est proche de celle d'un réel cycle d'hystérésis caractérisant un matériau ferroélectrique peut être mesuré dans un échantillon paraélectrique ou un conducteur uniquement à cause d'effets extrinsèques [Sco07 ; Loi+08].

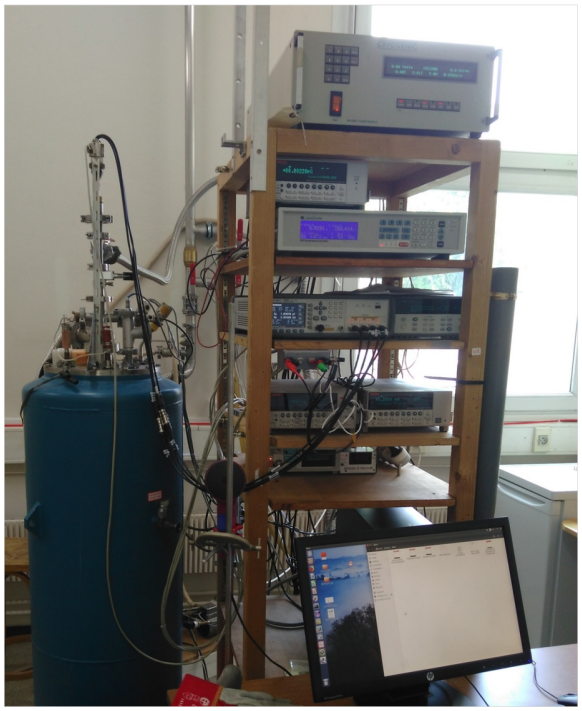


FIGURE II.6 – **Photographie du dispositif de caractérisation électrique.** Cet instrument développé à l'Institut Néel permet des mesures de permittivité diélectrique et de polarisation électrique.

1.3.3 Dispositif expérimental

L'ensemble des mesures électriques ont été effectuées sur un dispositif expérimental développé à l'Institut Néel visible sur la figure II.6. Celui-ci est équipé d'une bobine supraconductrice horizontale permettant la génération d'un champ magnétique de 8 T maximum et pouvant être orienté dans une direction différente du champ électrique de mesure. La chambre échantillon est refroidie par un cryostat à flux d'hélium. Ce dispositif permet à la fois les mesures de permittivité diélectrique et de courant pyroélectrique. En effet, dans les deux cas, des électrodes de contact doivent être réalisées sur l'échantillon à face parallèle et celui-ci est fixé sur un porte échantillon identique pour les deux cannes de mesure. Un schéma de l'échantillon mis en forme et une photographie du porte échantillon sont visibles sur la figure II.7. Afin d'obtenir un bon contact électrique et une bonne tenue mécanique, ces électrodes sont faites en laque d'argent ou en époxy d'argent. La nature et la qualité des contacts est très importante : les interfaces avec l'échantillon peuvent induire de nombreux artefacts de mesure.

La mesure de l'impédance complexe se fait grâce à un pont RLC. Celui-ci est équipé d'une détection synchrone qui permet de mesurer le module de l'impédance $|Z(\omega)|$ qui s'identifie au rapport des amplitudes des signaux d'entrée $u(\omega)$ et de sortie $i(\omega)$ ainsi que le déphasage $\phi(\omega)$ entre ces deux quantités :

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi(\omega)} = \frac{u(\omega)}{i(\omega)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi(\omega)} \tag{II.24}$$

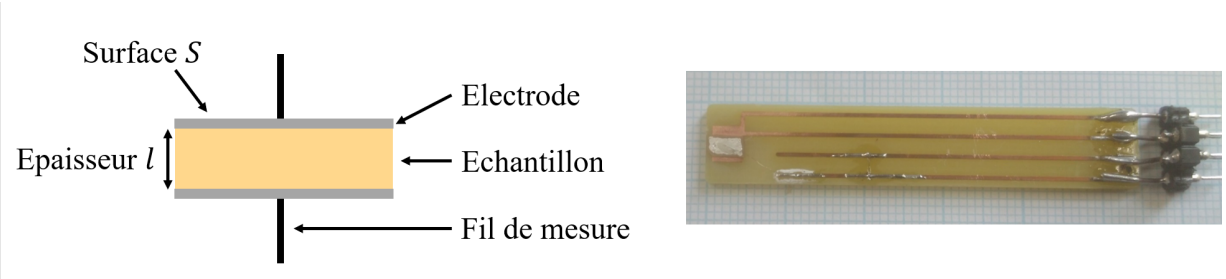


FIGURE II.7 – **Échantillon et porte échantillon utilisé pour les mesures électriques.** A gauche : schéma de l'échantillon à faces parallèles placé entre deux électrodes de mesure. Pour les mesures de permittivité, les fils de mesure sont doublés (mesure 4 fils). A droite : photographie de l'échantillon fixé sur le porte échantillon.

Cette mesure est effectuée en 4 fils afin de s'affranchir de l'impédance des câbles coaxiaux reliant le porte échantillon au RLC-mètre utilisé, un appareil commercial Agilent E4980A. Pour cet instrument, la fréquence des mesures peut être comprise entre 20 Hz et 2 MHz. Celle-ci doit être choisie suffisamment grande pour éviter les effets capacitifs liés aux charges de surface mais ne doit pas être trop importante pour éviter tout phénomène de résonance et conserver un bon rapport signal sur bruit de la mesure (qui devient moins favorable à haute fréquence pour ce RLC-mètre). Pour nos mesures, une fréquence de 10 kHz convenait parfaitement. L'amplitude de tension d'entrée doit également être déterminée. Il s'agit ici encore d'un compromis : celle-ci doit être suffisamment grande pour avoir un rapport signal sur bruit suffisant, mais suffisamment faible pour que la réponse de l'échantillon reste linéaire. La tension choisie était de 1 V. Enfin, l'appareil ne donne pas directement les parties résistives et réactives de l'impédance mais les caractéristiques de composants électriques passifs de circuits équivalents. Il faut donc choisir un modèle de circuit et convertir les valeurs des composants mesurés. Nos échantillons étant de bons diélectriques, une modélisation appropriée est un circuit RC parallèle représentant une capacité réelle. La mesure donne accès à la capacité idéale C_p et à la résistance de fuite R_p du circuit. La permittivité diélectrique s'écrit

$$\varepsilon' = \frac{C_\mathrm{p}}{\varepsilon_0 K} \qquad \& \qquad \varepsilon'' = \frac{1}{R_\mathrm{p}\omega\varepsilon_0 K} \tag{II.25}$$

où K ne dépend que de la géométrie de l'échantillon. Pour un échantillon à faces parallèles, la $K = S/l$ avec S sa surface et l son épaisseur.

Le courant pyroélectrique est mesuré par un femto-ampèremètre commercial Keithley 6517B. Afin de rendre l'échantillon monodomaine, la tension appliquée lors du refroidissement de l'échantillon était de 200 V. Vu l'ordre de grandeur extrêmement faible des courants pyroélectriques (de l'ordre du pA), il est très important que les fils de la canne de mesure soient parfaitement isolés afin de limiter les courants de fuite. Les mesures sont donc effectuées en 2 fils afin de réduire ce risque. Enfin, la relaxation des charges à l'intérieur du circuit après l'application d'une tension importante pouvant induire des courants parasites, le temps d'attente à la plus basse température après avoir appliqué la tension de 200 V doit être suffisamment long (30 min dans notre cas).

2 Spectroscopie d'absorption THz sur synchrotron

2.1 Principe général

2.1.1 Spectroscopie d'absorption et rayonnement THz

La spectroscopie d'absorption est une technique expérimentale consistant à envoyer une onde électromagnétique d'intensité $I_0(\omega)$ sur un échantillon de longueur l et de mesurer l'intensité transmise $I(\omega, l)$. Dans le cas où l'absorption du milieu est indépendante du flux incident et ne dépend que de la longueur du trajet, la transmission $T(\omega, l)$ s'écrit

$$T(\omega, l) = \frac{I(\omega, l)}{I_0(\omega)} = \mathrm{e}^{-\alpha(\omega)l}. \tag{II.26}$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ présente des pics aux fréquences des excitations du système et est donc directement caractéristique des composants (atomes ou molécules) de celui-ci.

Le rayonnement THz désigne la partie du spectre électromagnétique se situant entre l'infrarouge et les micro-ondes. On retiendra la gamme de fréquence $0.3\,\mathrm{THz} \approx 10\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $3\,\mathrm{THz} \approx 100\,\mathrm{cm}^{-1}$ bien qu'il n'y ait pas de consensus sur les limites exactes. En matière condensée, ces longueurs d'ondes correspondent aux énergies des excitations de champ cristallin, aux magnons et aux phonons de basses énergies.

2.1.2 Description d'une expérience et observable

Dans le cadre de ce travail, les expériences de spectroscopie d'absorption THz ont été réalisées sur monocristaux orientés. Ceux-ci se présentent sous forme de plaquettes à faces parallèles d'épaisseur l. L'intensité transmise $I(\omega, l)$ dans des conditions expérimentales fixées (polarisation de l'onde incidente, température, champ magnétique, etc.) est comparée à une intensité de référence $I_0(\omega)$ qui peut être une mesure sans échantillon ou avec le même échantillon dans d'autres conditions expérimentales comme décrit sur la figure II.8.

Du fait des reflexions multiples sur les surfaces parallèles de l'échantillon, l'onde est partiellement transmise à chaque trajet dans l'échantillon [Sol97]. Ces différentes ondes partielles transmises interfèrent à la sortie de la lame et l'intensité transmise $I_{\mathrm{pp}}(\omega, l)$ s'écrit

$$I_{\mathrm{pp}}(\omega, l) = \frac{I_0 \tau^2 \mathrm{e}^{-\alpha l}}{1 - 2\rho \mathrm{e}^{-\alpha l} \cos(\delta) + \rho^2 \mathrm{e}^{-2\alpha l}} \tag{II.27}$$

avec $\delta = 2nl\omega \cos(\theta_{\mathrm{t}})$ la différence de phase causée par une double traversée de la lame (induisant des interférences dans la transmission), τ la transmittance et ρ la réflectance définie par

$$\tau = \frac{n' \cos(\theta_{\mathrm{t}})}{n'_{\mathrm{a}} \cos(\theta_{\mathrm{i}})} |t|^2, \qquad \rho = |r|^2 = 1 - \tau, \tag{II.28}$$

et où

- θ_{i} est l'angle incident et θ_{r} l'angle réfracté ;
- t et r désignent les coefficients de transmission et de réflexion respectivement ;
- n'_{a} et n' sont les parties réelles des indices de réfraction du milieu ambiant et de la lame.

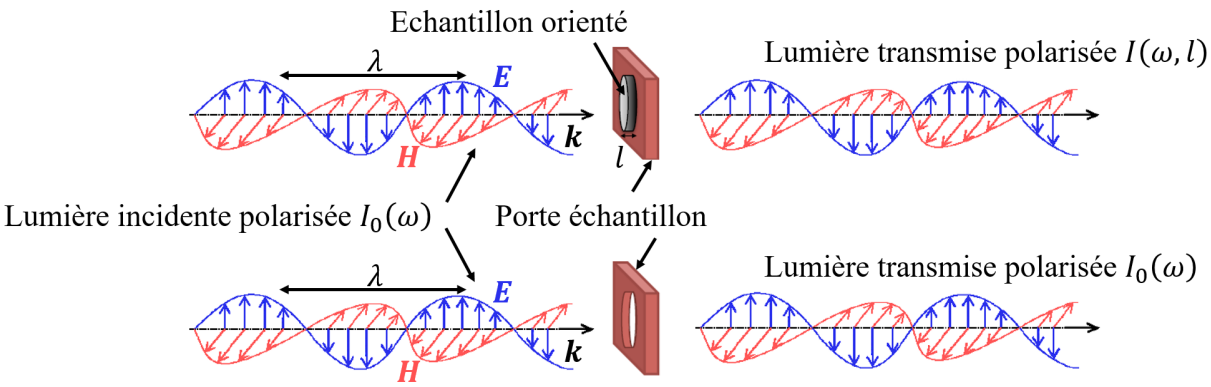


FIGURE II.8 – **Illustration d'une expérience de spectroscopie THz.** Une onde incidente polarisée $(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H})$ de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$, de longueur d'onde λ et d'intensité $I_0(\omega)$ est envoyée sur un échantillon orienté d'épaisseur l. Celui-ci transmet une intensité $I(\omega, l)$ qui est comparée à une intensité $I_0(\omega)$ de référence. Schéma adapté de la référence [Cha14].

Afin d'éliminer les interférences, plusieurs solutions sont possibles. Pour une réflectance ρ faible, un développement limité de l'équation II.27 donne

$$I_{\mathrm{pp}}(\omega, l) \simeq I_0 \tau^2 \mathrm{e}^{-\alpha l}\Big(1 + 2\rho \mathrm{e}^{-\alpha l} \cos(\delta) + \rho^2 \mathrm{e}^{-2\alpha l}\Big) \simeq I_0 \tau^2 \mathrm{e}^{-\alpha l}\Big(1 + 2\rho \mathrm{e}^{-\alpha l} \cos(\delta)\Big) \tag{II.29}$$

et la transmission T est la somme d'une composante statique et d'une composante proportionnelle à $\cos(\delta)$. Cette dernière pourra être éliminée avec un filtre numérique à transformée de Fourier ou en utilisant une lame à faces non rigoureusement parallèles. Pour des variations d'épaisseur supérieures à la longueur d'onde, la différence de phase δ varie entre $[0, 2\pi]$. L'intensité transmise correspond alors à la moyenne sur l'ensemble des valeurs de δ,

$$I(\omega, l) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} I_{\mathrm{pp}}(\omega, l) \mathrm{d}\delta = I_0 \frac{\tau^2 \mathrm{e}^{-\alpha l}}{1 - \rho^2 \mathrm{e}^{-2\alpha l}} \tag{II.30}$$

et, toujours dans le cas d'une réflectivité faible [5],

$$I(\omega, l) \simeq I_0 \tau^2 \mathrm{e}^{-\alpha l}. \tag{II.31}$$

Dans nos dispositifs expérimentaux, les expériences sont réalisées en incidence normale $(\theta_{\mathrm{r}} = \theta_{\mathrm{i}} = 0)$ et sous vide $(n_{\mathrm{a}} = 1)$. Dans ce cas, en notant n' et n'' les parties réelles et imaginaires de n respectivement, il vient [PCF96]

$$\begin{aligned} \tau &= n'|t|^2 = n\left|\frac{2}{1+n}\right|^2 = \frac{4n'}{(n'+1)^2 + (n'')^2}, \\ \rho &= |r|^2 = \left|\frac{1-n}{1+n}\right|^2 = \frac{(1-n')^2 + (n'')^2}{(1+n')^2 + (n'')^2}. \end{aligned} \tag{II.32}$$

5. Pour des matériaux fortement réfléchissants, il peut être judicieux de mesurer l'intensité réfléchie

$$I_{\mathrm{pp}}^{(\mathrm{R})}(\omega, l) = I_0 \frac{\rho\big(1 - 2\mathrm{e}^{-\alpha l} \cos(\delta) + \mathrm{e}^{-2\alpha l}\big)}{1 - 2\rho \mathrm{e}^{-\alpha l} \cos(\delta) + \rho^2 \mathrm{e}^{-2\alpha l}} \Longrightarrow I^{(\mathrm{R})}(\omega, l) = I_0 \frac{\rho\big(1 + (1 - 2\rho)\mathrm{e}^{-2\alpha l}\big)}{1 - \rho^2 \mathrm{e}^{-2\alpha l}}.$$

Si τ (et donc n) varie peu sur la gamme de fréquence considérée, on défini l'absorbance

$$A(\omega) = -\ln(T(\omega)) = -\ln\left(\frac{I(\omega,l)}{I_0(\omega)}\right) = \alpha(\omega)l + C \tag{II.33}$$

où $C = -\ln(\tau)$. Si τ ne varie pas avec les conditions expérimentales, cette contribution peut être supprimée en prenant une mesure de référence I_{ref} dans des conditions expérimentales différentes. Dans ce cas, le coefficient d'absorption α s'écrit :

$$\alpha(\omega,l) = -\frac{1}{l}\ln\left(\frac{I(\omega,l)}{I_{\text{ref}}(\omega)}\right). \tag{II.34}$$

2.2 Approche microscopique de l'absorption

L'objectif de cette section est d'exprimer l'absorption à partir des paramètres d'une expérience (polarisation initiale de l'onde, température, champ magnétique, etc.) et des propriétés physiques à l'équilibre du système considéré. Dans le cas d'un milieu homogène, linéaire et isotrope, la propagation d'une onde électromagnétique dans la matière ne dépend pas de la polarisation de l'onde et en notant k le nombre d'onde et l la longueur de l'échantillon,

$$\alpha(\omega) = 2k''(\omega) = 2n''(\omega)\frac{\omega}{c} \tag{II.35}$$

avec $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$ et ε, μ la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique respectivement. k'' et n'' représentent ici les parties imaginaires de k et de n. La description de l'interaction onde-matière permettra de donner une expression microscopique de ces quantités. L'extension de la relation II.35 à un milieu anisotrope sera ensuite détaillée dans la suite.

2.2.1 Hamiltonien d'interaction onde - matière

En présence d'un champ électromagnétique ($\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{B}$), l'interaction champ - matière s'exprime microscopiquement avec les potentiels scalaires $\widehat{\phi}$ et vecteurs $\widehat{\boldsymbol{A}}$. En jauge de Coulomb ($\boldsymbol{\nabla}\cdot\widehat{\boldsymbol{A}} = 0$) le hamiltonien d'interaction s'écrit

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = \sum_i\left(-\frac{e}{m_{\text{e}}}\widehat{\boldsymbol{A}}(\widehat{\boldsymbol{r}}_i,t)\cdot\widehat{\boldsymbol{p}}_i + \frac{e^2}{2m_{\text{e}}^2}\widehat{\boldsymbol{A}}^2(\boldsymbol{r}_i,t) - \frac{e\hbar}{2m_{\text{e}}}\widehat{\boldsymbol{\sigma}}_i\cdot\left(\boldsymbol{\nabla}\times\widehat{\boldsymbol{A}}(\widehat{\boldsymbol{r}}_i,t)\right) + e\widehat{\phi}(\widehat{\boldsymbol{r}}_i,t)\right) \tag{II.36}$$

où la somme sur i porte sur les électrons du système, m_{e} est la masse d'un électron et $\widehat{\boldsymbol{r}}_i$, $\widehat{\boldsymbol{p}}_i$ et $\widehat{\boldsymbol{\sigma}}_i$ sont la position, le moment conjugué de celle-ci et le spin d'un électron. Cette expression est bien adaptée pour décrire l'interaction matière - rayons X mais présente l'inconvénient de faire intervenir indépendamment chaque électron du système. Pour une longueur d'onde grande devant les distances inter-atomiques, il est judicieux de formuler l'interaction à partir des champs électriques et magnétiques et à une échelle où on peut définir une aimantation et une polarisation. Il s'agit de la forme multipolaire du hamiltonien d'interaction dont la dérivation générale et rigoureuse utilise la transformation canonique de Power-Zienau-Wolley (PZW) [PZ59 ; Woo71]. On se bornera ici à donner seulement quelques éléments d'une dérivation moins complète basée sur l'approche de L. D. Barron et C. G. Gray [BG73 ; BL83]. Des compléments peuvent être trouvés dans la référence [CDG87].

Ce développement est fondé sur la propriété d'invariance de jauge : la transformation

$$\begin{cases} \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) \to \boldsymbol{A}'(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) + \nabla\chi(\boldsymbol{r},t) \\ \phi(\boldsymbol{r},t) \to \phi'(\boldsymbol{r},t) = \phi(\boldsymbol{r},t) - \dfrac{\partial}{\partial t}\chi(\boldsymbol{r},t) \end{cases} \tag{II.37}$$

où $\chi(\boldsymbol{r},t)$ est une fonction quelconque n'affecte pas les équations du mouvement. Avec

$$\chi(\boldsymbol{r}) = -\int_0^1 \mathrm{d}u\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}u) \tag{II.38}$$

les potentiels vecteurs et scalaires $\boldsymbol{A}$ et ϕ deviennent

$$\begin{cases} \boldsymbol{A}'(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) + \nabla\chi(\boldsymbol{r},t) = -\displaystyle\int_0^1 u\mathrm{d}u\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}u,t) \\ \phi'(\boldsymbol{r},t) = \phi(\boldsymbol{r},t) - \dfrac{\partial}{\partial t}\chi(\boldsymbol{r},t) = -\dfrac{\partial}{\partial t}\chi(\boldsymbol{r},t) = -\displaystyle\int_0^1 \mathrm{d}u\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}u,t). \end{cases} \tag{II.39}$$

La nouvelle jauge est la jauge de Poincaré : $\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{A}'(\boldsymbol{r}) = 0$. L'introduction du développement multipolaire des champs électriques et magnétiques au point de référence $\boldsymbol{r} = 0$ dans l'expression des potentiels scalaires et vecteurs donne

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) &= \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{[\boldsymbol{r}\cdot\nabla]^n}{(n+1)!}\cdot\boldsymbol{E}(0,t) \Longrightarrow \phi(\boldsymbol{r},t) = \phi(0) - \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{\boldsymbol{r}[\boldsymbol{r}\cdot\nabla]^n}{(n+1)!}\cdot\boldsymbol{E}(0,t), \\ \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) &= \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{[\boldsymbol{r}\cdot\nabla]^n}{(n+1)!}\cdot\boldsymbol{B}(0,t) \Longrightarrow \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},t) = \sum_{n=0}^{+\infty}\frac{[\boldsymbol{r}\cdot\nabla]^n}{(n+2)n!}\cdot\boldsymbol{B}(0,t)\times\boldsymbol{r}. \end{aligned} \tag{II.40}$$

Pour un système globalement neutre, en négligeant le terme diamagnétique et en adoptant une approche semi-classique (où les opérateurs champs $\widehat{\boldsymbol{E}}$ et $\widehat{\boldsymbol{B}}$ sont remplacés par leurs valeurs moyennes), le hamiltonien d'interaction se réécrit finalement sous la forme multipolaire

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{int}} = -\widehat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{E}(0,t) - \widehat{\boldsymbol{m}}\cdot\boldsymbol{B}(0,t) - \widehat{\mathbf{q}}.[\nabla\cdot\boldsymbol{E}(0,t)] - \ldots \tag{II.41}$$

où $\widehat{\boldsymbol{p}} = e\sum_i \widehat{\boldsymbol{r}}_i$ est le moment dipolaire électrique, $\widehat{\boldsymbol{m}} = \dfrac{e}{2m_{\mathrm{e}}}\left(\sum_i(\widehat{\boldsymbol{r}}_i\times\widehat{\boldsymbol{p}}_i) + \hbar\widehat{\boldsymbol{\sigma}}_i\right)$ le moment magnétique[6] et $\widehat{\mathbf{q}}$ le moment quadrupolaire électrique du système.

6. Il conviendrait de remplacer $\widehat{\boldsymbol{p}}_i$ par $\widehat{\boldsymbol{p}}'_i$ pour avoir une expression rigoureuse. En effet, la quantité $\widehat{\boldsymbol{p}}_i$ est le moment conjugué de la position qui s'écrit $\widehat{\boldsymbol{p}} = m_{\mathrm{e}}\widehat{\dot{\boldsymbol{r}}} + e\widehat{\boldsymbol{A}}$ en présence d'un potentiel vecteur. Un changement de jauge induit donc une modification

$$\widehat{\boldsymbol{p}} \to \widehat{\boldsymbol{p}}' = m_{\mathrm{e}}\widehat{\dot{\boldsymbol{r}}} + e\widehat{\boldsymbol{A}}' = \widehat{\boldsymbol{p}} + e\nabla\widehat{\chi}.$$

Le champ $\widehat{\boldsymbol{B}}$ étant relié au potentiel vecteur (coordonnée généralisée du champ électromagnétique) et la composante transverse du champ électrique $\widehat{\boldsymbol{E}}_\perp$ à son moment conjugué, le même effet se produit dans le hamiltonien du champ électromagnétique libre $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{c}}$: en jauge de Coulomb,

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{c}} = \frac{\varepsilon_0}{2}\int \mathrm{d}^3r\left[\widehat{\boldsymbol{E}}_\perp^2(\boldsymbol{r}) + c^2\widehat{\boldsymbol{B}}^2(\boldsymbol{r})\right]$$

alors qu'en jauge de Poincaré,

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{c}} = \frac{\varepsilon_0}{2}\int \mathrm{d}^3r\left[\frac{\widehat{\boldsymbol{D}}^2(\boldsymbol{r})}{\varepsilon_0} + c^2\widehat{\boldsymbol{B}}^2(\boldsymbol{r})\right]$$

où $\widehat{\boldsymbol{D}} = \widehat{\boldsymbol{E}}'_\perp$ est le champ d'induction électrique. Le changement de jauge fait passer d'une description microscopique à une description en terme de milieu continu.

2.2.2 Fonctions de réponse

La forme multipolaire du hamiltonien d'interaction (équation II.41) est adaptée à une approche semi-classique et se réécrit de façon générique sous la forme

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = \sum_n f_n(t)\widehat{B}_n. \tag{II.42}$$

Ici, $\widehat{B}_n$ est une observable du système et $f_n(t)$ une force externe perturbative. Cette expression permet d'exprimer les fonctions de réponse χ_{BA} du système en fonction de ses états et énergies propres en l'absence de perturbation par une application directe de la théorie de la réponse linéaire. Ces fonctions de réponse décrivent l'évolution de la valeur moyenne de $\widehat{B}(t)$ sous l'effet de la force externe $f(t)$ qui se couple à la grandeur $\widehat{A}$, conjuguée de f au sens thermodynamique. Celles-ci s'écrivent grâce à la formule de Kubo [Kub57]

$$\chi_{BA}(\omega) \equiv \lim_{\epsilon\to 0^+} \chi_{BA}(z=\omega+\mathrm{i}\epsilon) = \lim_{\epsilon\to 0^+} \sum_{nm}(p_n - p_m)\frac{\langle n|\widehat{B}|m\rangle\langle m|\widehat{A}|n\rangle}{E_m - E_n - \hbar(\omega+\mathrm{i}\epsilon)} \tag{II.43}$$

avec $|n\rangle$ et $|m\rangle$ indexant les états propres du système non perturbé et $p_n = \mathcal{Z}^{-1}\mathrm{e}^{-\beta E_n}$ est le poids de Boltzmann du niveau $|n\rangle$ (avec $\mathcal{Z}$ la fonction de partition du système et E_n l'énergie du niveau $|n\rangle$). Les singularités apparaissant en $\omega = \omega_{mn}$ dans l'équation II.43 se retrouveront dans les mesures d'absorption tandis que les règles de sélection des transitions se traduiront par des éléments de matrice $\langle n|\widehat{B}|m\rangle$ ou $\langle m|\widehat{A}|n\rangle$ nuls.

Dans la gamme de fréquences étudiée (rayonnement THz de basse énergie), on cherchera à observer des transitions magnétiques de champ cristallin. Ce sera donc la partie magnétique de l'onde qui induira ces transitions. L'application de la formule de Kubo avec $\widehat{B} = \widehat{M}_\beta$ et $\widehat{A} = \widehat{M}_\alpha$ où $\widehat{\boldsymbol{M}} = \mathrm{d}\widehat{\boldsymbol{m}}/\mathrm{d}V$ est l'opérateur aimantation permet d'exprimer les composantes $\chi^{mm}_{\beta\alpha}$ du tenseur de susceptibilité magnétique :

$$\chi^{\text{mm}}_{\beta\alpha}(\omega) = \lim_{\epsilon\to 0^+} \mu_0 V \sum_{nm}(p_n - p_m)\frac{\langle n|\widehat{M}_\beta|m\rangle\langle m|\widehat{M}_\alpha|n\rangle}{E_m - E_n - \hbar(\omega+\mathrm{i}\epsilon)}. \tag{II.44}$$

Le facteur $\mu_0 V$ avec V le volume du système permet d'obtenir une quantité sans dimension. Une expression similaire peut être obtenue pour la susceptibilité électrique χ^{ee} ou le tenseur de susceptibilité magnéto-électrique.

2.2.3 Absorption d'un milieu cristallin anisotrope

Pour un milieu linéaire homogène et isotrope, les tenseurs de permittivité diélectrique et perméabilité magnétique peuvent être identifiés à des scalaires et l'équation II.35 relie donc les propriétés microscopiques du système en l'absence de perturbation à l'absorption. Le développement suivant, réalisé dans le cadre de ce travail, étend le cas d'une onde électromagnétique se propageant dans un milieu anisotrope sans absorption (caractérisé par une permittivité diélectrique tensorielle réelle) décrit dans de nombreux ouvrages d'optique ondulatoire, par exemple [ST91], à un milieu absorbant (fonctions de réponse complexes). A l'inverse des écrits d'optique, c'est la perméabilité magnétique qui sera ici une grandeur tensorielle (les excitations attendues sont d'origine magnétique).

Equation d'onde. Les équations de Maxwell sans sources s'écrivent

$$\begin{aligned} \boldsymbol{k} \times \boldsymbol{E} &= \omega \boldsymbol{B} \\ \boldsymbol{k} \times \boldsymbol{H} &= -\omega \boldsymbol{D} \\ \mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{D} &= 0 \\ \mathrm{i}\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{B} &= 0 \end{aligned} \tag{II.45}$$

dans l'espace de Fourier avec $\boldsymbol{k}$ le vecteur d'onde et ω la fréquence. Comme une onde réelle peut s'écrire comme une superposition d'ondes planes, on se limitera dans la suite au cas d'une unique onde plane progressive monochromatique.

Soit $\boldsymbol{u} = (u_x, u_y, u_z)$ le vecteur normé représentant la direction de propagation de l'onde tel que $\boldsymbol{k} = k\boldsymbol{u}$ avec k le nombre d'onde. En réécrivant les opérations $\boldsymbol{u} \times \boldsymbol{v}$ avec $\boldsymbol{v}$ un vecteur quelconque sous la forme d'un produit matriciel $\widetilde{u}\boldsymbol{v}$ avec

$$\widetilde{u} = \begin{pmatrix} 0 & -u_z & u_y \\ u_z & 0 & -u_x \\ -u_y & u_x & 0 \end{pmatrix} \tag{II.46}$$

et en combinant les 4 équations, on obtient l'équation d'onde (écrite ici pour le champ $\mathbf{B}$) :

$$\mathcal{W}_{\mathrm{B}} \boldsymbol{B} = \frac{k_{\mathrm{v}}^2}{k^2} \boldsymbol{B} \tag{II.47}$$

où $k_{\mathrm{v}} = \omega/c$. En l'absence de couplages magnéto-électriques $\boldsymbol{B} = \mu \boldsymbol{H}$ et $\boldsymbol{D} = \varepsilon \boldsymbol{E}$, soit

$$\mathcal{W}_{\mathrm{B}} = -\widetilde{u}\varepsilon^{-1}\widetilde{u}\mu^{-1}. \tag{II.48}$$

Pour les champs, $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{E}$ ou $\boldsymbol{D}$, la forme de l'équation est la même avec une matrice $\mathcal{W}_{\mathrm{H,E,D}}$ obtenue par permutation circulaire des matrices $\widetilde{u}$, ε^{-1} et μ^{-1} dans l'expression II.48. La forme II.47 de l'équation d'onde est particulièrement simple si $\mathcal{W}_{\mathrm{B}}$ ne dépend pas de $\boldsymbol{E}$ et de $\boldsymbol{H}$ et donc si la réponse est linéaire. Dans ce cas, c'est une équation aux valeurs propres dont on note $\boldsymbol{B}_{j=0,1,2}$ et $w_{j=0,1,2}$ les vecteurs propres et valeurs propres. Plusieurs propriétés peuvent être déduites de la forme de l'équation :

— Les valeurs propres w_j sont identiques pour l'ensemble des opérateurs $\mathcal{W}_{\mathrm{B,H,D,E}}$ [7] ;
— Au moins une des valeurs propres w_j est nulle et on la note w_0 [8] ;
— $\boldsymbol{B}$ appartient au plan $(\boldsymbol{B}_1, \boldsymbol{B}_2)$ et ces 3 vecteurs sont orthogonaux à $\boldsymbol{u}$ [9].

Ce plan perpendiculaire à $\boldsymbol{u}$ (contenant $\boldsymbol{B}$, $\boldsymbol{B}_1$ et $\boldsymbol{B}_2$) est appelé plan d'onde.

Les vecteurs propres $\boldsymbol{B}_{j\neq 0}$ sont les axes neutres du cristal. En conséquence des propriétés précédentes, la polarisation d'une onde polarisée selon un axe neutre ne change pas lors de la propagation dans le matériau et celle-ci se propage dans le composé avec un nombre d'onde

$$k_{1,2} = \frac{k_{\mathrm{v}}}{\sqrt{w_{1,2}}}. \tag{II.49}$$

La propagation est impossible selon $\boldsymbol{B}_0$ ($w_0 = 0$) : il y a au maximum deux axes neutres.

7. Par permutation circulaire de la trace.
8. Ce qui découle de $\mathrm{Det}(\mathcal{W}_{\mathrm{B}}) = 0$.
9. $\boldsymbol{u} \cdot (\mathcal{W}_{\mathrm{B}} \boldsymbol{B})$ s'identifie au produit mixte $[\boldsymbol{u}, \boldsymbol{u}, \boldsymbol{x}] = 0$ avec $\boldsymbol{x} = \varepsilon^{-1}\widetilde{u}\mu^{-1}\boldsymbol{B}$. On en déduit $\boldsymbol{u} \cdot (\mathcal{W}_{\mathrm{B}} \boldsymbol{B}_{1,2}) = (k_{\mathrm{v}}/k_{1,2})^2 \boldsymbol{u} \cdot \boldsymbol{B}_{1,2} = 0$ et donc $\boldsymbol{B}_{1,2} \cdot \boldsymbol{u} = 0$ puisque $(k_{\mathrm{v}}/k_{1,2})^2 \neq 0$.

Propagation de l'onde dans le cristal. En conséquence des propriétés précédentes, une onde $\boldsymbol{B}$ quelconque peut être décomposée sur les deux axes neutres du cristal,

$$\boldsymbol{B} = C_1^{\mathrm{B}}\boldsymbol{B}_1 + C_2^{\mathrm{B}}\boldsymbol{B}_2 \tag{II.50}$$

où C_1^{B} et C_2^{B} sont deux constantes. Les vecteurs propres $\boldsymbol{B}_1$, $\boldsymbol{B}_2$ peuvent n'être ni réels ni orthogonaux : les constantes sont donc généralement complexes et déterminées en calculant les produits hermitiens

$$\begin{cases} \langle \boldsymbol{B}_1|\boldsymbol{B}\rangle = C_1^{\mathrm{B}}\langle \boldsymbol{B}_1|\boldsymbol{B}_1\rangle + C_2^{\mathrm{B}}\langle \boldsymbol{B}_1|\boldsymbol{B}_2\rangle \\ \langle \boldsymbol{B}_2|\boldsymbol{B}\rangle = C_1^{\mathrm{B}}\langle \boldsymbol{B}_2|\boldsymbol{B}_1\rangle + C_2^{\mathrm{B}}\langle \boldsymbol{B}_2|\boldsymbol{B}_2\rangle \end{cases}. \tag{II.51}$$

On peut de la même façon décomposer le champ $\boldsymbol{D}$ de l'onde. Les coefficients $C_{1,2}^{\mathrm{D}}$ obtenus et $C_{1,2}^{\mathrm{B}}$ ne sont pas forcément égaux [10]. Cette décomposition permet de traiter séparément la propagation des deux ondes O1 et O2 qui s'écrivent, à l'interface entre le vide et le matériau en $t = 0$ et $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{0}$:

$$\begin{aligned} \mathrm{O1} &= \left(C_1^{\mathrm{D}}\boldsymbol{D}_1, C_1^{\mathrm{B}}\boldsymbol{B}_1\right), \\ \mathrm{O2} &= \left(C_2^{\mathrm{D}}\boldsymbol{D}_2, C_2^{\mathrm{B}}\boldsymbol{B}_2\right). \end{aligned} \tag{II.52}$$

Ces deux ondes vont se déplacer dans le matériau avec les vecteurs d'ondes $\boldsymbol{k}_1$ et $\boldsymbol{k}_2$ respectivement. Ceux-ci sont colinéaires à $\boldsymbol{u}$ (en accord avec $\boldsymbol{k} = k\boldsymbol{u}$) tandis que les deux vecteurs de Poynting $\boldsymbol{S}_j = \boldsymbol{E}_j \times \boldsymbol{H}_j$ (direction des rayons lumineux) ne sont pas forcément colinéaires ni à $\boldsymbol{u}$ ni entre eux. C'est le phénomène de double réfraction, schématisé sur la figure II.9.

Juste après la seconde interface, en $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{l}$, les vecteurs de Poynting sont parallèles à $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_2$ et $\boldsymbol{u}$ puisque la propagation se fait à nouveau dans le vide. Les deux ondes se propagent avec le vecteur d'onde $\boldsymbol{k}_{\mathrm{v}} = k_{\mathrm{v}}\boldsymbol{u}$ jusqu'au détecteur en $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{l} + \boldsymbol{d}$ où celles-ci s'écrivent

$$\begin{aligned} \mathrm{O1} &= \left(C_1^{\mathrm{D}}\boldsymbol{D}_1 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{l}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t - \boldsymbol{k}_{\mathrm{v}}\cdot\boldsymbol{d})}, C_1^{\mathrm{B}}\boldsymbol{B}_1 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{l}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t - \boldsymbol{k}_{\mathrm{v}}\cdot\boldsymbol{d})}\right), \\ \mathrm{O2} &= \left(C_2^{\mathrm{D}}\boldsymbol{D}_2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{l}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t - \boldsymbol{k}_{\mathrm{v}}\cdot\boldsymbol{d})}, C_2^{\mathrm{B}}\boldsymbol{B}_2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{l}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t - \boldsymbol{k}_{\mathrm{v}}\cdot\boldsymbol{d})}\right). \end{aligned} \tag{II.53}$$

En négligeant la séparation spatiale (matériau faiblement anisotrope), l'onde totale sur le détecteur est la somme des champs des deux ondes O1 et O2 :

$$\left(\varepsilon_0\boldsymbol{E}_{\mathbf{tot}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t - \boldsymbol{k}_{\mathrm{v}}\cdot\boldsymbol{d})}, \mu_0\boldsymbol{H}_{\mathbf{tot}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t - \boldsymbol{k}_{\mathrm{v}}\cdot\boldsymbol{d})}\right) \tag{II.54}$$

où on a utilisé les relations $\boldsymbol{B} = \mu_0\boldsymbol{H}$ et $\boldsymbol{D} = \varepsilon_0\boldsymbol{E}$ valables dans le vide avec

$$\begin{cases} \boldsymbol{E}_{\mathbf{tot}} = C_1^{\mathrm{D}}\boldsymbol{E}_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{l}} + C_2^{\mathrm{D}}\boldsymbol{E}_2\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{l}} \\ \boldsymbol{H}_{\mathbf{tot}} = C_1^{\mathrm{B}}\boldsymbol{H}_1\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_1\cdot\boldsymbol{l}} + C_2^{\mathrm{B}}\boldsymbol{H}_2\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_2\cdot\boldsymbol{l}} \end{cases}. \tag{II.55}$$

Dans ce développement, on a supposé implicitement que l'onde arrive en incidence normale sur la première interface du cristal comme c'est le cas dans notre configuration expérimentale. Si toute l'onde est transmise, les composantes normales de $\boldsymbol{D}$ et $\boldsymbol{B}$ sont continues : $\boldsymbol{B}$ reste dans le plan $(\boldsymbol{B}_1, \boldsymbol{B}_2)$. A l'inverse, les composantes tangentielles peuvent être discontinues et $\boldsymbol{B} = C_1^{\mathrm{B}}\boldsymbol{B}_1 + C_2^{\mathrm{B}}\boldsymbol{B}_2$ devient $\boldsymbol{B} = \alpha C_1^{\mathrm{B}}\boldsymbol{B}_1 + \beta C_2^{\mathrm{B}}\boldsymbol{B}_2$ où α et β sont des constantes. Comme à la seconde interface le processus inverse se produit, ces deux constantes disparaissent et n'ont pas besoin d'être explicitées.

10. Si les axes neutres sont réels et orthogonaux, $C_{1,2}^{\mathrm{B}} = C_{1,2}^{\mathrm{B}}$. S'ils sont seulement orthogonaux, $|C_{1,2}^{\mathrm{B}}| = |C_{1,2}^{\mathrm{D}}|$.

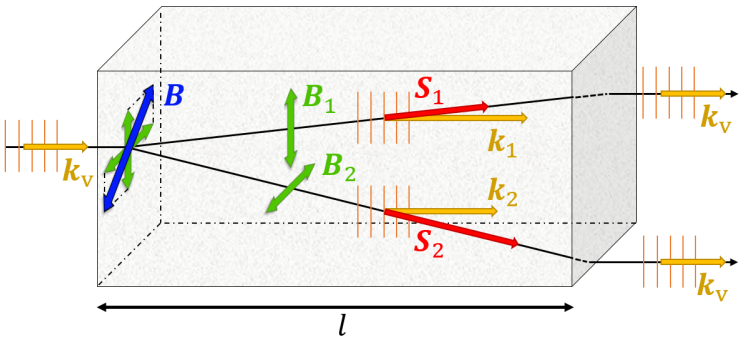


FIGURE II.9 – **Illustration de la propagation d'une onde lumineuse THz dans un matériau anisotrope.** L'onde, de polarisation initiale $\boldsymbol{B}$, est décomposée sur les deux axes neutres $\boldsymbol{B}_1$ et $\boldsymbol{B}_2$, réels et orthogonaux par simplicité sur le schéma. Dans le cristal, les deux ondes se propagent séparément, avec des vecteurs d'ondes respectifs $\boldsymbol{k}_1$ et $\boldsymbol{k}_2$ (collinéaires à la direction de propagation $\boldsymbol{u}$) et des vecteurs de Poynting $\boldsymbol{s}_1$ et $\boldsymbol{s}_2$. Après le cristal, ceux-ci redeviennent parallèles à $\boldsymbol{k}_\mathrm{v} = k_\mathrm{v}\boldsymbol{u}$ le vecteur d'onde dans le vide.

Coefficient d'absorption : cas général. L'intensité lumineuse sur une surface caractérisée par sa normale $\boldsymbol{n}$ (en incidence normale, $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{u}$) est définie comme

$$I = \langle \boldsymbol{S}_\mathrm{R}(\boldsymbol{r},t)\cdot\boldsymbol{n}\rangle_\mathrm{t} = \langle \boldsymbol{S}_\mathrm{R}(\boldsymbol{r},t)\rangle_\mathrm{t}\cdot\boldsymbol{n} \tag{II.56}$$

où $\langle\cdot\rangle_\mathrm{t}$ est la moyenne temporelle et $\boldsymbol{S}_\mathrm{R} = \mathrm{Re}[\boldsymbol{E}]\times\mathrm{Re}[\boldsymbol{H}]$ le vecteur de Poynting réel. Ainsi,

$$\begin{aligned} I &= \boldsymbol{u}\cdot\frac{1}{T}\int_0^T \mathrm{d}t\,\mathrm{Re}\Big[\boldsymbol{E}_\mathbf{tot}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t-\boldsymbol{k}_\mathrm{v}\cdot\boldsymbol{d})}\Big]\times\mathrm{Re}\Big[\boldsymbol{H}_\mathbf{tot}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega t-\boldsymbol{k}_\mathrm{v}\cdot\boldsymbol{d})}\Big] \\ &= \frac{1}{2}\boldsymbol{u}\cdot\mathrm{Re}[\boldsymbol{E}_\mathbf{tot}\times\boldsymbol{H}^*_\mathbf{tot}]. \end{aligned} \tag{II.57}$$

En définissant, pour $i,j=\{1,2\}$,

$$s_{ij} = \frac{1}{2}C_i^\mathrm{D}C_j^{\mathrm{B}^*}\left(\boldsymbol{E}_i\times\boldsymbol{H}_j^*\right)\cdot\boldsymbol{u}, \tag{II.58}$$

la transmission T s'écrit

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{\mathrm{e}^{-2k_1''l}\mathrm{Re}[s_{11}] + \mathrm{e}^{-2k_2''l}\mathrm{Re}[s_{22}] + \mathrm{e}^{-(k_1''+k_2'')l}\mathrm{Re}\Big[\mathrm{e}^{\mathrm{i}(k_1'-k_2')l}(s_{12}+s_{21})\Big]}{\mathrm{Re}[s_{11}]+\mathrm{Re}[s_{22}]+\mathrm{Re}[s_{12}+s_{21}]}. \tag{II.59}$$

Dans cette équation, les derniers termes proportionnels à $s_{12}+s_{21}$ s'interprètent comme des termes d'interférences provenant du fait que les 2 axes neutres ne sont pas orthogonaux. L'expression II.59 ne dépend que des valeurs propres et vecteurs propres de la matrice $\mathcal{W}_\mathrm{B}$ de l'équation II.48 et des coefficients de projection apparaissant dans l'équation II.51. Toutes ces grandeurs peuvent être obtenues à partir de la configuration expérimentale et des caractéristiques microscopiques du système en l'absence de perturbation.

Coefficient d'absorbtion : axes neutres orthogonaux. Si les axes neutres sont orthogonaux, $\boldsymbol{E}_1 \times \boldsymbol{H}_2^* \propto \boldsymbol{E}_1 \cdot \boldsymbol{E}_2^* = 0$, de même que $\boldsymbol{E}_2^* \times \boldsymbol{H}_1 \propto \boldsymbol{E}_2^* \cdot \boldsymbol{E}_1 = 0$ et les termes s_{12} et s_{21} sont nuls. L'expression II.59 se simplifie et devient

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{\mathrm{e}^{-2k_1'' l}\mathrm{Re}[s_{11}] + \mathrm{e}^{-2k_2'' l}\mathrm{Re}[s_{22}]}{\mathrm{Re}[s_{11}] + \mathrm{Re}[s_{22}]}. \tag{II.60}$$

Pour $k_1'', k_2'' \ll 1$ (absorption faible), un développement limité à l'ordre 1 donne alors

$$T = \frac{I}{I_0} \simeq \frac{\left(1 - 2k_1'' l\right)\mathrm{Re}[s_{11}] + \left(1 - 2k_2'' l\right)\mathrm{Re}[s_{22}]}{\mathrm{Re}[s_{11}] + \mathrm{Re}[s_{22}]} = 1 - \left[\frac{2k_1'' l\mathrm{Re}[s_{11}] + 2k_2'' l\mathrm{Re}[s_{22}]}{\mathrm{Re}[s_{11}] + \mathrm{Re}[s_{22}]}\right] \tag{II.61}$$

soit

$$\alpha(\omega) = -\frac{1}{l}\ln(T(\omega)) \simeq \frac{2k_1''(\omega)\mathrm{Re}[s_{11}(\omega)] + 2k_2''(\omega)\mathrm{Re}[s_{22}(\omega)]}{\mathrm{Re}[s_{11}(\omega)] + \mathrm{Re}[s_{22}(\omega)]}. \tag{II.62}$$

Finalement, si $k_1 = k_2 \equiv k$ (matériau isotrope), on retrouve l'expression initiale II.35 :

$$\alpha(\omega) = 2k''(\omega). \tag{II.63}$$

2.3 Aspects expérimentaux : mesures sur synchrotron

Les sources et détecteurs de rayonnement THz de laboratoire ont pendant longtemps eu des performances limitées. Bien que les sources compactes soient de plus en plus performantes, l'utilisation du rayonnement synchrotron possède toujours l'avantage d'avoir une stabilité et une intensité de faisceau lumineux bien supérieure. C'est pour cela que l'ensemble des mesures de spectroscopie THz ont été réalisées sur synchrotron.

2.3.1 Rayonnement synchrotron : intérêt et production

Le rayonnement synchrotron, prédit en 1898 par A. Linéard [Lié98], est un rayonnement électromagnétique émis par une particule chargée relativiste lorsque celle-ci subit une accélération centripète. Ce rayonnement a été observé pour la première fois en 1957 sur le synchrotron de Général Electric [Eld+47 ; ELP48] pour des électrons d'énergie 70 MeV. A cette époque, ce rayonnement était considéré comme une nuisance puisqu'il faisait perdre de l'énergie aux particules accélérées durant leur trajectoire circulaire. Depuis, le rayonnement synchrotron est très utilisé pour sonder la matière dans une très large gamme du spectre électromagnétique : ce rayonnement est à la fois très brillant (intense et focalisé) et très stable. En particulier, l'intensité du champ magnétique de l'onde étant inférieure d'un facteur c à l'intensité électrique, l'utilisation du rayonnement synchrotron est indispensable pour espérer voir des effets magnétiques. De plus, la lumière émise est polarisée et, en fonction du mode de fonctionnement du synchrotron, il est possible d'avoir accès à une lumière pulsée et de travailler en cohérence de phase. De nombreux accélérateurs synchrotrons de recherche se sont développés ces dernières années. On peut citer le synchrotron SOLEIL sur le plateau de Saclay et le synchrotron européen ESRF situé à Grenoble pour le territoire Français, mais aussi les synchrotrons DIAMOND (Royaume-Unis), SLS (Suisse), ALBA (Espagne) ou encore ELETTRA (Italie).

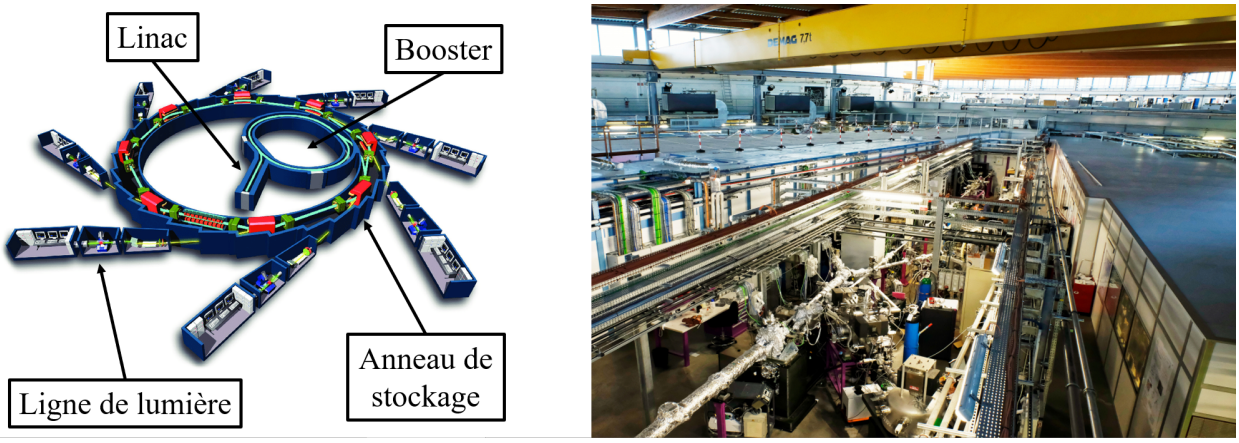


FIGURE II.10 – **Synchrotron SOLEIL.** A gauche : schéma du synchrotron (adapté de la référence [San02]). Le LINAC et le Booster permettant d'accélérer les électrons qui seront ensuite stockés dans l'anneau de stockage puis envoyés dans les lignes de lumière. A droite : photographie d'une ligne de lumière (issue de la référence [SOL03]).

L'ensemble des mesures présentées dans ce travail a été réalisé au synchrotron SOLEIL. A SOLEIL, un faisceau d'électrons est émis par un canon à électrons puis accéléré dans un accélérateur linéaire de 16 m de long appelé LINAC. Ils atteignent une énergie de 100 MeV. Le faisceau est ensuite dirigé vers un accélérateur circulaire (Booster) qui porte son énergie à 2.75 GeV, énergie de fonctionnement de SOLEIL. Les électrons sont alors injectés dans l'anneau de stockage de 354 m de circonférence où ils tournent pendant plusieurs heures. C'est dans cet anneau que des dispositifs magnétiques font osciller les électrons pour produire le rayonnement synchrotron. Celui-ci est ensuite dirigé vers les lignes de lumière par des systèmes optiques. Un schéma du dispositf et une photographie d'une ligne de lumière sont visibles sur la figure II.10. Le rayonnement est émis sur toute la circonférence de l'anneau : à la fois par les aimants de courbure (permettant, en plus de générer le rayonnement, de contrôler la trajectoire des électrons) mais aussi par les onduleurs (succession d'aimants alternés). L'énergie perdue par les électrons en émettant le rayonnement synchrotron est compensée par des cavités radiofréquences accélératrices. Le synchrotron SOLEIL possède 31 lignes de lumière chacune spécialisée dans un domaine d'énergie allant de 1 meV (infrarouge lointain) à 100 keV (rayons X durs). Toutes nos expériences de spectroscopie THz ont été faites sur la ligne AILES spécialisée dans le rayonnement THz et infrarouge lointain.

2.3.2 Ligne de lumière AILES

La ligne AILES du synchrotron SOLEIL est optimisée pour des études dans la gamme d'énergie $8 - 3000\,\mathrm{cm}^{-1}$ ($1 - 400\,\mathrm{meV}$). Celle-ci est divisée en deux stations. AILES A est consacrée à l'étude des milieux dilués et plus particulièrement aux études rotovibrationnelles de systèmes moléculaires. AILES B est consacrée aux études optiques en matière condensée. Un miroir de sélection permet d'envoyer le rayonnement infrarouge et THz synchrotron sur une des deux stations. Pour les mesures de spectroscopie THz présentées dans le chapitre V, c'est la station B qui a été utilisée.

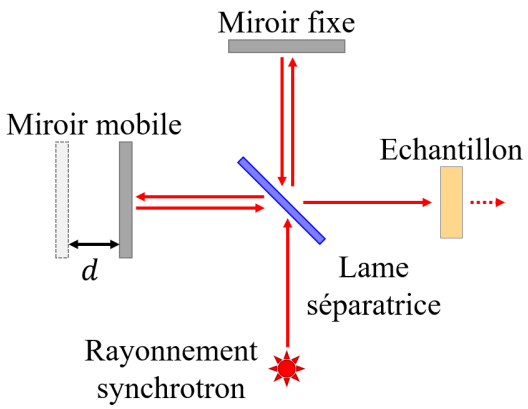


FIGURE II.11 – **Schéma d'un interféromètre de Michelson.** La lumière incidente est séparée par une lame séparatrice puis est recombinée et envoyée sur le détecteur. La différence de chemin optique entre les deux parties du faisceau est de $2d$.

Spectrométrie à transformée de Fourier. Sur AILES, les mesures résolues en fréquence sont réalisées par spectrométrie à transformée de Fourier. Cette méthode donne accès à un flux de photons élevé et une grande résolution spectrale en plus de permettre des mesures rapides. Le principe (décrit en détail dans la référence [Bat78]) est d'utiliser un interféromètre de Michelson (figure II.11) composé d'un miroir fixe, d'un miroir mobile et d'une lame séparatrice semi-réfléchissante. Le faisceau lumineux envoyé sur la lame séparatrice est séparé en deux parties cohérentes d'égale intensité : la première est transmise à travers la lame vers le miroir fixe alors que la seconde est réfléchie en direction du miroir mobile. Une fois réfléchi sur les deux miroirs, le faisceau est recombiné sur la lame séparatrice et est dirigé vers le détecteur. Le déplacement d du miroir mobile par rapport au miroir fixe entraîne une différence de chemin optique $\delta = 2d$ entre les deux faisceaux lumineux.

Pour une source monochromatique de longueur d'onde λ et de nombre d'onde $\nu = \lambda^{-1}$, il y a interférence constructive entre les deux faisceaux pour $\delta = n\lambda$ et interférence destructive pour $\delta = (n + 1/2)\lambda$ avec $n \in \mathbb{N}$. On mesure sur le détecteur l'interférogramme $I(\delta, \nu)$ [Bel72]

$$I(\delta, \nu) = \frac{I(\nu)}{2}(1 + \cos(2\pi\delta\nu)) \tag{II.64}$$

où $I(\nu)$ désigne l'intensité de la source au nombre d'onde ν. L'avantage de l'interférométrie à transformée de Fourier est de pouvoir, en une seule mesure, obtenir l'intensité transmise pour chaque longueur d'onde λ et donc d'utiliser le rayonnement synchrotron polychromatique. Dans ce cas, l'interférogramme mesuré $I(\delta)$ correspond à l'intégration de $I(\delta, \nu)$ sur toutes les longueurs d'ondes $\nu \in]0, +\infty[$ et on peut retrouver l'intensité de la source à la fréquence ν en calculant la transformée (cosinus) de Fourier inverse :

$$I(\nu) = \int_0^{+\infty} [2I(\delta) - I(\delta = 0)] \cos(2\pi\delta\nu) \mathrm{d}\delta. \tag{II.65}$$

En pratique, le déplacement d du miroir est limité et l'intégrale sur la variable δ ne peut être calculée sur $]0, +\infty[$ mais seulement sur une longueur finie comprise entre 0 et $\delta_{\max} = 2d_{\max}$. Cette troncation de l'intégrale introduit une résolution instrumentale $\Delta\nu = 1/2d_{\max}$.

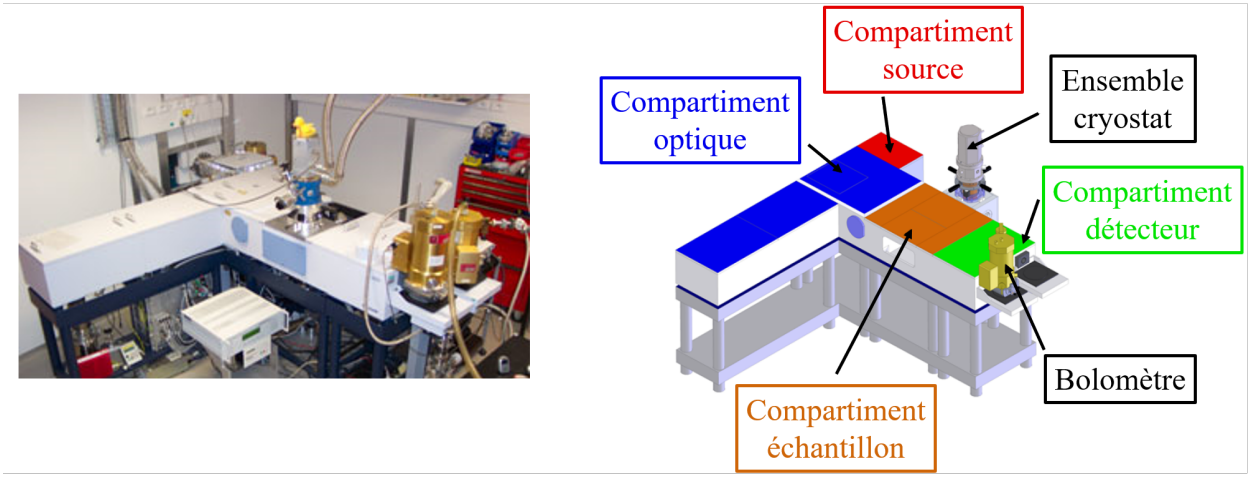


FIGURE II.12 – **Station de mesure AILES B.** A gauche : photographie de la station (issue de la référence [AIL01]). A droite : schéma de la station (adapté de la référence [Lan19]). Le faisceau synchrotron entre par le compartiment source.

Mesure sur la station AILES B. Le spectromètre de la station AILES B est un instrument Bruker IFS125HR dont une photographie et un schéma sont visibles sur la figure II.12. Le faisceau synchrotron arrive dans le dispositif puis passe par l'interferomètre de Michelson. Le miroir mobile peut se déplacer de 1 m, la résolution en énergie est donc de 0.005 cm^{-1}. Dans la gamme $5 - 40\,cm^{-1}$, deux lames séparatrices peuvent être utilisées :

— Mylar de 125 µm, adaptée pour des mesures entre 5 et 40 cm^{-1} hormis vers 26 cm^{-1} ;
— Mylar de 50 µm, adaptée pour des mesures entre 15 et 55 cm^{-1}.

Le faisceau recombiné sur la lame séparatrice passe ensuite vers l'environnement échantillon. La ligne offre plusieurs possibilités : cryostat à tube pulsé, cryostat à désaimantation adiabatique, cellule à enclume diamant et ensemble haute pression et basse température. Après l'échantillon, le faisceau est détecté par un bolomètre. Ce type de détecteur utilise un matériau absorbeur de photon qui convertit l'énergie du rayonnement en chaleur : le changement de température fait varier la résistance électrique de l'absorbeur qui est ensuite mesurée.

Pour nos expériences, nous avons utilisé un bolomètre refroidi à 1.6 K par un bain d'hélium liquide pompé et le cryostat à tube pulsé pour refroidir l'échantillon. Celui-ci permet d'atteindre 6 K en présence du faisceau synchrotron. Le refroidissement est basé sur un cycle de Stirling (succession de 4 transformations : compression isotherme, refroidissement isochore, détente isotherme, chauffage isochore) appliqué à de l'hélium et répété périodiquement [11].

11. A la différence d'un moteur de Stirling classique qui utilise deux pistons pour la compression et la détente, un seul piston est utilisé dans un cryostat à tube pulsé afin d'éviter les vibrations proche de l'échantillon. La chambre d'expansion et le piston de détente sont remplacés par un tube isolé thermiquement (hormis à son entrée ou il est en contact avec l'échantillon). Un réservoir est connecté à l'autre extrémité du tube par un tuyau de faible diamètre. Le seul déplacement du piston du compresseur permet d'assurer la compression et la détente isotherme et entraîne un gradient de pression au sein du tube : à l'entrée du tube, la pression et la température du fluide sont plus faibles alors que du côté du réservoir, la pression et la température sont plus grandes. Lors de la détente isotherme, le fluide capte l'énergie disponible à son point le plus froid, c'est à dire au niveau de l'échantillon.

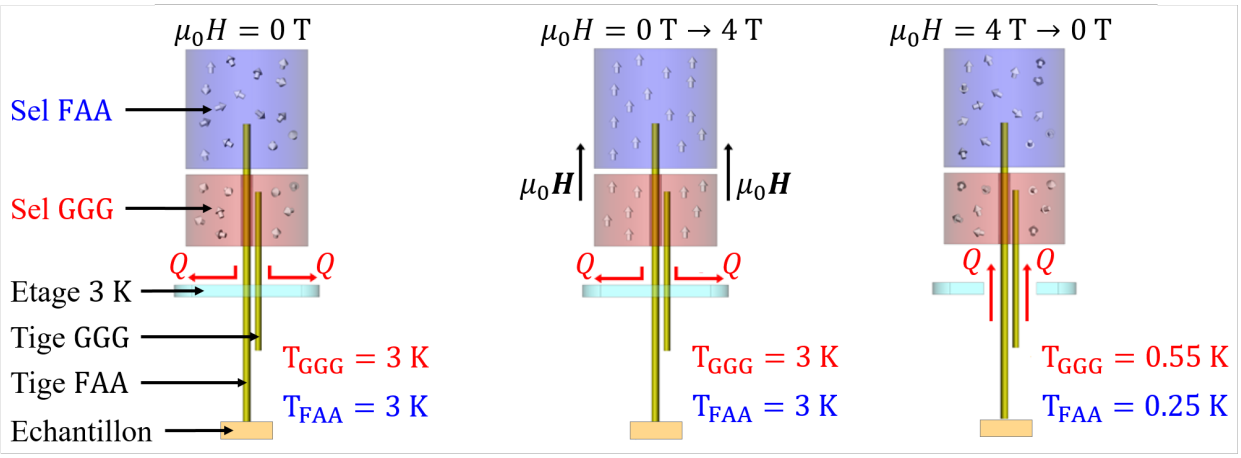


FIGURE II.13 – **Principe de fonctionnement d'un cryostat ADR.** Pour ce cryostat, deux sels paramagnétiques sont utilisés : du sulfate d'ammonium ferrique FAA et du grenat de godolinium-gallium GGG. Ces deux sels sont thermiquement isolés et reliés à une tige cryogénique en cuivre et or. La tige GGG est en contact avec divers éléments du cryostat alors que la tige FFA est connectée au support échantillon. Le processus de refroidissement se déroule en 3 étapes. A gauche : les sels sont refroidis à 3 K par un cryostat à tube pulsé double étage en 21 h. Les moments magnétiques des sels sont totalement désordonnés durant ce processus. Au centre : une bobine supraconductrice permet d'appliquer progressivement un champ magnétique de 4 T en 45 min ce qui a pour conséquence d'orienter les moments magnétiques. Les sels sont en contact thermique avec un étage à 3 K et leur température reste constante. Le champ magnétique est maintenu durant 2 h. A droite : les sels sont isolés thermiquement de l'étage 3 K et le champ magnétique est abaissé jusqu'à devenir nul. En se désalignant, les dipoles magnétiques captent de l'énergie à leur environnement. Les seules sources d'énergie disponible sont les tiges de cuivre qui sont donc refroidies. En présence du faisceau synchrotron, les températures minimales atteintes sont de 550 mK et 250 mK pour les tiges GGG et FAA respectivement. Ce processus dure 45 min. Figure adaptée de la référence [Lan19].

Des mesures prospectives jusqu'à 250 mK ont également été faites sur le cryostat à désaimantation adiabatique (ADR) dont le fonctionnement utilise l'effet magnéto-calorique [PG99] : il s'agit de désaimanter adiabatiquement des sels paramagnétiques. Le processus est décrit succintement sur la figure II.13 et des informations complémentaires peuvent être trouvées dans l'ouvrage de G. K. White [Whi59]. Le cryostat utilisé sur la ligne AILES est un cryostat commercial Rainier 103 (HPD Inc) dont l'adaptation aux mesures optiques est dûe à B. Langérôme et collaborateurs [Lan19]. Le temps total de refroidissement de l'échantillon est d'environ 24 h. En l'absence de rayonnement, la température peut atteindre 64 mK tandis qu'en présence du faisceau synchrotron, les ouvertures optiques modifient la température minimale atteinte qui passe à 250 mK au niveau de l'échantillon. Celle-ci peut être maintenue constante environ 4 h. Ce dispositif est récent (2019) et est à ce jour encore en phase de développement.

3 Diffusion de neutrons

3.1 Principes généraux et intérêts

3.1.1 Propriétés des neutrons

Le neutron est une particule de masse $m_\mathrm{n} = 1.675 \times 10^{-27}$ kg découverte par J. Chadwick en 1932 [Cha32]. C'est un baryon composé de trois quarks : 2 quarks down (de charge $-1/3e$) et un quark up (de charge $2/3e$) ce qui en fait une particule de charge nulle, insensible aux charges électriques. Son spin 1/2 lui confère un moment magnétique de spin $\mu_\mathrm{n} = \gamma_\mathrm{n}\mu_\mathrm{N}$ où $\gamma_\mathrm{n} = -1.913$ est le facteur gyromagnétique du neutron et $\mu_\mathrm{N} = 5.051 \times 10^{-27}\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{T}^{-1}$ est le magnéton nucléaire. Le neutron interagit principalement de deux façons avec la matière :

— Directement avec les noyaux atomiques via l'interaction forte ;

— Avec les atomes magnétiques par interaction dipolaire magnétique.

C'est donc un excellent outil pour sonder les propriétés nucléaires et magnétiques de la matière. Comme pour toute particule, on peut assigner une longueur d'onde λ et un vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ au neutron en fonction de son energie :

$$E = \frac{h^2}{2m_\mathrm{n}\lambda^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_\mathrm{n}}. \tag{II.66}$$

Les expériences de matière condensée nécessitent des neutrons dont la longueur d'onde est de l'ordre des distances inter-atomique (quelques Å) et d'énergie de même ordre de grandeur que les excitations de basse énergie de la matière (phonons acoustiques, magnons, etc.). Il s'agit de neutrons lents ($E < 0.5\,\mathrm{eV}$) parmis lesquels on distingue les neutrons chauds, thermiques et froids dont les énergies sont récapitulées dans le tableau II.1. La suite de cette section a vocation de décrire l'interaction des neutrons lents avec la matière et sera basée sur les ouvrages détaillés de G. L. Squires et S. W. Lovesey [Squ78 ; Lov84a ; Lov84b].

Type de neutrons	Gamme d'énergie
Chauds	$0.5\,\mathrm{eV} > E > 50\,\mathrm{meV}$
Thermiques	$E \simeq 25\,\mathrm{meV}$
Froids	$5\,\mathrm{meV} < E < 0.5\,\mathrm{meV}$

Tableau II.1 – **Classification des neutrons en fonction de leurs énergies.**

3.1.2 Observable : section efficace de diffusion

Lorsqu'un neutron interagit avec la matière, il passe d'un état initial $|\boldsymbol{k}_\mathrm{i}\sigma_\mathrm{i}\rangle$ à un état final $|\boldsymbol{k}_\mathrm{f}\sigma_\mathrm{f}\rangle$ où $|\boldsymbol{k}_\mathrm{i}\rangle$ et $|\boldsymbol{k}_\mathrm{f}\rangle$ s'identifient aux vecteurs d'onde et $|\sigma_\mathrm{i}\rangle$ et $|\sigma_\mathrm{f}\rangle$ aux spins initiaux et finaux du neutron. Durant le processus, le neutron échange avec la cible :

— Une quantité de mouvement $\hbar\boldsymbol{Q}$ où le vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{k}_\mathrm{i} - \boldsymbol{k}_\mathrm{f}$ correspond à la variation de vecteur d'onde de neutron diffusé ;

— Une énergie $\hbar\omega$ où $\hbar\omega = E_\mathrm{i} - E_\mathrm{f}$ avec E_i et E_f l'énergie initiale et finale du neutron. On parle de processus Stokes si le neutron perd de l'énergie ($\hbar\omega > 0$) et de processus Anti-Stokes dans le cas inverse ($\hbar\omega < 0$).

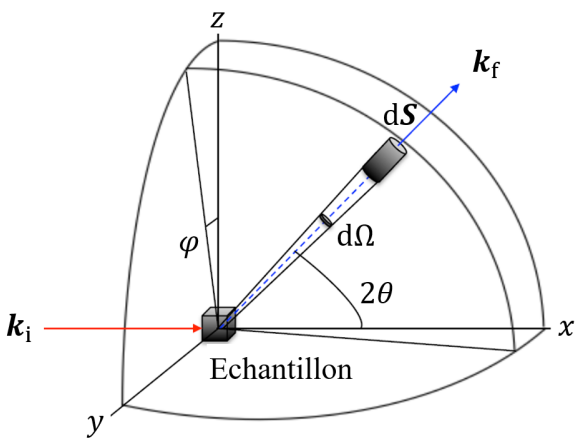


FIGURE II.14 – **Schéma d'une expérience de diffusion.** Un faisceau incident de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}_\mathrm{i}$ interagit avec un échantillon cible et est diffusé dans la direction $\boldsymbol{k}_\mathrm{f}(2\theta, \phi)$.

Une expérience de diffusion de neutrons consiste à mesurer la section efficace différentielle partielle de diffusion $\mathrm{d}^2\sigma/\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E_\mathrm{f}$ et donc à compter le nombre de neutrons diffusés par un échantillon cible dans un angle solide $\mathrm{d}\Omega$ autour de la direction $\boldsymbol{k}_\mathrm{f}(2\theta, \phi)$ avec une énergie comprise entre E_f et $E_\mathrm{f} + \mathrm{d}E_\mathrm{f}$ (figure II.14). Expérimentalement, les variables $k_\mathrm{i} = |\boldsymbol{k}_\mathrm{i}|$ et $k_\mathrm{f} = |\boldsymbol{k}_\mathrm{f}|$ sont reliées par l'équation du triangle de diffusion

$$Q^2 = k_\mathrm{i}^2 + k_\mathrm{f}^2 - 2k_\mathrm{i}k_\mathrm{f}\cos 2\theta = k_\mathrm{i}^2\left(2 - 2\sqrt{1 - \frac{E}{E_\mathrm{i}}}\cos 2\theta - \frac{E}{E_\mathrm{i}}\right). \tag{II.67}$$

Tous les points $(Q = |\boldsymbol{Q}|, E = \hbar\omega)$ ne peuvent donc pas être atteints : le neutron ne peut pas transférer plus de deux fois son impulsion initiale et ne peut pas perdre plus que son énergie totale. L'étendue en Q accessible diminue avec $\hbar\omega$ et est maximum pour $\hbar\omega = 0$.

L'interaction des neutrons lents avec la matière est faible et les neutrons sont généralement diffusés une seule fois dans l'échantillon. Aussi, les processus de diffusion peuvent être traités comme une perturbation du premier ordre (approximation de Born). Dans ce cas, la section efficace différentielle partielle de diffusion est donnée par la règle d'or de Fermi

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E_\mathrm{f}}\right) = \frac{k_\mathrm{f}}{k_\mathrm{i}}\left(\frac{m_\mathrm{n}}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\sigma_\mathrm{i},\lambda_\mathrm{i}} p_{\sigma_\mathrm{i}} p_{\lambda_\mathrm{i}} \sum_{\sigma_\mathrm{f},\lambda_\mathrm{f}} |\langle \boldsymbol{k}_\mathrm{f}\sigma_\mathrm{f}\lambda_\mathrm{f}|\widehat{V}(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{k}_\mathrm{i}\sigma_\mathrm{i}\lambda_\mathrm{i}\rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_\mathrm{i} - E_\mathrm{f}) \tag{II.68}$$

où $\widehat{V}(\boldsymbol{r})$ est le potentiel de diffusion qui dépend du système diffuseur considéré et $|\lambda_\mathrm{i}\rangle$, $|\lambda_\mathrm{f}\rangle$ les états initiaux et finaux de l'échantillon. En notant $\boldsymbol{r}$ la position du neutron et en assimilant les faisceaux de neutrons incidents et diffusés à des ondes planes l'équation précédente se réécrit

$$\begin{aligned}\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E_f}\right) &= \frac{k_\mathrm{f}}{k_\mathrm{i}} \sum_{\sigma_\mathrm{i},\lambda_\mathrm{i}} p_{\sigma_\mathrm{i}} p_{\lambda_\mathrm{i}} \sum_{\sigma_\mathrm{f},\lambda_\mathrm{f}} |\langle \sigma_\mathrm{f}\lambda_\mathrm{f}|\widehat{a}(\boldsymbol{Q})|\sigma_\mathrm{i}\lambda_\mathrm{i}\rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_\mathrm{i} - E_\mathrm{f}),\\ \widehat{a}(\boldsymbol{Q}) &= \frac{m_\mathrm{n}}{2\pi\hbar^2}\langle \boldsymbol{k}_\mathrm{f}|\widehat{V}(\boldsymbol{r})|\boldsymbol{k}_\mathrm{i}\rangle = \frac{m_\mathrm{n}}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\mathrm{f}\cdot\boldsymbol{r}}\widehat{V}(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\mathrm{i}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \frac{m_\mathrm{n}}{2\pi\hbar^2}\int \widehat{V}(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\end{aligned} \tag{II.69}$$

avec $\widehat{a}(\boldsymbol{Q})$ l'opérateur amplitude de diffusion (proportionnel à la transformée de Fourier du potentiel d'interaction). L'équation II.69 est appelée équation maîtresse de diffusion.

3.2 Interactions neutrons - matière

3.2.1 Interaction nucléaire

L'interaction neutrons - noyaux est médiée par l'interaction forte significative seulement sur une distance très inférieure aux longueurs d'ondes des neutrons. Le potentiel d'interaction d'un centre diffuseur j situé en $\widehat{\boldsymbol{R}}_j$ est ponctuel à cette échelle et se modélise sous la forme

$$\widehat{V}_{\mathrm{N}}(\boldsymbol{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_{\mathrm{n}}} \sum_j \widehat{b}_j \delta\Big(\boldsymbol{r} - \widehat{\boldsymbol{R}}_j\Big) \tag{II.70}$$

où $\widehat{b}_j = b_j \widehat{\mathbb{1}}$ avec b_j la longueur de diffusion caractéristique de l'isotope et de l'état de spin nucléaire du noyau considéré [12]. Sa partie imaginaire est liée à la section efficace d'absorption du noyau. Hormis quelques exceptions, l'énergie des neutrons lents est loin des résonances nucléaires et l'absorption peut être négligée. L'amplitude de diffusion s'écrit directement

$$\widehat{a}_{\mathrm{N}}(\boldsymbol{Q}) = \sum_j \widehat{b}_j \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{R}}_j}. \tag{II.71}$$

En réinjectant cette quantité dans l'équation II.69, en sommant sur les états de spin des neutrons et en notant $\langle\cdot\rangle_{\mathrm{T}}$ la moyenne statistique sur les états $|\lambda_{\mathrm{i}}\rangle$ du système, on obtient pour des neutrons non polarisés la section efficace différentielle partielle de diffusion nucléaire :

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E_f}\right)_{\mathrm{N}} = \frac{k_{\mathrm{f}}}{k_{\mathrm{i}}}\frac{1}{2\pi\hbar}\sum_{jj'}\int_{-\infty}^{+\infty}\left\langle \widehat{b}_j^*\widehat{b}_{j'}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{R}}_j(0)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{R}}_{j'}(t)}\right\rangle_{\mathrm{T}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t. \tag{II.72}$$

En supposant une distribution aléatoire d'isotopes et de spins nucléaires, l'équation II.72 peut être séparée en une partie cohérente (coh) et une partie incohérente (inc) :

$$\begin{aligned}\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E_{\mathrm{f}}}\right)_{\mathrm{N}} &= \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E_{\mathrm{f}}}\right)_{\mathrm{N}}^{\mathrm{coh}} + \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E_{\mathrm{f}}}\right)_{\mathrm{N}}^{\mathrm{inc}} \\ &= \frac{k_{\mathrm{f}}}{k_{\mathrm{i}}}\frac{1}{2\pi\hbar}\sum_{jj'}\overline{b_j^*}\,\overline{b_{j'}}\int_{-\infty}^{+\infty}\left\langle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{R}}_j(0)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{R}}_{j'}(t)}\right\rangle_{\mathrm{T}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t \\ &+ \frac{k_{\mathrm{f}}}{k_{\mathrm{i}}}\frac{1}{2\pi\hbar}\sum_{j}\left(\overline{b_j^2} - \left(\overline{b_j}\right)^2\right)\int_{-\infty}^{+\infty}\left\langle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{R}}_j(0)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{R}}_j(t)}\right\rangle_{\mathrm{T}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t\end{aligned} \tag{II.73}$$

où $\overline{b_j}$ correspond à la longueur de diffusion moyenne d'un élément chimique donné, la valeur moyenne étant prise sur les différents isotopes et états de spin nucléaire. La section efficace de diffusion cohérente est proportionnelle à la double transformée de Fourier (en temps et espace) de la fonction de corrélation de paire. Elle renseigne donc sur les corrélations entre noyaux diffuseurs comme si le système était constitué de noyaux identiques (le noyau moyen) pour un élément chimique donné et permet d'obtenir des informations sur l'arrangement des atomes au sein d'un cristal périodique. La partie incohérente est reliée à la fonction d'autocorrélation et rend compte de la corrélation d'un noyau avec lui-même. Ce terme est une sonde précise de la dynamique d'un centre diffuseur mais n'a pas d'intérêt pour un système statique : il sera omis dans la suite.

12. Une définition plus générale de $\widehat{b}_j$ est donnée par $\widehat{b}_j(I) = A_j(I)\widehat{\mathbb{1}} + B_j\widehat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\widehat{\boldsymbol{I}}/2$ avec $\widehat{\boldsymbol{I}}$ le spin du noyau, $\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$ le spin du neutron et A_j et B_j deux grandeurs caractéristiques de l'isotope considéré. Le second terme n'induit une contribution cohérente que si un ordre des spins nucléaires existe (ce qui n'est possible qu'à très basse température ou sous fort champ magnétique) et sera donc négligé.

3.2.2 Interaction magnétique

L'étendu du nuage électronique d'un atome étant bien plus importante que la taille du neutron, ce dernier peut être considéré comme ponctuel. Le potentiel d'interaction entre le dipôle magnétique ponctuel du neutron $\widehat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathrm{n}} = \gamma_{\mathrm{n}}\mu_{\mathrm{N}}\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$ (avec $\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$ les matrices de Pauli) et le champ $\boldsymbol{B}_{\mathrm{e}}$ créé par l'ensemble des électrons non appariés s'écrit alors directement

$$\widehat{V}_{\mathrm{M}}(\boldsymbol{r}) = -\widehat{\boldsymbol{\mu}}_{\mathrm{n}} \cdot \widehat{\boldsymbol{B}}_{\mathrm{e}}(\boldsymbol{r}). \tag{II.74}$$

Le caractère non ponctuel du potentiel II.74 rend le calcul de l'amplitude de diffusion et de ses éléments de matrice dans le cas général particulièrement complexe. Pour des électrons suffisament localisés autour des noyaux et pour $|\boldsymbol{Q}|$ suffisament faible, on peut utiliser l'approximation dipolaire qui permet d'introduire dans le calcul le facteur de forme magnétique $f_j(\boldsymbol{Q})$ de chaque atome j (qui s'identifie à la transformée de Fourier de la densité électronique de ses électrons non appariés). Cette quantité permet factoriser l'amplitude de diffusion magnétique $\widehat{a}_{\mathrm{M}}$ en une somme portant sur chaque centre diffuseur j,

$$\widehat{a}_{\mathrm{M}}(\boldsymbol{Q}) = \sum_j \frac{\gamma r_0}{2\mu_{\mathrm{B}}} f_j(\boldsymbol{Q})\widehat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \widehat{\boldsymbol{m}}_j^{\perp} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{R}}_j} \tag{II.75}$$

avec $\widehat{\boldsymbol{m}}_j^{\perp}$ la projection du moment magnétique de l'atome j sur le plan perpendiculaire à $\boldsymbol{Q}$ et $\gamma r_0/2 = -2.26 \times 10^{-15}\,\mathrm{m}$ (amplitude de diffusion en $Q = 0$ pour un moment magnétique de $1\,\mu_{\mathrm{B}}$). Cette relation indique que seule la composante du moment magnétique atomique perpendiculaire au vecteur de diffusion $\boldsymbol{Q}$ intervient dans la diffusion. Généralement, $f(\boldsymbol{Q})$ est décroissant : la diffusion magnétique est plus intense à faible vecteur de diffusion.

En insérant l'amplitude de diffusion dans l'équation maitresse II.69 et en sommant sur les états de spin du neutron, il vient pour des neutrons non polarisés

$$\begin{aligned}\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E_{\mathrm{f}}}\right)_{\mathrm{M}} &= \frac{k_{\mathrm{f}}}{k_{\mathrm{i}}}\left(\frac{\gamma r_0}{2}\right)^2 \sum_{\alpha\beta}\left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2}\right) S_{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\omega),\\ S_{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\omega) &= \frac{1}{2\pi\hbar}\sum_{jj'} f_j^*(\boldsymbol{Q}) f_{j'}(\boldsymbol{Q}) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\mu_{\mathrm{B}}^2}\left\langle \widehat{m}_j^{\alpha}(0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}_j(0)}\widehat{m}_{j'}^{\beta}(0)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{R}}_{j'}(t)}\right\rangle_{\mathrm{T}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t\end{aligned} \tag{II.76}$$

où $(\delta_{\alpha\beta} - Q_\alpha Q_\beta/Q^2)$ est le facteur de polarisation qui traduit le fait que seule la projection sur le plan perpendiculaire à $\boldsymbol{Q}$ de l'aimantation peut être sondée. La quantité $S(\boldsymbol{Q},\omega) = \sum_{\alpha\beta}(\delta_{\alpha\beta} - Q_\alpha Q_\beta/Q^2)S_{\alpha\beta}(\boldsymbol{Q},\omega)$ est la fonction de diffusion qui s'interprète comme la double transformée de Fourier de la fonction de corrélation de l'aimantation $\boldsymbol{M}$. On peut séparer $S(\boldsymbol{Q},\omega)$ en une contribution statique qui contient les processus indépendants du temps,

$$S_{\alpha\beta}^{\mathrm{s}}(\boldsymbol{Q},\omega) \propto \delta(\hbar\omega)\left\langle \widehat{M}_\alpha(-\boldsymbol{Q},0)\right\rangle_{\mathrm{T}}\left\langle \widehat{M}_\beta(\boldsymbol{Q},0)\right\rangle_{\mathrm{T}}, \tag{II.77}$$

et une contribution dynamique associée aux corrélations des fluctuations magnétiques,

$$\begin{aligned}S_{\alpha\beta}^{\mathrm{d}}(\boldsymbol{Q},\omega) &\propto \int_{-\infty}^{+\infty}\left\langle\left(\widehat{M}_\alpha(-\boldsymbol{Q},0) - \left\langle\widehat{M}_\alpha(-\boldsymbol{Q},0)\right\rangle_{\mathrm{T}}\right)\left(\widehat{M}_\beta(\boldsymbol{Q},t) - \left\langle\widehat{M}_\beta(\boldsymbol{Q},0)\right\rangle_{\mathrm{T}}\right)\right\rangle_{\mathrm{T}} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t\\ &\propto \frac{1}{\pi}\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}\left(\frac{\chi_{\alpha\beta}^{\mathrm{mm}}(\boldsymbol{Q},\omega) - \chi_{\beta\alpha}^{\mathrm{mm}*}(\boldsymbol{Q},\omega)}{2\mathrm{i}}\right).\end{aligned} \tag{II.78}$$

Le lien entre la fonction de diffusion S^{d} et la susceptibilité magnétique χ^{mm} (sa partie absorptive plus précisémment) correspond au théorème fluctuation-dissipation [JM91].

3.3 Sections efficaces de diffusion

Les contributions nucléaires et magnétiques à la section efficace différentielle de diffusion partielle (équations II.73 et II.76) contiennent un terme [13]

$$\left\langle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\left(\widehat{\boldsymbol{R}}_j(0)-\widehat{\boldsymbol{R}}_{j'}(t)\right)}\right\rangle_{\mathrm{T}} = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot(\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{R}_{m'}-\boldsymbol{r}_{l'})}\left\langle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\left(\widehat{\boldsymbol{u}}_l(0)-\widehat{\boldsymbol{u}}_{l'}(t)\right)}\right\rangle_{\mathrm{T}}. \tag{II.79}$$

Dans cette équation, la position $\widehat{\boldsymbol{R}}_j(t)$ d'un atome dans le cristal a été décomposée en $\widehat{\boldsymbol{R}}_j(t) = \widehat{\boldsymbol{R}}_m + \widehat{\boldsymbol{r}}_l + \widehat{\boldsymbol{u}}_l(t)$ avec $\widehat{\boldsymbol{R}}_m \equiv \boldsymbol{R}_m\widehat{\mathbb{1}}$ la position de la maille unité dans le cristal, $\widehat{\boldsymbol{r}}_l \equiv \boldsymbol{r}_l\widehat{\mathbb{1}}$ la position d'équilibre de l'atome dans la maille unité et $\widehat{\boldsymbol{u}}_l$ la déviation de la position d'équilibre. Pour des déplacements faibles par rapport à la distance interatomique, on peut utiliser l'approximation harmonique et

$$\left\langle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\left(\widehat{\boldsymbol{u}}_l(0)-\widehat{\boldsymbol{u}}_{l'}(t)\right)}\right\rangle_{\mathrm{T}} = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left\langle\left(\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{u}}_{l'}(0)\right)^2\right\rangle_{\mathrm{T}}}\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left\langle\left(\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{u}}_l(t)\right)^2\right\rangle_{\mathrm{T}}}\,\mathrm{e}^{\left\langle\left(\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{u}}_{l'}(0)\right)\left(\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{u}}_l(t)\right)\right\rangle_{\mathrm{T}}}. \tag{II.80}$$

Le calcul de $\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left\langle\left(\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{u}}_l(t)\right)^2\right\rangle_{\mathrm{T}}}$ montre que cette quantité est indépendante du temps [Sch10]. Le terme

$$\mathrm{e}^{-W_l(\boldsymbol{Q})} = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left\langle\left(\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{u}}_l(t)\right)^2\right\rangle_{\mathrm{T}}} \equiv \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\left\langle\widehat{u}_l\right\rangle_{\mathrm{T}}^2 Q^2} \tag{II.81}$$

est alors appelé facteur de Debye Waller de l'atome l. Celui-ci est proportionnel à la valeur moyenne au carré du déplacement atomique projeté sur la direction de $\boldsymbol{Q}$ et s'interprète comme la déviation à la position d'équilibre due aux fluctuations thermiques.

Le développement à l'ordre 1 de la seconde partie de l'équation II.80 s'écrit

$$\mathrm{e}^{\left\langle\left(\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{u}}_{l'}(0)\right)\left(\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{u}}_l(t)\right)\right\rangle_{\mathrm{T}}} \simeq 1 + \left\langle\left(\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{u}}_{l'}(0)\right)\left(\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{u}}_l(t)\right)\right\rangle_{\mathrm{T}}. \tag{II.82}$$

Pour la section efficace nucléaire, le premier terme (ordre 0) donnera une contribution élastique (indépendante du temps) à la diffusion tandis que le second terme participera à la section efficace nucléaire inélastique (section efficace à 1 phonon). Pour la diffusion magnétique, nous ne garderons que le terme d'ordre 0 dans l'équation précédente : la séparation de la diffusion magnétique en une partie statique et une partie dynamique fera émerger deux contributions, élastique magnétique et inélastique magnétique respectivement [14]. On passe en revue ces différentes contributions ci-après.

3.3.1 Diffusion élastique

La diffusion élastique est définie comme la diffusion sans transfert d'énergie entre la sonde et la cible : $\hbar\omega = E_{\mathrm{i}} - E_{\mathrm{f}} = E_{\lambda_{\mathrm{f}}} - E_{\lambda_{\mathrm{i}}} = 0$. Cette partie de la section efficace de diffusion va donner des renseignements sur la structure statique nucléaire et magnétique de l'échantillon.

13. Pour la contribution magnétique, il faut supposer que le mouvement des ions est indépendant de l'orientation des moments magnétiques :

$$\left\langle \widehat{m}_j^{\alpha}(0)\widehat{m}_{j'}^{\beta}(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{R}}_j(0)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{R}}_{j'}(t)}\right\rangle_{\mathrm{T}} \simeq \left\langle \widehat{m}_j^{\alpha}(0)\widehat{m}_{j'}^{\beta}(t)\right\rangle_{\mathrm{T}}\left\langle \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{R}}_j(0)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\widehat{\boldsymbol{R}}_{j'}(t)}\right\rangle_{\mathrm{T}}.$$

Cette approximation est justifiée si les effets magnéto-élastiques ne sont pas trop importants.

14. Le terme d'ordre 1 dans l'équation II.82 est généralement négligé pour la diffusion magnétique.

Diffusion élastique nucléaire cohérente. Dans un cristal, la relation

$$\sum_{m,m'} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot(\boldsymbol{R}_{m'}-\boldsymbol{R}_m)} = \frac{(2\pi)^3}{V} N_{\mathrm{cell}} \sum_{\boldsymbol{H}} \delta(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{H}) \tag{II.83}$$

où $\boldsymbol{H}$ est un vecteur du réseau réciproque, N_{cell} le nombre de cellules unités dans le cristal et V le volume d'une maille unité permet d'écrire la section efficace différentielle partielle de diffusion nucléaire élastique sous la forme :

$$\begin{gathered}\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E_{\mathrm{f}}}\right)_{\mathrm{N}}^{\mathrm{el}}(\boldsymbol{Q},\omega=0) = \delta(\hbar\omega)\frac{(2\pi)^3}{V} N_{\mathrm{cell}} \sum_{\boldsymbol{H}} |F_{\mathrm{N}}(\boldsymbol{Q})|^2 \delta(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{H}), \\ F_{\mathrm{N}}(\boldsymbol{Q}) = \sum_l \bar{b}_l \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_l} \mathrm{e}^{-W_l(Q)}.\end{gathered} \tag{II.84}$$

Le facteur de structure nucléaire élastique $F_{\mathrm{N}}(\boldsymbol{Q})$ contient les informations sur le contenu d'une maille unité. Le terme $\delta(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{H})$ exprime les conditions de réflection de Bragg et ne dépend à l'inverse que du réseau. La position des pics donne donc des informations sur la maille unité (paramètres de maille, angles, systèmes cristallographique) tandis que l'intensité des pics informe sur la nature et les coordonnées $\boldsymbol{r}_l$ des atomes dans cette maille.

Diffusion élastique magnétique. On considère à présent des atomes magnétiques en $\boldsymbol{R}_m+\boldsymbol{r}_l$ dont on note $\langle \widehat{\boldsymbol{m}}_{m,l}\rangle \equiv \boldsymbol{m}_{m,l}$ les moments magnétiques. Dans une structure ordonnée, la distribution de moments est périodique dans l'espace et peut être développée sous la forme d'une série de Fourier [Res14]

$$\boldsymbol{m}_{m,l} = \sum_{\boldsymbol{k}} \boldsymbol{m}^{\perp}_{\boldsymbol{k},l} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_m} \tag{II.85}$$

où $\langle \widehat{\boldsymbol{m}}^{\perp}_{\boldsymbol{k},l}\rangle \equiv \boldsymbol{m}^{\perp}_{\boldsymbol{k},l}$ sont les composantes de Fourier de la distribution de moments associées au vecteur de propagation $\boldsymbol{k}$. Ces vecteurs caractérisent la périodicité de l'ordre magnétique par rapport à l'ordre nucléaire. Pour un ordre magnétique dont la périodicité est L fois la périodicité de l'ordre nucléaire dans la direction $\boldsymbol{H}$ de l'espace réciproque, $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{H}/L$ où $\boldsymbol{k}$ est choisi dans la première zone de Brillouin. On a par exemple $\boldsymbol{k} = (1/2, 0, 0)$ pour un antiferromagnétique selon un axe cristallographique a et $\boldsymbol{k} = (0, 0, 0)$ pour un ferromagnétique. La description de structures magnétiques complexes peut faire intervenir plusieurs vecteurs $\boldsymbol{k}$ (structure *multi-k*) ou des composantes du vecteur de propagation irrationnelles (ordre *incommensurable*).

En introduisant cette quantité dans l'équation II.77, on obtient la section efficace différentielle partielle de diffusion magnétique élastique :

$$\begin{gathered}\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E_{\mathrm{f}}}\right)_{\mathrm{M}}^{\mathrm{el}}(\boldsymbol{Q},\omega=0) = \delta(\hbar\omega)\frac{(2\pi)^3}{V} N_{\mathrm{cell}} \sum_{\boldsymbol{H}}\sum_{\boldsymbol{k}} |\boldsymbol{F}_{\mathrm{M}_\perp}(\boldsymbol{Q})|^2 \delta(\boldsymbol{Q}-(\boldsymbol{H}+\boldsymbol{k})), \\ \boldsymbol{F}_{\mathrm{M}_\perp}(\boldsymbol{Q}) = \frac{\gamma r_0}{2\mu_{\mathrm{B}}} \sum_l f_l(\boldsymbol{Q}) \boldsymbol{m}^{\perp}_{\boldsymbol{k},l} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_l} \mathrm{e}^{-W_l}.\end{gathered} \tag{II.86}$$

$\boldsymbol{F}_{\mathrm{M}_\perp}(\boldsymbol{Q})$ est la projection sur le plan perpendiculaire à $\boldsymbol{Q}$ du facteur de structure magnétique élastique. Pour une structure ordonnée, des pics de Bragg magnétique seront situés en $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{H} + \boldsymbol{k}$. Néanmoins, l'intensité mesurée sera nulle si $\boldsymbol{Q}$ est parallèle aux composantes de Fourier des moments magnétiques.

3.3.2 Diffusion inélastique

Contribution nucléaire à un phonon. Les phonons sont des excitations collectives liées à la vibration cohérente des atomes dans un composé cristallin. Pour un cristal de N atomes avec r atomes par maille unité, il existe $3N$ modes de phonons (modes normaux de déplacements) divisés en $3r$ branches de phonons (3 branches acoustiques et $3r-3$ branches optiques). Chaque mode est caractérisé par sa branche $b \in [\![1, r]\!]$ et son vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$ appartenant à la première zone de Brillouin (comportant N/r valeurs de $\boldsymbol{q}$ distinctes) ce qui définit son énergie par la relation de dispersion $\omega_b(\boldsymbol{q}) \equiv \omega_b^{\boldsymbol{q}}$. L'opérateur $\widehat{\boldsymbol{u}}_l$ de déviation de la position d'équilibre d'un atome l peut alors être exprimé en fonction de ces modes normaux de vibration et donc des opérateurs création $\widehat{\boldsymbol{a}}_b^{\boldsymbol{q}\dagger}$ et annihilation $\widehat{\boldsymbol{a}}_b^{\boldsymbol{q}}$ d'un phonon :

$$\widehat{\boldsymbol{u}}_l(t) = \sum_b^{3r} \sum_{\boldsymbol{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2m_l\omega_b^{\boldsymbol{q}}}} \left[\boldsymbol{e}_b^{\boldsymbol{q}}(l)\widehat{\boldsymbol{a}}_b^{\boldsymbol{q}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_b^{\boldsymbol{q}}t} + \boldsymbol{e}_b^{\boldsymbol{q}*}(l)\widehat{\boldsymbol{a}}_b^{\boldsymbol{q}\dagger}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_b^{\boldsymbol{q}}t}\right] \tag{II.87}$$

où m_l est la masse de l'atome l et $\boldsymbol{e}_b^{\boldsymbol{q}}(l)$ le vecteur polarisation du mode phonon décrivant le déplacement des atomes dans la maille unité. L'introduction de l'équation II.87 dans le second terme de l'équation II.82 donne la contribution nucléaire inélastique cohérente [Sch10] :

$$\begin{gathered}\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E_\mathrm{f}}\right)_\mathrm{N}^{\mathrm{inel}}(\boldsymbol{Q},\omega) = \frac{k_\mathrm{f}}{k_\mathrm{i}}\frac{(2\pi)^3}{V}\sum_{b,\boldsymbol{q},\boldsymbol{H}}|F_b^{\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{Q})|^2\delta(\boldsymbol{Q}-(\boldsymbol{H}\pm\boldsymbol{q}))\delta(\omega\mp\omega_b^{\boldsymbol{q}})\left[n_\mathrm{B}^{\pm}(\omega_b^{\boldsymbol{q}})\right], \\ F_b^{\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{Q}) = \sum_l \overline{b}_l\mathrm{e}^{-W_l}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}_l}\sqrt{\frac{\hbar}{2m_l\omega_b^{\boldsymbol{q}}}}(\boldsymbol{e}_b^{\boldsymbol{q}}(l)\cdot\boldsymbol{Q}).\end{gathered} \tag{II.88}$$

On commente rapidement les différents termes de cette relation [15].

1. La quantité $F_b^{\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{Q})$ est appelée facteur de forme du mode phonon de vecteur d'onde $\boldsymbol{q}$ de la branche b. L'expression précédente est fonction de Q^2 et $1/\omega_b^{\boldsymbol{q}}$: le signal est maximum pour les grandes valeurs de $\boldsymbol{Q}$ (ainsi que pour $\boldsymbol{Q} \parallel \boldsymbol{e}_b^{\boldsymbol{q}}(l)$) et les contributions les plus importantes sont données par les branches de basses énergies.
2. Les deux fonctions δ sont liées à des processus de conservation :
   — $\delta(\boldsymbol{Q}-(\boldsymbol{H}\pm\boldsymbol{q}))$ exprime la conservation du moment cristallin, $\boldsymbol{H}$ étant un vecteur du réseau réciproque et $\boldsymbol{q}$ appartenant à la première zone de Brillouin ;
   — $\delta(\omega\mp\omega_b^{\boldsymbol{q}})$ exprime la conservation de l'énergie : le neutron peut perdre de l'énergie en créant un phonon dans le système ou à l'inverse en gagner en annihilant un phonon.
3. Le facteur $n_\mathrm{B}^{\pm}(\omega_b^{\boldsymbol{q}})$ indique le niveau d'occupation du mode propre considéré :

$$n_\mathrm{B}^{-}(\omega_b^{\boldsymbol{q}}) = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_b^{\boldsymbol{q}})-1} \qquad \& \qquad n_\mathrm{B}^{+}(\omega_b^{\boldsymbol{q}}) = n_\mathrm{B}^{-}(\omega_b^{\boldsymbol{q}})+1 = \frac{1}{1-\exp(-\beta\hbar\omega_b^{\boldsymbol{q}})} \tag{II.89}$$

   où n_B^{-} est le facteur de Bose. n_B^{-} intervient pour un processus d'annihilation tandis que n_B^{+} intervient pour un processus de création. Cette asymétrie entre les processus de création et d'annihilation est dénommé principe de la balance détaillée :
   — Pour $T=0$, le système est dans son état fondamental et ne peut pas donner d'énergie aux neutrons : $n_\mathrm{B}^{-}(\omega) \to 0$ & $n_\mathrm{B}^{+}(\omega) \to 1$;
   — Pour $T \to +\infty$, les deux processus sont équiprobables : $n_\mathrm{B}^{\pm}(\omega) \to +\infty$.

15. Dans l'approximation de Born, l'amplitude de diffusion est proportionnelle au volume de l'échantillon. Cette caractéristique se retrouve dans le nombre de modes de phonons qui dépend du nombre d'atomes N.

Contribution magnétique. La nature des excitations magnétiques peut être très diverse en fonction du système étudié (magnétisme localisé, itinérant, système ordonné ou désordonné, etc). Parmi les plus importantes, on peut citer les magnons qui sont des excitations cohérentes pouvant être vues comme des ondes de spin. On sera par la suite intéressé par des excitations de *champ cristallin*. L'origine de ces excitations magnétiques à un site ($l = l'$) sera décrite dans le chapitre III. La double section efficace différentielle de diffusion s'écrit dans ce cas directement en terme d'éléments de matrice des opérateurs moments magnétiques à partir de la relation II.76 [MP10 ; Ray14] :

$$\begin{aligned}\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}E_\mathrm{f}}\right)_\mathrm{M}^\mathrm{inel}(\boldsymbol{Q},\omega) &= \frac{k_\mathrm{f}}{k_\mathrm{i}}\left(\frac{\gamma r_0}{2\mu_\mathrm{B}}\right)^2\sum_\alpha\left[1-\left(\frac{Q_\alpha}{Q}\right)\right]^2 \\ \times\sum_{nm}^{E_n\neq E_m} p_n\sum_l \mathrm{e}^{-2W_l(Q)} f_l(\boldsymbol{Q})|\langle n|\widehat{m}_l^\alpha|m\rangle|^2\delta(\hbar\omega-E_m-E_n)\end{aligned} \tag{II.90}$$

avec p_n est le poids de Boltzmann du niveau $|n\rangle$. La condition $E_n \neq E_m$ provient de la soustraction de la composante statique dans la fonction de diffusion. Le fait que la seule dépendance en $\boldsymbol{Q}$ soit due au facteur de Debye-Waller et au facteur de forme magnétique est liée à la nature localisée (à un site) de ces excitations.

3.4 Aspects expérimentaux

3.4.1 Production, monochromation et détection de neutrons

Production. La durée de vie des neutrons libres est de 15 min, ce qui impose de les produire au moment de leur utilisation. Les flux de neutrons utilisés pour la recherche proviennent actuellement de deux types d'installations.

1. **Les sources de type réacteur nucléaire :** les neutrons proviennent de la fission d'uranium ${}^{235}_{92}\mathrm{U}$ selon la réaction nucléaire

$$ {}^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \rightarrow {}^{236}_{92}\mathrm{U} \rightarrow \mathrm{X} + \mathrm{Y} + k\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} \tag{II.91}$$

   où X et Y sont les atomes produits et k le nombre de neutrons émis. Celui-ci vaut en moyenne 2.47. Les neutrons produits ont une énergie moyenne $E \simeq 2\,\mathrm{MeV}$. Comme la probabilité qu'ils provoquent la fission d'un noyau d'uranium et entretiennent la réaction en chaîne est plus faible que pour des neutrons thermiques, un modérateur (matériau ralentissant les particules sans les absorber) est nécessaire. Une partie des neutrons produits sert à maintenir la réaction tandis que l'autre partie est utilisée pour alimenter les instruments de mesure. Le flux obtenu par ce type de source étant très important, la plupart des installations de recherche fonctionnent donc grâce à un réacteur nucléaire. On mentionnera en particulier l'Institut Laue Langevin de Grenoble qui fournit le flux le plus intense du monde ($1.5 \times 10^{15}\,\mathrm{n\cdot s^{-1}\cdot cm^2}$) et le réacteur Français Orphée (Saclay), arrêté définitivement le 29 octobre 2019.

2. **Les sources à spallation :** ces sources sont basées sur un accélérateur de particule qui permet d'obtenir des protons de haute énergie ($\simeq 1\,\mathrm{GeV}$) projetés sur une cible de noyaux lourds (Pb,W,Hg,...). Plusieurs particules sont éjectées de la cible lors de ce processus, dont des neutrons. Ce type de source présente l'avantage d'avoir un faisceau facilement modulable et des déchets moins importants. Les sources ISIS (Angleterre), SINQ (Suisse) et le projet ESS (Suède) utilisent la spallation.

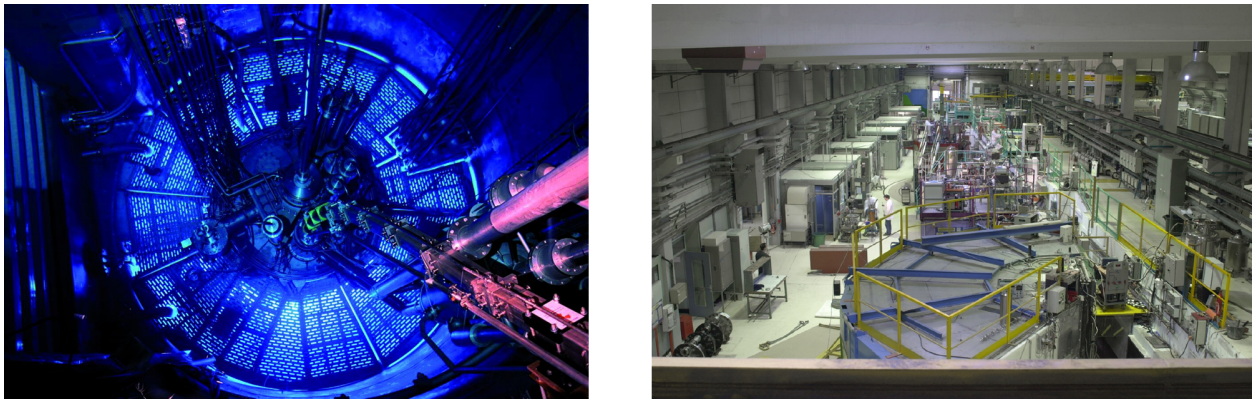


FIGURE II.15 – **Institut Laue Langevin.** A gauche : photographie de la piscine contenant le coeur du réacteur nucléaire (issue de la référence [ILL02]). La couleur bleu est due à l'effet Tcherenkov. A droite : photographie du hall des guides (issue de la référence [ILL03]). Différents instruments de diffusion neutronique sont visibles.

Monochromation. Le faisceau polychormatique obtenu en sortie du réacteur est ensuite extrait par un ou plusieurs guides afin d'alimenter les instruments. Afin de pouvoir réaliser des expériences résolues en énergie, le faisceau doit ensuite être rendu monochromatique. On présente ici deux dispositifs possibles pour cela.

1. **Alignement de monocristaux :** des monocristaux sont co-alignés afin de sélectionner les neutrons de longueur d'onde λ fixée grâce aux réflections de Bragg $\lambda = 2d \sin\theta$ où d est la distance entre deux plans cristallographiques et 2θ l'angle de Bragg. En fonction du type de monocristal (typiquement : graphite pyrolitique (PG), cuivre, germanium ou silicium en fonction de la gamme d'énergie) et en tournant le monochromateur afin que θ varie, plusieurs longueurs d'ondes peuvent être sélectionnées.
2. **Hachoirs :** ce dispositif fonctionne grâce à plusieurs disques perforés fabriqués à partir de matériaux absorbants et tournants à une fréquence fixe. Dans le cas le plus simple, un premier disque hache le faisceau (seule une partie des neutrons passent dans la fente) alors qu'un second disque va permettre de sélectionner seulement les neutrons ayant la bonne vitesse et donc la bonne énergie E.

Détection. Le neutron étant neutre, sa détection après diffusion passe par un milieu convertisseur siège d'une réaction nucléaire : le neutron est converti en une particule chargée qui crée un courant électrique finalement mesuré. Pour que la détection soit efficace, la section efficace de la réaction doit être élevée. Pour des neutrons lents, il s'agit souvent de réactions d'absorption avec les noyaux ^{10}B, ^{6}Li ou ^{3}He. Pour ce dernier, la réaction est

$$\mathrm{n} + {}^{3}\mathrm{He} \rightarrow \mathrm{p} + {}^{3}\mathrm{H}. \tag{II.92}$$

Les protons emis peuvent être détectés par des capteurs classiques de type CCD en silicium. L'émission des particules produites est isotrope ce qui permet de reconstituer le point d'impact du centre de masse et d'avoir des détecteurs sensibles à la position de l'impact. Par contre, pour des neutrons lents, il est difficile de remonter à l'énergie du neutron à partir de l'énergie de la particule chargée détectée. La mesure de l'énergie est donc réalisée avant le détecteur, par exemple par la mesure du temps de vol entre l'échantillon et le détecteur.

3.4.2 Expériences et instruments

Toutes les expériences de diffusion de neutrons de ce travail ont été faites à l'Institut Laue Langevin (ILL) ou au Laboratoire Léon Brillouin (LLB). Il s'agissait de mesures sur des échantillons polycristallins (poudres). A la différence d'un monocristal pour lequel les expériences doivent être réalisées à $\boldsymbol{Q}$ fixé à cause de l'anisotropie du système, les mesures sur poudres ne dépendent que de $Q = |\boldsymbol{Q}|$: l'information sur la direction du vecteur $\boldsymbol{Q}$ est perdue lors du processus de moyenne sur l'ensemble des cristallites.

Diffractomètres. Les diffractomètres de poudres utilisés lors de nos études fonctionnent à k_i fixé et les variations de Q sont mesurées en faisant varier l'angle 2θ. L'énergie des neutrons diffusés dans la direction k_f n'est pas discriminée mais est intégrée entre $-k_\mathrm{B}T$ et E_i, la quantité mesurée est donc la section efficace différentielle de diffusion :

$$\int_{-k_\mathrm{B}T}^{E_\mathrm{i}} \frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\Omega}\mathrm{d}\omega \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\Omega}\mathrm{d}\omega \equiv \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}. \tag{II.93}$$

Cette quantité est la somme des contributions élastiques et inélastiques. Il s'agit néanmoins d'une bonne approximation de la section efficace élastique lorsque l'énergie transférée est petite devant l'énergie initiale E_i du neutron. De plus, les contributions dynamiques apparaîtront comme un bruit de fond sur les diffractogrammes : les pics de Bragg recherchés sont situés en des valeurs de Q précises alors que la diffusion inélastique est distribuée sur l'ensemble du réseau réciproque.

G4.1 (LLB). Cet instrument utilise des neutrons froids de longueur d'onde comprise entre 2.43 Å et 5.5 Å obtenue par un monochromateur PG (002). Pour la longueur d'onde optimale $\lambda = 2.43$ Å, le flux est de $4 \times 10^6\,\mathrm{n \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}}$. Un multidétecteur de 800 cellules BFe_3 espacées de 0.1° permet de couvrir une ouverture en 2θ de 80°. Ce détecteur est mobile ce qui permet des mesures entre 3° à 105°. La meilleure résolution angulaire à faible angle de diffusion $Q < 60°$ en fait un instrument adapté à l'étude des structures magnétiques.

D1B (ILL). Ce diffractomètre à haut flux ($7.9 \times 10^6\,\mathrm{n \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}}$) utilise des neutrons thermiques de longueur d'onde $\lambda = 2.52$ Å sélectionnée par à un monochromateur PG (002). Une autre longueur d'onde, $\lambda = 1.28$ Å obtenue avec un monochromateur en germanium (311) est aussi accessible. Un multi-détecteur $^3He/CF_4$ sensible à la position de 1280 cellules séparées de 0.1° permet une mesure de l'intensité diffractée entre 0.8° et 128.8° simultanément. C'est un instrument très utilisé pour déterminer des structures magnétiques. Une photographie de l'instrument est visible sur la figure II.16.

D2B (ILL). Des mesures de très haute résolution angulaire, 0.05° en 2θ, peuvent être réalisées sur ce diffractomètre. Plusieurs longueurs d'ondes sont possibles entre 1.1 Å et 6 Å. L'instrument est optimisé pour des neutrons thermiques de longueur d'onde $\lambda = 1.594$ Å obtenue grâce à un monochromateur en germanium (335). A cette longueur d'onde, le flux est de l'ordre de $1 \times 10^6\,\mathrm{n \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}}$. La mesure est faite par 128 détecteurs ^3He séparés de 1.25° couvrant une gamme angulaire allant de 5° à 165°. Ces détecteurs sont mobiles et l'acquisition des données se fait en 25 pas de 0.05°. Cet instrument est adapté à des études structurales nécessitant une grande résolution et une large gamme angulaire.

Affinement de Rietveld & FullProf. Les mesures de diffraction ont été analysées avec le logiciel FullProf [Rod93] développé par J. Rodríguez-Carvajal et basé sur la méthode d'affinement de Rietveld [Rie67 ; Rie69]. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique et/ou magnétique de l'échantillon et d'affiner ensuite les différents paramètres. Pour cela, le logiciel FullProf cherche à minimiser la fonction

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_\mathrm{p}} \frac{1}{\sigma_i}\Big[y_i^{\mathrm{obs}} - y_i^{\mathrm{calc}}(\beta)\Big]^2 \tag{II.94}$$

où i parcourt les N_p points de mesures expériementaux, y_i^{obs} est l'intensité mesurée au point i, y_i^{calc} est l'intensité calculée au même point et σ_i est la variance de l'intensité mesurée au point i. L'intensité calculée dépend des n paramètres $(\beta_1, \dots \beta_n)$ du modèle et est la somme des contributions des reflexions de Bragg $\boldsymbol{h}$ ($\boldsymbol{H}$ ou $\boldsymbol{H}+\boldsymbol{k}$) et du bruit de fond b_i :

$$y_i^{\mathrm{calc}} = S \sum_{\boldsymbol{h}} I_{\boldsymbol{h}}^{\mathrm{calc}} F(2\theta_i - 2\theta_{\boldsymbol{h}}) + b_i \tag{II.95}$$

Dans cette équation, S est le facteur d'échelle, $F(2\theta_i - 2\theta_{\boldsymbol{h}})$ une fonction décrivant la forme du pic observé [16] et $I_{\boldsymbol{h}}^{\mathrm{calc}} = f_{\boldsymbol{h}}^{\mathrm{cor}} |F_{\boldsymbol{h}}^{\mathrm{calc}}|^2$ l'intensité calculée du pic $\boldsymbol{h}$ avec :

— $F_{\boldsymbol{h}}^{\mathrm{obs}}$ le facteur de structure élastique nucléaire F_N ou magnétique $\boldsymbol{F}_{\mathrm{M}_\perp}$;

— $f_{\boldsymbol{h}}^{\mathrm{cor}}$ un terme correctif qui rend compte de corrections d'origine instrumentale (collimation du faisceau, resolution spectrale, géométrie des détecteurs) ou liées à l'échantillon (correction d'absorption ou d'extinction).

La qualité du diffractogramme calculé est ensuite évaluée à l'aide du *Bragg R-factor* (R_B) et du *Rf-facteur* (R_F) pour les phases nucléaires [Rod01] :

$$\begin{aligned} R_\mathrm{B} &= 100 \frac{\sum_{\boldsymbol{h}} |I_{\boldsymbol{h}}^{\mathrm{obs}} - I_{\boldsymbol{h}}^{\mathrm{calc}}|}{\sum_{\boldsymbol{h}} \left|I_{\boldsymbol{h}}^{\mathrm{obs}}\right|}, \\ R_\mathrm{F} &= 100 \frac{\sum_{\boldsymbol{h}} \left|F_{\boldsymbol{h}}^{\mathrm{obs}} - F_{\boldsymbol{h}}^{\mathrm{calc}}\right|}{\sum_{\boldsymbol{h}} \left|F_{\boldsymbol{h}}^{\mathrm{obs}}\right|}. \end{aligned} \tag{II.96}$$

Le facteur de structure observé $F_{\boldsymbol{h}}^{\mathrm{obs}}$ apparaissant dans ces équations est obtenu à partir de l'intensité observée et en prenant en compte les corrections d'origine instrumentale. Pour l'intensité magnétique, seul le *Magnetic R-factor* (R_M), définie comme le facteur de Bragg nucléaire R_B mais avec l'intensité magnétique, est utilisé.

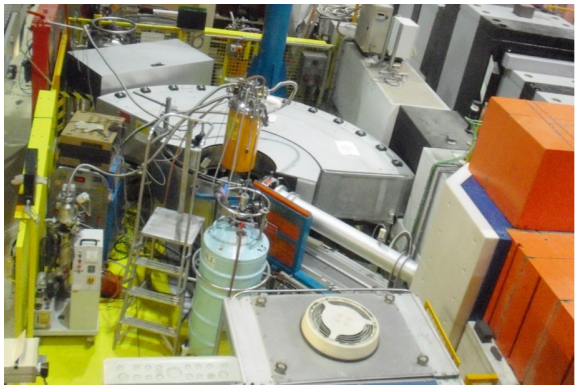
16. Dans notre cas, cette fonction était une fonction pseudo-Voigt

$$\mathrm{PV}(x) = \eta \mathrm{L}(x) + (1-\eta)\mathrm{G}(x)$$

avec η variant de 0 à 1 et $\mathrm{L}(x)$ (respectivement $\mathrm{G}(x)$) une fonction lorentzienne (respectivement gaussienne) de même largeur à mi hauteur H, c'est à dire

$$\mathrm{L}(x) = \frac{2H}{\pi(4x^2+H^2)} \qquad \& \qquad \mathrm{G}(x) = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{H\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{4\ln 2}{H^2}x^2\right).$$

Dans FullProf, la largeur à mi-hauteur H est (entre autre) relié à 3 paramètres U, V, W décrivant la fonction de résolution de l'instrument.



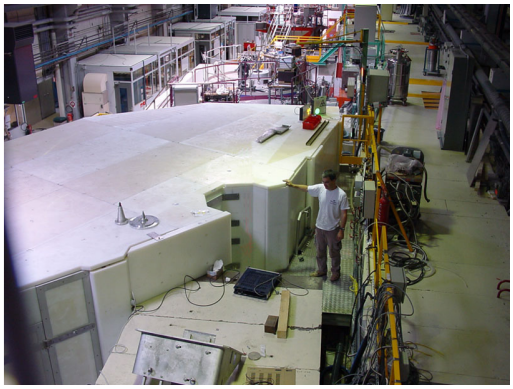


FIGURE II.16 – **Deux instruments de mesures utilisés à l'ILL.** A gauche : photographie du diffractomètre D1B (issue de la référence [D1B01]). A droite : photographie du spectromètre IN5 (issue de la référence [IN501]).

Spectromètres. Les spectromètres utilisés pour ces travaux sont des spectromètres temps de vol (TOF) adaptés pour les mesures sur poudre puisqu'ils permettent de détecter simultanément des neutrons diffusés de vecteurs de diffusion Q et d'énergies $\hbar\omega$ différents. Pour cela, des pulses de neutrons obtenus grâce à des hachoirs sont envoyés sur l'échantillon avec une vitesse v_i fixée et leurs temps de parcours de l'échantillon au détecteur après diffusion est analysé pour en déduire la vitesse finale v_f et donc l'énergie finale E_f :

$$\hbar\omega = E_\mathrm{f} - E_\mathrm{i} = \frac{1}{2} m_\mathrm{n} \left(v_\mathrm{f}^2 - v_\mathrm{i}^2 \right). \tag{II.97}$$

Panther (ILL). Le spectromètre Panther (anciennement IN4c) est un instrument à haut flux utilisant des neutrons thermiques et adapté aux mesures des excitations en matière condensée (notamment les phonons et les excitations de champs cristallin). L'énergie incidente est sélectionnée par un monochromateur PG et peut aller de 7.5 meV (λ = 3.3 Å) à 112 meV (λ = 0.86 Å). Pour une énergie incidente E_i = 20 meV, le flux est de $5.5 \times 10^5\,\mathrm{n \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}}$ et la résolution de l'ordre de 1.1 meV. Le multi-détecteur ^{3}He couvre une gamme angulaire de 5° à 136° horizontalement et de −13° à 30° verticalement.

IN5 (ILL). Cet instrument haute résolution utilise 6 hachoirs pour obtenir un faisceau de neutrons monochromatiques dont la longueur d'onde peut être choisie continuement entre 1.8 Å et 20 Å. Le multi-détecteur ^{3}He/CF_4 couvre une gamme d'angles de diffusion allant de −12° à 135° horizontalement et ±20.55° verticalement ce qui fait une surface de détection de 30 m^2. Pour une longueur d'onde incidente λ = 5 Å, le flux est de $6.83 \times 10^5\,\mathrm{n \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}}$ et la résolution d'environ 100 µeV. La figure II.16 présente une photographie de l'instrument.

SHARP (ILL). Sharp (auparavant IN6) est dédié à l'étude des propriétés dynamiques et de relaxation de basse énergie des solides, de matière molle et de liquides. Les neutrons utilisés sont des neutrons froids et un monochromateur PG permet de travailler avec des longueurs d'ondes de 4.1, 4.6, 5.1 et 5.9 Å. Pour une longueur d'onde incidente de 4.1 Å, le flux est de $8.9 \times 10^4\,\mathrm{n \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}}$ et la résolution de 170 µeV. 337 détecteurs ^{3}He couvrent une gamme angulaire de 10° à 115° horizontalement et ±15° verticalement.

Chapitre III

Modèles et méthodes numériques

Ce chapitre propose une introduction à la description microscopique et à la modélisation des propriétés magnétiques des pyrochlores : ion libre, champ cristallin (influence de l'environnement électrostatique sur un ion magnétique) et interactions entre terres rares magnétiques (à l'origine, parfois, d'ordres magnétiques comme ceux de la figure III.1). Il s'agira uniquement de donner les quelques éléments nécessaires à la compréhension de la suite du manuscrit et la plupart des résultats ne seront pas démontrés. Les méthodes numériques utilisées dans les chapitres IV, V & VI, pour simuler les modèles microscopiques précédemment discutés seront ensuite introduites. Une importance particulière sera accordée aux calculs d'observables permettant une comparaison directe avec les expériences.

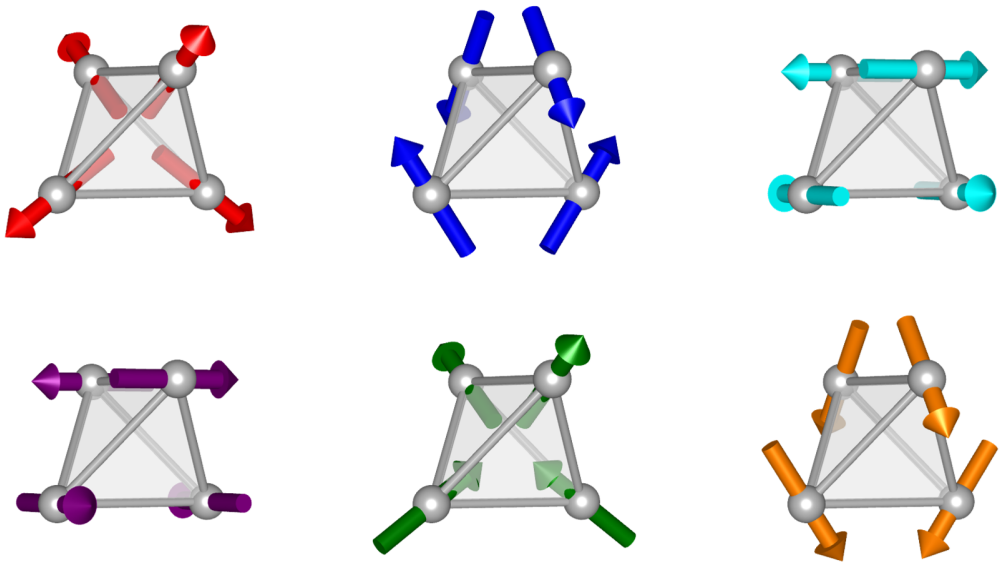


FIGURE III.1 – **Illustration de quelques configurations magnétiques classiques possibles sur un tétraèdre. De gauche à droite et de haut en bas : all-in all-out, Ψ_2, Ψ_3, Palmer-Chalker, glace de spin (ordonnée) et ferromagnétique canté.**

Plan du chapitre III. Modèles et méthodes numériques

1 Composés pyrochlores : modèles **67**
1.1 Propriétés magnétiques des terres rares 67
1.2 Champ cristallin 69
1.2.1 Hamiltonien 69
1.2.2 Levées de dégénérescences et fonctions d'ondes de champ cristallin 72
1.3 Interactions entre terres-rares 74
1.3.1 Origine et description 74
1.3.2 Hamiltoniens modèles 75
1.3.3 Réseau pyrochlore : symétries des interactions 77

2 Approche numérique **80**
2.1 Diagonalisation à un site et champ moyen 80
2.1.1 Principe 80
2.1.2 Spécificités liées aux pyrochlores 82
2.1.3 Expression des observables 83
2.2 Monte-Carlo classique 86
2.2.1 Principe général et algorithme de Métropolis 87
2.2.2 Simulation des glaces de spin 88
2.2.3 Evaluation des observables 89

1 Composés pyrochlores : modèles

Le magnétisme des terres rares R (dont la configuration électronique est [Xe]$4f^n5d^16s^2$ pour R =Ce, Gd & Lu et [Xe]$4f^{n+1}6s^2$ pour les autres avec n allant de 0 pour La à 14 pour Lu) provient de la sous couche électronique $4f$ de plus haute énergie partiellement remplie. Dans un solide, les orbitales $4f$ internes sont protégées de l'environnement par les orbitales externes $5s$ et $5p$, $6s$ et éventuellement $5d$. Pour les oxydes (comme les pyrochlores), la valence de la terre rare est généralement 3+ : les deux électrons $6s$ et l'électron $5d$ ou un électron $4f$ sont captés par les oxygènes pour former des liaisons ioniques tandis que la sous couche $4f^n$ responsable du magnétisme reste peu affectée par l'environnement puisque toujours protégée par les orbitales $5s$ et $5p$. La configuration électronique de la terre rare trivalente est dans ce cas [Xe]$4f^n$. Il est alors pertinent, lors de l'étude des propriétés magnétiques d'un oxyde de terres rares, de partir du multiplet fondamental (dégénéré) de l'ion libre et d'étudier en perturbation l'effet des éléments environnants.

1.1 Propriétés magnétiques des terres rares

Moment magnétique. Un multiplet $|J, M_J\rangle$ avec J fixé est caractérisé par un facteur de Landé g_J qui relie l'opérateur moment cinétique total $\widehat{\boldsymbol{J}}$ à l'opérateur moment magnétique total $\widehat{\boldsymbol{m}}$ de l'ion par la relation

$$\widehat{\boldsymbol{m}} = -g_J \frac{e}{2m} \widehat{\boldsymbol{J}} = -g_J \frac{\mu_\mathrm{B}}{\hbar} \widehat{\boldsymbol{J}} \tag{III.1}$$

où

$$g_J = \frac{1 + J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \tag{III.2}$$

L'ensemble des propriétés magnétiques peuvent être déterminées par les relations

$$\begin{aligned} \widehat{\boldsymbol{J}}^2 |J, M_J\rangle &= \hbar^2 J(J+1) |J, M_J\rangle, \\ \widehat{J}^z |J, M_J\rangle &= \hbar M_J |J, M_J\rangle, \\ \widehat{J}^\pm |J, M_J\rangle &= \hbar \sqrt{J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)} |J, M_J \pm 1\rangle, \end{aligned} \tag{III.3}$$

avec $\widehat{J}^\pm = \widehat{J}^x \pm \mathrm{i}\widehat{J}^y$. Le long de l'axe de quantification, le moment magnétique peut ainsi prendre les valeurs $m^z = -g_J \mu_\mathrm{B} M_J$ avec $M_J \in \{-J, +J\}$. La symétrie sphérique du système implique que l'axe z peut être choisi arbitrairement (isotropie du moment magnétique).

Deux cas limites peuvent être distingués. Sans champ magnétique B ou dans la limite haute température $k_\mathrm{B}T \gg \mu_\mathrm{B}B$, tous les états $|J, M_J\rangle$ sont équipeuplés. La norme du moment magnétique de l'ion libre, le moment (para)magnétique effectif m_eff, vaut alors

$$m_\mathrm{eff} = g_J \mu_\mathrm{B} \sqrt{J(J+1)}. \tag{III.4}$$

C'est le moment magnétique qui apparait dans la loi de Curie-Weiss (équation II.10). A l'inverse, pour un champ magnétique intense $\mu_\mathrm{B}B \gg k_\mathrm{B}T$, seul l'état $|J, M_J = -J\rangle$ est peuplé et la composante du moment magnétique suivant l'axe du champ magnétique est appelée moment magnétique à saturation m_sat et s'écrit

$$m_\mathrm{sat} = g_J \mu_\mathrm{B} J. \tag{III.5}$$

Théorème de Kramers et renversement du temps. Le hamiltonien d'un système invariant par renversement du temps commute avec l'opérateur renversement du temps $\widehat{\Theta}$:

$$\left[\widehat{\mathcal{H}}, \widehat{\Theta}\right] = 0 \tag{III.6}$$

Comme pour toute autre symétrie, cela se traduit par le fait que si $|\psi\rangle$ est un état propre de $\widehat{\mathcal{H}}$, $\widehat{\Theta}|\psi\rangle$ est aussi un état propre de même énergie. Les conséquences de cette propriété sont particulièrement importantes : le théorème de Kramers stipule que pour tout système de spin total demi-entier, l'état propre $\widehat{\Theta}|\psi\rangle$ est différent de $|\psi\rangle$ et donc que tous les niveaux d'énergie sont au moins doublement dégénérés (dégénérescence de Kramers) [Kra30].

Pour des systèmes atomiques, cela se traduit par un comportement différent des ions avec un nombre impair d'électrons (ions Kramers, de spin total demi-entier) comme le Dy^{3+} et des ions avec un nombre pair d'électrons (ions non Kramers, de spin total entier) comme le Ho^{3+} et le Tb^{3+}. On propose d'expliciter ce résultat dans le formalisme des multiplets des terres rares et d'en analyser les conséquences. L'opérateur renversement du temps $\widehat{\Theta}$ est antiunitaire [1], commute avec les opérateurs position $\widehat{\boldsymbol{r}}$ mais anticommute avec les opérateurs implusion $\widehat{\boldsymbol{p}}$ et spins $\widehat{\boldsymbol{s}}$ et donc avec l'opérateur moment cinétique total : $\widehat{\Theta}\widehat{J}^{\alpha}\widehat{\Theta} = -\widehat{J}_{\alpha}$ avec $\alpha = x, y, z$. Comme l'opération $\widehat{\Theta}^{\,2}$ ne change pas le système, $\widehat{\Theta}^{\,2} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}q}\widehat{\mathbb{1}}$ et l'antiunitarité impose $\mathrm{e}^{\mathrm{i}q} = \pm 1$. Dans la base $\{|J, M_J\rangle\}$, une forme explicite est donnée par la relation

$$\widehat{\Theta} = \widehat{\mathcal{K}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\pi\widehat{J}^y/\hbar} \tag{III.7}$$

où $\widehat{\mathcal{K}}$ est l'opérateur conjugaison complexe ce qui donne

$$\widehat{\Theta}\alpha_{M_J}|J, M_J\rangle = (-1)^{J-M_J}\alpha^*_{M_J}|J, -M_J\rangle \tag{III.8}$$

avec α_{M_J} est un coefficient. On a donc $\widehat{\Theta}^{\,2} = \widehat{\mathbb{1}}$ pour J entier (ion non Kramers) et $\widehat{\Theta}^{\,2} = -\widehat{\mathbb{1}}$ pour J demi entier (ions Kramers). Cette propriété peut être résumée par

$$\widehat{\Theta}^{\,2}|J, M_J\rangle = (-1)^{2J}|J, M_J\rangle. \tag{III.9}$$

Ce résultat est à la base du théorème de Kramers : soit $|\psi\rangle$ un état combinaison linéaire d'états $|J, M_J\rangle$ et soit $|\psi'\rangle = \widehat{\Theta}|\psi\rangle$. Si $|\psi'\rangle$ et $|\psi\rangle$ sont linéairement dépendants, c'est à dire si $|\psi'\rangle = a|\psi\rangle$ avec $a \in \mathbb{C}$, alors

$$\widehat{\Theta}^{\,2}|\psi\rangle = \widehat{\Theta}|\psi'\rangle = \widehat{\Theta}a|\psi\rangle = a^*\widehat{\Theta}|\psi\rangle = |a|^2|\psi\rangle. \tag{III.10}$$

Or $\widehat{\Theta}^{\,2} = -\widehat{\mathbb{1}}$ si J est demi-entier : la relation III.10 conduit à une contradiction pour les ions Kramers et les états $|\psi'\rangle$ et $|\psi\rangle$ sont necessairement orthogonaux dans ce cas. Les états des ions Kramers restent donc au moins doublement dégénérés en l'absence de toute perturbation brisant la symétrie de renversement du temps. A l'inverse, il est possible d'avoir un état $|\psi\rangle$ singulet pour un ion non Kramers (c'est à dire $|\psi'\rangle = a|\psi\rangle$) mais alors

$$\langle\widehat{\boldsymbol{m}}\rangle = -\frac{\mu_{\mathrm{B}}g_J}{\hbar}\langle\psi|\widehat{\boldsymbol{J}}\,|\psi\rangle = -\frac{\mu_{\mathrm{B}}g_J}{|a|^2\hbar}\langle\widehat{\Theta}\psi|\widehat{\boldsymbol{J}}\,|\widehat{\Theta}\psi\rangle = -\frac{\mu_{\mathrm{B}}g_J}{|a|^2\hbar}\langle\psi|\widehat{\Theta}^{\dagger}\widehat{\boldsymbol{J}}\,\widehat{\Theta}|\psi\rangle = -\frac{1}{|a|^2}\langle\widehat{\boldsymbol{m}}\rangle \tag{III.11}$$

et donc $\langle\widehat{\boldsymbol{m}}\rangle = 0$. La valeur moyenne quantique du moment magnétique de tout état singulet est nulle pour un système invariant par renversement du temps.

1. Un opérateur $\widehat{\Theta}$ est antiunitaire si les deux propriétés suivantes sont vérifiées :
   — Antilinéarité : $\widehat{\Theta}[\lambda|\phi_1\rangle + \mu|\phi_2\rangle] = \lambda^*\widehat{\Theta}|\phi_1\rangle + \mu^*\widehat{\Theta}|\phi_2\rangle$, $\lambda, \mu \in \mathbb{C}$;
   — Unitarité : $\widehat{\Theta}^{\,\dagger} = \widehat{\Theta}^{-1}$.

1.2 Champ cristallin

On appelle champ cristallin l'environnement électrostatique d'un ion dans un cristal. Cet environnement va agir directement sur les degrés de liberté orbitaux et modifier les niveaux d'énergie de l'ion libre. Par couplage spin-orbite, le spin pourra aussi être affecté. Cet ensemble d'effets conduit à une modification des propriétés magnétiques de l'ion libre particulièrement importante. C'est par exemple le champ cristallin qui est à l'origine de l'anisotropie des moments magnétiques et de l'anisotropie magnétocristalline d'un solide.

1.2.1 Hamiltonien

L'annexe A explicite en détail l'origine du hamiltonien de champ cristallin. Seules les idées principales seront introduites dans cette section. Le potentiel électrostatique de champ cristallin V agissant sur un ion central situé en O peut être développé formellement sous la forme d'une combinaison linéaire d'harmoniques sphériques Y_k^q et s'écrit sous la forme

$$V = \sum_i \sum_{k\geq 0} \sum_{q=-k}^{k} A_k^q r_i^k \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^q(\theta_i, \phi_i). \tag{III.12}$$

Dans cette expression, r_i est la position (radiale) de l'électron i de l'ion central (par rapport au noyau en O) et les quantités A_k^q sont données par

$$A_k^q = \sum_j \frac{eq_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R_j^{k+1}} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^{q*}(\theta_j, \phi_j). \tag{III.13}$$

où j distingue les ions environnants situés en (R_j, θ_j, ϕ_j) et portant une charge q_j. La réalité du potentiel électrostatique est assurée par la relation $A_k^{q*} = (-1)^q A_k^{-q}$. Pour un ion central traité quantiquement, r_i est remplacée par l'opérateur position radiale de l'électron i, $\widehat{r}_i$ et les harmoniques sphériques sont remplacées de la même façon par les *opérateurs tensoriels sphériques irréductibles* $\widehat{\mathcal{Y}}_k^q(i)$. Ces opérateurs sont définis de façon à ce qu'une rotation les transforment de la même façon que les harmoniques sphériques multiplées par le facteur de normalisation $\sqrt{4\pi/2k+1}$. Le hamiltonien de champ cristallin $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{cf}}$ s'écrit donc

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{cf}} = \sum_i \sum_{k\geq 0} \sum_{q=-k}^{k} A_k^q \widehat{r}_i^k \widehat{\mathcal{Y}}_k^q(i). \tag{III.14}$$

En pratique les paramètres A_k^q sont généralement déterminés à partir de mesures expérimentales : l'existence dans le cristal de nombreux autres effets (écrantages, covalence, etc.) rend le modèle électrostatique très souvent invalide.

Si l'effet est faible devant les énergies intra-atomiques (ce qui est le cas pour les terres rares $4f$), le champ cristallin agira en perturbation sur les états de l'ion libre. Dans ce cas, seuls les termes $A_k^q \widehat{r}_i^k \widehat{\mathcal{Y}}_k^q(i)$ dont l'élément de matrice entre deux états de l'ion libre est non nul auront un effet. En ne considérant que des transitions entre états de même configuration électronique $4f$, les règles de sélection suivantes sont déterminées :

— Tous les éléments de matrice des opérateurs $k > 2l$ où l est le nombre quantique orbital des électrons ($l = 3$ pour des électrons f) sont nuls ;

θ_2	θ_4	θ_6
$-1/99$	$2/16335$	$-1/891891$

TABLEAU III.1 – **Valeurs de $\theta_k(J=6)$.** Extrait des références [Ste52 ; Hut64].

— Seuls les termes $k = 2p$ où $p \in \mathbb{N}$ sont non nuls (absence de changements de configuration électronique).

D'autres conditions sur $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{cf}}$ sont imposées par les symétries du système : le hamiltonien doit être invariant par l'ensemble des symétries locales du site de l'ion central. Pour les pyrochlores, la symétrie des sites R^{3+} est $\bar{3}$m (on pourra visualiser l'environnement des ions sur la figure I.6 par exemple). En conséquence, seuls les termes $q = 0 \pmod 3$ sont autorisés et les paramètres A_k^q sont réels et contraints par la relation $A_k^q = (-1)^q A_k^{-q}$.

Même en tenant compte de ces simplifications, l'évaluation directe des éléments de matrice de $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{cf}}$ est rapidement complexe. Pour un champ cristallin traité en perturbation et agissant sur un multiplet J, on peut utiliser la méthode des opérateurs équivalents [Ste52]. Il s'agit de ré-exprimer le hamiltonien avec des opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}_k^q = f(\widehat{J}^z, \widehat{J}^\pm)$ s'écrivant en puissance d'opérateurs $\widehat{J}^z$ et $\widehat{J}^\pm$. Ce changement est possible en vertu du théorème de Wigner-Eckart qui stipule que tous les éléments de matrice d'opérateurs tensoriels de rang k sont proportionnels entre eux. L'opérateur $\widehat{\mathcal{T}}_k^k$ est défini par [Rac42]

$$\widehat{\mathcal{T}}_k^k = \frac{(-1)^k}{2^k k!}\sqrt{(2k)!}\left(\widehat{J}^+\right)^k \tag{III.15}$$

tandis que les opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}_k^{q\neq k}$ sont obtenus à partir des relations

$$\left[\widehat{J}^\pm, \widehat{\mathcal{T}}_k^q\right] = \hbar\sqrt{k(k+1) - q(q\pm 1)}\,\widehat{\mathcal{T}}_k^{q-1}, \qquad \left[\widehat{J}^z, \widehat{\mathcal{T}}_k^q\right] = \hbar q \widehat{\mathcal{T}}_k^q, \qquad \widehat{\mathcal{T}}_k^{-q} = (-1)^q \widehat{\mathcal{T}}_k^{q\dagger}. \tag{III.16}$$

Le facteur de proportionnalité $\theta_k(J)$ entre les éléments de matrice des opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}_k^q$ et ceux des opérateurs initiaux $\widehat{\mathcal{Y}}_k^q(i)$ ne dépend que du nombre quantique J du multiplet considéré. Ils sont tabulés [Ste52 ; Hut64] et le tableau III.1 reproduit les valeurs pour le Tb^{3+} où $J = 6$. En introduisant les opérateurs de Wybourne[2] $\widehat{\mathcal{C}}_k^q = \theta_k(J)\widehat{\mathcal{T}}_k^q$ [Wyb65] et en ne considérant que des électrons i équivalents (par exemple $4f$), le hamiltonien III.14 devient pour les pyrochlores

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{cf}} = B_2^0\widehat{\mathcal{C}}_2^0 + B_4^0\widehat{\mathcal{C}}_4^0 + B_4^3\left(\widehat{\mathcal{C}}_4^{-3} - \widehat{\mathcal{C}}_4^3\right) + B_6^0\widehat{\mathcal{C}}_6^0 + B_6^3\left(\widehat{\mathcal{C}}_6^{-3} - \widehat{\mathcal{C}}_6^3\right) + B_6^6\left(\widehat{\mathcal{C}}_6^{-6} + \widehat{\mathcal{C}}_6^6\right), \qquad B_k^q = A_k^q\langle\widehat{r}^k\rangle \tag{III.17}$$

où $\langle\widehat{r}^k\rangle$ est la moyenne quantique de la partie radiale à la puissance k de la fonction d'onde des électrons $4f$ et est inclue dans le paramètre de champ cristallin B_k^q. Pour le Tb^{3+}, les valeurs de $\langle\widehat{r}^k\rangle$ pour k pair sont données dans le tableau III.2.

2. Dans la convention initiale de Wybourne, ces opérateurs sont notés $\widehat{\mathcal{C}}_q^{(k)}$.

$\langle \widehat{r}^2 \rangle$	$\langle \widehat{r}^4 \rangle$	$\langle \widehat{r}^6 \rangle$
0.822	1.651	6.852

TABLEAU III.2 – **Valeurs de $\langle \widehat{r}^k \rangle$ en Å^k pour le Tb^{3+}.** Extrait de la référence [FD79].

Une autre description du hamiltonien de champ cristallin utilise les opérateurs de Stevens $\widehat{\mathcal{O}}_k^q$ [Ste52] définis comme des combinaisons linéaires des opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}_k^q$:

$$\widehat{\mathcal{O}}_k^q = \begin{cases} \dfrac{1}{\lambda_k^q}\left(\widehat{\mathcal{T}}_k^{-|q|} + (-1)^q \widehat{\mathcal{T}}_k^{|q|}\right) \text{ si } q > 0, \\ \dfrac{1}{\lambda_k^0}\widehat{\mathcal{T}}_k^0 \text{ si } q = 0, \\ \dfrac{\mathrm{i}}{\lambda_k^q}\left(\widehat{\mathcal{T}}_k^{-|q|} - (-1)^q \widehat{\mathcal{T}}_k^{|q|}\right) \text{ si } q < 0. \end{cases} \tag{III.18}$$

Certains coefficients λ_k^q sont reproduits dans le tableau III.3. La relation entre les opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}_k^q$ et les opérateurs $\widehat{\mathcal{O}}_k^q$ est identique (au facteur $\lambda_k^q/\sqrt{2}$ près) à celle entre les harmoniques sphériques Y_k^q et les harmoniques tesserales Z_k^q. A la différence des opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}_k^q$ ou $\widehat{\mathcal{C}}_k^q$, les opérateurs $\widehat{\mathcal{O}}_k^q$ sont hermitiens : $\widehat{\mathcal{O}}_k^{q\dagger} = \widehat{\mathcal{O}}_k^q$. Le hamiltonien de champ cristallin devient

$$\begin{gathered} \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}} = \widetilde{B}_2^0\widehat{\mathcal{O}}_2^0 + \widetilde{B}_4^0\widehat{\mathcal{O}}_4^0 + \widetilde{B}_4^3\widehat{\mathcal{O}}_4^3 + \widetilde{B}_6^0\widehat{\mathcal{O}}_6^0 + \widetilde{B}_6^3\widehat{\mathcal{O}}_6^3 + \widetilde{B}_6^6\widehat{\mathcal{O}}_6^6 \\ \widetilde{B}_k^q = \lambda_k^q\theta_k(J)B_k^q. \end{gathered} \tag{III.19}$$

Remarquons finalement que les différentes conventions utilisées dans la littérature peuvent être sources de confusions. Les paramètres de champ cristallin en convention de Stevens sont souvent notés B_k^q similairement aux paramètres en convention de Wybourne notés B_k^q (ou B_q^k suivant la convention initiale [Wyb65]). Les coefficients λ_k^q sont parfois définis négatifs lorsque $q < 0$ (si la convention de phase de Condon-Shortley n'est pas utilisée pour les harmoniques sphériques) ou toujours positifs. Le fait que l'échange simultané des signes des paramètres B_4^3 et B_6^3 conduise aux mêmes énergies propres [3] [Ber+12] peut accroître les difficultés. Les équations suivantes explicitent l'expression de certains opérateurs de Stevens $\widehat{\mathcal{O}}_k^q$. En définissant $\widehat{X} = J(J+1)\widehat{\mathbb{1}}$ où $\widehat{\mathbb{1}}$ est l'opérateur identité et en notant $\widehat{J}_\alpha \equiv \widehat{J}^\alpha$ les composantes $\alpha = x, y, z$ de l'opérateur $\widehat{\boldsymbol{J}}$ pour une meilleure visibilité, on a :

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{O}}_2^0 &= \widehat{\mathcal{O}}_{z^2} = 3\widehat{J}_z^2 - \widehat{X} \\ \widehat{\mathcal{O}}_2^1 &= \widehat{\mathcal{O}}_{xz} = \frac{1}{2}\left(\widehat{J}_z\widehat{J}_x + \widehat{J}_x\widehat{J}_z\right) \\ \widehat{\mathcal{O}}_2^{-1} &= \widehat{\mathcal{O}}_{yz} = \frac{1}{2}\left(\widehat{J}_z\widehat{J}_y + \widehat{J}_y\widehat{J}_z\right) \\ \widehat{\mathcal{O}}_2^2 &= 2\widehat{\mathcal{O}}_{x^2-y^2} = \frac{1}{2}\left(\widehat{J}_+^2 + \widehat{J}_-^2\right) = \widehat{J}_x^2 - \widehat{J}_y^2 \\ \widehat{\mathcal{O}}_2^{-2} &= 2\widehat{\mathcal{O}}_{xy} = -\frac{\mathrm{i}}{2}\left(\widehat{J}_+^2 - \widehat{J}_-^2\right) = \widehat{J}_x\widehat{J}_y + \widehat{J}_y\widehat{J}_x \end{aligned} \tag{III.20}$$

3. Cette propriété vient du fait que la représentation matricielle de $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}\left(B_2^0, B_4^0, B_4^3, B_6^0, B_6^3, B_6^6\right)$ dans la base $\{|M_J = J\rangle, \ldots, |M_J = -J\rangle\}$ est la même que celle de $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}\left(B_2^0, B_4^0, -B_4^3, B_6^0, -B_6^3, B_6^6\right)$ dans la base $\{|M_J = -J\rangle, \ldots, |M_J = J\rangle\}$. Ce n'est par contre plus vrai en présence d'un champ magnétique statique extérieur. Ce cas sera rencontré dans le chapitre V.

λ_2^0	λ_2^1	λ_2^2	λ_4^0	λ_4^3	λ_6^0	λ_6^3	λ_6^6
$1/2$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{6}/2$	$1/8$	$\sqrt{35}/2$	$1/16$	$\sqrt{105}/8$	$\sqrt{231}/16$

TABLEAU III.3 – **Valeurs des paramètres $\boldsymbol{\lambda_k^q}$.** Adapté de la référence [DL72].

$$\begin{aligned}\widehat{\mathcal{O}}_4^0 &= 35\widehat{J}_z^4 - \left[30\widehat{X} - 25\widehat{\mathbb{1}}\right]\widehat{J}_z^2 + \left[3\widehat{X}^2 - 6\widehat{X}\right] \\ \widehat{\mathcal{O}}_4^3 &= \frac{1}{4}\left[\widehat{J}_z\left(\widehat{J}_+^3 + \widehat{J}_-^3\right) + \left(\widehat{J}_+^3 + \widehat{J}_-^3\right)\widehat{J}_z\right]\end{aligned} \tag{III.21}$$

$$\begin{aligned}\widehat{\mathcal{O}}_6^0 &= 231\widehat{J}_z^6 - \left[315\widehat{X} - 735\widehat{\mathbb{1}}\right]\widehat{J}_z^4 + \left[105\widehat{X}^2 - 525\widehat{X} + 294\widehat{\mathbb{1}}\right]\widehat{J}_z^2 - \left[5\widehat{X}^3 - 40\widehat{X}^2 + 60\widehat{X}\right] \\ \widehat{\mathcal{O}}_6^3 &= \frac{1}{4}\left[\left\{11\widehat{J}_z^3 - \left(3\widehat{X} + 59\widehat{\mathbb{1}}\right)\widehat{J}_z\right\}\left(\widehat{J}_+^3 + \widehat{J}_-^3\right) + \left(\widehat{J}_+^3 + \widehat{J}_-^3\right)\left\{11\widehat{J}_z^3 - \left(3\widehat{X} + 59\widehat{\mathbb{1}}\right)\widehat{J}_z\right\}\right] \\ \widehat{\mathcal{O}}_6^6 &= \frac{1}{2}\left(\widehat{J}_+^6 + \widehat{J}_-^6\right).\end{aligned} \tag{III.22}$$

1.2.2 Levées de dégénérescences et fonctions d'ondes de champ cristallin

Il est instructif d'examiner la forme développée des opérateurs de Stevens intervenant dans le hamiltonien de l'équation III.19. Les opérateurs $\widehat{\mathcal{O}}_2^0$, $\widehat{\mathcal{O}}_4^0$ et $\widehat{\mathcal{O}}_6^0$ sont diagonaux dans la base $\{|M_J\rangle\}$ et ne font intervenir que des puissances paires de l'opérateur $\widehat{J}^z$. Ceux-ci vont ainsi venir coupler des états $|M_J\rangle$ et $|-M_J\rangle$. A l'inverse, les opérateurs $\widehat{\mathcal{O}}_4^3$, $\widehat{\mathcal{O}}_3^6$ et $\widehat{\mathcal{O}}_6^6$ sont fonctions de $\widehat{J}^z$ ou $(\widehat{J}^z)^3$ (pour $\widehat{\mathcal{O}}_4^3$ et $\widehat{\mathcal{O}}_6^3$ respectivement) mais surtout de $(\widehat{J}^\pm)^3$ ou $(\widehat{J}^\pm)^6$. Les états formés seront des combinaisons linéaires d'états $|M_J \pm 3n\rangle, n \in \mathbb{N}$. En prenant pour exemple le cas des ions non Kramers pour lesquels J est entier, le champ cristallin va ainsi lever la dégénérescence des multiplets en singulets (formés des états $|0\rangle$, $|\pm 3\rangle$, $|\pm 6\rangle$, etc) et en doublets (faisant intervenir les états $|\pm 1\rangle$, $|\pm 2\rangle$, $|\pm 4\rangle$, $|\pm 5\rangle$, etc).

Une analyse de symétrie basée sur les représentations irréductibles du groupe ponctuel de symétrie locale $\bar{3}$m permet de déterminer le nombre précis de singulets et doublets attendus et des relations sur la forme des fonctions d'ondes des états de champ cristallin. Les niveaux de champ cristallin sont alors classés en terme de représentations irréductibles Γ_p du groupe de symétrie $\bar{3}$m. Pour J entier, on dénombre deux types de singulets Γ_1 et Γ_2 et un type de doublet Γ_3 avec un nombre d'apparition qui dépend de J (pour le Tb^{3+} pour lequel $J = 6$, trois singulets Γ_1, deux singulets Γ_2 et quatre doublets Γ_3 sont attendus). Les fonctions d'ondes sont de la forme [Kah+72]

$$\begin{aligned}|\Gamma_1\rangle &= \alpha_0|0\rangle + \alpha_3(|+3\rangle - |-3\rangle) + \alpha_6(|+6\rangle + |-6\rangle), \\ |\Gamma_2\rangle &= \beta_3(|+3\rangle + |-3\rangle) + \beta_6(|+6\rangle - |-6\rangle), \\ |\Gamma_3^\pm\rangle &= \pm\gamma_5|\pm 5\rangle + \gamma_2|\pm 2\rangle \pm \gamma_1|\mp 1\rangle + \gamma_4|\mp 4\rangle,\end{aligned} \tag{III.23}$$

où les α_i, β_i et γ_i sont des constantes respectant les conditions de normalisation. Pour les ions Kramers (J demi-entier), l'extension de l'analyse de symétrie donne deux types de doublets :

les doublets Γ_4 appellés *spin effectif 1/2* et les doublets $\Gamma_{5,6}$ dits *dipolaires-octupolaires*. En prenant pour exemple $J = 15/2$, on a [Kah+72]

$$\begin{aligned} |\Gamma_4^{\pm}\rangle &= \delta_{13/2}|\pm 13/2\rangle \pm \delta_{7/2}|\pm 7/2\rangle + \delta_{1/2}|\pm 1/2\rangle \pm \delta_{5/2}|\mp 5/2\rangle + \delta_{11/2}|\mp 11/2\rangle, \\ |\Gamma_{5,6}^{\pm}\rangle &= \epsilon^a_{15/2}|\pm 15/2\rangle \pm \epsilon^a_{9/2}|\pm 9/2\rangle + \epsilon^a_{3/2}|\pm 3/2\rangle \\ &\quad \pm \epsilon^b_{15/2}|\mp 15/2\rangle + \epsilon^b_{9/2}|\mp 9/2\rangle \pm \epsilon^b_{3/2}|\mp 3/2\rangle. \end{aligned} \tag{III.24}$$

A nouveau, les δ_i, ϵ_i^a et ϵ_i^b sont des coefficients soumis aux conditions de normalisation.

La connaissance des fonctions d'ondes permet de caractériser les propriétés magnétiques des doublets de champ cristallin (valeur du moment magnétique et anisotropie). Pour cela, on rappelle que la projection des opérateurs $\widehat{J}^\alpha$ (avec $\alpha = x, y, z$) sur le sous espace dégénéré formé par les deux états des doublets $|\Gamma_p^{\pm}\rangle$ s'écrit dans la base restreinte à ces deux états $\left\{|\Gamma_p^+\rangle, |\Gamma_p^-\rangle\right\}$ à partir de l'opérateur projection $\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p} = |\Gamma_p^+\rangle\langle\Gamma_p^+| + |\Gamma_p^-\rangle\langle\Gamma_p^-|$:

$$\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p}\widehat{J}^\alpha\widehat{\mathcal{P}}^{-1}_{\Gamma_p} = \widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p}\widehat{J}^\alpha\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p} = \begin{pmatrix} \langle\Gamma_p^+|\widehat{J}^\alpha|\Gamma_p^+\rangle & \langle\Gamma_p^+|\widehat{J}^\alpha|\Gamma_p^-\rangle \\ \langle\Gamma_p^-|\widehat{J}^\alpha|\Gamma_p^+\rangle & \langle\Gamma_p^-|\widehat{J}^\alpha|\Gamma_p^-\rangle \end{pmatrix}. \tag{III.25}$$

Pour les doublets Γ_3 et Γ_4, on a directement les relations

$$g_J\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p}\widehat{J}^z\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p} = g_{||}\widehat{S}^z(\Gamma_p) \qquad \& \qquad g_J\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p}\widehat{J}^\pm\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p} = g_\perp\widehat{S}^\pm(\Gamma_p) \tag{III.26}$$

avec $\widehat{\boldsymbol{S}}(\Gamma_p)$ l'opérateur *pseudo-spin 1/2*[4] représenté par les matrices $\frac{\hbar}{2}\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$ (où $\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$ correspond aux matrices de Pauli) et

$$g_{||} = \pm\frac{2g_J}{\hbar}\langle\Gamma_p^\pm|\widehat{J}^z|\Gamma_p^\pm\rangle \qquad \& \qquad g_\perp = \frac{g_J}{\hbar}\langle\Gamma_p^\pm|\widehat{J}^\pm|\Gamma_p^\mp\rangle. \tag{III.27}$$

La définition d'un opérateur $\widehat{\boldsymbol{S}}(\Gamma_{5,6})$ est aussi possible mais les quantités $g_{||}$ et $g_\perp$ ne peuvent pas être définies aussi simplement : on a généralement $g_J\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_{5,6}}\widehat{J}^z\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_{5,6}} = j\widehat{S}^z(\Gamma_{5,6}) + t\widehat{S}^x(\Gamma_{5,6})$ avec $\hbar j = \pm 2g_J\langle\Gamma_{5,6}^\pm|\widehat{J}^z|\Gamma_{5,6}^\pm\rangle$ et $\hbar t = 2g_J\langle\Gamma_{5,6}^\mp|\widehat{J}^z|\Gamma_{5,6}^\pm\rangle \neq 0$. La base des états dans laquelle $\widehat{\boldsymbol{S}}(\Gamma_p)$ doit être exprimé pour retrouver une expression similaire à l'équation III.26 dépend alors des coefficients $\epsilon_i^{a,b}$ de l'équation III.24 : il faut choisir la combinaison linéaire des états $|\Gamma_{5,6}^+\rangle$ et $|\Gamma_{5,6}^-\rangle$ diagonalisant $\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_{5,6}}\widehat{J}^z\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_{5,6}}$, ce qui revient à redéfinir $g_{||} \equiv \sqrt{j^2 + t^2}$.

Les quantités $g_{||}$ et $g_\perp$ ainsi définies caractérisent l'anisotropie du moment magnétique de champ cristallin. L'amplitude du moment magnétique de champ cristallin parallèlement et perpendiculairement à l'axe ternaire de quantification est en effet directement donnée par

$$m_{||} = \frac{1}{2}|g_{||}|\mu_\mathrm{B} \qquad \& \qquad m_\perp = \frac{1}{2}|g_\perp|\mu_\mathrm{B}. \tag{III.28}$$

Pour les doublets Γ_4, $g_{||}$ et $g_\perp$ peuvent être non nuls : l'anisotropie est Ising si $g_{||} \gg g_\perp$, XY si $g_\perp \gg g_{||}$ ou Heisenberg si $g_{||} \sim g_\perp$. A l'inverse, pour les doublets Γ_3 et $\Gamma_{5,6}$, la forme des fonctions d'ondes impose $g_\perp = 0$[5] : l'anisotropie est forcément Ising [RG19].

4. Explicitement, on a $\widehat{S}^x(\Gamma_p) = \frac{\hbar}{2}\big(|\Gamma_p^-\rangle\langle\Gamma_p^+| + |\Gamma_p^+\rangle\langle\Gamma_p^-|\big)$, $\widehat{S}^y(\Gamma_p) = \frac{\hbar}{2}\big(\mathrm{i}|\Gamma_p^-\rangle\langle\Gamma_p^+| - i|\Gamma_p^-\rangle\langle\Gamma_p^+|\big)$ et $\widehat{S}^z(\Gamma_p) = \frac{\hbar}{2}\big(|\Gamma_p^+\rangle\langle\Gamma_p^+| - |\Gamma_p^-\rangle\langle\Gamma_p^-|\big)$. Le terme *pseudo-spin 1/2* vient du fait que les vecteurs et valeurs propres $(\pm\hbar/2)$ de $\widehat{\boldsymbol{S}}(\Gamma_p)$ sont les mêmes que celles d'un opérateur spin 1/2 exprimé dans la base $\{|\pm\rangle\}$ des deux états du spin.

5. C'est pour cela qu'il est toujours possible de trouver une combinaison linéaire des états $|\Gamma_{5,6}^+\rangle$ et $|\Gamma_{5,6}^-\rangle$ diagonalisant $\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_{5,6}}\widehat{J}^z\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_{5,6}}$ pour les doublets $\Gamma_{5,6}$.

1.3 Interactions entre terres-rares

La prise en compte des interactions entre les différents éléments d'un solide est beaucoup plus complexe que la physique à un seul ion. On se bornera à une description qualitative des phénomènes et de leur description par des hamiltoniens modèles. Dans cette section et les suivantes, les différents ions seront distingués par les indices i et j et les composantes x, y, z des opérateurs moments angulaires $\widehat{\boldsymbol{J}}$ par les exposants α et β.

1.3.1 Origine et description

Les interactions entre deux entités magnétiques d'un solide peuvent être de nature extrêmement variée. De façon phénoménologique et simplifiée, on peut citer (en s'appuyant sur la référence [San+09]) :

1. **Les interactions directes électrostatiques et magnétostatiques.** Celles-ci proviennent de l'effet des champs électriques et magnétiques produits par les ions magnétiques. Les interactions dipolaires entre les terres rares magnétiques entrent dans cette catégorie.
2. **Les interactions d'échange.** Cet effet quantique provient du principe d'exclusion de Pauli et fait que les ions dont les fonctions d'ondes se recouvrent dans un solide interagissent. Lorsque le recouvrement est direct, il s'agit d'échange direct. Lorsque l'interaction est médiée par les orbitales d'un ligand intermédiaire (comme les oxygènes), il s'agit de superéchange ou de double échange. Ces effets sont généralement plus importants que l'échange direct dans les oxides de métaux de transitions et de terres rares puisque l'amplitude de l'échange direct diminue rapidement avec la distance entre les ions.
3. **Les interactions médiées.** Il s'agit d'interactions transmises par les électrons de conduction (interaction RKKY) ou par les phonons. Dans le premier cas, le spin des électrons de conduction est polarisé par un premier ion magnétique puis interagit avec un autre ion : une interaction effective entre les deux entités est induite. Dans le second cas, le champ cristallin d'un ion est déformé au passage d'un phonon et donne lieu à un couplage magnéto-élastique. Comme les phonons sont des entités du cristal dans sa totalité, les couplages magnéto-élastiques de chaque site ne sont pas indépendants et une interaction effective entre les ions pourra émerger.

La description rigoureuse de ces mécanismes et des effets induits est souvent complexe et fait appel à des formalismes parfois très différents. Néanmoins, comme pour le champ cristallin, l'effet des interactions est généralement faible devant les énergies intra-atomiques pour les terres rares et peut être décrit par une perturbation agissant sur les états dégénérés du multiplet fondamental. Une manière commode de les exprimer est d'utiliser à nouveau le théorème de Wigner-Eckart pour se ramener à un couplage entre opérateurs multipolaires équivalents $\widehat{\mathcal{T}}_k^q\left(\widehat{\boldsymbol{J}}\right)$ d'ions différents[6]. La signification physique des interactions est perdue dans ce processus mais permet une description microscopique compacte et généralement adaptée à des approches numériques.

6. L'ensemble des $(2J+1)^2$ opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}_k^q$ avec $k \in [\![0, 2J]\!]$ et $q \in [\![-k, k]\!]$ forme un ensemble complet et orthogonal d'opérateurs de l'espace de Hilbert formé des $2J+1$ états d'un multiplet J. Tout opérateur agissant sur cet espace peut donc s'exprimer comme une combinaison linéaire d'opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}_k^q$.

En se restreignant aux interactions entre ions premiers voisins (ce qui est généralement justifié hormis pour les interactions dipolaires magnétiques), le hamiltonien s'écrit de façon générique [RG19]

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{int}} = \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{k,q} \sum_{k',q'} \widehat{\mathcal{T}}_k^q \left(\widehat{\boldsymbol{J}}_i\right) \mathcal{M}_{ij}^{k,q;k',q'} \widehat{\mathcal{T}}_{k'}^{q'} \left(\widehat{\boldsymbol{J}}_j\right) \tag{III.29}$$

avec $k, k' \in [\![0, 2J]\!]$, $q \in [\![-k, k]\!]$ et $q' \in [\![-k', k']\!]$. L'apparence relativement simple du hamiltonien III.29 cache un nombre très important de paramètres encodés dans la matrice d'interactions multipolaires $\mathcal{M}_{ij}^{k,q;k',q'}$ (d'une dizaine à une centaine en fonction de J). Il existe néanmoins des contraintes sur les éléments de la matrice $\mathcal{M}$ imposées par les mécanismes microscopiques d'interactions sous jacents et par les symétries du système : le hamiltonien doit être invariant par toutes les opérations du sous groupe du groupe d'espace magnétique laissant la liaison $i - j$ invariante. En particulier, il ne peut subsister que des couplages entre opérateurs multipolaires de même parité temporelle pour un système invariant par renversement du temps. Comme $\widehat{\boldsymbol{J}}$ représente une quantité axiale magnétique, les opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}_k^q$ sont transformés en $(-1)^k \widehat{\mathcal{T}}_k^q$ par le renversement du temps : seuls les termes tels que $k + k' = 2p$, $p \in \mathbb{N}$ sont alors possibles. Notons également que tous les opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}_k^q$ sont invariants sous l'effet de l'inversion spatiale : ces opérateurs représentent donc des multipoles électriques pour k pair et des multipoles magnétiques pour k impair [7].

1.3.2 Hamiltoniens modèles

Etant donné la très grande quantité de paramètres de la matrice d'interactions multipolaires $\mathcal{M}_{ij}^{k,q;k'q'}$ et la difficulté de déterminer les paramètres par des modèles microscopiques, il est évident qu'une étude complète et exhaustive est inenvisageable. En fonction des échelles d'énergies et des termes dominants dans III.29, des hamiltoniens modèles plus simples peuvent être dérivés. On peut mentionner deux cas limites principaux.

Hamiltonien effectif pseudo-spin 1/2. Si la séparation Δ entre les deux premiers niveaux de champ cristallin est bien supérieure à l'énergie caractéristique des interactions, l'effet des niveaux excités (inférieur ou égal à $1/\Delta$) sera négligeable au premier ordre et on peut se restreindre au doublet fondamental. L'expression projetée de l'ensemble des opérateurs multipolaires $\widehat{\mathcal{T}}_k^q$ est obtenue en utilisant l'opérateur de projection $\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p}$: $\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p} \widehat{\mathcal{T}}_k^q \widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p} =$

7. Etant donné que tous les états issus d'une configuration électronique sont de parité définie (fixée par $\prod_i (-1)^{l_i}$ où i indice les électrons des couches partiellement remplies et $l = 0, 1, 2, 3$ pour des électrons s, p, d, f respectivement), il n'est pas possible de construire un opérateur équivalent $\widehat{\mathcal{T}}_k^q$ fonction de $\widehat{\boldsymbol{J}}$ agissant sur un multiplet rendant compte d'une quantité non invariante par parité (moment dipolaire électrique, moment quadrupolaire magnétique, etc). Un tel opérateur n'a aucun effet sur un espace de Hilbert ne comportant que des états de même parité. Le hamiltonien de champ cristallin de l'équation III.14 illustre bien cette propriété : en se restreignant à une configuration électronique fixée, tous les termes $k = 2p + 1, p \in \mathbb{N}$ (qui représentent des multipoles électriques de rangs impairs) sont nuls. Remarquons enfin que les opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}_k^q$ sont des fonctions de $\widehat{\boldsymbol{J}} = \widehat{\boldsymbol{L}} + \widehat{\boldsymbol{S}}$ et agissent donc à la fois sur l'espace orbital et l'espace des spins. A l'inverse, les opérateurs $\widehat{\mathcal{Y}}_k^q$ introduits pour le champ cristallin dans le paragraphe 1.2.1 n'agissent que sur l'espace orbital. Pour k impair, il n'y donc pas de lien entre les quantités représentées par les opérateurs $\widehat{\mathcal{Y}}_k^q$ et $\widehat{\mathcal{T}}_k^q$. On voit d'ailleurs que l'inversion spatiale n'a pas le même effet sur ces opérateurs dans ce cas : la parité des opérateurs $\widehat{\mathcal{Y}}_k^q$ est donnée par $(-1)^k$ tandis que les opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}_k^q$ sont toujours pairs. Des compléments sur la description des interactions dans les systèmes d'électrons f par le formalisme des opérateurs multipolaires équivalents pourront être trouvés dans la référence [San+09].

$\sum_\alpha g^\alpha_{k,q}\widehat{S}^\alpha(\Gamma_p)$ où les $g^\alpha_{k,q}$ sont des coefficients [8]. Les opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}^q_k$ se réécrivent ainsi comme une combinaison linéaire des opérateurs pseudo-spins 1/2 $\widehat{S}^\alpha(\Gamma_p)$ (et de la matrice identité $\widehat{\mathbb{1}}$). De cette façon, l'ensemble des coefficients de la matrice $\mathcal{M}^{k,q;k,q'}$ est distribué dans une matrice d'interaction effective $\mathcal{J}^{\text{eff}}_{ij}$ de neuf paramètres et le hamiltonien d'intéraction projeté dans le doublet fondamental est donné par

$$\widehat{\mathcal{H}}^{\text{eff}}_{\text{int}} = \sum_{\langle ij\rangle} {}^t\widehat{\boldsymbol{S}}_i(\Gamma_p)\mathcal{J}^{\text{eff}}_{ij}\widehat{\boldsymbol{S}}_j(\Gamma_p). \tag{III.30}$$

à un terme constant près. La signification des paramètres d'interactions est perdue dans le processus de projection : un coefficient de $\mathcal{J}^{\text{eff}}_{ij}$ résulte de la somme de plusieurs coefficients de $\mathcal{M}^{k,q;k',q'}_{ij}$ (de plus, les facteurs $g^\alpha_{k,q}$ apparaissant dans le processus de projection sont aussi transférés dans la matrice $\mathcal{J}^{\text{eff}}_{ij}$). Par exemple, pour les ions non Kramers où $g_\perp = 0$, les termes d'interactions transverses entre pseudo-spin correspondent à des interactions entre multipoles de rang pair (quadrupolaires au premier ordre). C'est dans cette approche pseudo-spin que ce sont décrites les glaces de spin présentées au chapitre I [9].

L'équation III.30 correspond à l'ordre 1 d'un développement perturbatif sur un sous espace dégénéré (ici le doublet fondamental). Les ordres supérieurs font intervenir l'opérateur résolvant $\widehat{\mathcal{Q}}_{\Gamma_p} = \widehat{\mathbb{1}} - \widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p}$ (projection sur les états excités) ce qui donne formellement

$$\widehat{\mathcal{H}}^{\text{eff}}_{\text{int}} = \widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p}\widehat{\mathcal{H}}_{\text{int}}\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p} + \widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p}\widehat{\mathcal{H}}_{\text{int}}\widehat{\mathcal{Q}}_{\Gamma_p}\widehat{\mathcal{H}}_{\text{int}}\widehat{\mathcal{P}}_{\Gamma_p} + \dots \tag{III.31}$$

Les corrections d'ordre $n > 1$ sont appelées *corrections de champ cristallin virtuel* et vont renormaliser les coefficients de $\mathcal{J}^{\text{eff}}_{ij}$. Des termes d'interactions comportant plus que deux pseudo-spins pourront aussi apparaître.

Hamiltonien bilinéaire. En l'absence de hiérarchie claire entre les énergies caractéristiques de champ cristallin et d'interactions il n'est pas pertinent de se restreindre au doublet fondamental. On peut cependant supposer que les interactions dipolaires sont plus importantes que celles d'ordres supérieurs. En ne gardant que les interactions dipolaires et donc le premier ordre du hamiltonien III.29, il vient la forme simplifiée

$$\widehat{\mathcal{H}}^{(1)}_{\text{int}} = \sum_{\langle ij\rangle} {}^t\widehat{\boldsymbol{J}}_i\mathcal{J}^{(1)}_{ij}\widehat{\boldsymbol{J}}_j. \tag{III.32}$$

A l'inverse du hamiltonien effectif pseudo-spin 1/2, la matrice 3×3 $\mathcal{J}^{(1)}_{ij}$ qui apparaît ici correspond rigoureusement au premier bloc de $\mathcal{M}^{k,q;k',q'}_{ij}$. Les états et énergies propres du système doivent alors être obtenus en diagonalisant le hamiltonien total $\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_{\text{cf}} + \widehat{\mathcal{H}}^{(1)}_{\text{int}}$. Cette approche sera utilisée dans le chapitre VI. On peut naturellement tenir compte de corrections d'ordres supérieurs en considérant les interactions d'ordres supérieurs quadrupole-quadrupole, dipole-octupole, octupole-octupole, etc.

8. On rappelle que les opérateurs $\widehat{\boldsymbol{S}}_i(\Gamma_p)$ sont représentés dans le sous espace du doublet fondamental par les mêmes matrices $\frac{\hbar}{2}\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$ avec $\widehat{\boldsymbol{\sigma}}$ les matrices de Pauli peu importe le type de doublet Γ_3, Γ_4 ou $\Gamma_{5,6}$ considéré. Ces opérateurs sont donc habituellement notés $\widehat{\boldsymbol{S}}_i$ sans distinction dans la littérature des pyrochlores. La notation adoptée ici sert uniquement à rappeler sur quel type de doublet sont projetés les opérateurs multipolaires.

9. La convention habituelle pour les glaces de spin classiques est de définir un pseudo-spin de valeurs propres ± 1 (comme dans le chapitre I) et non $\pm\hbar/2$ comme défini dans le paragraphe 1.2.2.

1.3.3 Réseau pyrochlore : symétries des interactions

Par simplicité, les notations $\widehat{\mathcal{H}}$, $\mathcal{J}_{ij}$ et $\widehat{\boldsymbol{\mathcal{S}}}_{i,j}$ désignerons dans cette partie $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{\text{eff}}$ ou $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{(1)}$, $\mathcal{J}_{ij}^{\text{eff}}$ ou $\mathcal{J}_{ij}^{(1)}$ et $\widehat{\boldsymbol{S}}_{i,j}(\Gamma_p)$ ou $\widehat{\boldsymbol{J}}_{i,j}$ respectivement. Comme mentionné précédemment, la matrice $\mathcal{M}_{ij}^{k,q;k'q'}$ est fortement contrainte par les symétries du réseau et il en est donc de même pour $\mathcal{J}_{ij}$. Pour déterminer ces contraintes dans les pyrochlores, il est suffisant de se concentrer sur un tétraèdre puisque le hamiltonien peut être séparé en une somme portant sur les différents tétraèdres t :

$$\widehat{\mathcal{H}} = \sum_t \widehat{\mathcal{H}}[t] = \sum_t \sum_{ij\in t} {}^t\widehat{\boldsymbol{\mathcal{S}}}_i \mathcal{J}_{ij}[t]\, \widehat{\boldsymbol{\mathcal{S}}}_j. \tag{III.33}$$

Dans cette expression, $i, j \in [\![1,4]\!]$ indices les 4 sites d'un tétraèdre et $\mathcal{J}_{ij}[t]$ est une matrice 3×3 dépendant de la liaison $i-j$ du tétraèdre t. En considérant le sous groupe du groupe d'espace du système qui laisse une liaison invariante (il s'agit du groupe ponctuel mm2), on montre que les 9 paramètres d'une des matrices $\mathcal{J}_{ij}$ se réduisent au maxium à 4 paramètres indépendants [Cur07 ; Cur18]. Une expression compacte du hamiltonien est obtenue en se plaçant dans les repères locaux $\boldsymbol{x}_i$, $\boldsymbol{y}_i$ et $\boldsymbol{z}_i$ de chaque site $i, j \in [\![1,4]\!]$ d'un tétraèdre défini dans le tableau III.4. En notant $\widehat{\mathcal{S}}_i^{\alpha}$ la composante α de $\widehat{\boldsymbol{\mathcal{S}}}_i$ exprimée dans le repère local de l'ion i, il vient (en suivant la référence [Ros+11])

$$\begin{aligned}\widehat{\mathcal{H}}[t] = &\sum_{ij\in t} \mathcal{J}_{\text{zz}} \widehat{\mathcal{S}}_i^z \widehat{\mathcal{S}}_j^z - \mathcal{J}_{\pm}\left(\widehat{\mathcal{S}}_i^+ \widehat{\mathcal{S}}_j^- + \widehat{\mathcal{S}}_i^- \widehat{\mathcal{S}}_j^+\right) \\ &+ \mathcal{J}_{\pm\pm}\left(\gamma_{ij}\widehat{\mathcal{S}}_i^+\widehat{\mathcal{S}}_j^+ + \gamma_{ij}^*\widehat{\mathcal{S}}_i^-\widehat{\mathcal{S}}_j^-\right) + \mathcal{J}_{\text{z}\pm}\left(\widehat{\mathcal{S}}_i^z\left[\zeta_{ij}\widehat{\mathcal{S}}_j^+ + \zeta_{ij}^*\widehat{\mathcal{S}}_j^-\right] + i \leftrightarrow j\right).\end{aligned} \tag{III.34}$$

où les matrices $\zeta = -\gamma^*$ rendent compte du passage d'une liaison à une autre. L'expression de ces dernières dépend des opérateurs $\widehat{\boldsymbol{\mathcal{S}}}_i$ considérés et plus particulièrement de la façon dont ils se transforment par les éléments de symétrie du groupe ponctuel. On distingue :

1. $\widehat{\boldsymbol{\mathcal{S}}}_i = \widehat{\boldsymbol{J}}_i$ ou $\widehat{\boldsymbol{\mathcal{S}}}_i = \widehat{\boldsymbol{S}}_i(\Gamma_4)$ (doublet Kramers *spin effectif* 1/2) : les opérateurs $\widehat{\mathcal{S}}_i^{x,y,z}$ se transforment dans ce cas comme des dipôles magnétiques et

$$\zeta = \begin{pmatrix} 0 & -1 & \mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi/3} & \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\pi/3} \\ -1 & 0 & \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\pi/3} & \mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi/3} \\ \mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi/3} & \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\pi/3} & 0 & -1 \\ \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\pi/3} & \mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi/3} & -1 & 0 \end{pmatrix} = -\gamma^*\,; \tag{III.35}$$

2. $\widehat{\boldsymbol{\mathcal{S}}}_i = \widehat{\boldsymbol{S}}_i(\Gamma_3)$ (doublet non Kramers) : $\widehat{\mathcal{S}}_i^z$ se transforme comme un dipôle magnétique et $\widehat{\mathcal{S}}_i^{x,y}$ comme des quadrupoles électriques : la projection des opérateurs multipolaires de rangs impairs (magnétiques) ne fait intervenir que $\widehat{\mathcal{S}}_i^z$ tandis que les rangs pairs (électriques) ne font intervenir que $\widehat{\mathcal{S}}_i^x$ et $\widehat{\mathcal{S}}_i^y$. Les matrices ζ et γ sont identiques à celles de l'équation III.35 mais la symétrie de renversement du temps impose $\mathcal{J}_{\text{z}\pm} = 0$: il n'est pas possible de coupler deux opérateurs de parité temporelle différente ;
3. $\widehat{\boldsymbol{\mathcal{S}}}_i = \widehat{\boldsymbol{S}}_i(\Gamma_{5,6})$ (doublet Kramers *dipolaire-octupolaire*) : les composantes $\widehat{\mathcal{S}}_i^{x,z}$ se transforment ici comme des opérateurs dipolaires tandis que la composante $\widehat{\mathcal{S}}_i^y$ se transforme comme un opérateur octupolaire. On trouve alors $\zeta = \gamma = \mathbb{1}$ et le hamiltonien de l'équation III.34 est généralement réécrit sous la forme plus simple [HCH14]

$$\widehat{\mathcal{H}}[t] = \sum_{ij\in t} \mathcal{J}_{\text{xx}}\widehat{\mathcal{S}}_i^x\widehat{\mathcal{S}}_j^x + \mathcal{J}_{\text{yy}}\widehat{\mathcal{S}}_i^y\widehat{\mathcal{S}}_j^y + \mathcal{J}_{\text{zz}}\widehat{\mathcal{S}}_i^z\widehat{\mathcal{S}}_j^z + \mathcal{J}_{\text{xz}}\left(\widehat{\mathcal{S}}_i^x\widehat{\mathcal{S}}_j^z + \widehat{\mathcal{S}}_i^z\widehat{\mathcal{S}}_j^x\right) \tag{III.36}$$

où $\mathcal{J}_{\text{xx}} = 2(\mathcal{J}_{\pm\pm} - \mathcal{J}_{\pm})$, $\mathcal{J}_{\text{yy}} = -2(\mathcal{J}_{\pm\pm} + \mathcal{J}_{\pm})$ et $\mathcal{J}_{\text{xz}} = 2\mathcal{J}_{\text{z}\pm}$.

Site	1	2	3	4
Coordonnées	$(1/2, 1/2, 1/2)$	$(1/4, 3/4, 0)$	$(3/4, 0, 1/4)$	$(0, 1/4, 3/4)$
$\sqrt{6}\ \boldsymbol{x}_i$	$(\bar{2}, 1, 1)$	$(\bar{2}, \bar{1}, \bar{1})$	$(2, 1, \bar{1})$	$(2, \bar{1}, 1)$
$\sqrt{2}\ \boldsymbol{y}_i$	$(0, \bar{1}, 1)$	$(0, 1, \bar{1})$	$(0, \bar{1}, \bar{1})$	$(0, 1, 1)$
$\sqrt{3}\ \boldsymbol{z}_i$	$(1, 1, 1)$	$(1, \bar{1}, \bar{1})$	$(\bar{1}, 1, \bar{1})$	$(\bar{1}, \bar{1}, 1)$

TABLEAU III.4 – **Définition des repères locaux pour chaque ion d'un tètraèdre.**

On retrouve dans l'expression III.34 le hamiltonien des glaces de spin classiques de l'équation I.1 ($\mathcal{J}_{\text{zz}} > 0$ et $\mathcal{J}_{\pm} = \mathcal{J}_{\text{z}\pm} = \mathcal{J}_{\pm\pm} = 0$) et celui des glaces de spin quantiques de l'équation I.8 ($\mathcal{J}_{\text{zz}} > 0$, $|\mathcal{J}_{\pm}| \ll \mathcal{J}_{\text{zz}}$ et $\mathcal{J}_{\text{z}\pm} = \mathcal{J}_{\pm\pm} = 0$). En terme de nomenclature, le modèle restreint $\mathcal{J}_{z\pm} = \mathcal{J}_{\pm\pm} = 0$ est parfois appelé modèle XXZ tandis que le modèle complet est dénommé modèle XYZ.

L'étude du hamiltonien III.34 est grandement simplifiée si on considère une approche classique dans laquelle les opérateurs $\widehat{\boldsymbol{\mathcal{S}}}_i$ sont remplacés par les variables classiques $\boldsymbol{\mathcal{S}}_i = \langle \widehat{\boldsymbol{\mathcal{S}}}_i \rangle$. Les phases accessibles sont alors *classiques* (sans intrication entre les états des différents ions) et il est possible de montrer que le système possède alors toujours un minimum d'énergie à $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{0}$ [Yan+17]. Il suffit donc de déterminer une configuration de vecteurs $\boldsymbol{\mathcal{S}}_i$ qui minimise l'énergie d'un tétraèdre pour trouver un état fondamental du système. La théorie des représentations des groupes permet de classifier ces différents états classiques $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{0}$ en fonction de la façon dont ils se transforment par les opérations de symétrie du système. Pour cela, la représentation Γ de la configuration est décomposée en une somme directe de représentations irréductibles Γ_n du groupe de symétrie ponctuel m$\bar{3}$m (où m$\bar{3}$m $= \bar{1} \times \bar{4}3$m avec $\bar{4}3$m le groupe de symétrie du tétraèdre et $\bar{1}$ l'inversion) et on distingue à nouveau les trois cas :

1. $\boldsymbol{\mathcal{S}}_i = \boldsymbol{J}_i$ ou $\boldsymbol{\mathcal{S}}_i = \boldsymbol{S}_i(\Gamma_4)$: la décomposition de Γ s'écrit

$$\Gamma = \Gamma_3 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_7 \oplus 2\Gamma_9 \tag{III.37}$$

   où les différentes représentations Γ_n sont ici directement associées à des ordres magnétiques puisque les quantités $\boldsymbol{\mathcal{S}}_i$ correspondent à des dipoles magnétiques. Les paramètres d'ordres m_Γ associés sont définis dans le tableau III.5.

2. $\boldsymbol{\mathcal{S}}_i = \boldsymbol{S}_i(\Gamma_3)$: la relation III.37 (décomposition de la représentation Γ) et le tableau III.5 (paramètres d'ordres) sont toujours valides mais les quantités $\mathcal{S}_i^{x,y}$ se transforment ici comme des quadrupoles (électriques) : les phases impliquant ces composantes (Γ_5, Γ_7 et une apparition de Γ_9) s'interprètent comme des ordres quadrupolaires.

3. $\boldsymbol{\mathcal{S}}_i = \boldsymbol{S}_i(\Gamma_{5,6})$: la décomposition de Γ est dans ce cas différente des précédentes :

$$\Gamma = \Gamma_1 \oplus 2\Gamma_3 \oplus \Gamma_7 \oplus 2\Gamma_9. \tag{III.38}$$

   Le tableau III.6 donne les paramètres d'ordres associés. Les ordres Γ_3 et Γ_9 font intervenir les composantes dipolaires magnétiques $\mathcal{S}^{x,z}$ et s'interprètent donc comme des ordres magnétiques. A l'inverse, les représentations Γ_1 et Γ_7 correspondent à des ordres octupolaires puisque seule la composante $\mathcal{S}^y$ intervient.

Ordre	Paramètre d'ordre
Γ_3 (AIAO)	$m_{\Gamma_3} = \Psi_1 = \mathcal{S}_1^z + \mathcal{S}_2^z + \mathcal{S}_3^z + \mathcal{S}_4^z$
Γ_5 (NCAF)	$\boldsymbol{m}_{\Gamma_5} = \begin{pmatrix} \Psi_2 \\ \Psi_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{S}_1^x + \mathcal{S}_2^x + \mathcal{S}_3^x + \mathcal{S}_4^x \\ \mathcal{S}_1^y + \mathcal{S}_2^y + \mathcal{S}_3^y + \mathcal{S}_4^y \end{pmatrix}$
Γ_7 (PC)	$\boldsymbol{m}_{\Gamma_7} = \begin{pmatrix} \Psi_4 \\ \Psi_5 \\ \Psi_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{S}_1^y + \mathcal{S}_2^y - \mathcal{S}_3^y - \mathcal{S}_4^y \\ -\sqrt{3}[\mathcal{S}_1^x - \mathcal{S}_2^x + \mathcal{S}_3^x - \mathcal{S}_4^x]/2 - [\mathcal{S}_1^y - \mathcal{S}_2^y + \mathcal{S}_3^y - \mathcal{S}_4^y]/2 \\ +\sqrt{3}[\mathcal{S}_1^x - \mathcal{S}_2^x - \mathcal{S}_3^x + \mathcal{S}_4^x]/2 - [\mathcal{S}_1^y - \mathcal{S}_2^y - \mathcal{S}_3^y + \mathcal{S}_4^y]/2 \end{pmatrix}$
Γ_9 (OSI)	$\boldsymbol{m}_{\Gamma_9^{\mathrm{A}}} = \begin{pmatrix} \Psi_7 \\ \Psi_8 \\ \Psi_9 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{S}_1^z + \mathcal{S}_2^z - \mathcal{S}_3^z - \mathcal{S}_4^z \\ \mathcal{S}_1^z - \mathcal{S}_2^z + \mathcal{S}_3^z - \mathcal{S}_4^z \\ \mathcal{S}_1^z - \mathcal{S}_2^z - \mathcal{S}_3^z + \mathcal{S}_4^z \end{pmatrix}$
Γ_9 (SFM)	$\boldsymbol{m}_{\Gamma_9^{\mathrm{B}}} = \begin{pmatrix} \Psi_{10} \\ \Psi_{11} \\ \Psi_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{S}_1^x + \mathcal{S}_2^x - \mathcal{S}_3^x - \mathcal{S}_4^x \\ [\mathcal{S}_1^x - \mathcal{S}_2^x + \mathcal{S}_3^x - \mathcal{S}_4^x]/2 + \sqrt{3}[\mathcal{S}_1^y - \mathcal{S}_2^y + \mathcal{S}_3^y - \mathcal{S}_4^y]/2 \\ [\mathcal{S}_1^x - \mathcal{S}_2^x - \mathcal{S}_3^x + \mathcal{S}_4^x]/2 - \sqrt{3}[\mathcal{S}_1^y - \mathcal{S}_2^y - \mathcal{S}_3^y + \mathcal{S}_4^y]/2 \end{pmatrix}$

TABLEAU III.5 – **Paramètres d'ordres classiques $\boldsymbol{k} = \mathbf{0}$ pour $\boldsymbol{\mathcal{S}}_i = \boldsymbol{J}_i$, $\boldsymbol{S}_i(\boldsymbol{\Gamma_4})$ et $\boldsymbol{S}_i(\boldsymbol{\Gamma_3})$. Adapté des références [Yan+17 ; RG19].** Les ordres pour $\boldsymbol{\mathcal{S}}_i = \boldsymbol{J}_i$ et $\boldsymbol{S}_i(\Gamma_4)$ sont magnétiques et la figure III.1 montre certaines configurations possibles. Pour $\boldsymbol{\mathcal{S}}_i = \boldsymbol{S}_i(\Gamma_3)$, Γ_5, Γ_7 et Γ_9 sont des ordres quadrupolaires. Abréviations : AIAO, *all-in all-out* ; NCAF, *non-coplanar antiferromagnet* ; PC, *Palmer-Chalker* ; OSI, *ordered spin ice* ; SFM, *splayed ferromagnet*.

L'analyse de symétrie permet aussi de réécrire le hamiltonien III.34 sous une forme quadratique simplifiant la minimisation de l'énergie. Par exemple, pour $\boldsymbol{\mathcal{S}}_i = \boldsymbol{J}_i$ ou $\boldsymbol{\mathcal{S}}_i = \boldsymbol{S}_i^{\Gamma_4}$,

$$\mathcal{H}[t] = \frac{1}{2}\Big[a_{\Gamma_3} m_{\Gamma_3}^2 + a_{\Gamma_5}\boldsymbol{m}_{\Gamma_5}^2 + a_{\Gamma_7}\boldsymbol{m}_{\Gamma_7}^2 + a_{\Gamma_9^{\mathrm{A}}}\boldsymbol{m}_{\Gamma_9^{\mathrm{A}}}^2 + a_{\Gamma_9^{\mathrm{B}}}\boldsymbol{m}_{\Gamma_9^{\mathrm{B}}}^2 + a_{\Gamma_9^{\mathrm{AB}}}\boldsymbol{m}_{\Gamma_9^{\mathrm{A}}} \cdot \boldsymbol{m}_{\Gamma_9^{\mathrm{B}}}\Big] \quad \text{(III.39)}$$

où les m_Γ sont les paramètres d'ordres du tableau III.5 (fonction des $\mathcal{S}_i^\alpha$) et les a_Γ des fonctions de $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}$, $\mathcal{J}_\pm$, $\mathcal{J}_{\mathrm{z}\pm}$ et $\mathcal{J}_{\pm\pm}$. Cette écriture permet de mettre en évidence les paramètres stabilisant les différents ordres. C'est particulièrement simple pour les ordres Γ_3 (AIAO) et Γ_5 puisque $a_{\Gamma_3} = 3\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}$ et $a_{\Gamma_5} = -6\mathcal{J}_\pm$ [Yan+17] : tant qu'une autre phase n'est pas stabilisée, seul $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}$ (respectivement $\mathcal{J}_\pm$) aura une influence sur m_{Γ_3} (respectivement $\boldsymbol{m}_{\Gamma_5}$).

L'état fondamental du système peut ensuite être déterminé en construisant la configuration du réseau entier à partir de celle d'un tétraèdre. On peut distinguer deux cas limites :

1. Celui d'un état ordonné à longue portée pour lequel la configuration $\boldsymbol{\mathcal{S}}_i$ d'un tétraèdre fixe celle de l'ensemble du cristal. C'est le cas par exemple de la configuration Γ_3 *all-in all-out* (AIAO) où les moments magnétiques d'un tétraèdre pointent tous vers l'intérieur ou tous vers l'extérieur selon les directions $\boldsymbol{z}_i$;
2. Celui d'un état fortement dégénéré où la configuration $\boldsymbol{\mathcal{S}}_i$ sur un tétraèdre ne fixe pas entièrement celle du cristal. La dégénérescence de l'état fondamental augmente avec la taille du système. C'est le cas de la glace de spin *2-in 2-out* (2I2O) pour laquelle la dégénérescence est extensive.

Ordre	Paramètres d'ordre
Γ_1 (O-AIAO)	$m_{\Gamma_1} = \Psi_1 = \mathcal{S}_1^y + \mathcal{S}_2^y + \mathcal{S}_3^y + \mathcal{S}_4^y$
Γ_3 (Dz-AIAO)	$m_{\Gamma_3^z} = \Psi_2 = \left(\mathcal{S}_1^z + \mathcal{S}_2^z + \mathcal{S}_3^z + \mathcal{S}_4^z\right)$
Γ_3 (Dx-AIAO)	$m_{\Gamma_3^x} = \Psi_3 = \left(\mathcal{S}_1^x + \mathcal{S}_2^x + \mathcal{S}_3^x + \mathcal{S}_4^x\right)$
Γ_7 (O-OSI)	$\boldsymbol{m}_{\Gamma_7} = \begin{pmatrix}\Psi_4\\ \Psi_5\\ \Psi_6\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\mathcal{S}_1^y + \mathcal{S}_2^y - \mathcal{S}_3^y - \mathcal{S}_4^y\\ \mathcal{S}_1^y - \mathcal{S}_2^y + \mathcal{S}_3^y - \mathcal{S}_4^y\\ \mathcal{S}_1^y - \mathcal{S}_2^y - \mathcal{S}_3^y + \mathcal{S}_4^y\end{pmatrix}$
Γ_9 (Dz-OSI)	$\boldsymbol{m}_{\Gamma_9^z} = \begin{pmatrix}\Psi_7\\ \Psi_8\\ \Psi_9\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\mathcal{S}_1^z + \mathcal{S}_2^z - \mathcal{S}_3^z - \mathcal{S}_4^z\\ \mathcal{S}_1^z - \mathcal{S}_2^z + \mathcal{S}_3^z - \mathcal{S}_4^z\\ \mathcal{S}_1^z - \mathcal{S}_2^z - \mathcal{S}_3^z + \mathcal{S}_4^z\end{pmatrix}$
Γ_9 (Dx-OSI)	$\boldsymbol{m}_{\Gamma_9^x} = \begin{pmatrix}\Psi_{10}\\ \Psi_{11}\\ \Psi_{12}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\mathcal{S}_1^x + \mathcal{S}_2^x - \mathcal{S}_3^x - \mathcal{S}_4^x\\ \mathcal{S}_1^x - \mathcal{S}_2^x + \mathcal{S}_3^x - \mathcal{S}_4^x\\ \mathcal{S}_1^x - \mathcal{S}_2^x - \mathcal{S}_3^x + \mathcal{S}_4^x\end{pmatrix}$

TABLEAU III.6 – **Paramètres d'ordres classiques $\boldsymbol{k} = \mathbf{0}$ pour $\boldsymbol{\mathcal{S}_i} = \boldsymbol{S_i}(\boldsymbol{\Gamma_{5,6}})$. Adapté des références [HCH14 ; RG19].** Les ordres Γ_3 et Γ_9 s'interprètent comme des ordres dipolaires tandis que les ordres Γ_1 et Γ_7 s'interprètent comme des ordres octupolaires. Abréviations : AIAO, *all-in all-out* ; OSI, *ordered spin ice* ; Dx/z, *dipolar x/z* ; O, *octupolar*.

2 Approche numérique

Deux méthodes sont présentées dans cette partie. La première est basée sur une approche quantique et les interactions entre les constituants sont traitées dans l'approximation du champ moyen. Dans la seconde, il s'agit de considérer des moments magnétiques classiques en utilisant un algorithme de Monte-Carlo pour accéder aux propriétés physiques.

2.1 Diagonalisation à un site et champ moyen

L'ensemble des calculs numériques réalisés aux chapitres V & VI sont basés sur l'hypothèse que les multiplets de l'ion libre constituent une bonne description initiale du système. Les interactions entre les ions magnétiques seront donc modélisées si nécessaire par le hamiltonien bilinéaire $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{int}}^{(1)}$ défini dans le paragraphe 1.3.2.

2.1.1 Principe

On considère dans un premier temps le cas simplifié où les interactions entre les ions magnétiques peuvent être négligées. En considérant les developpements précédents, seul le hamiltonien de champ cristallin $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{cf}}$ (équation III.19) perturbe les niveaux d'énergie des ions libres R^{3+}. L'effet est identique pour chacun des constituants puisque tous les ions du cristal sont soumis au même environnement : le hamiltonien du système total est la somme des N

hamiltoniens (identiques) à un site. Les simulations peuvent être restreintes à un seul ion. La faible dimension du hamiltonien monoatomique permet de le diagonaliser exactement et d'obtenir les $2J+1$ états propres $|n_i\rangle$ et énergies propres E_{n_i} de chaque ion i. La fonction de partition $\mathcal{Z}_i$ associée à l'ion i s'obtient directement avec la formule usuelle

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n=1}^{2J+1} \mathrm{e}^{-\beta E_{n_i}}. \tag{III.40}$$

Les valeurs moyennes statistiques quantiques $\left\langle \widehat{O}_i \right\rangle_{\mathrm{T}}$ des observables $\widehat{O}$ pour l'ion i s'expriment aussi à partir de la relation habituelle

$$\left\langle \widehat{O}_i \right\rangle_{\mathrm{T}} = \sum_{n=1}^{2J+1} \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_{n_i}}}{\mathcal{Z}_i} \langle n_i | \widehat{O}_i | n_i \rangle = \sum_{n=1}^{2J+1} p_{n_i} O_{n_i n_i} \tag{III.41}$$

où $p_{n_i} \equiv \mathrm{e}^{-\beta E_{n_i}}/\mathcal{Z}_i$ est le poids de Boltzmann du niveau n de l'ion i. Cette relation permet en particulier de déterminer $\left\langle \widehat{M}_i^\alpha \right\rangle_{\mathrm{T}} = -g_J \mu_{\mathrm{B}} \left\langle \widehat{J}_i^\alpha \right\rangle_{\mathrm{T}}$ la composante $\alpha = x, y, z$ du moment magnétique de l'ion i. On obtient enfin l'énergie E_i, l'énergie libre F_i et la chaleur spécifique (volumique) C_i associée à l'ion i par

$$\begin{aligned} E_i(T) = \left\langle \widehat{\mathcal{H}}_i \right\rangle_{\mathrm{T}} &= \sum_{n=1}^{2J+1} p_{n_i} E_{n_i} = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_i}{\partial \beta}, \\ F_i(T) &= -k_{\mathrm{B}} T \ln \mathcal{Z}_i, \\ C_i(T) = \frac{1}{k_{\mathrm{B}} T^2} \left(\left\langle \widehat{\mathcal{H}}_i^2 \right\rangle_{\mathrm{T}} - \left\langle \widehat{\mathcal{H}}_i \right\rangle_{\mathrm{T}}^2 \right) &= \frac{\partial \left\langle \widehat{\mathcal{H}}_i \right\rangle_{\mathrm{T}}}{\partial T} = \frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}_i}{\partial \beta^2}. \end{aligned} \tag{III.42}$$

L'ajout du hamiltonien d'interaction $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{int}}^{(1)}$ rend les calculs bien plus complexes puisque les ions ne sont plus indépendants. Une approche simple consiste à découpler les sites en utilisant l'approximation du champ moyen. En posant $\widehat{\boldsymbol{J}}_i = \left\langle \widehat{\boldsymbol{J}}_i \right\rangle_{\mathrm{T}} + \delta \widehat{\boldsymbol{J}}_i$ où $\delta \widehat{\boldsymbol{J}}_i = \widehat{\boldsymbol{J}}_i - \left\langle \widehat{\boldsymbol{J}}_i \right\rangle_{\mathrm{T}}$ représente la fluctuation de $\widehat{\boldsymbol{J}}_i$ autour de sa valeur moyenne, il vient

$$\widehat{\boldsymbol{J}}_i \widehat{\boldsymbol{J}}_j = \left\langle \widehat{\boldsymbol{J}}_i \right\rangle_{\mathrm{T}} \left\langle \widehat{\boldsymbol{J}}_j \right\rangle_{\mathrm{T}} + \left\langle \widehat{\boldsymbol{J}}_i \right\rangle_{\mathrm{T}} \delta \widehat{\boldsymbol{J}}_j + \delta \widehat{\boldsymbol{J}}_i \left\langle \widehat{\boldsymbol{J}}_j \right\rangle_{\mathrm{T}} + \delta \widehat{\boldsymbol{J}}_i \delta \widehat{\boldsymbol{J}}_j. \tag{III.43}$$

En négligeant le terme de second ordre $\delta \widehat{\boldsymbol{J}}_i \delta \widehat{\boldsymbol{J}}_j$, on obtient

$$\widehat{\boldsymbol{J}}_i \widehat{\boldsymbol{J}}_j \simeq \left\langle \widehat{\boldsymbol{J}}_i \right\rangle_{\mathrm{T}} \widehat{\boldsymbol{J}}_j + \widehat{\boldsymbol{J}}_i \left\langle \widehat{\boldsymbol{J}}_j \right\rangle_{\mathrm{T}} - \left\langle \widehat{\boldsymbol{J}}_i \right\rangle_{\mathrm{T}} \left\langle \widehat{\boldsymbol{J}}_j \right\rangle_{\mathrm{T}}. \tag{III.44}$$

Le hamiltonien de l'équation III.32 se réécrit ainsi sous la forme d'une somme d'hamiltoniens à un site (et d'un terme constant omis)

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{int}}^{(1)} &\simeq \sum_i \sum_{\alpha=x,y,z} h_i^\alpha \widehat{J}_i^\alpha, \\ h_i^\alpha &= \sum_j \sum_\beta \mathcal{J}_{ij}^{\alpha\beta} \left\langle \widehat{J}_j^\beta \right\rangle_{\mathrm{T}} \end{aligned} \tag{III.45}$$

où $\boldsymbol{h}_i$ est le champ moyen agissant sur l'ion i et produit par l'ensemble des autres sites du système. On peut ainsi résoudre le système de manière itérative : en partant d'une configuration initiale donnée $\left\langle \widehat{\boldsymbol{J}}_i \right\rangle_{\mathrm{T}}$, l'ensemble des hamiltoniens à un site peut être diagonalisé.

L'opération est répétée plusieurs fois en recalculant à chaque itération l'ensemble des valeurs moyennes $\left\langle \widehat{\boldsymbol{J}}_i \right\rangle_{\mathrm{T}}$ et la convergence est définie lorsque celles-ci ne varient plus. Numériquement, on choisira le critère

$$\left| F(T)^{(n)} - F(T)^{(n-1)} \right| < n_{\mathrm{c}} \tag{III.46}$$

où n_{c} est une valeur numérique et $F(T)^{(n)}$ l'énergie libre totale du système à l'itération n. Celle-ci s'obtient en sommant les énergies libres F_i de chaque constituant (équation III.42) puisque la fonction de partition totale $\mathcal{Z}$ s'identifie au produit des fonctions de partition à un site $\mathcal{Z}_i$. La procédure de champ moyen peut néanmoins mener à une convergence vers un minimum local. Pour minimiser ce risque, la diagonalisation est répétée plusieurs fois avec des valeurs moyennes initiales $\left\langle \widehat{\boldsymbol{J}}_i \right\rangle_{\mathrm{T}}$ différentes : en comparant l'énergie libre du système et en sélectionnant la plus basse, on augmente la probabilité d'atteindre l'état fondamental. Cette procédure empêche néanmoins d'accéder à tout état intriqué : l'état final du système ne pourra être qu'un produit tensoriel d'état à un site puisque le hamiltonien total reste la somme d'hamiltoniens à un site. En ce sens, seules des phases magnétiques *classiques* pourront être déterminées, bien que l'approche initiale soit quantique.

2.1.2 Spécificités liées aux pyrochlores

La recherche de l'état fondamental se trouve simplifiée par le fait que seules les phases magnétiques *classiques* sont accessibles en champ moyen : comme mentionné précédemment, il existe toujours un minimum d'énergie classique à $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{0}$ pour les pyrochlores. On pourra se restreindre aux 4 sites inéquivalents de la maille unité avec des conditions de bords périodiques, ce qui est numériquement bien plus accessible que de considérer l'ensemble du réseau.

Une difficulté est cependant liée aux axes d'anisotropie différents des 4 sites d'un tétraèdre des pyrochlores. Lorsqu'il est nécessaire de prendre en compte les différents sites inéquivalents du réseau (en présence d'interactions, d'un champ magnétique global extérieur, etc.), les hamiltoniens des différents ions ne sont pas exprimés naturellement dans la même base. Pour un opérateur quelconque $\widehat{O}_i$ exprimé initialement dans la base locale d'un site i, on pourra utiliser les matrices de rotation pour le ré-exprimer dans la base globale cubique $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$ où l'axe de quantification est l'axe $\boldsymbol{c} = [001]$ du cube. Cette procédure permet d'exprimer l'ensemble du hamiltonien dans le même repère. Pour une rotation d' angle ϕ autour d'un axe de vecteur unitaire $\boldsymbol{u}$, l'opérateur de rotation s'écrit

$$\widehat{\mathcal{R}}(\boldsymbol{u}, \phi) = \exp\left(-\mathrm{i}\phi \frac{\boldsymbol{u} \cdot \widehat{\boldsymbol{J}}}{\hbar} \right). \tag{III.47}$$

En définissant les 3 angles d'Euler α_i, β_i et γ_i (rotation autour de l'axe $\boldsymbol{z}_i$ local, rotation autour de l'axe $\boldsymbol{y}$ obtenu et rotation autour du nouvel axe $\boldsymbol{z}$ respectivement), l'opérateur rotation $\widehat{\mathcal{R}}_i$ décrivant le passage d'un repère local $(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{y}_i, \boldsymbol{z}_i)$ au repère global $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$ s'écrit

$$\widehat{\mathcal{R}}_i = \widehat{\mathcal{R}}(\boldsymbol{z}, \gamma_i).\widehat{\mathcal{R}}(\boldsymbol{y}, \beta_i).\widehat{\mathcal{R}}(\boldsymbol{z}_i, \alpha_i). \tag{III.48}$$

et est tel que

$$|n_i\rangle^{(g)} = \widehat{\mathcal{R}}_i |n_i\rangle^{(l)} \qquad \& \qquad \widehat{O}_i^{(g)} = \widehat{\mathcal{R}}_i \widehat{O}_i^{(l)} \widehat{\mathcal{R}}_i^{-1} \tag{III.49}$$

où (l) et (g) rendent compte de l'expression dans la base locale ou globale respectivement.

2.1.3 Expression des observables

Une expression adaptée à un calcul numérique a déjà été donnée pour l'énergie, le moment magnétique et la chaleur spécifique dans la section précédente. Il s'agit ici de déterminer l'expression d'autres observables plus complexes qui permettront de comparer les calculs numériques aux expériences réalisées (absorption THz, intensité de neutrons diffusée). Pour cela, on s'appuiera sur le chapitre II dans lequel on a rappelé les processus d'interactions sonde-matière et on propose d'examiner dans un premier temps le cas de la susceptibilité (dynamique) qui intervient dans le calcul de l'absorption THz. Toutes les observables définies ici sont calculables à partir des états à 1 ion et on omettra l'indice i de l'ion considéré.

Susceptibilité dynamique. La formule de Kubo [Kub57], explicitée dans l'équation II.43, permet de donner une expression de la susceptibilité $\chi_{BA}(\omega)$ en fonction des états et énergies propres du système ($\widehat{A}$ et $\widehat{B}$ sont ici deux opérateurs quelconques). Cette expression n'est cependant pas adaptée à un calcul numérique puisqu'elle fait intervenir une limite dans le plan complexe supérieur : $\chi_{BA}(\omega) \equiv \lim_{\epsilon\to 0^+} \chi_{BA}(z=\omega+\mathrm{i}\epsilon)$. On peut s'affranchir de cette limite en séparant la susceptibilité en une partie hermitienne (réactive) χ^{R}_{BA} et une partie anti-hermitienne (absorptive) $\mathrm{i}\chi^{\mathrm{A}}_{BA}$ tel que $\chi_{BA} = \chi^{\mathrm{R}}_{BA} + \mathrm{i}\chi^{\mathrm{A}}_{BA}$ et

$$\begin{aligned}
\chi^{\mathrm{R}}_{BA}(\omega) &= \lim_{\epsilon\to 0^+} \frac{1}{2}[\chi_{BA}(z) + \chi_{AB}(-z^*)] = \sum_{\substack{mn \\ E_n\neq E_m}} (p_n - p_m) B_{nm} A_{mn} \frac{1}{\hbar\omega_{mn} - \hbar\omega} + \delta_{\omega 0}\chi^{\mathrm{el}}_{BA} \\
\chi^{\mathrm{A}}_{BA}(\omega) &= \lim_{\epsilon\to 0^+} \frac{1}{2\mathrm{i}}[\chi_{BA}(z) - \chi_{AB}(-z^*)] = \sum_{mn} (p_n - p_m) B_{nm} A_{mn} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{mn})
\end{aligned} \tag{III.50}$$

où $\delta_{\omega 0}$ est une fonction delta de Kronecker, $\delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{mn})$ une fonction delta de Dirac, χ^{el}_{BA} est une contribution élastique, $A_{mn} \equiv \langle m|\widehat{A}|n\rangle$ et $\hbar\omega_{mn} \equiv E_m - E_n$. Notons que le produit $B_{nm}A_{mn}$ n'est pas forcément réél et donc que les parties hermitienne et anti-hermitienne ne s'identifient pas toujours aux parties réelles χ'_{BA} et imaginaires χ''_{BA} de la susceptibilité, notamment en présence d'un champ magnétique statique externe [10]. Ce cas sera rencontré au chapitre V.

La partie absorptive de l'équation III.50 apparait comme une somme de fonctions δ de Dirac non nulles seulement si $\omega = \omega_{mn}$. A température finie, le système est sujet à

10. Cette différence est généralement masquée par le fait que les quantités χ_{BA} et χ_{AB} interviennent souvent de façon symétrique et que les opérateurs $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$ sont hermitiens. Dans ce cas, on peut identifier

$$\chi^{\mathrm{R}}_{BA}(\omega) + \chi^{\mathrm{R}}_{AB}(\omega) = \mathrm{Re}[\chi_{BA}(\omega) + \chi_{AB}(\omega)] \qquad \& \qquad \chi^{\mathrm{A}}_{BA}(\omega) + \chi^{\mathrm{A}}_{AB}(\omega) = \mathrm{Im}[\chi_{BA}(\omega) + \chi_{AB}(\omega)].$$

Ce sont néanmoins les parties réactives et absorptives qui sont reliées par les relations de Kramers-Kronig et la partie absorptive qui apparaît dans le théorème fluctuation dissipation. Plus précisément, en notant $\boldsymbol{H}$ le champ magnétique statique externe et $\epsilon_O = \pm 1$ la signature par renversement du temps de l'opérateur $\widehat{O} = \widehat{A}, \widehat{B}$ défini par $\widehat{\Theta}\widehat{O}\widehat{\Theta}^\dagger = \epsilon_O \widehat{O}$, les propriétés de symétries de la susceptibilité s'écrivent $\chi_{AB}(-\omega) = \chi^*_{A^\dagger B^\dagger}(\omega)$ et $\chi_{BA}(\omega, \boldsymbol{H}) = \epsilon_A\epsilon_B\chi_{A^\dagger B^\dagger}(\omega, -\boldsymbol{H})$ et conduisent aux relations (en injectant dans III.50)

$$\chi^{\mathrm{R}}_{BA}(\omega, \boldsymbol{H}) = \frac{1}{2}[\chi_{BA}(\omega) + \epsilon_A\epsilon_B\chi^*_{BA}(\omega, -\boldsymbol{H})] \qquad \& \qquad \chi^{\mathrm{A}}_{BA}(\omega, \boldsymbol{H}) = \frac{1}{2\mathrm{i}}[\chi_{BA}(\omega) - \epsilon_A\epsilon_B\chi^*_{BA}(\omega, -\boldsymbol{H})].$$

C'est seulement si $\widehat{B} = \widehat{A}^\dagger$ et/ou si $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{0}$ et $\epsilon_A\epsilon_B = 1$ (ce qui est le cas pour $\widehat{A} = \widehat{M}^\alpha$ et $\widehat{B} = \widehat{M}^\beta$) qu'on peut rigoureusement identifier $\chi^{\mathrm{R}}_{BA}(\omega) = \chi'_{BA}(\omega)$ et $\chi^{\mathrm{A}}_{BA}(\omega) = \chi''_{BA}(\omega)$.

des fluctuations qui rendent le temps de vie τ des excitations fini et qui se traduit par un élargissement des transitions observées. Celui-ci peut être prit en compte de manière phénoménologique en remplaçant $\hbar\omega_{mn}$ par $\hbar\omega_{mn} - \mathrm{i}\Gamma_{mn}$ où $\Gamma_{mn} \propto \hbar/\tau$. Dans ce cas, les fonctions δ de Dirac deviennent des lorentziennes et χ^{R}_{BA} et χ^{A}_{BA} se réécrivent

$$\begin{aligned}\chi^{\mathrm{R}}_{BA}(\omega) &= \sum_{mn}(p_n - p_m)B_{nm}A_{mn}\frac{\hbar\omega_{mn} - \hbar\omega}{(\hbar\omega_{mn} - \hbar\omega)^2 + {\Gamma_{mn}}^2} + \frac{{\Gamma_0}^2}{(\hbar\omega)^2 + {\Gamma_0}^2}\chi^{\mathrm{el}}_{BA},\\ \chi^{\mathrm{A}}_{BA}(\omega) &= \sum_{mn}(p_n - p_m)B_{nm}A_{mn}\frac{\Gamma_{mn}}{(\hbar\omega_{mn} - \hbar\omega)^2 + {\Gamma_{mn}}^2} + \frac{\hbar\omega\Gamma_0}{(\hbar\omega)^2 + {\Gamma_0}^2}\chi^{\mathrm{el}}_{BA}.\end{aligned} \tag{III.51}$$

Le terme proportionnel à χ^{el}_{BA} dans χ^{A}_{BA} s'interprète comme une contribution quasi-élastique. En identifiant les opérateurs $\widehat{A}$ et $\widehat{B}$ aux opérateurs moments magnétiques $\widehat{m}^\alpha$ et $\widehat{m}^\beta$, on obtient le tenseur de susceptibilité magnétique χ^{mm} à un facteur μ_0/V près :

$$\chi^{\mathrm{mm}}_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\mu_0}{V}(g_J\mu_{\mathrm{B}})^2\sum_{mn}\frac{p_n - p_m}{(\hbar\omega_{mn} - \hbar\omega)^2 + \Gamma^2}[\mathrm{i}\Gamma + (\hbar\omega_{mn} - \hbar\omega)]J^\alpha_{mn}J^\beta_{nm}. \tag{III.52}$$

On a ici négligé le terme quasi-élastique et pris une demi-largeur à mi-hauteur Γ identique pour toutes les excitations. Pour tenir compte de la résolution instrumentale caractérisée par une gaussienne de paramètre σ, on peut remplacer la lorentzienne de l'équation III.52 par une fonction pseudo-Voigt

$$\mathrm{PV}(\omega_{mn} - \omega) = \eta\mathrm{L}(\omega_{mn} - \omega) + (1 - \eta)\mathrm{G}(\omega_{mn} - \omega) \tag{III.53}$$

où η caractérise l'importance relative de la lorentzienne L et de la gaussienne G définies par

$$\begin{aligned}\mathrm{L}(\omega_{mn} - \omega) &= \frac{1}{\pi}\left(\frac{\Gamma}{(\omega_{mn} - \omega)^2 + \Gamma^2}\right),\\ \mathrm{G}(\omega_{mn} - \omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left(-\frac{(\omega_{mn} - \omega)^2}{2\sigma^2}\right).\end{aligned} \tag{III.54}$$

Notons que les fonctions L et G ont la même demi largeur à mi hauteur Γ si $\sigma = \Gamma/\sqrt{2\ln 2}$.

Susceptibilité statique isotherme. La théorie de la réponse linéaire permet aussi de déterminer l'expression de la susceptibilité statique [Kub57] [11] :

$$\chi^{\mathrm{T}}_{BA} = \sum_{\substack{nm\\ E_n\neq E_m}}(p_n - p_m)\frac{A_{mn}B_{nm}}{E_m - E_n} + \beta\sum_{\substack{nm\\ E_n=E_m}}p_nA_{nm}B_{mn} - \beta\sum_n p_nA_{nn}\sum_m p_mB_{mm}. \tag{III.55}$$

Pour la susceptibilité magnétique, la première partie s'identifie au terme de Van-Vleck tandis que la seconde partie (élastique) à un terme de type Curie proportionnel à β. On peut ainsi retrouver la contribution (quasi-)élastique χ^{el}_{BA} en prenant la limite statique de la partie réactive de la susceptibilité (équation 10) et en identifiant le résultat à la relation III.55.

11. La quantité obtenue par cette limite est la susceptibilité statique isotherme χ^{T} (calculée dans l'ensemble canonique) telle qu'intervenant dans le paragraphe 1.2.1 du chapitre II. La susceptibilité statique adiabatique χ^{S} intervenant dans ce même paragraphe s'obtient en remplaçant le dernier terme de l'équation III.55 par $-\beta\sum_n p_nA_{nn}B_{nn}$ [Kub57]. Remarquons que dans le cadre de l'étude des matériaux diélectriques, la susceptibilité statique isotherme est généralement notée χ^{S} et la susceptibilité statique adiabatique χ^∞.

Absorption THz. Le coefficient d'absorption THz α peut être directement déduit du calcul de la susceptibilité dynamique en suivant le développement du paragraphe 2.2.3 du chapitre II. En introduisant le tenseur de perméabilité magnétique $\mu_{\alpha\beta} = \mathbb{1} + \chi^{\mathrm{mm}}_{\alpha\beta}$ dans les équations de Maxwell, on obtient les nombres d'ondes $k_{1,2}$ et les axes neutres $\boldsymbol{B}_{1,2}$ et $\boldsymbol{D}_{1,2}$ pour des paramètres extérieurs $\omega, T, \mu_0\boldsymbol{H}, \ldots$ fixés. En connaissant la polarisation $(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H})$ de l'onde expérimentale, les coefficients de projection $C^{\mathrm{B}}_{1,2}$ et $C^{\mathrm{D}}_{1,2}$ peuvent être déterminés et on en déduit directement l'intensité I de l'onde selon la relation II.57. En calculant de la même façon l'intensité de référence I_{ref}, on peut calculer le coefficient d'absorption $\alpha = -(1/l)\ln(I/I_{\mathrm{ref}})$.

Fonction de diffusion magnétique dynamique de neutrons. La fonction de diffusion magnétique dynamique $S^{\mathrm{d}}(\boldsymbol{Q}, \omega)$ (directement proportionnelle à l'intensité magnétique inélastique de neutrons diffusée) calculée pour des entités magnétiques indépendantes peut être déduite du calcul de la susceptibilité dynamique précédent par le théorème fluctuation-dissipation. On utilisera cependant la relation II.90 réécrite pour un seul type d'atomes magnétiques sous la forme

$$S^{\mathrm{d}}(\boldsymbol{Q}, \omega) \propto \mathrm{e}^{-2W(Q)} f^2(\boldsymbol{Q}) \sum_{n,m}^{E_n \neq E_m} p_n \sum_{\alpha} \left[1 - \left(\frac{Q_\alpha}{Q}\right)^2\right] |\widehat{m}^{\alpha}_{nm}|^2 F(\hbar\omega_{mn} - \hbar\omega) \tag{III.56}$$

où F est initialement une distribution de Dirac mais correspond ici par une fonction pseudo-Voigt comme définie dans l'équation III.53 (afin de rendre compte du temps de vie fini des excitations et de la résolution instrumentale). On examine à présent successivement les différents termes de l'expression pour lesquels des remarques sont necessaires.

1. Facteur de Debye Waller $e^{-2W(Q)}$: ce terme (rendant compte du déplacement des ions autour de leur position d'équilibre) sera négligé : pour la diffusion inélastique, son influence est faible à basse température et pour de petits vecteurs de diffusion Q.
2. Facteur de forme magnétique $f(\boldsymbol{Q})$: dans l'approximation dipolaire [12], en couplage LS et en se restreignant à un seul multiplet et des électrons équivalents (de même nombre quantique n et l, par exemple des électrons $4f$), le facteur de forme ne dépend que de $Q = |\boldsymbol{Q}|$ et s'écrit [Lov84b]

$$\begin{aligned} f(Q) &= \frac{g_S}{2}\langle j_0(Q)\rangle + \frac{g_L}{2}(\langle j_0(Q)\rangle + \langle j_2(Q)\rangle), \\ \langle j_k(Q)\rangle &= \int_0^{+\infty} r^2 R^2_{nl}(r) j_k(Qr)\mathrm{d}r. \end{aligned} \tag{III.57}$$

Dans cette expression, $R_{nl}(r)$ désigne la fonction d'onde radiale normalisée des électrons considérées, j_k les fonctions de Bessel sphériques et g_S et g_L les facteurs de Landé. Ceux-ci sont définis à partir des nombres quantiques L, S et J qui caractérisent le multiplet par

$$\begin{aligned} g_S &= \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{J(J+1)}, \\ g_L &= \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)}. \end{aligned} \tag{III.58}$$

12. Cette approximation est basée sur l'hypothèse que le rayon moyen des fonctions d'ondes orbitales des électrons responsable du magnétisme est bien plus faible que $1/Q$ [Lov84b].

	A_k	a_k	B_k	b_k	C_k	c_k	D_k
$k=0$	0.0177	25.510	0.2921	10.577	0.7133	3.512	−0.0231
$k=2$	0.2892	18.497	1.1678	6.797	0.9437	2.257	0.0232

TABLEAU III.7 – **Valeurs des paramètres intervenant dans le calcul du facteur de forme magnétique de l'ion Tb^{3+}.** Tous les paramètres sont donnés en $Å^2$ sauf A_0, B_0, C_0 et D_0 qui sont sans unités. Extrait de la référence [And+06].

Les valeurs moyennes $\langle j_k(Q)\rangle$ ont été calculées pour différentes valeurs de Q dans la référence [FD79]. Pour approximer ces quantités, on peut utiliser les fonctions

$$\begin{aligned}\langle j_0(Q)\rangle &= A_0 e^{-a_0 Q^2} + B_0 e^{-b_0 Q^2} + C_0 e^{-c_0 Q^2} + D_0 \\ \langle j_2(Q)\rangle &= A_2 Q^2 e^{-a_2 Q^2} + B_2 Q^2 e^{-b_2 Q^2} + C_2 Q^2 e^{-c_2 Q^2} + D_2 Q^2\end{aligned} \tag{III.59}$$

où Q est en $Å^{-1}$ et où les coefficients a_k, A_k, b_k, B_k, c_k, C_k et D_k sont tabulés dans la référence [And+06]. Les valeurs pour le Tb^{3+} sont reproduites dans le tableau III.7.

3. Facteur de polarisation $\sum_\alpha \left[1-(Q_\alpha/Q)^2\right]$: on sera intéressé uniquement par des échantillons polycristallins pour lesquels il sera nécessaire de prendre la moyenne sur toutes les orientations des cristallites. Pour cela, il est utile de revenir à l'expression

$$\sum_\alpha \left[1-\left(\frac{Q_\alpha}{Q}\right)^2\right] |\widehat{m}^\alpha_{nm}|^2 = |\langle n|\boldsymbol{Q}\times(\widehat{\boldsymbol{m}}\times\boldsymbol{Q})|m\rangle_{\mathrm{T}}|^2 \tag{III.60}$$

où $\boldsymbol{Q} = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$ est un vecteur unitaire. En intégrant, il vient

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} [\boldsymbol{Q}\times(\widehat{\boldsymbol{m}}\times\boldsymbol{Q})]^2 \sin\theta \mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi = \frac{2}{3}\widehat{\boldsymbol{m}}^2. \tag{III.61}$$

Ce terme n'induit donc aucune dépendance en Q supplémentaire.

2.2 Monte-Carlo classique

Les méthodes de Monte-Carlo visent à déterminer des valeurs approchées numériques par des méthodes probabilistes [MU49]. Le champ d'application de ces méthodes dépasse largement le cadre de la physique statistique où on cherche à simuler des systèmes dont l'évolution n'est pas déterministe. On s'interessera ici plus précisémment aux glaces de spin, la technique de Monte-Carlo étant appliquée dans ce cadre au chapitre IV. Dans ce cas, les spins peuvent être considérés comme des variables classiques ne pouvant prendre que deux valeurs (spins Ising). Cet aspect se justifie en considérant les deux conditions suivantes :

1. Le doublet fondamental est bien séparé du premier niveau excité. On peut ainsi considérer un modèle de pseudo-spin 1/2 tel que présenté dans le paragraphe 1.3.2.
2. On se trouve dans le cas $g_\perp = 0$ (équation III.27) et on ne tient pas compte des interactions transverses.

La première partie de cet exposé décrit le principe des méthodes de Monte-Carlo et de l'algorithme de Métropolis en prenant l'exemple d'un système de spin classiques. Une introduction moderne plus complète pourra être trouvée dans la référence [Kra06]. La partie suivante traite des aspects spécifiques aux glaces de spin tandis que quelques compléments sur les calculs d'observables sont donnés dans la dernière partie.

2.2.1 Principe général et algorithme de Métropolis

On considère un système magnétique classique où les variables sont les spins $\boldsymbol{S}_i$. L'objectif de l'approche numérique est de calculer la valeur moyenne statistique $\langle O \rangle_{\mathrm{T}}$ d'une observable O quelconque du système. Dans l'ensemble canonique, la probabilité d'être dans une configuration de spin $s = \{\boldsymbol{S}_i\} = (\boldsymbol{S}_1, \boldsymbol{S}_2, \ldots)$ est donnée par $p_s = \mathrm{e}^{-\beta E_s}/\mathcal{Z}$ où E_s est l'énergie de la configurations et $\mathcal{Z}$ la fonction de partition. Chaque état s possible représente un point de l'espace des phases $\mathcal{E}$ du système et la valeur moyenne de O s'écrit formellement

$$\langle O \rangle_{\mathrm{T}} = \int_{\mathcal{E}} p_s O_s \mathrm{d}s. \tag{III.62}$$

Une façon d'approximer cette quantité est de tirer aléatoirement N_c configurations de spin de sorte que

$$\langle O \rangle_{\mathrm{T}} \simeq \sum_{s=1}^{N_c} p_s O_s. \tag{III.63}$$

En pratique, cette méthode d'*échantillonage direct* est une procédure lente puisque seule une faible partie des configurations de spin va apporter une contribution importante à la somme III.63 du fait de la probabilité $p_s \propto \mathrm{e}^{-\beta E_s}$.

Une autre façon de procéder est d'utiliser un *échantillonage préférentiel* de façon à sélectionner les configurations avec une probabilité de distribution qui favorise celle contribuant de façon importante à la somme III.63. C'est sur cette idée qu'est basé l'*algorithme de Métropolis* [Met+53]. Le principe est de parcourir l'espace des états par une marche aléatoire en ne modifiant que partiellement l'état précédemment simulé [13]. Ce processus est markovien : l'état obtenu à un temps Monte-Carlo t ne dépend que de l'état au temps précédent $t-1$ sans effet de mémoire. A la limite continue, l'évolution du système est dictée par l'équation maîtresse

$$\frac{\mathrm{d}P_s(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_r [P_r(t)\Gamma_{rs} - P_s(t)\Gamma_{sr}] \tag{III.64}$$

où $P_s(t)$ est la probabilité que le système soit dans l'état s au temps t et $\Gamma_{sr} = \Gamma_{s\to r}$ la probabilité de transition de l'état s vers l'état r. Dans certains cas, le système peut atteindre un régime stationnaire caractérisé par une distribution de probabilité d'équilibre p indépendant de t après un certain temps T_{th} . Pour $t > T_{\mathrm{th}}$, les configurations de spin seront générées en suivant cette distribution d'équilibre : $P_s(t > T_{\mathrm{th}}) = p_s$.

Condition de la balance détaillée. Une façon de s'assurer que le système atteigne un état stationnaire après un certain temps T_{th} est de contraindre les probabilités de transition Γ à respecter le principe de la balance détaillée :

$$p_r \Gamma_{rs} = p_s \Gamma_{sr}. \tag{III.65}$$

Cette condition laisse le choix de la distribution d'équilibre p. Pour un système physique classique, on choisira la distribution de Maxwell-Boltzmann pour p ce qui conduit à

$$\frac{\Gamma_{sr}}{\Gamma_{rs}} = \frac{p_r}{p_s} = \mathrm{e}^{-\beta(E_r - E_s)}. \tag{III.66}$$

13. Ce qui est justifié en remarquant que les états contribuants de façon significative à la moyenne III.63 sont souvent proches dans l'espace des phases.

Seul le rapport de deux probabilités p_r et p_s intervient dans l'équation précédente : il n'est pas nécessaire de calculer la fonction de partition du système (souvent difficilement accessible). Dans l'algorithme de Métropolis, on choisit d'accepter toujours une nouvelle configuration $r = s+1$ si son énergie est plus basse que celle de la configuration s. La probabilité d'accepter une configuration augmentant l'énergie est donc imposée : il s'agit de $\mathrm{e}^{-\beta\Delta E}$ où $\Delta E = E_{r=s+1} - E_s$. En conséquence, on aura finalement

$$\Gamma_{s\to s+1} = \min\Big(1, \mathrm{e}^{-\beta\Delta E}\Big). \tag{III.67}$$

On appelle *taux d'acceptation* le rapport entre le nombre d'états acceptés et le nombre d'états testés. Lorsque l'état est rejété, le système reste dans la configuration initiale et est compté une nouvelle fois dans la somme III.63

Ergodicité. Si les états ainsi générés suivent bien la statistique de Maxwell-Boltzmann, il faut s'assurer que l'ensemble des points s de l'espace des phases $\mathcal{E}$ soient accessibles. L'algorithme utilisé doit donc permettre de passer d'une configuration initiale arbitraire à toute autre configuration : c'est la condition d'ergodicité. Un algorithme ergodique permet de s'assurer d'un échantillonage correct de l'espace des phases lors des simulations.

Thermalisation et méthode du recuit simulé. Bien que le système tende vers un état stationnaire caractérisé par la distribution de Maxwell Boltzmann en un temps T_{th}, les premiers états simulés peuvent être loin de l'équilibre et suivre une distribution $P(t)$ différente. Le processus transitoire permettant d'atteindre l'équilibre est appelé thermalisation. Cet état d'équilibre est atteint lorsque l'ensemble des observables fluctuent autour de leurs valeurs moyennes et ne varient plus au cours du temps. Etant donné que le système n'est que peu modifié à chaque étape dans l'algorithme de Métropolis, T_{th} peut être très long à basse température : la quantité $\mathrm{e}^{-\beta\Delta}$ liée au taux d'acceptation tend vers 0 pour $\beta \to \infty$. Une des possibilités pour contourner ce problème est d'utiliser la méthode du recuit simulé. Il s'agit de thermaliser le système à haute température (lorsque le taux d'acceptation est grand) puis de réitérer la thermalisation à différentes températures intermédiaires pour enfin arriver à la température désirée. On s'assure ainsi de se trouver dans un état proche de l'équilibre à basse température. La distribution de Maxwell-Boltzmann étant exponentielle, la décroissance de la température doit être logarithmique. On peut pour cela choisir une loi du type $T_{k+1} = XT_k$ où k indice les différentes température et X est compris entre 0 et 1.

2.2.2 Simulation des glaces de spin

Pour des spins Ising comme dans les glaces de spin, le mouvement le plus simple permettant de passer d'une configuration à une autre est le retournement d'un spin. On parle de *single spin flip*. Ce processus est *à priori* ergodique : à partir d'une configuration de spin initiale, toute autre configuration est accessible. L'algorithme de Métropolis peut donc être appliqué en réalisant des tentatives de retournement de spin acceptées avec la probabilité de l'équation III.67. Afin de s'affranchir du nombre de spin N du système, on appelle *pas Monte Carlo* la tentative de retournement de N spins (indépendamment de leur acceptation ou rejet) qui définit l'unité de temps t.

Si le retournement de spins isolés permet de sonder l'ensemble de l'espace des phases, il faut néanmoins passer au moins ponctuellement par des configurations excitées. Deux états *2-in 2-out* différents sont par exemple connectés par des configurations faisant intervenir des tétraèdres *3-in 1-out* voir *all-in all-out*. A basse température, la probabilité d'accepter ce type d'état tend vers 0 : le système n'est plus ergodique. Une façon de contourner ce problème est de faire appel à des algorithmes de retournement d'ensembles de spins comme les *loop flip*. Il s'agit de retourner des boucles de spins[14] qui permettent (par exemple) de passer directement d'un état *2-in 2-out* à un autre. Comme de tels retournements ne respectent pas la condition d'ergodicité (on reste nécessairement dans des états *2-in 2-out* de même énergie), il faut forcément conserver en parallèle l'algorithme de *single spin flip*. Le nombre de *single spin flip* entre chaque *loop flip* doit rester constant durant une mesure.

2.2.3 Evaluation des observables

A l'équilibre, les configurations de spin générées suivent la distribution de Maxwell-Boltzmann. La valeur moyenne de l'observable O est alors directement donnée par

$$\langle O \rangle_{\mathrm{T}} \simeq \sum_{s=1}^{N} O_s. \tag{III.68}$$

et il ne reste qu'à évaluer les quantités O_s. Les configurations obtenues pour des temps Monte-Carlo proches peuvent par contre être très similaires et ne reflètent donc pas toujours l'ensemble de l'espace des phases. Afin de ne conserver que des configurations suffisamment différentes dans la somme III.68, on introduit la fonction d'autocorrélation

$$c(\tau) = \frac{1}{N_{\mathrm{MC}} - \tau} \sum_{t=1}^{N_{\mathrm{MC}}-\tau} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{S}_i(t) \cdot \boldsymbol{S}_i(t+\tau) \right) \tag{III.69}$$

où N_{MC} est le nombre de pas Monte-Carlo effectués. Cette fonction caractérise la décorrélation moyenne entre les configurations de spin séparées d'un temps τ. On s'assure ainsi de choisir des états indépendants (typiquement tels que $c(\tau) \leq 0.5$) pour les mesures.

Les observables utiles pour les simulations Monte-Carlo du chapitre IV sont des quantités thermodynamiques moyennées sur l'ensemble du système. Il s'agissait de l'aimantation $\boldsymbol{M}$, de la polarisation $\boldsymbol{P}$ et des tenseurs de susceptibilité magnétiques et électriques. La relation III.68 permet d'accéder directement aux composantes M_α et P_α de $\boldsymbol{M}$ et de $\boldsymbol{P}$ tandis que les susceptibilités sont calculées en évaluant les fluctuations de $\boldsymbol{M}$ et de $\boldsymbol{P}$ [GC51 ; Cal60],

$$\chi^{\mathrm{oo}}_{\alpha\beta} \propto \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T} \Big(\langle O_\alpha O_\beta \rangle_{\mathrm{T}} - \big\langle O_\alpha \big\rangle_{\mathrm{T}} \langle O_\beta \rangle_{\mathrm{T}} \Big) \tag{III.70}$$

avec ici $O_\alpha = M_\alpha$ ou P_α[15]. Notons que la chaleur spécifique C est reliée aux fluctuations d'énergie et se calcule donc de façon similaire :

$$C = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2} \Big(\big\langle E^2 \big\rangle_{\mathrm{T}} - \big\langle E \big\rangle_{\mathrm{T}}^2 \Big). \tag{III.71}$$

14. La figure I.11 montre un exemple de la plus petite boucle possible (faisant intervenir six spins). Remarquons néanmoins que ces retournements proviennent de fluctuations quantiques dans le chapitre I alors qu'il s'agit ici d'une simple astuce numérique permettant de simuler un système classique.

15. L'équation III.70 s'identifie à la limite classique de l'équation III.55. On peut retrouver ces deux relations par le même formalisme en considérant, pour la première, que les deux observables $A \equiv O_\alpha$ et $B \equiv O_\beta$ commutent avec le hamiltonien du système [Kub57].

Chapitre IV

Effets diélectriques et magnéto-diélectriques dans $Ho_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Ti_2O_7$

Si les propriétés magnétiques originales de la glace de spin $Ho_2Ti_2O_7$ et du liquide de spin $Tb_2Ti_2O_7$ ont été très étudiées, leurs propriétés diélectriques restent largement inexplorées. La caractérisation de ces propriétés par des mesures de permittivité diélectrique et de courants pyroélectriques montre que les effets observés peuvent être associés à des défauts chargés. Les mesures magnéto-électriques révèlent des couplages entre les degrés de liberté électriques et magnétiques complexes se traduisant notamment par une signature électrique des changement de phases magnétiques de $Ho_2Ti_2O_7$. Les simulations Monte-Carlo du modèle de Khomskii montrent que celui-ci est insuffisant pour expliquer l'ensemble des effets observés.

Collaborations : Frédéric Gay, Julien Robert, Rafik Ballou, Jerôme Debray (Institut Néel) ; Claudia Decorse (ICMMO).

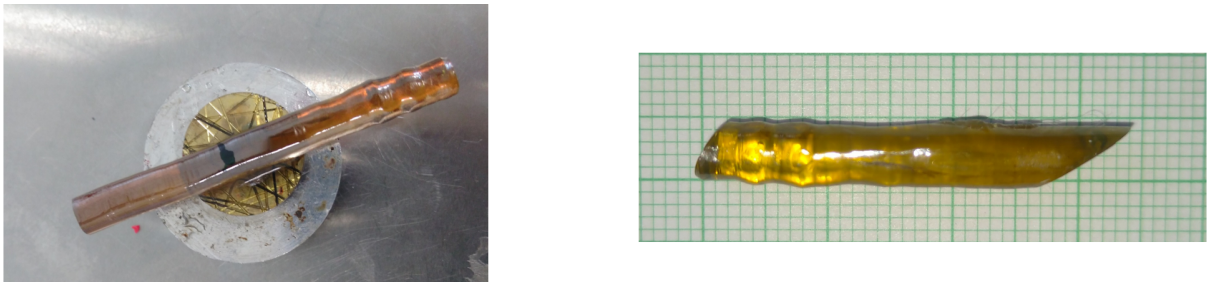


FIGURE IV.1 – **Monocristal C133 de $Ho_2Ti_2O_7$.**

Plan du chapitre IV. Effets diélectriques et magnéto-diélectriques dans $Ho_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Ti_2O_7$

1 Contexte **93**
- 1.1 Magnétisme de $Ho_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Ti_2O_7$ . . . 93
  - 1.1.1 $Ho_2Ti_2O_7$, un prototype de glace de spin classique . . . 93
  - 1.1.2 Un bref aperçu de $Tb_2Ti_2O_7$ . . . 95
- 1.2 Propriétés diélectriques et couplages magnéto-électriques . . . 97
  - 1.2.1 Premières études . . . 97
  - 1.2.2 Depuis le modèle de Khomskii . . . 98
- 1.3 Motivations et présentation des échantillons . . . 99

2 Propriétés diélectriques **101**
- 2.1 Permittivité diélectrique . . . 101
  - 2.1.1 $Ho_2Ti_2O_7$ . . . 101
  - 2.1.2 $Tb_2Ti_2O_7$ . . . 103
- 2.2 Courant pyroélectrique . . . 105
  - 2.2.1 $Ho_2Ti_2O_7$ . . . 105
  - 2.2.2 $Tb_2Ti_2O_7$ . . . 106
- 2.3 Processus activés thermiquement et défauts . . . 106

3 Couplages magnéto-diélectriques **109**
- 3.1 Permittivité diélectrique sous champ magnétique . . . 109
  - 3.1.1 $Tb_2Ti_2O_7$ . . . 110
  - 3.1.2 $Ho_2Ti_2O_7$ . . . 113
  - 3.1.3 Effet de la magnétostriction . . . 115
  - 3.1.4 Résumé . . . 115
- 3.2 Courant pyroélectrique sous champ magnétique . . . 116
- 3.3 Approche phénoménologique par les symétries . . . 117
  - 3.3.1 Symétrie des tenseurs de susceptibilité . . . 117
  - 3.3.2 Analyse dans le régime intermédiaire . . . 119
- 3.4 Simulations Monte-Carlo du modèle de Khomskii . . . 122
  - 3.4.1 Description des simulations . . . 122
  - 3.4.2 Comparaison avec les données expérimentales . . . 124

4 Discussion **125**

5 Conclusion **127**

1 Contexte

1.1 Magnétisme de $Ho_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Ti_2O_7$

Cette partie propose une courte description des propriétés magnétiques principales de $Ho_2Ti_2O_7$ et de $Tb_2Ti_2O_7$. Seuls quelques éléments importants de la physique de ces composés seront présentés. Des compléments sur $Ho_2Ti_2O_7$ pourront être trouvés dans la revue historique sur les glaces de spin [BG01] et celle plus récente de la référence [BH20] tandis qu'un état de l'art plus conséquent sur $Tb_2Ti_2O_7$ sera présenté au chapitre V.

1.1.1 $Ho_2Ti_2O_7$, un prototype de glace de spin classique

Dans $Ho_2Ti_2O_7$, le champ cristallin lève la dégénérescence du multiplet fondamental $^5I_8$ des ions non Kramers Ho^{3+} en un doublet formé quasiment exclusivement des états $|\pm 8\rangle$ séparés de $\Delta \sim 250\,\mathrm{K}$ du premier niveau excité [Ros+00 ; JG00 ; Ber+12 ; Rum+16d]. Le moment magnétique des ions Ho^{3+} est fortement Ising selon les directions d'anisotropie $\langle 111\rangle$ avec une valeur du moment magnétique du doublet fondamental proche de $10\,\mu_\mathrm{B}$. La présence d'interactions ferromagnétiques indiquée par une température de Curie-Weiss $\theta_\mathrm{CW} \simeq 1.8 \pm 0.1\,\mathrm{K}$ positive [Har+97 ; Bra+01] couplée à la forte anisotropie Ising conduit à une frustration magnétique importante [BH98] : aucun ordre n'est observé jusqu'à au moins 0.05 K en diffusion de neutrons et en μSR [Har+98] malgré la présence de très fortes corrélations courte portée. Cette caractéristique est due à la phase glace de spin qui se développe à basse température dans $Ho_2Ti_2O_7$ où l'orientation des moments magnétiques de chaque tétraèdre est contraint par la règle de la glace : deux des quatre moments magnétiques pointent vers l'intérieur tandis que les deux autres pointent vers l'extérieur. Plusieurs études ultérieures ont ensuite montré que les interactions d'échange premiers voisins sont antiferromagnétiques ($\mathcal{J}_\mathrm{nn} \simeq -0.52\,\mathrm{K}$) dans $Ho_2Ti_2O_7$ [Bra+01] et que ce sont les interactions dipolaires ferromagnétiques pour les premiers voisins ($\mathcal{D}_\mathrm{nn} \simeq 2.35\,\mathrm{K}$) [Sid+99] qui rendent les interactions effectives premiers voisins ferromagnétiques ($\mathcal{J}_\mathrm{eff} \simeq 1.8\,\mathrm{K}$) [HG00].

$Ho_2Ti_2O_7$ étant une très bonne réalisation de l'état glace de spin dipolaire, toutes les propriétés générales discutées dans la partie 2 du chapitre I s'appliquent. En particulier, les moments magnétiques fortement Ising des ions Ho^{3+} font que $2^4 = 16$ configurations par tétraèdre sont possibles. En attribuant une énergie $-\mathcal{J}_\mathrm{eff}$ à chaque liaison *in-out* et $+\mathcal{J}_\mathrm{eff}$ à chaque liaison *in-in* et *out-out*, les six configurations *2-in 2-out* (2I2O) possèdent une énergie $E = -2\mathcal{J}_\mathrm{eff}$, les huit configurations *3-in 1-out* et *1-in 3-out* (3I1O et 1I3O) une énergie nulle $E = 0$ et les deux dernières configurations *all-in all-out* (AIAO) une énergie $E = 6\mathcal{J}_\mathrm{eff}$ dans $Ho_2Ti_2O_7$. Ces considérations permettent d'interpréter les différents régimes en températures et temps de relaxations observés dans les glaces de spin (par des mesures de susceptibilité AC et diffusion de neutrons). Ceux-ci sont détaillés dans la référence [JH11] pour le composé voisin $Dy_2Ti_2O_7$ mais la même analyse s'applique pour $Ho_2Ti_2O_7$ avec des températures et des temps caractéristiques différents (indiquées dans la référence [Cla+09]). Trois régimes sont observés :

1. Un régime haute température ($T \gtrsim 30\,\mathrm{K}$) pour lequel le temps de relaxation τ augmente lorsque la température décroît. Ce régime est bien décrit par une loi d'Arréhnius avec une barrière d'énergie $E \sim \Delta$ et est donc lié aux excitations de champ cristallin.

2. Un régime intermédiaire ($3\,\mathrm{K} \lesssim T \lesssim 30\,\mathrm{K}$) caractérisé par un quasi-plateau de relaxation où $\tau \sim 10\,\mathrm{ns}$. Ce régime est piloté par un effet tunnel assisté thermiquement. La loi d'Arréhnius rendant compte de ce régime indique une barrière d'énergie $E \sim 2\mathcal{J}_{\mathrm{eff}}$. La relaxation est donc due à la diffusion d'une charge magnétique unique (séparément de la charge opposée associée) et non à la création de la paire monopole-antimonopole [1]. A ces températures, la grande quantité de charges magnétiques (entre 10 % et 50 % de tétraèdres sont dans des configurations 3I1O/1I3O [2]) est responsable de l'écrantage des interactions coulombiennes entre les (anti)monopoles : celles-ci gènent mais n'empêchent pas leur propagation.
3. Un régime basse température ($T \lesssim 3\,\mathrm{K}$) associé à un gel où τ augmente à nouveau fortement. Cette augmentation est due à un effet d'avalanche : la quantité de charges magnétiques baisse, l'écrantage de l'interaction dipolaire diminue en conséquence et la probabilité de créer une paire de charges magnétiques s'affaiblit à son tour.

La température de transition entre un état paramagnétique et la phase corrélée glace de spin est donnée par $T_{\mathrm{c}} \sim \mathcal{J}_{\mathrm{eff}}$ et est associée à la présence d'une anomalie dans la chaleur spécifique [Bra+01] : rigoureusement, le terme glace de spin correspond donc au régime basse température décrit ci-dessus. Néanmoins, la mise en place de cet état est progressif avec l'instauration des corrélations magnétiques (il s'agit d'un *crossover* et non d'une transition de phase au sens thermodynamique) : le régime intermédiaire sépare la phase paramagnétique sans corrélations (régime haute température) de la phase glace de spin. Dans la suite, on utilisera donc toujours la terminologie des glaces de spin lorsque des corrélations magnétiques existent et que les spins ne dévient pas de leur direction d'anisotropie (jusqu'à $20 - 30\,\mathrm{K}$).

Un autre aspect important de la physique de $Ho_2Ti_2O_7$ est la façon dont réagit le composé à un champ magnétique $\boldsymbol{H}$. La forte anisotropie des moments magnétiques $\boldsymbol{M}$ des ions Ho^{3+} fait que celui-ci aura une influence très différente en fonction de la direction dans laquelle il est appliqué : c'est la projection de $\boldsymbol{H}$ sur les direction $\boldsymbol{z}_{i=1,2,3,4}$ d'anisotropie des spins d'un tétraèdre (où les axes $\boldsymbol{z}_i$ sont définis dans le tableau III.4) qui va être importante. Le diagramme de phase pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 001 \rangle$ a pu être établi par simulations numériques [Har+98 ; MG04] et mesures d'aimantations [PLB03]. Ces dernières sont reproduites sur la figure IV.2a et s'interprètent de la façon suivante :

1. $\boldsymbol{H} \parallel \langle \mathbf{100} \rangle$: l'angle entre la direction d'anisotropie $\boldsymbol{z}_i$ des quatres moments magnétiques de chaque tétraèdre et le champ magnétique est identique et vaut environ 54.7°. Sous champ magnétique, la règle de la glace est toujours respectée : le champ magnétique $\boldsymbol{H}$ sélectionne une des six configurations 2I2O de chaque tétraèdre. Comme la configuration sélectionnée est identique pour tous les tétraèdres, la phase stabilisée est appelée *glace de spin ordonnée* (OSI). L'aimantation par site sature à $M/\sqrt{3}$.

1. La création d'une paire de charge magnétique monopole-antimonopole coûte une énergie $4\mathcal{J}_{\mathrm{eff}}$: le retournement d'un moment magnétique connectant deux tétraèdres 2I2O fait passer l'énergie de ces deux tétraèdres de $-2\mathcal{J}_{\mathrm{eff}}$ à 0. La diffusion d'une charge magnétique nécessite aussi de retourner un moment magnétique mais le coût en énergie est nul (au premier ordre) : un des tétraèdres passe d'une configuration 3I1O ou 1I3O à une configuration 2I2O tandis que l'effet inverse se produit sur l'autre tétraèdre. Il est néanmoins nécessaire de passer la barrière d'énergie $2\mathcal{J}_{\mathrm{eff}}$ associé au retournement de ce moment magnétique. La figure I.8 en montre un exemple de ces deux processus.

2. Pour la partie haute température $T \sim 20 - 30\,\mathrm{K}$ du quasi-plateau, la proportion de tétraèdres AIAO devient même non négligeable.

2. $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$: dans ce cas, l'angle entre la direction d'anisotropie $\boldsymbol{z}_i$ des deux des quatres moments magnétiques de chaque tétraèdre est nul, alors que l'angle avec les deux autres moments magnétiques est d'environ 35.3°. Le système est ainsi découplé en deux chaines orthogonales : les chaines α (dirigées dans la direction $\langle 1\bar{1}0 \rangle \parallel \boldsymbol{H}$) qui contiennent les moments magnétiques s'alignant au maximum dans la direction du champ magnétique et les chaines β (dirigées dans la direction $\langle 110 \rangle \perp \boldsymbol{H}$) qui contiennent les moments magnétiques ne ressente aucune influence de $\boldsymbol{H}$. Un arrangement ferromagnétique des moments magnétiques d'une même chaine β permet néanmoins de conserver la règle de la glace même sous champ magnétique (phase $\alpha_{\mathrm{F}}\mathrm{F} - \beta_{\mathrm{F}}$). A très basse température, les interactions dipolaires couplent les chaines β entre elles antiferromagnétiquement avec $\boldsymbol{k} = (0, 0, 1)$ (phase $\alpha_{\mathrm{F}}\mathrm{F} - \beta_{\mathrm{F}}\mathrm{AF}$). A saturation, l'aimantation par ion Ho^{3+} atteint $M/\sqrt{6}$.
3. $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$: pour cette direction, l'axe d'anisotropie d'un des quatre moments magnétiques ($i = 1$) est parallèle au champ magnétique tandis que l'angle entre $\boldsymbol{H}$ et l'axe d'anisotropie des trois autres ($i = 2, 3, 4$) est d'environ 109.5°. Un faible champ magnétique va orienter le premier moment magnétique alors que les trois autres vont restés arrangés de façon à respecter la règle de la glace. C'est la phase *kagome-ice* (K−ice) : les moments magnétiques $i = 1$ des plans triangulaires sont orientés par $\boldsymbol{H}$ tandis que l'arrangement des moments magnétiques $i = 2, 3, 4$ des plans kagomé est contraint par les règles *2-in 1-out* et *1-in 2-out*[3]. En conséquence, un plateau d'aimantation apparaît avec une valeur par site de $M/3$. Pour $\boldsymbol{H}$ plus important, la règle de la glace est brisée et une alternance de tétraèdres 3I1O et 1O3I est stabilisée. Cette phase est appelée *monopoles-ice* (M−ice) : il s'agit d'un cristal de monopoles et d'antimonopoles magnétiques alternés pour laquelle l'aimantation sature à $M/2$. Remarquons que la transition entre ces deux phases est du premier ordre et se termine avec un point critique [Sak+03] : à plus haute température et pour $\boldsymbol{H}$ faible, le moment magnétique $i = 1$ s'aligne toujours dans le champ magnétique mais les trois autres restent désordonnés : le plateau d'aimantation disparaît et la mise en place de la phase M−ice est progressive (*crossover*).

La figure IV.2b montre les configurations magnétiques OSI, $\alpha_{\mathrm{F}}\mathrm{F} - \beta_{\mathrm{F}}$ et M−ice.

1.1.2 Un bref aperçu de $Tb_2Ti_2O_7$

L'état fondamental de $Tb_2Ti_2O_7$ est tout autant remarquable que celui de $Ho_2Ti_2O_7$ mais pour d'autres raisons : bien qu'une phase de glace de spin classique ait été rapidement exclue [Gar+99 ; Gar+01], la physique basse température complexe de ce composé échappe toujours à la compréhension même après plus de 20 ans d'intenses investigations. Comme dans $Ho_2Ti_2O_7$, le champ cristallin lève la dégénérescence du multiplet fondamental $^7F_6$ des ions Tb^{3+} et conduit à un doublet fondamental d'anisotropie Ising dont le moment magnétique est d'environ $5\,\mu_{\mathrm{B}}$. Celui-ci est séparé d'un premier doublet de champ cristallin excité de moins de 20 K [Gin+00 ; Rum+16d]. En conséquence, un mélange des fonctions d'ondes de ces deux doublets est induit par les interactions (qui semblent être plutôt antiferromagnétiques comme le suggère la température de Curie-Weiss $\theta_{\mathrm{CW}} \simeq -19\,\mathrm{K}$) pour former un état

3. On rappelle que la structure pyrochlore peut être vue comme une alternance de plans triangulaires et de plans kagomé perpendiculaires aux grandes diagonales du cube $\langle 111 \rangle$. Les plans triangulaires et kagomé dont il est question dans le texte principal sont les plans perpendiculaires au champ magnétique $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$.

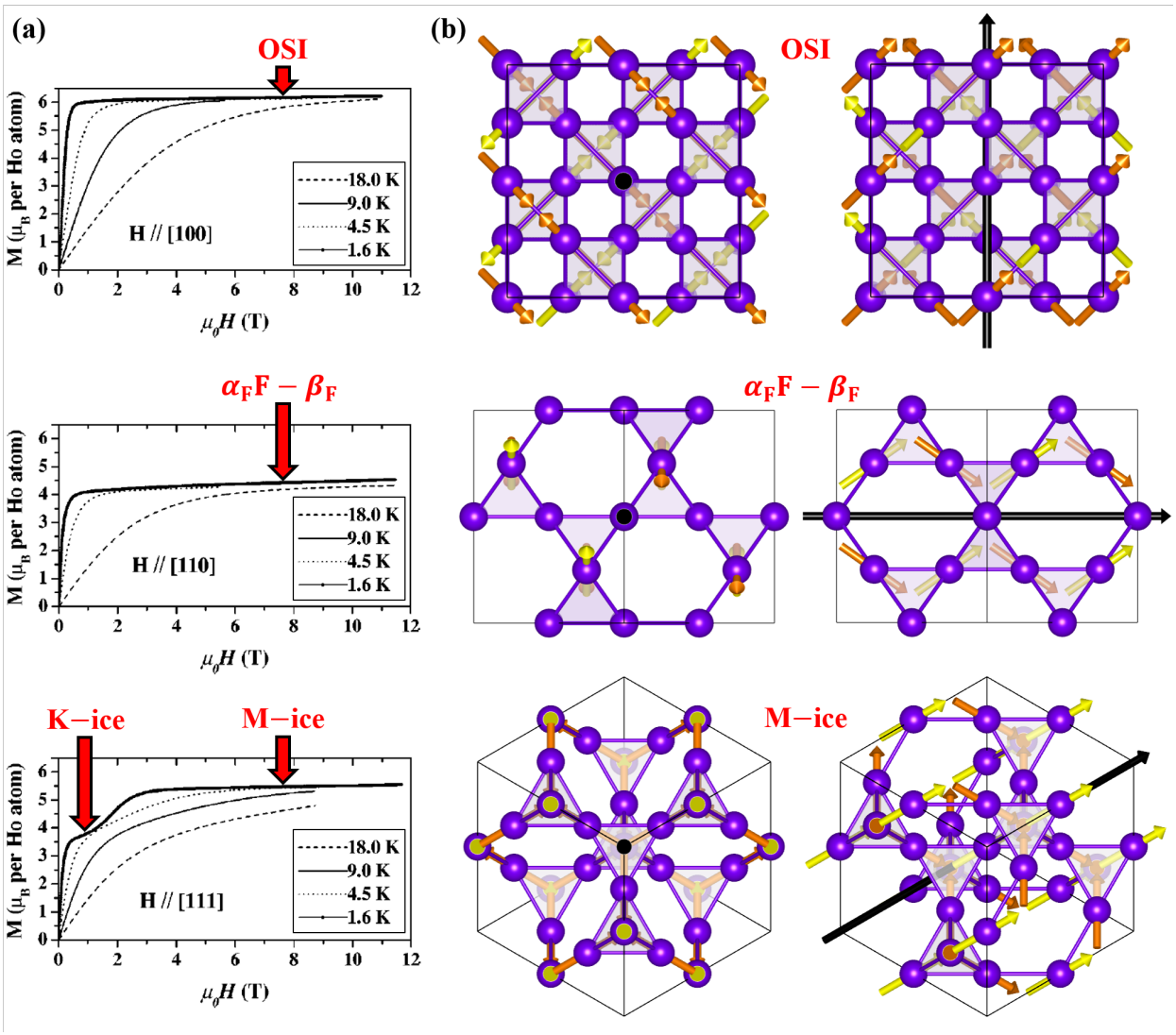


FIGURE IV.2 – **Aimantation en fonction du champ magnétique et phases magnétiques (partiellement) ordonnées de $Ho_2Ti_2O_7$ sous champ magnétique. (a)** Aimantation de $Ho_2Ti_2O_7$ pour différentes directions du champ magnétique $\mu_0\boldsymbol{H}$ appliquées et à différentes températures. De haut en bas : $\boldsymbol{H} \parallel \langle 001 \rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$. Les flèches rouges indiquent les plateaux d'aimantation associés à chaque phase magnétique (partiellement) ordonnée. Figure adaptée de la référence [PLB03]. **(b)** Ordres magnétiques stabilisés par le champ magnétique (repéré par une flèche noir). Les moments magnétiques sont représentés en jaune et orange. En haut : phase *glace de spin ordonnée* (OSI). Vues selon deux axes 4. Sur chaque tétraèdres, deux moments magnétiques sont entrants et deux sont sortants. Au milieu : phase $\alpha_F F - \beta_F$. Vues selon deux axes 2. Seuls les moments magnétiques des chaines α parallèles à $\boldsymbol{H}$ sont représentés (ceux des chaines β sont perpendiculaires au champ magnétique et ne sont donc pas orientés par $\boldsymbol{H}$). En bas : phase *monopoles-ice* (M−ice). Vues selon deux axes 3. Les moments magnétiques en jaune (respectivement orange) appartiennent aux plans triangles (respectivement plans Kagomé). Dans la phase K−ice, la configuration moments magnétiques des plans kagomé est différente : ces moments sont contraints par les règles *2-in 1-out* et *1-in 2-out*.

fondamental où la direction du moment magnétique peut dévier de son axe d'anisotropie $\boldsymbol{z}_i$: expérimentalement, $g_{||}/g_{\perp} \sim 10$ à basse température [Cao+09]. L'anisotropie principalement Ising des moments magnétiques rend néanmoins son comportement sous champ magnétique intense assez proche de $Ho_2Ti_2O_7$ même si quelques différences notables sont observées. On détaille le cas d'un champ magnétique aligné selon les directions $\langle 1\bar{1}0\rangle$ et $\langle 111\rangle$, la direction $\boldsymbol{H} \parallel \langle 001\rangle$ n'ayant pas, à priori, fait l'objet d'études approfondies.

1. $\boldsymbol{H} \parallel \langle \mathbf{1\bar{1}0}\rangle$: la structure de $Tb_2Ti_2O_7$ pour un champ appliqué dans cette direction a été particulièrement étudiée. Dans un premier temps, comme pour $Ho_2Ti_2O_7$, les spins des chaines α s'alignent dans le champ magnétique et la valeur du moment magnétique atteint rapidement $5\,\mu_B$. Si les spins sont au départ orientés dans les directions locales $\langle 111\rangle$, leur plus faible anisotropie fait qu'ils s'alignent progressivement dans la direction de $\boldsymbol{H}$ lorsque celui-ci augmente. Le comportement des spins des chaines β est plus complexe. Un moment ordonné très faible est d'abord mesuré dans la direction opposée du champ magnétique puis, vers 1 T (à 1.6 K, la valeur précise de ce champ magnétique dépend de la température), les spins se réalignent dans la direction de $\boldsymbol{H}$ (arrangement $\boldsymbol{k} = \mathbf{0}$). Le moment ordonné augmente alors progressivement [Saz+10]. Au dessus d'un champ magnétique d'environ 4 T (à 3 K), un ordre $\boldsymbol{k} = (0, 0, 1)$ supplémentaire apparaît sur les chaines β. Il s'agit d'un ordre où les corrélations intra-chaines et inter-chaines β sont antiferromagnétiques. Par analogie avec $Ho_2Ti_2O_7$ où l'ordre est $\alpha_F F - \beta_F AF$, cet ordre peut être dénommé $\alpha_F F - \beta_{AF} AF$ [Saz+10 ; Ruf+10a ; Saz+12]. En omettant la composante $\boldsymbol{k} = \mathbf{0}$ des chaines β et en adoptant la terminlogie des monopoles magnétiques des glaces de spin, cette phase est généralement appelée *structure double couche de monopoles* : il s'agit d'une alternance de doubles couches de monopoles et antimonopoles le long de $\langle 001\rangle$.
2. $\boldsymbol{H} \parallel \langle \mathbf{111}\rangle$: dans toute la gamme de champs magnétiques étudiée en diffusion neutronique ($0.05 - 12$ T), la structure 3I1O/1I3O est stabilisée avec une évolution des moments magnétiques continue. La valeur du moment du site $i = 1$ augmente rapidement jusqu'à atteindre $5.5\,\mu_B$ dès 1 T (à 0.3 K) puis augmente seulement très légèrement par la suite. A nouveau, le comportement des autres spins $i = 2, 3, 4$ est un peu plus complexe : lorsque le champ magnétique augmente, les moments passent d'une direction presque perpendiculaire à $\boldsymbol{H}$ à une direction dont l'angle avec le champ magnétique est d'environ 40° (à 12 T et 0.3 K) [Saz+13].

1.2 Propriétés diélectriques et couplages magnéto-électriques

1.2.1 Premières études

Les études sur les propriétés diélectriques et magnéto-électriques des pyrochlores sont moins abondantes que les caractérisations magnétiques. Un lien entre la variation sous champ magnétique de la partie réelle de la permittivité diélectrique et les différentes phases de $Ho_2Ti_2O_7$ sous champ magnétique est tout d'abord établi [KT04]. Une autre étude à très basse température sur la glace de spin $Dy_2Ti_2O_7$ révèle qu'une signature des transitions entre les phases glaces de spin, K−ice et M−ice est visible dans la dépendance en champ magnétique de la permittivité diélectrique du composé [SHM05]. Par ailleurs, une faible polarisation électrique (de l'ordre de $0.5\,\mu C \cdot m^{-2}$) est mesurée dans un échantillon polycristallin de $Ho_2Ti_2O_7$ avec deux contributions, vers 60 K et vers 22 K [Don+09].

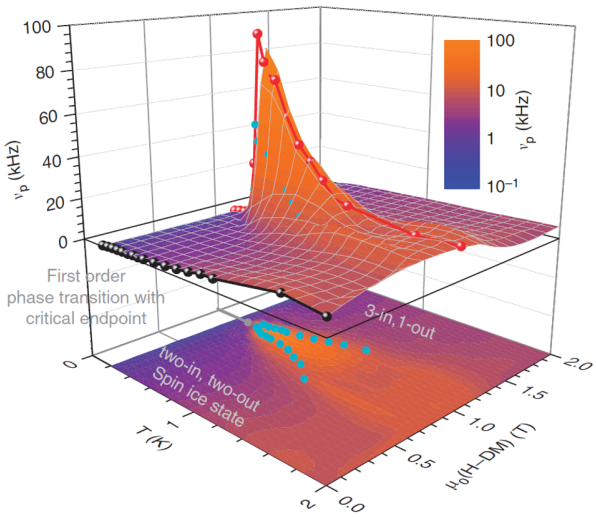


FIGURE IV.3 – **Fréquence du maximum du pic ν_p observé dans la partie imaginaire de la permittivité diélectrique de $Dy_2Ti_2O_7$ en fonction de la température du champ magnétique.** Le temps de relaxation $\tau \propto 1/\nu_p$ diminue drastiquement proche du point critique ($\mu_0 H_c = 1\,\mathrm{T}$, $T_c = 0.36\,\mathrm{K}$) de la transition entre les états K−ice et M−ice. Figure de la référence [Gra+14].

1.2.2 Depuis le modèle de Khomskii

En 2012, Khomskii publie son modèle intitulé *Electric dipoles on magnetic monopoles in spin ice* [Kho12] (présenté dans la section 3.1 du chapitre I) qui stipule qu'un dipole électrique est associé aux monopoles et antimonopoles magnétiques de charges $\pm q_m$ dans les glaces de spin. Ces dipoles électriques seraient dirigés selon les directions $\langle 111 \rangle$ et leurs sens seraient donnés par le vecteur reliant le centre du tétraèdre au spin *in* (respectivement *out*) pour les tétraèdres 1I3O (respectivement 3I1O). La publication de ce modèle a stimulé de nouvelles études sur les propriétés électriques des pyrochlores dont certaines sont décrites dans les paragraphes suivants.

Grams et collaborateurs ont montré que les degrés de liberté électriques sont sensibles à la transition entre les phases K−ice et M−ice dans $Dy_2Ti_2O_7$. Pour cela, la permittivité diélectrique est mesurée sous champ magnétique $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$. Un processus de relaxation est mis en évidence et celui-ci apparaît particulièrement sensible au changement d'état magnétique. Si le temps de relaxation τ associé ne dépend que faiblement du champ magnétique $\mu_0 H$ et de la température T loin du champ critique $\mu_0 H_c = 1\,\mathrm{T}$ et de la température critique $T_c = 0.36\,\mathrm{K}$ de la transition, ce n'est plus le cas proche de ce point critique. Autour de ce point, τ diminue dramatiquement à mesure que le champ magnétique se rapproche de $\mu_0 H_c$ et la température de T_c depuis les hautes températures alors qu'à l'inverse aucune anomalie n'est repérée en fonction de $\mu_0 \boldsymbol{H}$ pour $T < T_c$ (figure IV.3). Une explication possible de ce couplage magnéto-diélectrique est le mécanisme proposé par Khomskii : l'antiferroélectricité prédite par ce modèle pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$ serait un paramètre d'ordre secondaire de la transition [Gra+14].

D'autres études suggèrent la présence d'effets diélectriques et magnéto-électriques dans les glaces de spin. Sur $Ho_2Ti_2O_7$, une polarisation électrique dépendante du champ magnétique est vue sur monocristaux [Liu+13]. Celle-ci apparaît vers 28 K dans les directions $\langle 111 \rangle$ et $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ et sature à $2.5\,\mu C \cdot m^{-2}$ à basse température. Sous champ magnétique, la polarisation baisse entre 0 T et 2 T pour atteindre $2\,\mu C \cdot m^{-2}$. L'existence de cette polarisation et la diminution observée sous champ magnétique est interprétée comme provenant des dipoles électriques du modèle de Khomskii. Des mesures sur des échantillons polycristallins de $Dy_2Ti_2O_7$ montrent également la présence d'une polarisation électrique apparaissant à 25 K et 13 K dont l'amplitude varie avec le champ magnétique [Lin+15]. Les anomalies relevées dans la permittivité diélectrique de ces deux composés à haute température (au dessus de 30 K) sont interprétées non pas comme un comportement ferroélectrique mais plutôt comme des processus de relaxation [YTU19]. A l'inverse, les anomalies similaires visibles à plus de 300 K dans $Tb_2Ti_2O_7$ sont attribuées à des propriétés ferroélectriques par les auteurs [SNV21]. Des effets magnéto-diélectriques pourraient aussi exister dans $Tb_2Ti_2O_7$: un changement de pente est observé dans la permittivité diélectrique sous champ magnétique à basse température lorsque la structure 3I1O/1I3O se met en place [Jin+20]. De plus, les effets électriques suggérés par Khomskii pourraient être à l'origine de la structure double couche de monopoles observée pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ sur $Tb_2Ti_2O_7$ [JM15].

1.3 Motivations et présentation des échantillons

Bien que différentes études tendent à suggérer que le modèle de Khomskii soit bien adapté pour décrire les propriétés magnéto-électriques des glaces de spin, les variations observées entre ces différentes études (notamment les températures de transition vers un état ferroélectrique jamais identiques) amènent à questionner ces résultats. Pour déterminer correctement les propriétés électriques et magnéto-électriques des glaces de spin et tenter de comprendre les apparentes contradictions dans la littérature, différentes mesures de permittivité diélectrique et courant pyroélectrique ont été réalisées sur $Ho_2Ti_2O_7$. Afin de comparer les résultats avec des mesures similaires sur un composé non glace de spin, les mêmes caractérisations ont été faites sur $Tb_2Ti_2O_7$. Pour ce dernier, il s'agissait aussi d'apporter de nouveaux éléments, par les mesures électriques, à la compréhension de sa physique complexe. Enfin, on disposait pour $Tb_2Ti_2O_7$ d'un monocristal (dénommé C119) et de deux échantillons provenant de cristaux différents (C309 et C311) qui permettait d'étudier les possibles dépendances des propriétés en fonction des échantillons. Pour $Ho_2Ti_2O_7$, un seul monocristal (C133) était à notre disposition. La première partie de ce travail sera consacrée aux mesures diélectriques en champ magnétique nul et à la physique des défauts tandis que la seconde partie sera centrée sur les couplages magnéto-diélectriques.

Toutes les mesures ont été effectuées sur des plaquettes monocristallines orientées perpendiculairement aux directions cristallographiques de haute symétrie des pyrochlores : $\langle 111 \rangle$ (axe 3), $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ (axe 2) et $\langle 001 \rangle$ (axe 4). Une photographie des trois plaquettes de $Ho_2Ti_2O_7$ et des cinq plaquettes de $Tb_2Ti_2O_7$ sont visibles sur les figures IV.4 et IV.5 respectivement. Pour ce dernier, trois plaquettes ont été découpées dans le cristal C119 tandis que les deux dernières correspondent à deux plaquettes orientées perpendiculairement à une direction $\langle 111 \rangle$ pour les cristaux C309 et C311. Notons que les faces de la plaquette $\langle 111 \rangle$ du cristal C311 ne sont pas parallèles. Le tableau IV.1 récapitule les dimensions de ces plaquettes.

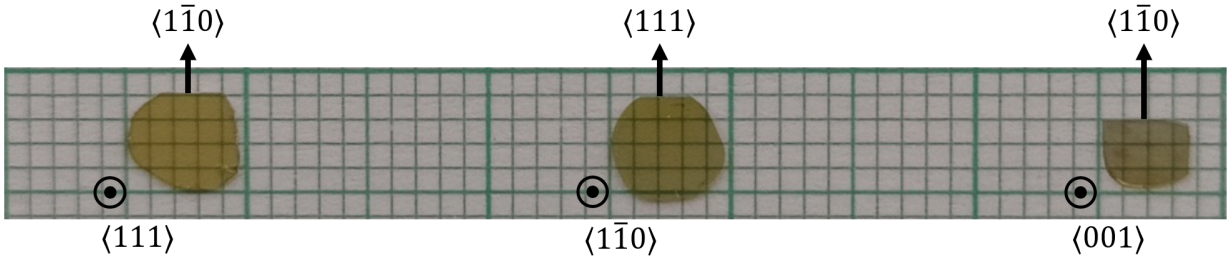


FIGURE IV.4 – **Plaquettes de $Ho_2Ti_2O_7$ (cristal C133) utilisées pour les mesures diélectriques et magnéto-diélectriques.** De gauche à droite : plaquettes orientées perpendiculairement à une direction ⟨111⟩, ⟨1$\bar{1}$0⟩ et ⟨001⟩. L'orientation dans le plan de la plaquette (repérée par un méplat) est indiquée sur la figure.

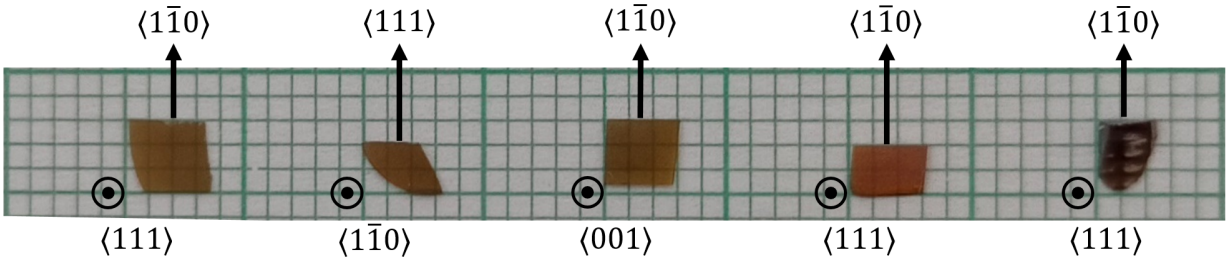


FIGURE IV.5 – **Plaquettes de $Tb_2Ti_2O_7$ utilisées pour les mesures diélectriques et magnéto-diélectriques.** De gauche à droite : plaquettes du cristal C119 orientées perpendiculairement à une direction ⟨111⟩, ⟨1$\bar{1}$0⟩ et ⟨001⟩, plaquette du cristal C309 orientée perpendiculairement à une direction ⟨111⟩ et plaquette du cristal C311 orientée perpendiculairement à une direction ⟨111⟩. A la différence des autres, les faces de cette dernière ne sont pas parallèles. L'orientation dans le plan de la plaquette (repérée par un méplat) est indiquée sur la figure.

	$Ho_2Ti_2O_7$			$Tb_2Ti_2O_7$				
	C133			C119			C309	C311
Plaquette	⟨111⟩	⟨1$\bar{1}$0⟩	⟨001⟩	⟨111⟩	⟨1$\bar{1}$0⟩	⟨001⟩	⟨111⟩	⟨111⟩
S (mm^2)	15	16	9	9	4.5	8	6	5.5
l (µm)	160	180	110	150	170	170	170	370

TABLEAU IV.1 – **Caractéristiques des différentes plaquettes utilisées pour les mesures électriques et magnéto-électriques.** S est la surface de la plaquette et l son épaisseur. Pour toutes les plaquettes hormis celles de l'échantillon C311, S est évalué avec une incertitude de l'ordre de 10 % tandis que l est mesuré avec une précision de ±1µm. Pour la plaquette C311 à faces non parallèles, S et l correspondent à une valeur moyenne de la surface et de l'épaisseur de l'échantillon.

2 Propriétés diélectriques

L'objectif de cette section est de déterminer les propriétés diélectriques des composés $Ho_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Ti_2O_7$ en champ magnétique nul. Les mesures diélectriques ont été effectuées dans la gamme de température $330-2.5\,\mathrm{K}$ sur le dispositif expérimental développé à l'Institut Néel. Celui-ci, ainsi que le principe des mesures, est décrit en détail dans la section 1.3 du chapitre II. On rappelle que l'échantillon est connecté à la canne de mesure par deux électrodes en epoxy d'argent, une sur chaque face de la plaquette. La direction de mesure correspond ainsi à la direction perpendiculaire à ces électrodes et donc à la plaquette. On désignera cette direction par $\boldsymbol{e}$ pour les mesures de permittivité diélectrique (où $\boldsymbol{e}$ est le champ électrique alternatif de mesure de fréquence $f \in [20\,\mathrm{Hz}, 20\,\mathrm{MHz}]$) et par $\boldsymbol{E}$ pour les mesures de courant pyroélectrique (où $\boldsymbol{E}$ correspond au champ électrique continu auquel est soumis l'échantillon lors de la phase de refroidissement en température). On rappelle également que :

— la permittivité diélectrique complexe est déduite de la mesure de la capacité C_p et la résistivité R_p de l'échantillon par les deux relations de l'équation II.25 ;

— les mesures de courant pyroélectrique se font en trois temps : (i) refroidissement de l'échantillon sous tension ; (ii) attente de 30 min à basse température sans tension ; (iii) mesure du courant pyroélectrique I_pyro sans tension lors du réchauffement. Bien que le courant puisse aussi être mesuré lors du refroidissement (on notera I_ref ce courant), celui-ci n'a pas la même signification : il est associé à la résistivité du composé.

Pour toutes les expériences de ce chapitre, $\boldsymbol{e}$ était engendré par une tension alternative de 1 V et $\boldsymbol{E}$ par une tension continue de 200 V. La vitesse de balayage en température v était fixée à $4\,\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$. Dans un premier temps, les mesures sont présentés en valeur absolue bien que les incertitudes sur les valeurs numériques déterminées soient importante (de l'ordre de 10 % puisqu'elles dépendent de l'incertitude de la surface S). L'intérêt est de conserver un ordre de grandeur permettant de comparer les différents échantillons. Dans un second temps, les résultats sont interprétés dans leur ensemble.

2.1 Permittivité diélectrique

Les mesures de la permittivité diélectrique ε ont toutes été effectuées dans la gamme de fréquence $1-500\,\mathrm{kHz}$. Si des mesures sont possibles entre 20 Hz et 2 MHz avec l'appareil utilisé, les caractéristiques de celui-ci deviennent moins bonnes pour des fréquences de mesures plus faibles ou plus hautes. De plus, à trop basse fréquence, on risque de sonder des effets associés à des charges de surface extrinsèques.

2.1.1 $Ho_2Ti_2O_7$

La figure IV.6 présente la permittivité diélectrique mesurée sur la plaquette $\langle 111\rangle$ de $Ho_2Ti_2O_7$ dans toute la gamme de température accessible. Les mesures sont présentées par clarté uniquement entre 1 kHz et 100 kHz. Les deux autres mesures réalisées à 200 kHz et 500 kHz, plus bruitées, sont omises de la figure. On observe une augmentation de la partie réelle de la permittivité relative ε'_r lorsque la température décroît jusqu'à atteindre un plateau autour de 54 vers 20 K. Deux anomalies, vers 150 K et 300 K (la température exacte dépend de la fréquence de mesure), sont aussi visibles. Celles-ci sont associées à des pics bien définis dans la partie imaginaire de la permittivité ε''_r dont la température du maximum dépend aussi

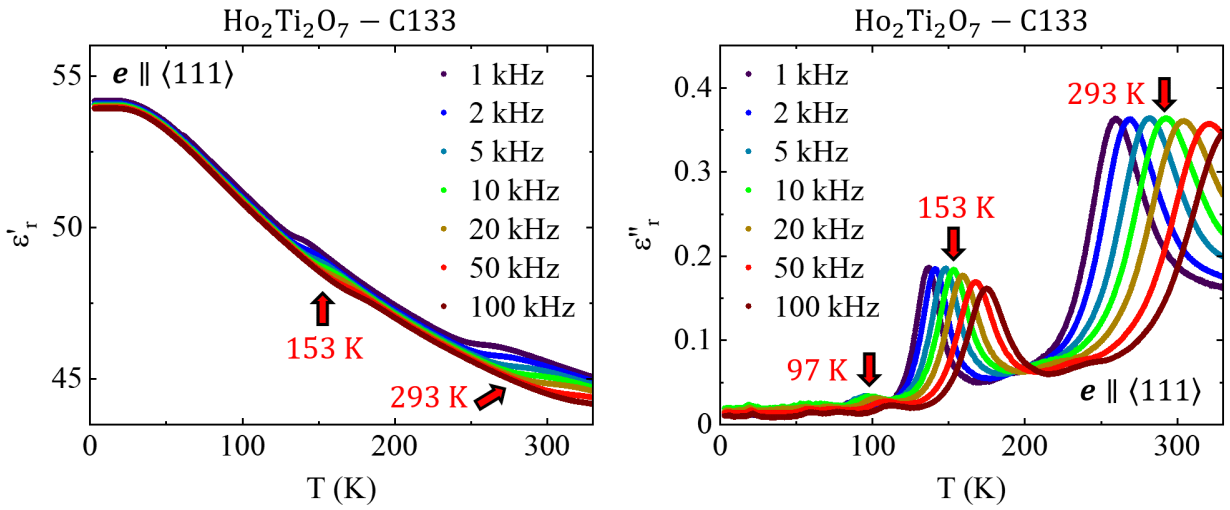


FIGURE IV.6 – **Permittivité diélectrique relative mesurée à différentes fréquences en fonction de la température sur la plaquette ⟨111⟩ du composé $Ho_2Ti_2O_7$ C133.** A gauche : partie réelle ε'_r. A droite : partie imaginaire ε''_r. Les principaux pics observés dans ε''_r sont indiqués par des flèches rouges (les températures données correspondent à la température du maximum du pic à 10 kHz). Les plus intenses peuvent être associés à des anomalies dans ε'_r.

de la fréquence. Ces deux caractéristiques indiquent la présence de relaxations diélectriques dans le système. Pour distinguer ces relaxations, on les repérera par la température du maximum du pic à 10 kHz. On trouve à cette fréquence des maximums à 153 K et 293 K respectivement. D'autres pics, d'intensité moindre, sont aussi repérables dans ε''_r : vers 210 K, 97 K, 80 K, 60 K et 20 K. Leur intensité trop faible ne permet pas de les détecter dans la partie réelle. Des relaxations similaires avaient déjà été mises en évidence dans $Ho_2Ti_2O_7$ et $Dy_2Ti_2O_7$ bien que l'amplitude et la température du maximum des pics dans ε''_r étaient différentes [YTU19]. On se concentrera dans la suite sur les processus à 293 K, 153 K et 97 K qui sont repérés par des flèches rouges sur la figure IV.6. Remarquons finalement que la permittivité imaginaire relative (proportionnelle à l'inverse de la résistivité) reste faible sur toute la gamme de mesure et décroît globalement pour atteindre 0.02 à 2.5 K ce qui indique un comportement très isolant du composé.

Toutes ces caractéristiques sont retrouvées dans les autres directions de haute symétrie. Les résultats obtenus à 10 kHz pour les plaquettes ⟨111⟩, ⟨1$\bar{1}$0⟩ et ⟨001⟩ sont visibles sur la figure IV.7. L'évaluation de la surface des échantillons étant peu précise, les parties basse température des courbes ⟨001⟩ et ⟨1$\bar{1}$0⟩ ont été ajustées à celle de l'échantillon ⟨111⟩ [4]. On repère peu de changement en fonction des directions. Seule l'amplitude des différents pics dans la partie imaginaire ε''_r varie légèrement, ce qui se retrouve dans les différences visibles à haute température dans les parties réelles ε'_r. A 300 K, la valeur de la permittivité réelle ne diffère que de moins de 5 %.

4. La valeur absolue de ε'_r a été ajustée de 2 % environ en prenant des surfaces effectives $S_{eff} = 15.89\,mm^2$ et $S_{eff} = 8.84\,mm^2$ pour les plaquettes ⟨1$\bar{1}$0⟩ et ⟨001⟩ au lieu de $16\,mm^2$ et $9\,mm^2$ respectivement.

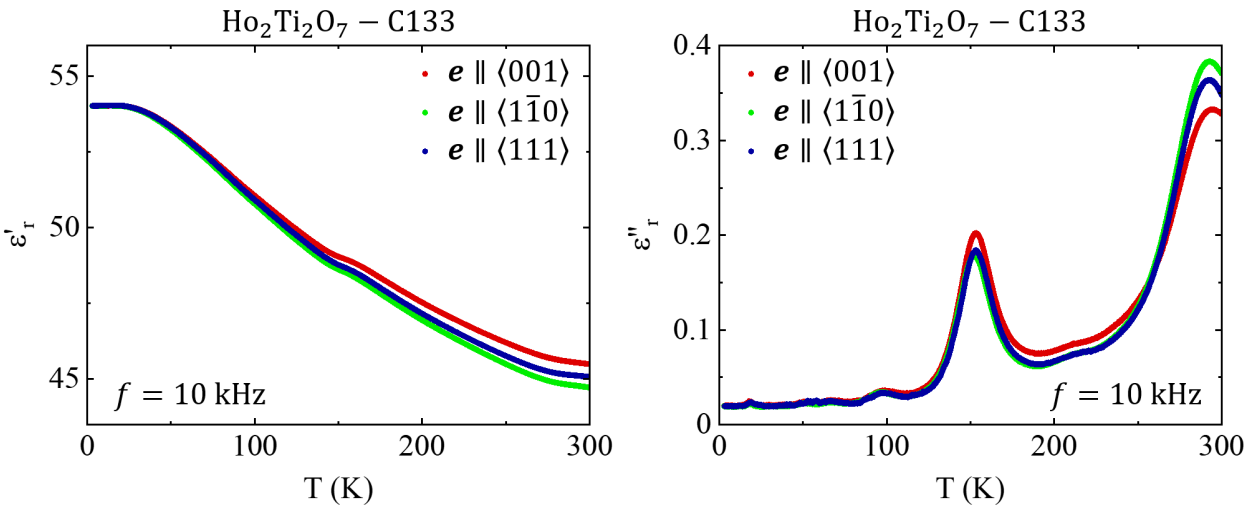


FIGURE IV.7 – **Permittivité diélectrique relative mesurée à 10 kHz en fonction de la température sur les trois plaquettes ⟨111⟩, ⟨1$\bar{1}$0⟩ et ⟨001⟩ du composé $Ho_2Ti_2O_7$ C133.** A gauche : partie réelle ε'_r. A droite : partie imaginaire ε''_r. La valeur de ε'_r et ε''_r mesurée à la plus basse température (2.5 K) sur les plaquettes ⟨1$\bar{1}$0⟩ et ⟨001⟩ ont été ajustées sur celles de la plaquette ⟨111⟩. A 300 K, les différences observées entre les directions ne dépassent pas 5 %.

2.1.2 $Tb_2Ti_2O_7$

La figure IV.8 montre la permittivité diélectrique mesurée entre 2.5 K et 200 K sur les plaquettes ⟨111⟩ des échantillons C119, C309 et C311 de $Tb_2Ti_2O_7$. Les valeurs trouvées à basse température sont très proches pour les trois échantillons C119, C309 et C311 (respectivement 63.4, 63.6 et 62.7 à 2.5 K et 10 kHz) et la différence pourrait être uniquement liée à l'incertitude sur la surface des plaquettes [5]. Si les courbes de la partie réelle ε'_r sont assez similaires, on remarque tout de même une anomalie vers 125 K dans l'échantillon C309 qui n'est pas présente pour les autres échantillons ainsi que de légères différences entre les trois cristaux dans la (faible) décroissance de ε'_r en dessous de 20 K. Pour la partie imaginaire ε''_r, une forte augmentation de la valeur mesurée à haute température (associée à un comportement moins isolant) est repérée dès 150 – 200 K pour les échantillons C119 et C311 et vers 250 – 300 K pour l'échantillon C309. A plus basse température, on observe pour l'échantillon C309 un pic dans ε''_r vers 125 K très similaire aux pics intenses observés dans $Ho_2Ti_2O_7$. Ce pic est aussi visible dans les deux autres échantillons (à 127 K) mais son intensité est bien moins importante. A nouveau, on repère d'autres pics d'intensité moindre et notamment un pic à 96 K (respectivement 98 K) dans l'échantillon C119 (respectivement C311). Enfin, les mesures effectuées sur les plaquettes ⟨1$\bar{1}$0⟩ et ⟨001⟩ de l'échantillon C119 (non montrées) indiquent, comme pour $Ho_2Ti_2O_7$, un comportement globalement isotrope de la permittivité diélectrique.

5. La valeur un peu plus basse obtenue pour l'échantillon C311 pourrait aussi être liée au fait que cet échantillon n'est pas rigoureusement à face parallèle et donc que la relation II.25 utilisée pour passer de la capacité mesurée à la permittivité diélectrique n'est pas rigoureusement applicable dans ce cas.

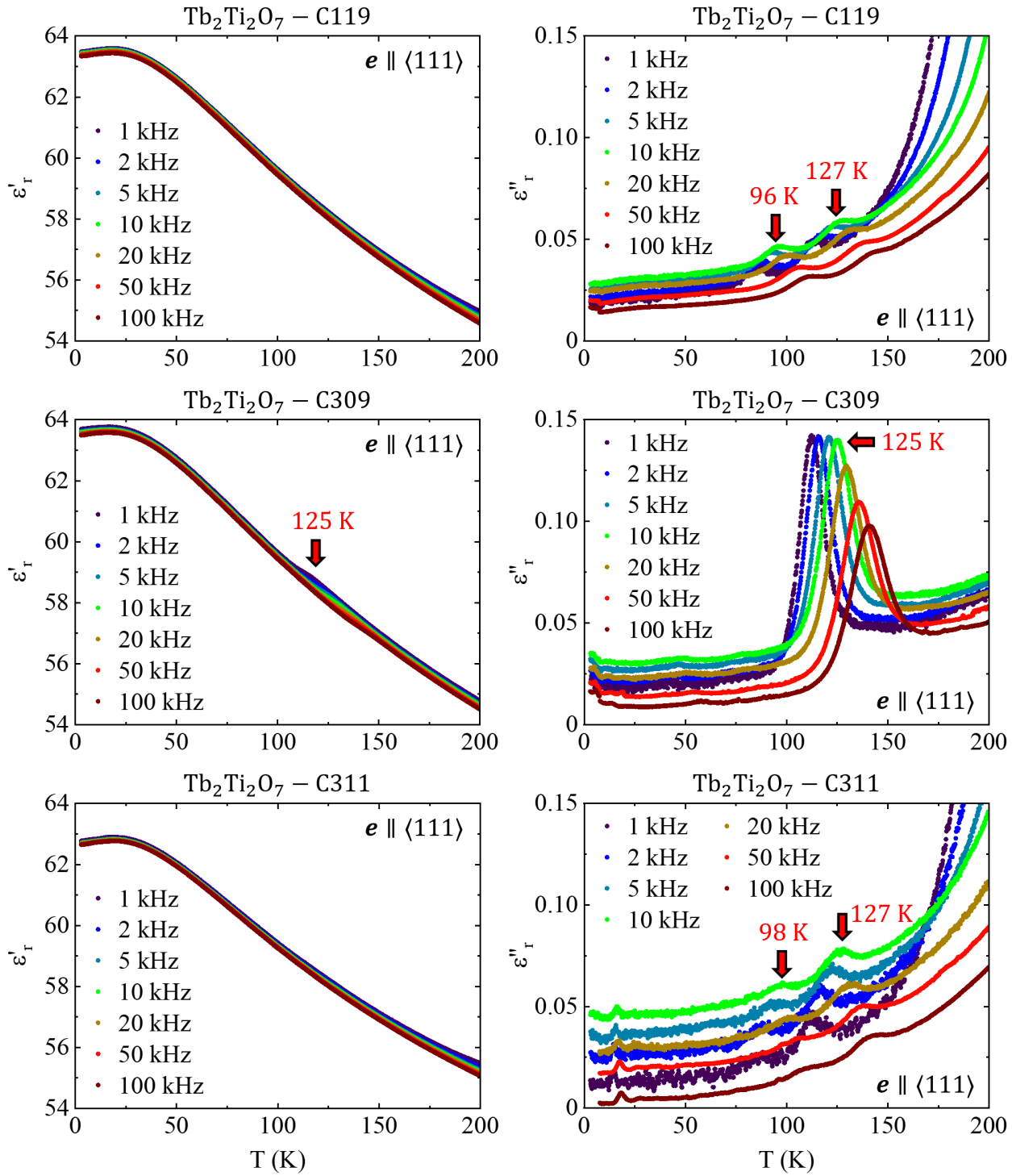


FIGURE IV.8 – **Permittivité diélectrique mesurée à différentes fréquences en fonction de la température sur les plaquettes ⟨111⟩ des échantillons de $Tb_2Ti_2O_7$.** A gauche : partie réelle ε'_r. A droite : partie imaginaire ε''_r. De haut en bas : échantillons C119, C309 et C311. Les principaux pics observés dans ε''_r et parfois reliés à des anomalies dans ε'_r sont indiqués par des flèches rouges. Les températures associées sont celles relevées à 10 kHz. L'amplitude de ces pics dépend de l'échantillon.

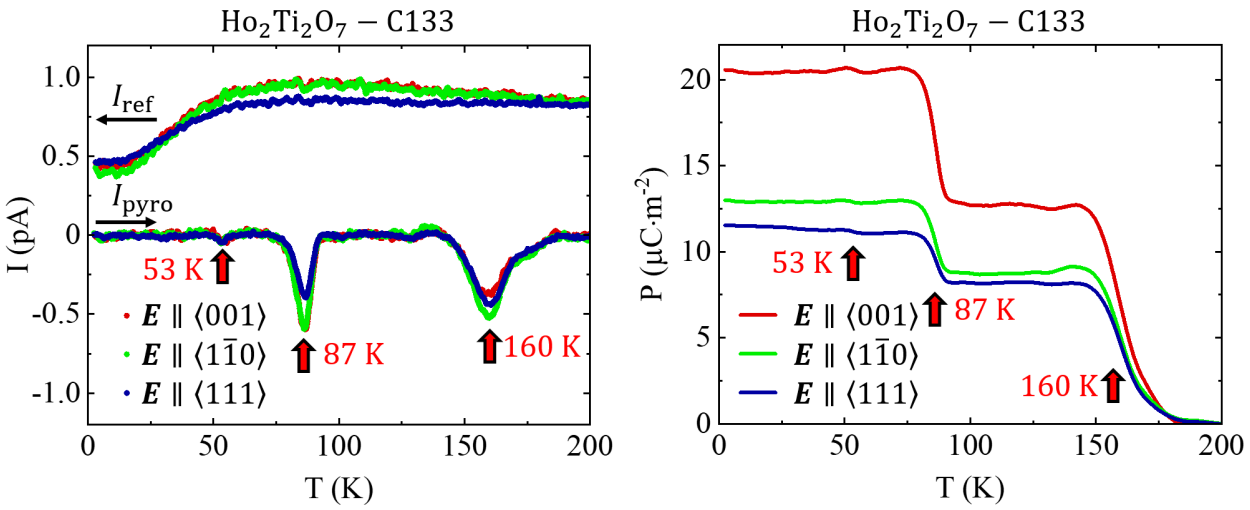


FIGURE IV.9 – **Courant électrique mesuré et polarisation électrique déterminée en fonction de la température sur les trois plaquettes ⟨111⟩, ⟨1$\bar{1}$0⟩ et ⟨001⟩ du composé $Ho_2Ti_2O_7$ C133.** A gauche : courant électrique I_{ref} mesuré lors du refroidissement avec une tension appliquée de 200 V (la direction du champ électrique associé est indiquée sur la figure) et courant pyroélectrique I_{pyro} mesuré lors de la remontée en température. Les différentes anomalies observées et leurs températures sont indiquées par des flèches rouges. A droite : polarisation électrique obtenue à partir de l'intégration du courant pyroélectrique (équation II.23).

2.2 Courant pyroélectrique

2.2.1 $Ho_2Ti_2O_7$

La figure IV.9a montre les courants de refroidissement I_{ref} (mesurés lors de la descente en température sous tension) et les courants pyroélectriques I_{pyro} (mesurés lors de la remontée en température) obtenus pour les trois plaquettes ⟨111⟩, ⟨1$\bar{1}$0⟩ et ⟨001⟩ de $Ho_2Ti_2O_7$ entre 200 K et 2.5 K. La présence de pics à 53 K, 87 K et 160 K dans les trois échantillons est visible dans le courant pyroélectrique bien que l'amplitude de ceux-ci soit légèrement différente. En intégrant le courant pyroélectrique mesuré multiplié par la vitesse de balayage en température $v = 4\,\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ et la surface de l'échantillon, on obtient la polarisation électrique montrée sur la figure IV.9b. A chaque pic observé dans le courant pyroélectrique, une augmentation de la polarisation électrique P est associée. Celle-ci reste néanmoins très faible : à 2.5 K, on trouve $P \simeq 10 - 20\,\mu\mathrm{C}\cdot\mathrm{m}^{-2}$ bien en deçà de la polarisation électrique $P \simeq 60\,\mu\mathrm{C}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$ du composé ferroélectrique $BiFeO_3$ par exemple [Leb+07]. Si l'ordre de grandeur observé ici est en adéquation avec les autres mesures de polarisation électrique sur $Ho_2Ti_2O_7$, les températures où cette polarisation électrique augmente sont assez différentes (160 K, 87 K et 53 K ici contre 28 K dans la référence [Liu+13] et 60 K, 22 K et 20 K sur poudre dans la référence [Don+09]). De plus, en désaccord avec la référence [Liu+13], les mesures sous champ magnétique (présentées en détail dans la partie suivante) ne montrent aucune dépendance du courant pyroélectrique avec le champ magnétique jusqu'à 4 T.

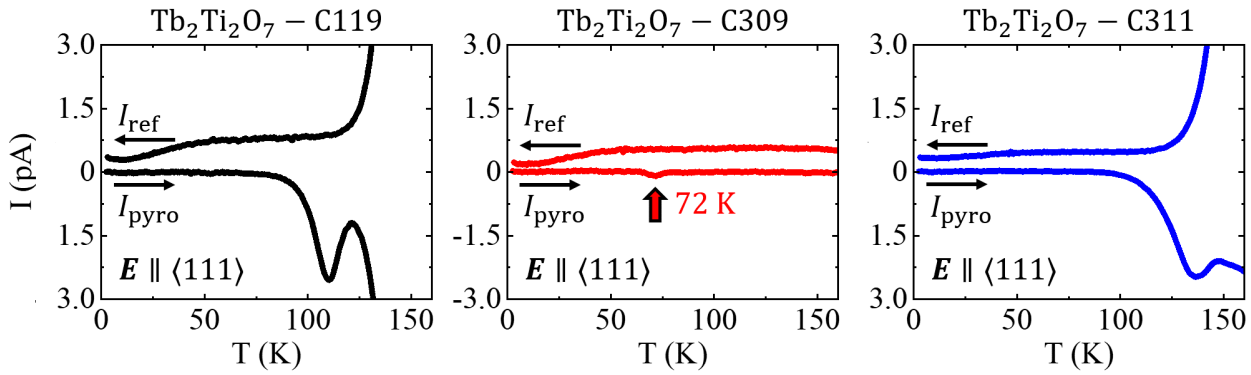


FIGURE IV.10 – **Courant mesuré en fonction de la température sur les plaquettes ⟨111⟩ des composés $Tb_2Ti_2O_7$.** A gauche : échantillon C119. Au centre : échantillon C309. A droite : échantillon C311. Le courant I_{ref} mesuré lors du refroidissement (avec une tension de 200 V) montre un comportement de moins en moins isolant au dessus de 125 K pour les échantillons C119 et C311 et au dessus de 200 K pour l'échantillon C309. Différents pics sont mesurés dans le courant pyroélectrique I_{pyro} dans la partie haute température $T \geq 100$ K. Dans l'échantillon C309, un pic est présent dans la partie basse température à 72 K et est indiqué par une flèche rouge.

2.2.2 $Tb_2Ti_2O_7$

Les courants mesurés sur les trois composés $Tb_2Ti_2O_7$ pour les plaquettes orientées ⟨111⟩ sont visibles sur la figure IV.10 entre 160 K et 2.5 K. On observe pour les échantillons C119 et C311 un courant de refroidissement I_{ref} qui augmente de façon importante au dessus de 125 − 150 K et qui apparaît relié à l'augmentation observée dans la partie imaginaire de permittivité diélectrique $\varepsilon_{\mathrm{r}}''$ au dessus de 150 K. De nombreux pics d'intensité importante sont visibles au dessus de 100 K dans ces échantillons et semblent corrélés à ce comportement haute température moins isolant. Ces aspects ne seront pas discutées dans la suite. A plus basse température, en dessous de 100 K, seule une petite anomalie est visible vers 70 K dans l'échantillon C309. Les mesures sur les plaquettes $\langle 1\bar{1}0\rangle$ et ⟨001⟩ du cristal C119 (non montrées) sont très similaires à celles de la plaquette ⟨111⟩ de ce même cristal.

2.3 Processus activés thermiquement et défauts

Pour aller plus loin dans l'analyse, il est instructif d'étudier la dépendance en fréquence du maximum des pics visibles dans la partie imaginaire $\varepsilon_{\mathrm{r}}''$ des mesures de permittivité diélectrique. Cette dépendance donne des informations sur le mécanisme microscopique responsable de la relaxation. Pour tous les pics observés, une dépendance linéaire de $\ln\tau$ (où $\tau = 1/2\pi f$) en fonction de $1/T_f^x$, la température du maximum du pic x (où x désigne la température du maximum à 10 kHz) est observée. Les processus de relaxation sont donc activés thermiquement et décrits par une loi d'Arréhnius

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{\mathrm{a}}}{T_f^x}\right) \tag{IV.1}$$

où E_a est l'énergie d'activation et τ_0 le temps caractéristique du processus. L'ajustement des valeurs relevées par une fonction affine $\ln \tau = b + a/T$ est montré sur la figure IV.11 et les valeurs de a, b, E_a et τ_0 sont données sur le tableau IV.2. Pour tous les processus de relaxation, on trouve des énergies d'activation de l'ordre de 10^3 K et des temps caractéristiques de l'ordre de 10^{-13} s. Le fait qu'une loi d'Arréhnius simple puisse être utilisée pour modéliser cette dépendance indique que ces relaxations sont liées à une seule barrière d'énergie et que les dipôles électriques (ou les ensembles de dipôles électriques) impliqués relaxent de façon indépendante. On confirme ainsi les résultats de la référence [YTU19] sur $Ho_2Ti_2O_7$ et $Dy_2Ti_2O_7$ (tout en les étendant à $Tb_2Ti_2O_7$) où la dépendance en température du maximum des pics observés suit aussi une loi d'Arréhnius avec des ordres de grandeur pour E_a et τ_0 similaires. Dans cette étude, une analyse complémentaire de la dépendance en fréquence de la permittivité diélectrique à température constante confirme le fait que les processus de relaxation sont associés à des entités non corrélés ce qui exclut une transition de phase vers un état ferroélectrique. Des caractéristiques similaires ont aussi été observées dans d'autres pyrochlores, notamment $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ [Kam+02]. Les pics dans la permittivité diélectrique, bien plus intenses, sont attribués aux sauts des ions Bi^{3+} et Zn^{2+} (désordonnés sur le site R) et des ions O^{2-} en position de Wyckoff 8b à différentes positions proches associées à des minimums locaux d'énergie. La largeur bien plus importante des pics révèle une distribution de temps de relaxation, probablement liée au désordre sur les sites R et M. Les énergies et temps caractéristiques extraits de ces processus sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés dans $Ho_2Ti_2O_7$et $Tb_2Ti_2O_7$ ici, avec $E_a \sim 10^3$ K et $\tau_0 \sim 10^{-13}$ s.

Dans les pyrochlores $Ho_2Ti_2O_7$, $Tb_2Ti_2O_7$ et $Dy_2Ti_2O_7$, aucun désordre n'est attendu. Cependant, les mesures présentées précédemment montrent des différences marquantes entre les échantillons issus de synthèses différentes. Cette caractéristique est observable dans les mesures effectuées sur les différents échantillons de $Tb_2Ti_2O_7$ mais aussi en comparant les mesures effectuées ici sur $Ho_2Ti_2O_7$ avec celles de la référence [YTU19] par exemple. Les caractérisations récentes fines de la stoechiométrie de $Tb_2Ti_2O_7$ [Tan+13 ; Wak+16] donnent une indication de l'origine de cette dépendance. Ces études montrent que les composés $Tb_2Ti_2O_7$ étudiés sont généralement mieux décrits par la formule chimique $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ que par la formule nominale $Tb_2Ti_2O_7$ puisqu'il n'est pas rare que x soit de l'ordre ± 0.05. Les défauts les plus courants dans ce composé sont des substitutions de Tb^{4+} sur les sites M^{4+} (qui donne une couleur marron au composé tandis que le composé nominal est transparent), ou inversement. Dans ce cas, pour respecter la neutralité électrique, on peut s'attendre à des lacunes ou excès d'oxygènes. D'autres types de défauts d'oxygènes peuvent aussi être présents dans les pyrochlores : dans $Tb_2Hf_2O_7$ de nombreux défauts de Frenkel (oxygènes sur les sites interstitiels en 8a et lacunes en 48f) ont été mis en évidence [Sib+17]. Il est donc probable que les relaxations observées, différentes dans les trois échantillons de $Tb_2Ti_2O_7$, soient liées à la présence de défauts chargés en quantités différentes. De surcroît, les mesures de chaleur spécifique réalisées à très basse température sur les trois échantillons de $Tb_2Ti_2O_7$ (présentées en détail dans le chapitre V spécifiquement dédié à $Tb_2Ti_2O_7$) indiquent que les composés C119 et C311 possèdent moins de défauts que le composé C309. Cette différence se reflète ici dans l'amplitude des processus activés thermiquement, plus importante dans l'échantillon C309 que dans les deux autres échantillons. Par analogie, on peut supposer que les processus activés thermiquement visibles dans $Ho_2Ti_2O_7$ et $Dy_2Ti_2O_7$ ont la même origine.

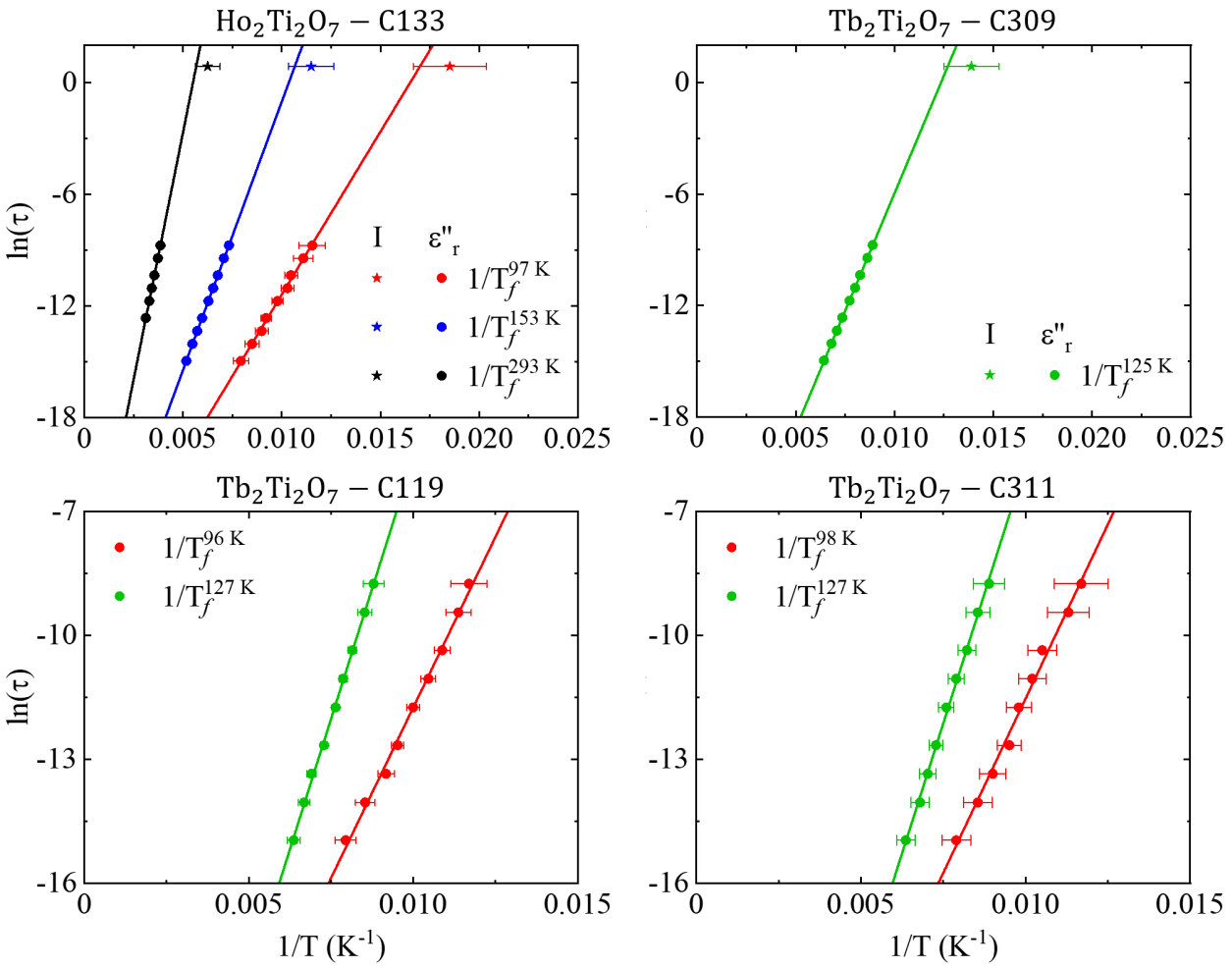


FIGURE IV.11 – **Ajustement par une loi d'Arréhnius des températures T_f^x obtenues par les mesures de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique ε_r'' sur les plaquettes ⟨111⟩ des différents échantillons.** En haut à gauche : $Ho_2Ti_2O_7$ C133 ; en haut à droite : $Tb_2Ti_2O_7$ C309 ; en bas à gauche : $Tb_2Ti_2O_7$ C119 ; en bas à droite : $Tb_2Ti_2O_7$ C311. Les données issues des mesures de courant pyroélectrique sont ajoutées sur les figures du haut. La barre d'erreur issue de ces mesures est de 10 %.

Comme ces relaxations sont associées à des effets polaires, il est possible que celles-ci soient visibles dans les mesures de courant pyroélectrique. On observe effectivement un accord correct en ajoutant sur la figure IV.11 les points correspondant aux pics relevés en courant pyroélectrique (en définissant $\tau = 1/2\pi v$ où $v = 4\,\mathrm{K}\cdot\mathrm{min}^{-1}$ est la vitesse de balayage en température) : à 10 % près, on peut associer les pics visibles dans les mesures de courant pyroélectrique aux processus activés thermiquement.

La cohérence entre les mesures de permittivité diélectrique et de courant pyroélectrique est une nouvelle évidence qu'il n'y a pas de transition de phase ferroélectrique dans ces composés pyrochlores $Ho_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Ti_2O_7$. La faible polarisation électrique mesurée est liée à la présence de défauts ponctuels chargés.

Echantillon	Processus	$a \equiv E_a$ (K^{-1})	b	$\tau_0 \equiv e^b$ (10^{-13} s)	R^2
$Ho_2Ti_2O_7$ – C118	$T_f^{97\,K}$	1751 ± 40	-29.90 ± 0.40	1.03 ± 0.41	0.996
	$T_f^{153\,K}$	2882 ± 8	-29.84 ± 0.05	1.10 ± 0.05	0.999
	$T_f^{293\,K}$	5305 ± 21	-29.18 ± 0.07	2.12 ± 0.15	0.999
$Tb_2Ti_2O_7$ – C119	$T_f^{96\,K}$	1653 ± 43	-28.27 ± 0.43	5.28 ± 0.27	0.995
	$T_f^{127\,K}$	2524 ± 37	-30.95 ± 0.28	0.36 ± 0.10	0.998
$Tb_2Ti_2O_7$ – C309	$T_f^{125\,K}$	2532 ± 8	-31.27 ± 0.06	0.26 ± 0.02	0.999
$Tb_2Ti_2O_7$ – C311	$T_f^{98\,K}$	1689 ± 57	-28.41 ± 0.56	4.59 ± 2.57	0.990
	$T_f^{127\,K}$	2515 ± 42	-30.98 ± 0.32	0.35 ± 0.11	0.998

Tableau IV.2 – **Paramètres de l'ajustement par une loi d'Arréhnius de la dépendance en fréquence f du maximum en température des pics observés dans ε''_r.** Les différents pics sont notés T_f^x où x désigne la température relevée à 10 kHz. En plus des paramètres a et b de l'ajustement $\ln \tau = b + a/T$ où $\tau = 1/2\pi f$, les énergies d'activations E_a et les temps caractéristiques τ_0 des différents processus sont donnés. Le coefficient de détermination R^2 de l'ajustement est aussi indiqué.

3 Couplages magnéto-diélectriques

Cette partie traite des couplages magnéto-diélectriques dans les composés $Tb_2Ti_2O_7$ et $Ho_2Ti_2O_7$. Pour cela, la permittivité diélectrique et le courant pyroélectrique ont été mesurées sur toutes les plaquettes $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ à disposition en fonction du champ magnétique $\boldsymbol{H}$ et de la température T. Comme le champ électrique $\boldsymbol{e}$ (pour la permittivité diélectrique) et $\boldsymbol{E}$ (pour le courant pyroélectrique) est nécessairement perpendiculaire à la plaquette et que $\boldsymbol{H}$ pouvait être appliqué parallèlement ou perpendiculairement à la plaquette dans le dispositif expérimental, les six configurations suivantes ont pu être testées :

— Pour $\boldsymbol{e}, \boldsymbol{E} \parallel \langle 111 \rangle$: $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$ et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$;
— Pour $\boldsymbol{e}, \boldsymbol{E} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$: $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$;
— Pour $\boldsymbol{e}, \boldsymbol{E} \parallel \langle 001 \rangle$: $\boldsymbol{H} \parallel \langle 001 \rangle$ et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$.

Il convient de souligner que la direction du champ magnétique appliqué n'est précise qu'à 2° près environ et que les mesures magnéto-diélectriques sont très délicates, notamment celles pour $\boldsymbol{H} \perp \boldsymbol{e}, \boldsymbol{E}$. Il n'est pas rare que l'échantillon se décolle du porte échantillon ou que des perturbations et artefacts soient observés dans les mesures (provenant par exemple du mouvement des fils de la canne de mesure induite par des vibrations ou le champ magnétique). En conséquence, le champ magnétique a pu être appliqué seulement jusqu'à 4 T.

3.1 Permittivité diélectrique sous champ magnétique

Toutes les mesures de permittivité diélectrique ont été réalisées avec une fréquence $f = 10$ kHz. Il s'agit d'une fréquence pour laquelle la précision de l'appareil de mesure est bonne et où on peut espérer voir des effets magnéto-diélectriques par analogie avec l'étude sur $Dy_2Ti_2O_7$ de Grams et collaborateurs [Gra+14].

	a ($10^{-3}\,T^{-2}$)	b ($10^{-5}\,T^{-1}$)	c	R^2
$\boldsymbol{e} \parallel \langle 111\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111\rangle$	3.060 ± 0.003	5.8 ± 0.6	0.101	0.999
$\boldsymbol{e} \parallel \langle 111\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$	-1.020 ± 0.003	-1.6 ± 0.6	0.102	0.996
$\boldsymbol{e} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$	2.490 ± 0.004	0.6 ± 1.0	0.121	0.998
$\boldsymbol{e} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111\rangle$	-1.140 ± 0.003	0.4 ± 0.6	0.119	0.997
$\boldsymbol{e} \parallel \langle 001\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 001\rangle$	1.140 ± 0.004	2.6 ± 0.9	0.086	0.996
$\boldsymbol{e} \parallel \langle 001\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$			0.091	

Tableau IV.3 – **Paramètres d'ajustement des courbes $\varepsilon'_r(\mu_0\boldsymbol{H})$ mesurées à 20 K sur le cristal C119 de $Tb_2Ti_2O_7$.** La fonction utilisée pour l'ajustement est $a(\mu_0 H)^2 + b\mu_0 H + c$. Le paramètre R^2 correspond au coefficient de détermination de l'ajustement.

3.1.1 $Tb_2Ti_2O_7$

La figure IV.12 montre la variation de la partie réelle de permittivité diélectrique avec le champ magnétique $\mu_0\boldsymbol{H}$ mesurée à température T constante pour les trois plaquettes $\langle 111\rangle$, $\langle 1\bar{1}0\rangle$ et $\langle 001\rangle$ de l'échantillon C119 de $Tb_2Ti_2O_7$. Afin de mettre en évidence les variations induites par le champ magnétique, c'est la quantité $\Delta\varepsilon'_r(\mu_0 H, T) = \varepsilon'_r(\mu_0 H, T) - \varepsilon'_r(\mu_0 H = 0, T = 3\,K)$ où 3 K est la plus basse température de mesure qui est tracée sur la figure. Pour toutes les températures mesurées, on observe un comportement bien décrit par une fonction quadratique (avec un coefficient de plus haut degré positif) lorsque $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{e}$. Pour $\boldsymbol{H} \perp \boldsymbol{e}$, le comportement est aussi dominé par une contribution quadratique pour les plaquettes $\langle 111\rangle$ et $\langle 1\bar{1}0\rangle$ mais le coefficient de plus haut degré est cette fois-ci négatif et une composante quartique est nécessaire pour ajuster les données à basse température. Pour la dernière plaquette $\boldsymbol{e} \parallel \langle 001\rangle$ avec $\boldsymbol{H} \perp \boldsymbol{e}$, l'effet est beaucoup plus faible et on observe même une partie réelle de la permittivité diélectrique indépendante du champ magnétique $\mu_0\boldsymbol{H}$ pour $T = 20\,K$. Les coefficients a, b et c obtenus pour l'ajustement des courbes à 20 K avec une fonction du type $aH^2 + bH + c$ sont récapitulés dans le tableau IV.3. La résolution de la mesure ne permet pas d'observer un effet du champ magnétique $\mu_0\boldsymbol{H}$ dans la partie imaginaire de la permittivité diélectrique et les courbes obtenues ne sont pas présentées. Finalement, les mesures de ε'_r en fonction de la température pour un champ magnétique $\mu_0\boldsymbol{H}$ maintenu constant (non montrées) indiquent que la dépendance de ε'_r avec le champ magnétique $\boldsymbol{H}$ commence à être visible en dessous de 30 K.

Afin de s'assurer que les effets observés ne soient pas liés aux défauts, les mêmes mesures ont été effectuées sur les plaquettes $\langle 111\rangle$ des échantillons C309 et C311. Les quantités $\Delta\varepsilon'_r$ mesurées sur ces deux plaquettes sont tracées pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111\rangle$ et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$ sur la figure IV.13. Les mesures de la plaquette $\langle 111\rangle$ de l'échantillon C119 sont reproduites sur cette même figure. L'évolution avec le champ magnétique est remarquablement similaire pour les trois échantillons. Les quelques différences qui peuvent être repérées sur ces courbes (par exemple le changement de courbure observé vers 2 T pour $\boldsymbol{e} \perp \boldsymbol{H}$ dans le cristal C119 mais pas dans le cristal C309) pourraient être liées à la précision de la direction du champ magnétique $\boldsymbol{H}$. Les sauts observés dans les mesures sur les cristaux C309 et C311 (correspondant à des sauts de capacité C_p de 10^{-3} pF au maximum) sont des artefacts de mesures.

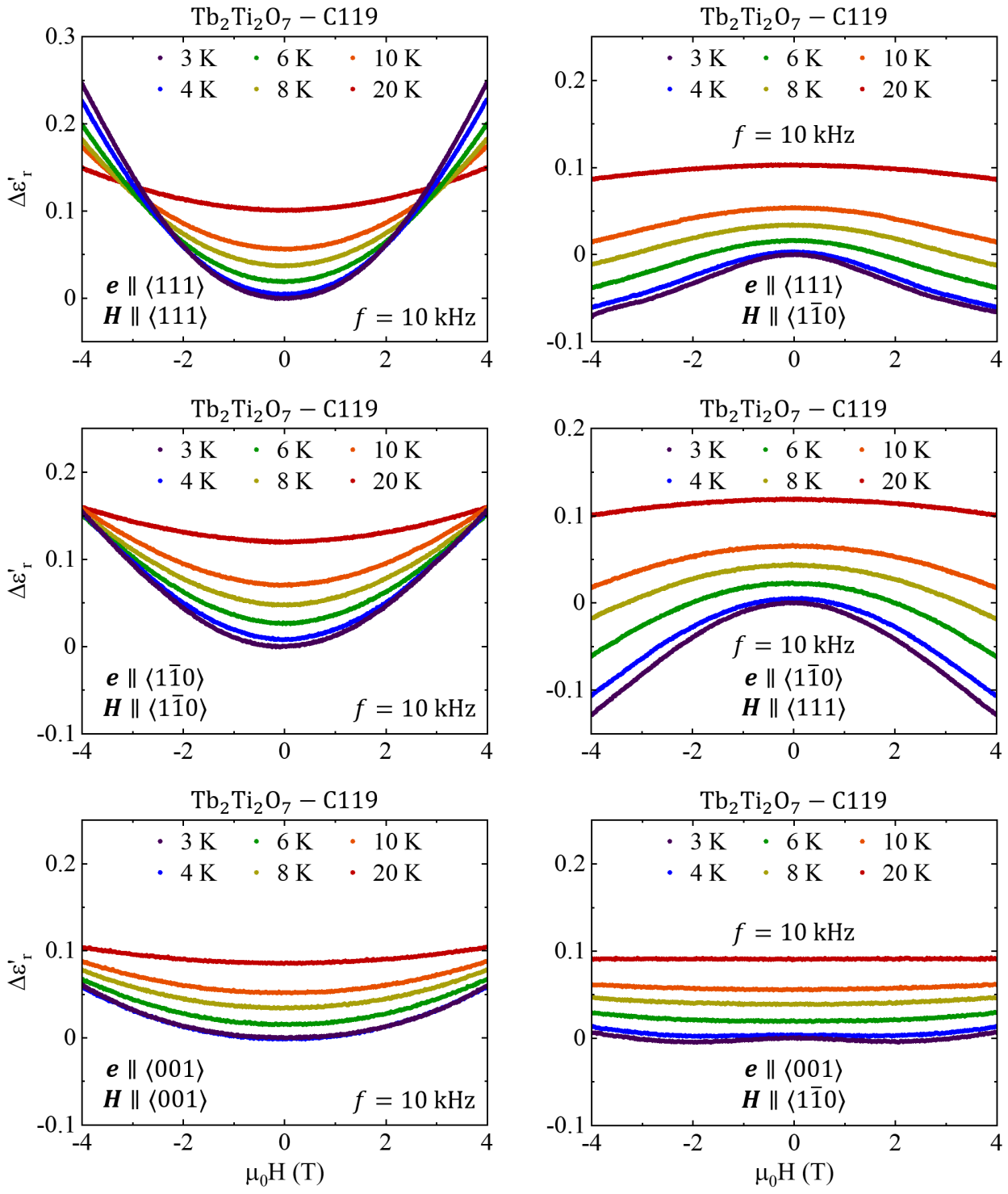


FIGURE IV.12 – **Variation avec le champ magnétique de la partie réelle ε'_r de la permittivité diélectrique de $Tb_2Ti_2O_7$ (échantillon C119) mesurée à 10 kHz.** La quantité tracée est définie par $\Delta\varepsilon'_r(T, \mu_0 H) = \varepsilon'_r(T, \mu_0 H) - \varepsilon'_r(3\,\mathrm{K}, 0\,\mathrm{T})$. La direction du champ électrique de mesure $\boldsymbol{e}$ et du champ magnétique statique appliqué $\mu_0\boldsymbol{H}$ est indiquée sur chaque figure.

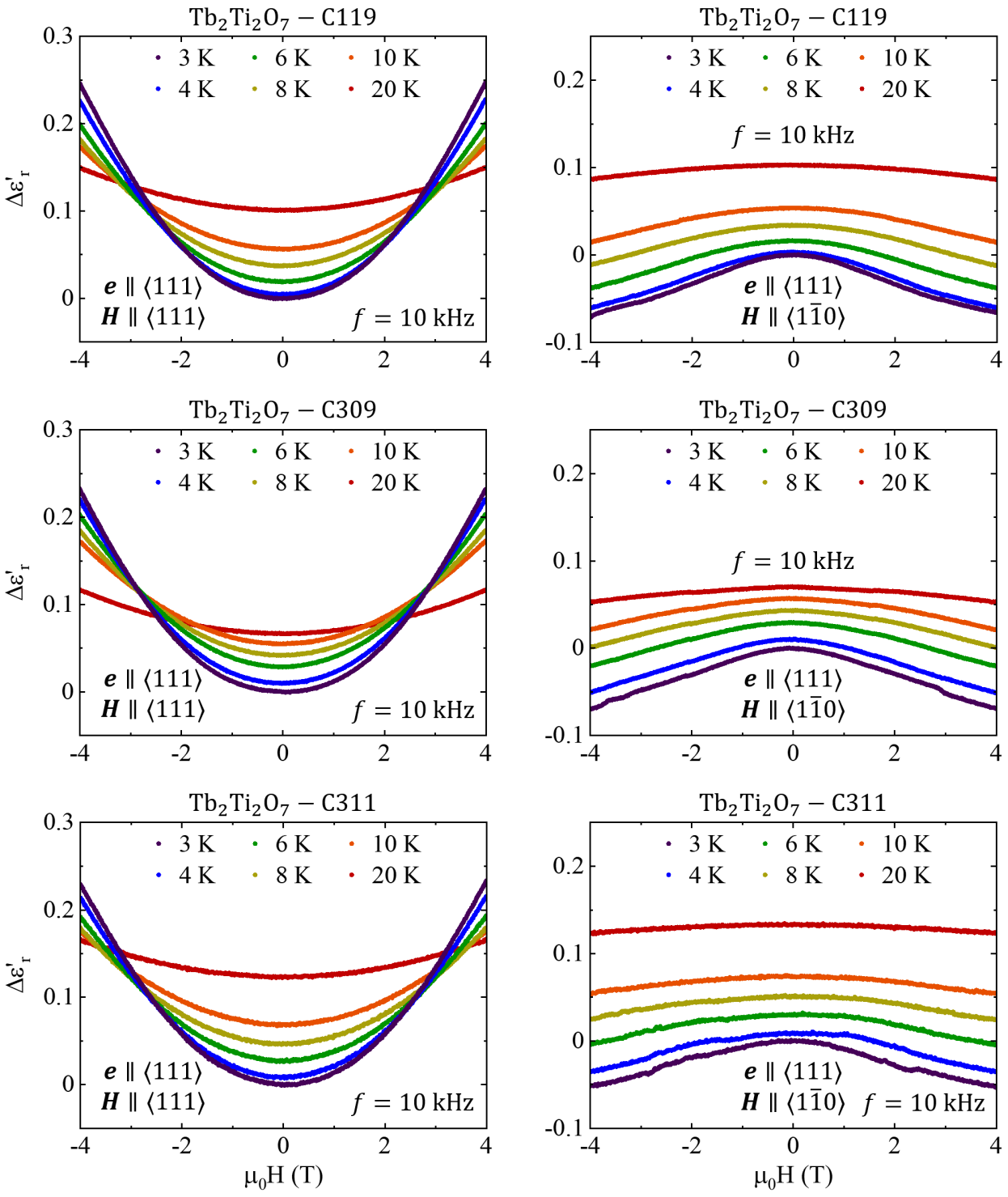


FIGURE IV.13 – **Variation avec le champ magnétique de la partie réelle ε'_r de la permittivité diélectrique de $Tb_2Ti_2O_7$ mesurée sur trois cristaux différents à 10 kHz.** La quantité tracée est définie par $\Delta\varepsilon'_r(T, \mu_0 H) = \varepsilon'_r(T, \mu_0 H) - \varepsilon'_r(3\,\mathrm{K}, 0\,\mathrm{T})$. A gauche : $\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$. A droite : $\boldsymbol{e} \parallel \langle 111 \rangle$ et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 110 \rangle$. De haut en bas : cristal C119, cristal C309 et cristal C311.

	a ($10^{-4}\,\mathrm{T}^{-2}$)	b ($10^{-5}\,\mathrm{T}^{-1}$)	c	R^2
$\boldsymbol{e} \parallel \langle 111\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111\rangle$	-1.05 ± 0.01	1.5 ± 0.3	0.002	0.902
$\boldsymbol{e} \parallel \langle 111\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$	2.61 ± 0.02	-2.0 ± 0.5	0.006	0.955
$\boldsymbol{e} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$	-1.36 ± 0.02	8.8 ± 0.5	0.000	0.889
$\boldsymbol{e} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111\rangle$	2.63 ± 0.02	1.9 ± 0.5	0.003	0.956
$\boldsymbol{e} \parallel \langle 001\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 001\rangle$	3.60 ± 0.03	1.7 ± 0.6	0.016	0.969
$\boldsymbol{e} \parallel \langle 001\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$			0.017	

TABLEAU IV.4 – **Paramètres d'ajustement des courbes $\varepsilon'_\mathrm{r}(\mu_0 \boldsymbol{H})$ mesurées à 20 K sur le cristal C133 de $Ho_2Ti_2O_7$.** La fonction utilisée pour l'ajustement est $a(\mu_0 H)^2 + b\mu_0 H + c$. Le paramètre R^2 correspond au coefficient de détermination de l'ajustement. Les courbes mesurées pour $\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$ ne sont pas centrées en $\mu_0 H = 0$ (probablement à cause d'un champ magnétique rémanent) ce qui explique l'ajustement moins bon.

3.1.2 $Ho_2Ti_2O_7$

La figure IV.14 présente la variation avec le champ magnétique de la partie réelle de la permittivité diélectrique mesurée sur $Ho_2Ti_2O_7$. La plus basse température de mesure est ici 2.5 K : la quantité $\Delta\varepsilon'_\mathrm{r}$ tracée sur la figure est donc définie par $\Delta\varepsilon'_\mathrm{r}(\mu_0 H) = \varepsilon'_\mathrm{r}(\mu_0 H, T) - \varepsilon'_\mathrm{r}(\mu_0 H = 0, T = 2.5\,\mathrm{K})$. Les variations observées sont dix fois plus faibles que pour $Tb_2Ti_2O_7$. A haute température (20 K), un effet quadratique opposé à celui observé dans $Tb_2Ti_2O_7$ est visible dans les mesures avec $\boldsymbol{e} \parallel \langle 111\rangle$ et $\boldsymbol{e} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$: le coefficient de plus haut degré est négatif pour $\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{H}$ et positif pour $\boldsymbol{e} \perp \boldsymbol{H}$. A l'inverse, pour $\boldsymbol{e} \parallel \langle 001\rangle$, le comportement à haute température est similaire à celui de $Tb_2Ti_2O_7$: un effet quadratique de même signe (positif) est mesuré pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 001\rangle$ tandis qu'aucun effet du champ magnétique n'est relevé pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$. Les coefficients obtenus pour l'ajustement des courbes à 20 K sont donnés dans le tableau IV.4. La dépendance de ε'_r avec le champ magnétique $\boldsymbol{H}$ est par contre bien plus complexe dans $Ho_2Ti_2O_7$ que dans $Tb_2Ti_2O_7$ à basse température : différents changements de pentes (indiqués par des flèches rouges sur les courbes expérimentales) sont observés à 2.5 K pour le composé à l'holmium. En se concentrant tout d'abord sur les mesures avec $\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{H}$, on relève des changements de pentes aux champs magnétiques suivants :

- $\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{H} \parallel \langle 111\rangle$: 1 T et 3 T ;
- $\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$: 1.2 T ;
- $\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{H} \parallel \langle 001\rangle$: 1.8 T.

On a donc une signature électrique des phases sous champ magnétique de $Ho_2Ti_2O_7$: les valeurs relevées correspondent globalement aux débuts des plateaux d'aimantation à 2.5 K (estimés à partir des mesures d'aimantation de la référence [PLB03] reproduites sur la figure IV.2a). Les résultats pour $\boldsymbol{e} \perp \boldsymbol{H}$ sont plus difficiles à interpréter. Si l'on retrouve des changements de pentes pour $\boldsymbol{e} \parallel \langle 111\rangle$ et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$ ainsi que pour $\boldsymbol{e} \parallel \langle 001\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$ (respectivement vers 2.5 T et 0.5 T), ceux-ci ne peuvent pas être facilement reliés au diagramme de phase magnétique du composé. De même, aucun changement de pente n'est visible pour $\boldsymbol{e} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$ et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111\rangle$. Finalement, comme pour $Tb_2Ti_2O_7$, les mesures en fonction de la température avec un champ magnétique constant montrent que les effets magnéto-diélectriques se développent progressivement en dessous de 30 K.

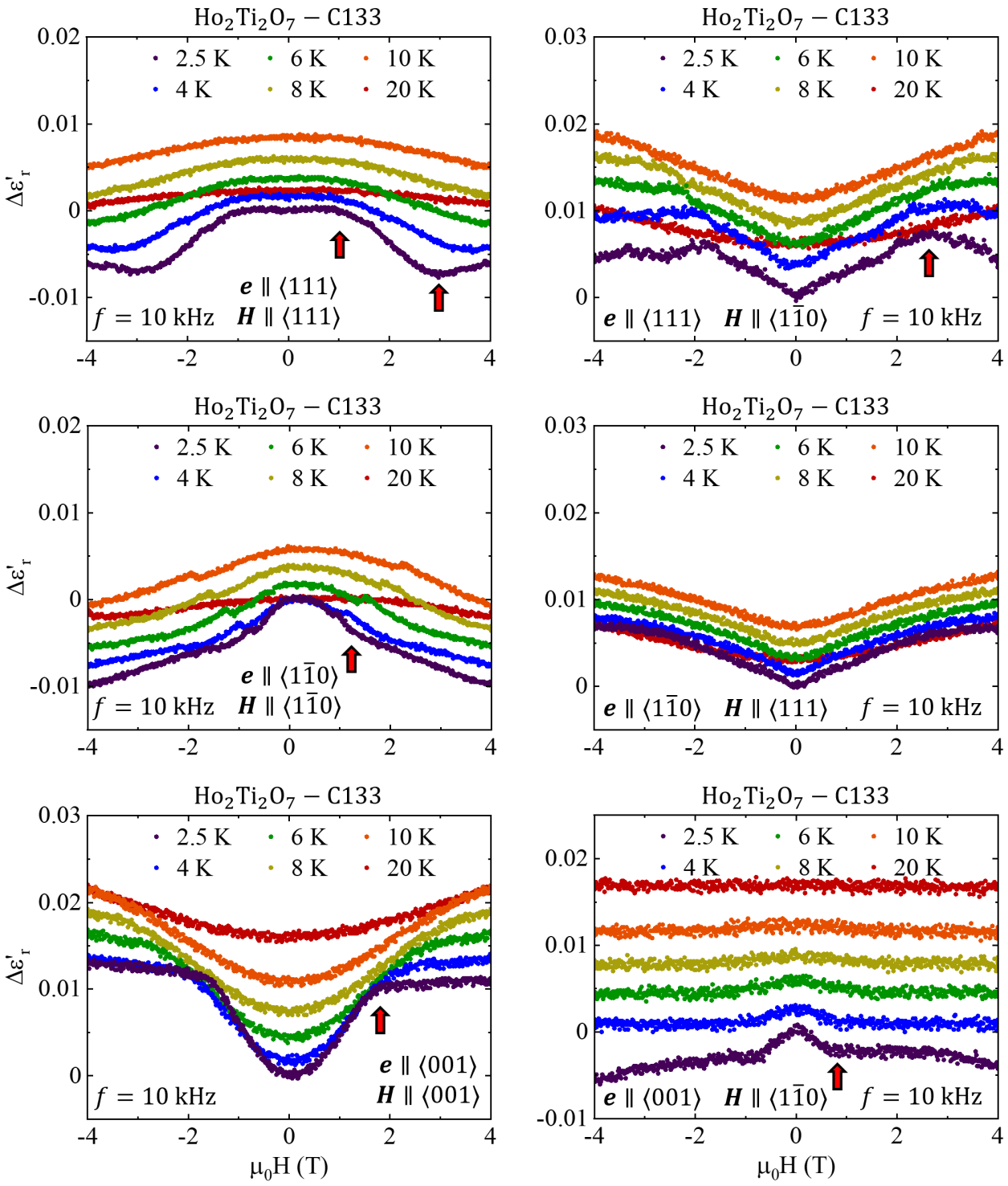


FIGURE IV.14 – **Variation avec le champ magnétique de la partie réelle ε'_r de la permittivité diélectrique de $Ho_2Ti_2O_7$ (échantillon C133) mesurée à 10 kHz.** La quantité tracée est définie par $\Delta\varepsilon'_r(T, \mu_0 H) = \varepsilon'_r(T, \mu_0 H) - \varepsilon'_r(2.5\,\mathrm{K}, 0\,\mathrm{T})$. La direction du champ électrique de mesure $\boldsymbol{e}$ et du champ magnétique statique appliqué $\mu_0\boldsymbol{H}$ est indiquée sur chaque figure. Les flèches rouges indiquent des changements de pentes à 2.5 K.

3.1.3 Effet de la magnétostriction

Pour tracer la variation $\Delta\varepsilon'_{\mathrm{r}}(\mu_0 H)$ sur les figures IV.12, IV.13 et IV.14 de la partie précédente, les surfaces S et les épaisseurs l des plaquettes ont été considérées constantes. Cette hypothèse était nécessaire puisque la quantité mesurée est la capacité $C_{\mathrm{p}} = \varepsilon_0 \varepsilon'_{\mathrm{r}} S/l$ et non directement $\varepsilon'_{\mathrm{r}}$. Avant d'analyser en détail les mesures de ces deux composés, il convient donc de justifier cette hypothèse en regardant l'amplitude des effets magnétostrictifs.

Peu de données de magnétostriction sont publiées dans la littérature. Pour $Tb_2Ti_2O_7$, la magnétostriction longitudinale (respectivement transverse) mesurée est $\Delta l_{\parallel}/l_{\parallel} \sim 4 \times 10^{-4}$ (respectivement $\Delta l_{\perp}/l_{\perp} \simeq -1.5 \times 10^{-4}$) à 4 T et 4.2 K sur poudre [Ale+85]. Sur monocristaux, la magnétostriction longitudinale déterminée est $\Delta l_{\parallel}/l_{\parallel} \simeq 3.5 \times 10^{-4}$ pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$ [Ale+85] tandis que la magnétostriction transverse est trouvée de l'ordre de $\Delta l_{\perp}/l_{\perp} \simeq -3 \times 10^{-4}$ pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ [Ruf+10b]. Pour évaluer l'effet de ces variations de longueur sur C_{p}, on se base sur la mesure de la plaquette $\langle 111 \rangle$ de l'échantillon C119 : à 4 K, on mesure une capacité $C_{\mathrm{p}} = 33.64\,\mathrm{pF}$ en champ magnétique nul et $C_{\mathrm{p}} = 33.76\,\mathrm{pF}$ à 4 T. La variation de la capacité $\Delta C_{\mathrm{p}}/C_{\mathrm{p}} = [C_{\mathrm{p}}(4\,\mathrm{T}) - C_{\mathrm{p}}(0\,\mathrm{T})]/C_{\mathrm{p}}(0\,\mathrm{T})$ est donc de 0.36 %. Si l'on considère que seul S et l varient avec le champ magnétique, on trouve

$$\frac{\Delta C_{\mathrm{p}}}{C_{\mathrm{p}}} \simeq \frac{2\Delta l_{\perp}}{l_{\perp}} - \frac{\Delta l_{\parallel}}{l_{\parallel}} \simeq -0.07\,\% \tag{IV.2}$$

où on a utilisé la valeur $\Delta l_{\parallel}/l_{\parallel} = 3.5 \times 10^{-4}$ obtenue sur monocristaux et la valeur $\Delta l_{\perp}/l_{\perp} = -1.5 \times 10^{-4}$ mesurée sur poudre. La variation de C_{p} avec le champ magnétique est donc largement dominée par la variation de $\varepsilon'_{\mathrm{r}}$: l'effet magnétostrictif est de signe opposé et bien plus faible que l'effet magnéto-diélectrique. Pour $Ho_2Ti_2O_7$, la magnétostriction est dix fois plus faible que pour $Tb_2Ti_2O_7$: $\Delta l_{||}/l_{||} \sim 10^{-5}$ [Ale+85]. Comme les variations de C_{p} mesurées sur $Ho_2Ti_2O_7$ sont aussi dix fois moins importantes que celles mesurées sur $Tb_2Ti_2O_7$, les contributions magnéto-diélectriques dominent aussi la magnétostriction dans $Ho_2Ti_2O_7$. Le fait qu'un même facteur 10 apparaisse entre l'amplitude de la magnétostriction et l'amplitude des effets magnéto-diélectriques entre ces deux composés sera discuté ultérieurement.

3.1.4 Résumé

Les résultats principaux observés dans les mesures de permittivité diélectrique sous champ magnétique sont résumés ici :

- Les effets magnéto-diélectriques sont visibles en dessous de 30 K dans les deux composés $Tb_2Ti_2O_7$ et $Ho_2Ti_2O_7$. Cette gamme de température correspond au régime intermédiaire discuté pour $Ho_2Ti_2O_7$ dans le paragraphe 1.1.1 de ce chapitre ;
- La dépendance en champ magnétique de $\Delta\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ dans ce régime intermédiaire est quadratique pour toutes les directions mesurées sauf pour $\boldsymbol{e} \parallel \langle 001 \rangle$ et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ ou aucun effet n'est relevé. Le caractère concave ou convexe de la variation de $\Delta\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ avec $\boldsymbol{H}$ dépend de la direction de $\boldsymbol{e}$ et $\boldsymbol{H}$ et de l'échantillon $Tb_2Ti_2O_7$ ou $Ho_2Ti_2O_7$;
- Dans le régime basse température ($T \lesssim 8\,\mathrm{K}$), quelques modulations légères de la variation quadratique sont observées dans $Tb_2Ti_2O_7$ tandis que des modulations importantes sont visibles aux changements de phase magnétique dans $Ho_2Ti_2O_7$;
- Les résultats ne dépendent pas (au moins dans $Tb_2Ti_2O_7$) des défauts ;
- Les effets observés sont dix fois plus importants dans $Tb_2Ti_2O_7$ que dans $Ho_2Ti_2O_7$.

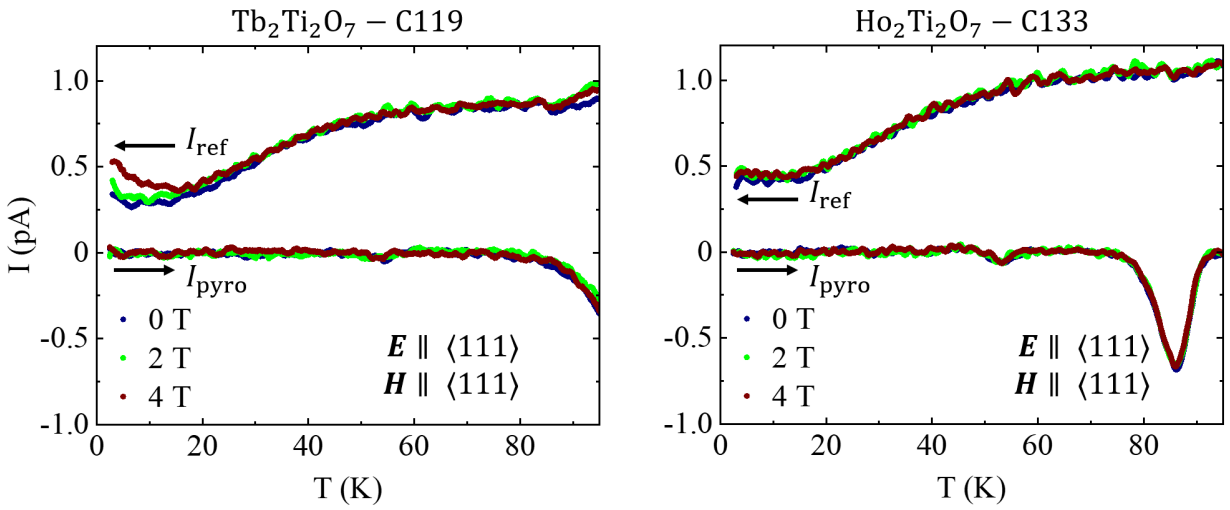


FIGURE IV.15 – **Courant mesuré en fonction de la température sur les plaquettes ⟨111⟩ des échantillons $Tb_2Ti_2O_7$ C119 et $Ho_2Ti_2O_7$ C133 pour différents champs magnétiques appliqués $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$.** Le courant I_{ref} est mesuré lors du refroidissement avec une tension appliquée de 200 V. Le courant pyroélectrique I_{pyro} est mesuré lors de la remontée en température sans tension appliquée. A gauche : pour l'échantillon $Tb_2Ti_2O_7$ C119. Le courant I_{ref} augmente avec le champ magnétique à basse température. A droite : pour l'échantillon $Ho_2Ti_2O_7$ C133.

3.2 Courant pyroélectrique sous champ magnétique

Les mesures de courant pyroélectrique sous champ magnétique ont aussi été réalisées pour les six configurations $(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{H})$ accessibles expérimentalement dans la gamme de champ magnétique $0 - 4$ T et la gamme de température $2.5 - 100$ K. Pour ces mesures, le champ magnétique $\boldsymbol{H}$ était appliqué durant l'ensemble du processus : pendant le refroidissement depuis 300 K sous tension $V = 200$ V, lors des 30 min d'attente à 2.5 K sans tension et lors de la mesure du courant pyroélectrique pendant le réchauffement.

La figure IV.15 montre les résultats obtenues avec $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$ sur les plaquettes ⟨111⟩ des échantillons $Tb_2Ti_2O_7$ C119 et $Ho_2Ti_2O_7$ C133 entre 2.5 et 95 K. Très peu de changements sont observés lorsque le champ magnétique est appliqué. Le courant pyroélectrique est indépendant du champ magnétique pour les deux composés. La seule différence notable est observée pour $Tb_2Ti_2O_7$ dans le courant I_{ref} en dessous de 20 K : le courant mesuré est plus important lorsque le champ magnétique augmente. Cette caractéristique est aussi visible pour les autres directions $\boldsymbol{E} \parallel \boldsymbol{H}$. L'effet inverse est observé pour $\boldsymbol{E} \perp \boldsymbol{H}$ sauf pour la mesure avec $\boldsymbol{E} \parallel \langle 001 \rangle$ et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ où aucun effet n'est observé. Le lien qui semble pouvoir être établi avec les mesures de permittivité diélectrique sera expliqué dans la partie suivante par une analyse des tenseurs de susceptibilité magnéto-diélectrique. L'absence de dépendance des mesures de $Ho_2Ti_2O_7$ avec $\boldsymbol{H}$ est probablement liée à l'amplitude bien moindre des effets magnéto-diélectriques dans ce composé.

3.3 Approche phénoménologique par les symétries

Cette partie est consacrée à une approche phénoménologique des mesures basée sur les symétries. Il s'agit plus précisément d'analyser le caractère concave ou convexe de l'effet quadratique observé à haute température dans les deux composés $Tb_2Ti_2O_7$ et $Ho_2Ti_2O_7$.

3.3.1 Symétrie des tenseurs de susceptibilité

La dépendance en champ magnétique de la permittivité diélectrique ε peut être décomposée sous la forme d'une somme de tenseurs de susceptibilité magnéto-diélectrique. En se basant sur les équations II.16 et II.17 et en omettant tout effet non linéaire lié au champ électrique, il vient (en sommant sur les indices répétés)

$$\varepsilon_{ij}(\boldsymbol{H}) = \varepsilon_0\left(\delta_{ij} + \chi^{\mathrm{ee}}_{ij}\right) + \gamma_{ijl}H_l + \delta_{ijlk}H_lH_k + ... \tag{IV.3}$$

où χ^{ee} est le tenseur de susceptibilité électrique et où γ, δ sont les tenseurs de susceptibilité magnéto-diélectrique [6]. Ces tenseurs ne dépendent que de la température et caractérisent des propriétés intrinsèques des composés : ce sont ces quantités qui sont contraintes par les symétries. Soulignons que seuls les tenseurs magnéto-diélectriques non linéaires interviennent dans l'équation IV.3 et donc que les effets mesurés ne peuvent pas être liés à l'effet magnéto-électrique linéaire α. Cet aspect provient du fait que la permittivité diélectrique caractérise la réponse électrique d'un échantillon soumis à une excitation électrique : deux champs électriques interviennent dans le processus de mesure.

Remarquons que les tenseurs intervenant dans l'équation IV.3 interviennent aussi dans le courant de refroidissement I_{ref} : l'équation II.18 explicite le lien direct entre la conductivité et la permittivité diélectrique. En conséquences, les effets mesurés sous champ magnétique dans le courant de refroidissement de $Tb_2Ti_2O_7$ correspondent à ceux observés dans la permittivité diélectrique $\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ en fonction du champ magnétique [7]. A l'inverse, comme les tenseurs de susceptibilité impliqués dans le courant pyroélectrique I_{pyro} sont différents, les effets sondés le sont aussi. On peut le remarquer en notant que le courant pyroélectrique mesuré dans la direction i est directement relié à la polarisation électrique P_i : d'après l'équation I.7, il vient (en sommant sur les indices répétés)

$$P_i = P_i^{\mathrm{S}} + \alpha_{il}H_l + \frac{1}{2}\beta_{ilk}H_lH_k + \dots \tag{IV.4}$$

On retrouve le fait qu'un seul champ électrique apparaît dans les mesures de courant pyroélectrique : le champ électrique de réponse. Les mesures de courant pyroélectrique sont effectivement réalisées sans tension V appliquée.

On se concentrera dans la suite sur le tenseur magnéto-diélectrique δ responsable de la dépendance quadratique de $\Delta\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ avec le champ magnétique et de l'effet observé dans I_{ref}.

6. Le terme $\gamma_{ijl}H_l$ peut sembler en désaccord avec la variation linéaire en champ magnétique symétrique par rapport à $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{0}$ de $\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ observée pour certaines directions. Ce n'est néanmoins pas le cas : il faut prendre en compte la façon dont l'ensemble du terme $\gamma_{ijl}H_l$ se transforme sous l'effet du renversement du temps $1'$ pour déterminer le comportement de $\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ de part et d'autre de l'axe $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{0}$ et non seulement la transformation $H_l \to -H_l$. Pour la partie réelle, il s'agit donc aussi de tenir compte de la relation $1'\gamma_{ijl} = -\gamma_{jil}$ [Gal+19].

7. L'inverse n'est pas forcément vrai : à fréquence non nulle, certains mécanismes responsables d'une polarisation électrique induite peuvent être bloqués.

	$\boldsymbol{H} = \mathbf{0}$	$\boldsymbol{H} \parallel \langle 001 \rangle$	$\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$	$\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$
Groupe d'espace magnétique	$\mathrm{Fd\bar{3}m1'}$	$\mathrm{I4_1/am'd'}$	$\mathrm{Imm'a'}$	$\mathrm{R\bar{3}m'}$
Groupe ponctuel magnétique	$\mathrm{m\bar{3}m1'}$	$\mathrm{4/mm'm'}$	$\mathrm{mm'm'}$	$\mathrm{\bar{3}m'}$

Tableau IV.5 – **Groupes d'espaces magnétiques et groupes ponctuels magnétiques de $Ho_2Ti_2O_7$.** Pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$, le même groupe d'espace est déterminé pour la phase K−ice et M−ice. Les groupes magnétiques sont identiques pour $Tb_2Ti_2O_7$ dans les cas $\boldsymbol{H} = \mathbf{0}$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$ (au moins pour $T = 0.3\,\mathrm{K}$ et $H < 12\,\mathrm{T}$ [Saz+13]) et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ (au moins pour $T \geq 3\,\mathrm{K}$ et $H \leq 4\,\mathrm{T}$ [Saz+10 ; Saz+12]).

Les restrictions imposées par les symétrie sur un tenseur représentant une propriété physique sont obtenues en déterminant le groupe ponctuel magnétique du système puis en application des opérations de ce groupe sur le tenseur. On se contentera ici de donner les résultats. Le tableau IV.5 présente les groupes d'espaces et les groupes ponctuels trouvés pour $Ho_2Ti_2O_7$. Le même raisonnement sur $Tb_2Ti_2O_7$ est plus difficile puisque que l'orientation des moments magnétiques change continuement lorsque le champ magnétique augmente. Néanmoins, les groupes d'espace magnétique pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$ et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ ont été déterminés à basse température par diffraction neutronique dans les références [Saz+10 ; Saz+12 ; Saz+13] : il s'agit des mêmes groupes d'espaces magnétiques que pour $Ho_2Ti_2O_7$. Le cas de $\boldsymbol{H} \parallel \langle 001 \rangle$ est problématique puisque l'influence de $\boldsymbol{H}$ est moins connue. Par analogie avec les autres directions, on supposera que le groupe d'espace est aussi identique à $Ho_2Ti_2O_7$.

Les tenseurs restreints par les symétries sont tabulés pour tous les groupes ponctuels magnétiques [Gal+19]. Avant de donner les résultats, on souligne deux difficultés.

1. Les tenseurs symétriques à plus de deux indices sont généralement écrits en utilisant la notation des indices réduits. Deux indices $i \in [\![1,3]\!]$, $j \in [\![1,3]\!]$ symétriques sont remplacés par un unique indice $u \in [\![1,6]\!]$ tel que $u \equiv i$ si $i = j$ et $u \equiv 9 - (i+j)$ si $i \neq j$. Le tenseur δ est symétrique pour ses deux premiers indices et pour ses deux derniers indices. Il s'écrit donc sous la forme d'une matrice 6×6.

2. Les tenseurs sont donnés dans un repère $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$ naturel pour le groupe ponctuel considéré. Par rapport au repère cubique $([100], [010], [001])$, on aura :
   — Pour les groupes $\mathrm{m\bar{3}m1'}$ ($\boldsymbol{H} = \mathbf{0}$) et $\mathrm{4/mm'm'}$ ($\boldsymbol{H} \parallel \langle 001 \rangle$) : $\boldsymbol{a} = [100]$, $\boldsymbol{b} = [010]$, $\boldsymbol{c} = [001]$;
   — Pour le groupe $\mathrm{mm'm'}$ ($\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$) : $\boldsymbol{a} = [1\bar{1}0]/\sqrt{2}$, $\boldsymbol{b} = [110]/\sqrt{2}$, $\boldsymbol{c} = [001]$;
   — Pour le groupe $\mathrm{\bar{3}m'}$ ($\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$) : $\boldsymbol{a} = [1\bar{1}0]/\sqrt{2}$, $\boldsymbol{b} = [11\bar{2}]/\sqrt{6}$, $\boldsymbol{c} = [111]/\sqrt{3}$.

Pour $\boldsymbol{H} = \mathbf{0}$, la forme restreinte du tenseur s'écrit

$$\delta^{\mathrm{m\bar{3}m1'}} = \varepsilon_0 \mu_0^2 \begin{pmatrix} \delta_{xx} & \delta_{xy} & \delta_{xy} & 0 & 0 & 0 \\ \delta_{xy} & \delta_{xx} & \delta_{xy} & 0 & 0 & 0 \\ \delta_{xy} & \delta_{xy} & \delta_{xx} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \delta_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{44} \end{pmatrix} \tag{IV.5}$$

et les expressions obtenues pour les trois groupes ponctuels magnétiques associés à $\boldsymbol{H} \parallel \langle 001 \rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$ s'écrivent respectivement

$$\delta^{4/\mathrm{mm'm'}} = \varepsilon_0 \mu_0^2 \begin{pmatrix} \Delta_{xx} & \Delta_{xy} & \Delta_{xz} & 0 & 0 & 0 \\ \Delta_{xy} & \Delta_{xx} & \Delta_{xz} & 0 & 0 & 0 \\ \Delta_{zx} & \Delta_{zx} & \Delta_{zz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Delta_{66} \end{pmatrix},$$

$$\delta^{\mathrm{mm'm'}} = \varepsilon_0 \mu_0^2 \begin{pmatrix} d_{xx} & d_{xy} & d_{xz} & 0 & 0 & 0 \\ d_{yx} & d_{yy} & d_{yz} & 0 & 0 & 0 \\ d_{zx} & d_{zy} & d_{zz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{66} \end{pmatrix}, \tag{IV.6}$$

$$\delta^{\bar{3}\mathrm{m'}} = \varepsilon_0 \mu_0^2 \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} & D_{14} & 0 & 0 \\ D_{xy} & D_{xx} & D_{xz} & -D_{14} & 0 & 0 \\ D_{zx} & D_{zx} & D_{zz} & 0 & 0 & 0 \\ D_{41} & -D_{41} & 0 & D_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (D_{xx} - D_{xy})/2 \end{pmatrix}.$$

3.3.2 Analyse dans le régime intermédiaire

Expression des coefficients de variation quadratique. L'équation IV.6 donne la forme contrainte par les symétries du tenseur de susceptibilité $\delta^{\mathcal{G}}$ en fonction du groupe d'espace $\mathcal{G}$ du cristal sous champ magnétique ($4/\mathrm{mm'm'}$ pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 001 \rangle$, $\mathrm{mm'm'}$ pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ et $\bar{3}\mathrm{m'}$ pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$). Cette relation permet d'obtenir une expression du coefficient de variation quadratique $\Delta^{(2)}\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ des six observables $\Delta\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ mesurées expérimentalement en fonction des composantes des tenseurs avec la relation

$$\Delta^{(2)}\varepsilon'_{\mathrm{r}} = \frac{1}{\varepsilon_0 \mu_0^2} \left(\sum_{ijkl} \delta^{\mathcal{G}}_{ijkl} e_i e_j H_k H_l \right). \tag{IV.7}$$

Dans cette équation $e_{i,j} = e_\alpha / |\boldsymbol{e}|$ et $H_{k,l} = H_\alpha / |\boldsymbol{H}|$ avec $\alpha = x$, y ou z. L'expression de $\Delta^{(2)}\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ en fonction des composantes Δ_{uv}, d_{uv} ou D_{uv} est obtenue en remplaçant $\boldsymbol{e}$ et $\boldsymbol{H}$ par les directions cristallographiques selon lesquelles ces champs ont été appliqués et en calculant la somme IV.7. Le tableau IV.6 donne les résultats. Si on suppose que la variation de $\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ sous champ magnétique est uniquement quadratique, on a directement

$$\Delta\varepsilon'_{\mathrm{r}} = (\mu_0 H)^2 \Delta^{(2)}\varepsilon'_{\mathrm{r}} \tag{IV.8}$$

où $\mu_0 H = \mu_0 |\boldsymbol{H}|$ est l'intensité du champ magnétique[8].

8. La définition retenue ici pour $\Delta\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ est légèrement différente de celle des mesures expérimentales. On a ici $\Delta\varepsilon'_{\mathrm{r}}(T,H) = \varepsilon'_{\mathrm{r}}(T,H) - \varepsilon'_{\mathrm{r}}(T,H=0)$ avec T la température (fixe) de la mesure que l'on a tracé $\Delta\varepsilon'_{\mathrm{r}}(T,H) = \varepsilon'_{\mathrm{r}}(T,H) - \varepsilon'_{\mathrm{r}}(T_0,H=0)$ avec $T_0 = 3\,\mathrm{K}$ (pour $Tb_2Ti_2O_7$) ou $T_0 = 2.5\,\mathrm{K}$ (pour $Ho_2Ti_2O_7$).

	$\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{e}$	$\boldsymbol{H} \perp \boldsymbol{e}$
$\boldsymbol{e} \parallel \langle 111 \rangle$	$D_{zz} = \frac{1}{3}(4\delta_{44} + \delta_{xx} + 2\delta_{xy}) + \epsilon^{\parallel}_{111}$	$\frac{2}{3}d_{yx} + \frac{1}{3}d_{zx} = \frac{1}{3}(-2\delta_{44} + \delta_{xx} + 2\delta_{xy}) + \epsilon^{\perp}_{111}$
$\boldsymbol{e} \parallel (1\bar{1}0)$	$d_{xx} = \frac{1}{2}(2\delta_{44} + \delta_{xx} + \delta_{xy}) + \epsilon^{\parallel}_{1\bar{1}0}$	$D_{xz} = \frac{1}{3}(-2\delta_{44} + \delta_{xx} + 2\delta_{xy}) + \epsilon^{\perp}_{1\bar{1}0}$
$\boldsymbol{e} \parallel \langle 001 \rangle$	$\Delta_{zz} = \delta_{xx} + \epsilon^{\parallel}_{001}$	$d_{zx} = \delta_{xy} + \epsilon^{\perp}_{001}$

Tableau IV.6 – **Quantités $\boldsymbol{\Delta^{(2)}\varepsilon'_r}$ exprimées en fonction des composantes des tenseurs $\boldsymbol{\delta}$ des équations IV.5 et IV.6.** Les lignes du tableau associées à la direction de $\boldsymbol{e}$ et les colonnes à la direction de $\boldsymbol{H}$. Cette présentation permet une comparaison directe avec les figures IV.12 et IV.14 présentées de la même façon. Pour les mesures $\boldsymbol{H} \perp \boldsymbol{e}$, la direction du champ magnétique correspondant est $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ (pour $\boldsymbol{e} \parallel \langle 111 \rangle$ et $\boldsymbol{e} \parallel \langle 001 \rangle$) et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$ (pour $\boldsymbol{e} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$).

Pour pouvoir analyser l'ensemble des mesures dans un même cadre, il faut faire l'hypothèse que l'on passe de façon continue et progressive du groupe d'espace magnétique $m\bar{3}m1'$ aux différents groupes d'espace magnétiques associés à chaque direction de $\boldsymbol{H}$. Cette hypothèse parait pertinente dans la phase paramagnétique corrélée à 20 K : les courbes d'aimantation sont continues et varient de façon régulière. Dans ce cas, on peut supposer que les composantes Δ_{uv}, d_{uv} et D_{uv} peuvent se réécrire en fonction des composantes $\delta_{u'v'}$ de la phase parente associée au groupe ponctuel $m\bar{3}m1'$ (équation IV.5) et d'un terme supplémentaire ϵ (supposé faible) rendant compte de l'effet conjoint du champ électrique $\boldsymbol{e}$ et du champ magnétique $\boldsymbol{H}$ sur le système[9]. Les six coefficients $\Delta^{(2)}\varepsilon'_r$ obtenus avec cette procédure sont reportées dans le tableau IV.6. Les différents termes ϵ intervenant dans un même coefficient $\Delta^{(2)}\varepsilon'_r$ ont été sommés pour former un seul terme ϵ. Puisque six configurations $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{H})$ ont été mesurées expérimentalement, six termes ϵ différents sont définis. Ceux-ci sont notés $\epsilon^{\parallel}_e$ pour les mesures avec $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{e}$ et $\epsilon^{\perp}_e$ pour les mesures avec $\boldsymbol{e} \perp \boldsymbol{H}$, l'indice e donnant la direction du champ électrique de mesure.

Hypothèses simplificatrices et signes des coefficients. Pour aller plus loin, on peut comparer les expressions de $\Delta^{(2)}\varepsilon'_r$ du tableau IV.6 aux mesures de $Tb_2Ti_2O_7$ (figure IV.12) et $Ho_2Ti_2O_7$ (figure IV.14) à 20 K. Remarquons aussi que les coefficients a des tableaux IV.3 et IV.4 obtenus en ajustant les données expérimentales avec une fonction du type $aH^2 + bH + c$ s'identifient directement aux coefficients $\Delta^{(2)}\varepsilon'_r$ ici. On examine successivement plusieurs configurations intéressantes permettant de faire des simplifications.

1. Un configuration intéressante est $\boldsymbol{e} \parallel \langle 001 \rangle$ et $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$. Pour les deux composés $Tb_2Ti_2O_7$ et $Ho_2Ti_2O_7$, on a $a = 0$ à 20 K : aucune variation de ε'_r n'est observée sous champ magnétique. Aussi, le coefficient $\Delta^{(2)}\varepsilon'_r$ doit être nul. Le tableau IV.6 donne l'expression $\Delta^{(2)}\varepsilon'_r = \delta_{xy} + \epsilon^{\perp}_{001}$. On fait donc l'hypothèse (raisonnable) $\delta_{xy} = \epsilon^{\perp}_{001} = 0$.

9. La procédure est la suivante :
   — On réécrit le tenseur $\delta^{m\bar{3}m1'}$ de l'équation IV.5 dans le même repère que le tenseur $\delta^{4/mm'm'}$, $\delta^{mm'm'}$ ou $\delta^{\bar{3}m'}$ en fonction de la direction du champ magnétique considérée ;
   — On identifie les composantes de mêmes indices uv ;
   — On ajoute une petite quantité ϵ.

Le cas $\boldsymbol{H} \parallel \langle 001 \rangle$ est le plus simple puisque les tenseurs $\delta^{m\bar{3}m1'}$ et $\delta^{4/mm'm'}$ sont déjà exprimés dans le même repère. Dans ce cas, les deux dernières étapes donnent directement $\Delta_{uv} = \delta_{uv} + \epsilon$.

2. Les configurations $\boldsymbol{e} \parallel \langle 111\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$ et $\boldsymbol{e} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111\rangle$ sont aussi intéressantes. On remarque que les coefficients quadratiques expérimentaux a de $Tb_2Ti_2O_7$ sont très proches : $-1.020 \times 10^{-3}\,\mathrm{T}^{-2}$ et $-1.140 \times 10^{-3}\,\mathrm{T}^{-2}$ respectivement. Il en est de même pour $Ho_2Ti_2O_7$: $2.61 \times 10^{-4}\,\mathrm{T}^{-2}$ et $2.63 \times 10^{-4}\,\mathrm{T}^{-2}$ respectivement. En inspectant le tableau IV.6, on trouve les expressions $\Delta^{(2)}\varepsilon'_{\mathrm{r}} = (-2\delta_{44} + \delta_{xx})/3 + \epsilon^{\perp}_{111}$ et $\Delta^{(2)}\varepsilon'_{\mathrm{r}} = (-2\delta_{44} + \delta_{xx})/3 + \epsilon^{\perp}_{1\bar{1}0}$ respectivement. Hormis les coefficients ϵ, les expressions sont les mêmes. On peut donc faire l'hypothèse $\epsilon^{\perp}_{111} = \epsilon^{\perp}_{1\bar{1}0}$.

Seules les quantités δ_{xx}, δ_{44} et $\epsilon^{\parallel}_{e}$ semblent intervenir dans les mesures hautes températures. En négligeant les termes $\epsilon^{\parallel}$ (supposés faibles), on peut déterminer le signe des coefficients δ_{xx} et δ_{44} pour les deux composés. Pour cela, on s'appuie sur la configuration $\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{H} \parallel \langle 001\rangle$ puisque l'on a alors l'expression $\Delta^{(2)}\varepsilon'_{\mathrm{r}} = \delta_{xx}$. Comme les coefficients a expérimentaux de $Tb_2Ti_2O_7$ et $Ho_2Ti_2O_7$ sont positifs, on a necessairement $\delta_{xx} > 0$. En inspectant à nouveau le tableau IV.6 et les tableaux IV.3 et IV.4 (donnant les coefficients a expérimentaux), on trouve que les coefficients δ_{44} doivent être de signe opposés pour les deux composés ($\delta^{\mathrm{Tb}}_{44} > 0$ & $\delta^{\mathrm{Ho}}_{44} < 0$) et respecter la condition $|2\delta_{44}| > \delta_{xx}$.

Application numérique. Pour $Tb_2Ti_2O_7$, on peut obtenir un accord quantitatif remarquable entre les valeurs des coefficients a et les coefficients $\Delta^{(2)}\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ sans tenir compte des quantités ϵ. En prenant $\delta_{xx} = 1 \times 10^{-3}\,\mathrm{T}^{-2}$ et $\delta_{44} = 2 \times 10^{-3}\,\mathrm{T}^{-2}$, on trouve :

— $\Delta^{(2)}\varepsilon'_{\mathrm{r}} = 3 \times 10^{-3}\,\mathrm{T}^{-2}$ pour $\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{H} \parallel \langle 111\rangle$ ($a = 3.060 \times 10^{-3}\,\mathrm{T}^{-2}$) ;
— $\Delta^{(2)}\varepsilon'_{\mathrm{r}} = 2.5 \times 10^{-3}\,\mathrm{T}^{-2}$ pour $\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$ ($a = 2.490 \times 10^{-3}\,\mathrm{T}^{-2}$) ;
— $\Delta^{(2)}\varepsilon'_{\mathrm{r}} = 1 \times 10^{-3}\,\mathrm{T}^{-2}$ pour $\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{H} \parallel \langle 001\rangle$ ($a = 1.140 \times 10^{-3}\,\mathrm{T}^{-2}$) ;
— $\Delta^{(2)}\varepsilon'_{\mathrm{r}} = -1 \times 10^{-3}\,\mathrm{T}^{-2}$ pour $\boldsymbol{e} \parallel \langle 111\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$ et $\boldsymbol{e} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111\rangle$ ($a = -1.020 \times 10^{-3}\,\mathrm{T}^{-2}$ et $-1.140\,\mathrm{T}^{-2}$ respectivement).

Tous les coefficients a sont bien reproduits avec seulement deux paramètres δ_{xx} et δ_{44}. Pour $Ho_2Ti_2O_7$, la même démarche n'est pas possible : les quantités ϵ ne peuvent pas être négligés.

Conclusion et conséquences. Le signe convexe ($a > 0$) ou concave ($a < 0$) de la variation quadratique de $\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ avec le champ magnétique (ou l'absence de variation $a = 0$) mesurée à 20 K pour six configurations $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{H})$ sur deux échantillons est donc tout à fait compatible avec les symétries. On peut aussi déterminer l'expression de la variation du tenseur $\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ en fonction de δ_{xx}, δ_{xy} et δ_{44} pour les trois directions du champ magnétique $\boldsymbol{H}$ selon les relations IV.7 et IV.8 :

$$\varepsilon'_{\mathrm{r}}(\boldsymbol{H} \parallel \langle 001\rangle) = (\mu_0 H)^2 \begin{pmatrix} \delta_{xy} & 0 & 0 \\ 0 & \delta_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{xx} \end{pmatrix},$$

$$\varepsilon'_{\mathrm{r}}\Big(\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0\rangle\Big) = \frac{(\mu_0 H)^2}{2} \begin{pmatrix} \delta_{xx} + \delta_{xy} & -2\delta_{44} & 0 \\ -2\delta_{44} & \delta_{xx} + \delta_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{xy} \end{pmatrix}, \tag{IV.9}$$

$$\varepsilon'_{\mathrm{r}}(\boldsymbol{H} \parallel \langle 111\rangle) = \frac{(\mu_0 H)^2}{3} \begin{pmatrix} \delta_{xx} + 2\delta_{xy} & 2\delta_{44} & 2\delta_{44} \\ 2\delta_{44} & \delta_{xx} + 2\delta_{xy} & 2\delta_{44} \\ 2\delta_{44} & 2\delta_{44} & \delta_{xx} + 2\delta_{xy} \end{pmatrix}.$$

avec $\delta_{xy} = 0$ d'après l'analyse ci-dessus. L'accord qualitatif (respectivement quantitatif) obtenu pour $Ho_2Ti_2O_7$ (respectivement $Tb_2Ti_2O_7$) permet de poser des contraintes sur les composantes de $\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ qui aideront à l'identification du mécanisme microscopique.

3.4 Simulations Monte-Carlo du modèle de Khomskii

Cette partie aborde les résultats des mesures magnéto-électriques sous un angle différent de l'analyse de symétrie précédente. Il s'agit ici de partir d'un modèle microscopique, celui de Khomskii, pour tenter de comprendre les observations [Kho12]. Les données expérimentales mesurées sur la glace de spin $Ho_2Ti_2O_7$ sont comparées aux prédictions de ce modèle obtenues par des simulations numériques basées sur la méthode de Monte-Carlo et l'algorithme de Métropolis [MU49 ; Met+53]. Ces calculs sont néanmoins préliminaires et les résultats présentés dans la suite devront être approfondis ultérieurement.

3.4.1 Description des simulations

Dans le modèle de Khomskii (décrit dans la section 3.1 du chapitre I), un dipôle électrique est associé à chaque (anti)monopole magnétique (et donc aux tétraèdres 3I1O et 1I3O) des glaces de spin. Les calculs Monte-Carlo effectués ici ont donc pour objectif de modéliser un système de N spins Ising classiques sur un réseau pyrochlore avec des interactions ferromagnétiques premier voisin qui rend compte d'un état glace de spin. Comme on sera intéressé par l'effet d'un champ magnétique le hamiltonien total s'écrit

$$\mathcal{H} = -3\mathcal{J}_{\text{eff}} \sum_{\langle ij \rangle} \boldsymbol{S}_i \boldsymbol{S}_j - \mu_0 \boldsymbol{H} \cdot \sum_i g_J J \mu_{\text{B}} \boldsymbol{S}_i \tag{IV.10}$$

où le premier terme est le hamiltonien des glaces de spin classiques (équation I.1 avec $|\boldsymbol{S}_i| = 1$) et où le second rend compte d'un effet Zeeman. Le principe général des simulations Monte-Carlo appliqué à des systèmes de spins tel que celui-ci est décrit dans la section 2.2 du chapitre III. Dans le cadre des mesures magnéto-diélectriques, on va chercher à calculer l'évolution de la polarisation électrique et de la permittivité diélectrique sous champ magnétique. La seule contribution à ces quantités incluse dans les simulations est la contribution phénoménologique de Khomkskii. Dans ce cas, les tétraèdres 2I2O et AIAO ne contribuent pas à la polarisation électrique tandis qu'un moment dipolaire électrique $\boldsymbol{p}$ dirigé du centre du tétraèdre vers le spin *in* (respectivement *out*) est associé à chaque tétraètre 1I3O (respectivement 3I1O). Il suffit donc de compter le nombre d'apparitions de chaque type de tétraèdre 1I3O et 3I1O (il en existe 8 au total) pour obtenir la polarisation électrique par site $\boldsymbol{P}$ d'une configuration de N spins modélisée numériquement. Cette polarisation s'identifie directement à la somme vectorielle de l'ensemble des moments dipolaires électriques $\boldsymbol{p}$ de ces tétraèdres divisée par le nombre de spins N. Le tenseur de susceptibilité électrique χ^{ee} peut ensuite être déterminé en calculant les fluctuations de la polarisation [10]

$$\chi^{\text{ee}}_{\alpha\beta} = \frac{V}{\varepsilon_0} \frac{\langle P_\alpha P_\beta \rangle - \langle P_\alpha \rangle \langle P_\beta \rangle}{k_{\text{B}} T} \tag{IV.11}$$

avec V le volume et la permittivité diélectrique s'écrit alors directement

$$\varepsilon_{\text{r}}(T, \boldsymbol{H}) = \mathbb{1} + \chi^{\text{ee}}(T, \boldsymbol{H}). \tag{IV.12}$$

10. Le tenseur $\chi^{\text{ee}}_{\alpha\beta}$ calculé dans l'équation IV.11 ne s'identifie pas au tenseur χ^{ee}_{ij} apparaissant dans l'équation IV.3 de la section précédente. Dans l'analyse de symétrie, χ^{ee}_{ij} ne dépend que de la température et la dépendance en champ magnétique est reportée dans les termes d'ordre supérieurs $\gamma_{ijl} H_l$ et $\delta_{ijlk} H_l H_k$. A l'inverse, les composantes du tenseur χ^{ee} obtenues par les simulations Monte-Carlo dépendent du hamiltonien IV.10 et donc du champ magnétique H.

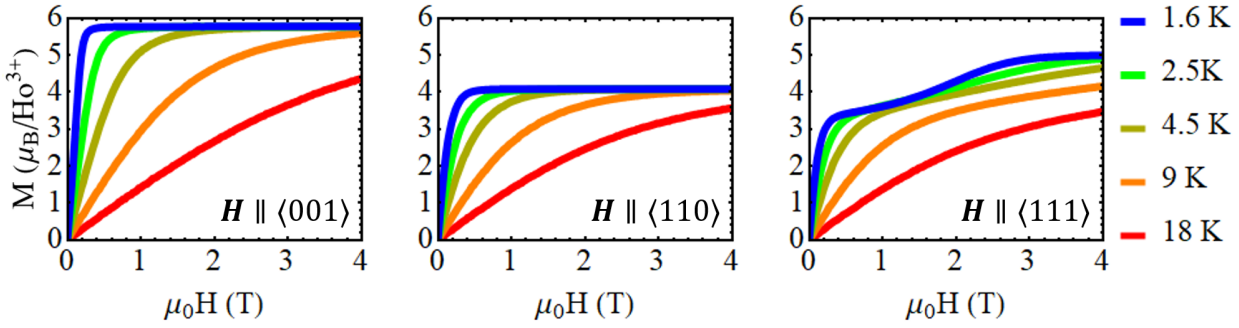


FIGURE IV.16 – **Courbes d'aimantation de la glace de spin $Ho_2Ti_2O_7$ obtenues par simulations Monte-Carlo.** De gauche à droite : $\boldsymbol{H} \parallel \langle 001 \rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$, $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$.

Mentionnons à ce stade deux aspects différents entre les simulations et les mesures expérimentales.

1. Les interactions dipolaires à longue portée ont été négligées dans le hamiltonien IV.10. Ces interactions sont nécessaires pour reproduire toutes les caractéristiques de la glace de spin dipolaire $Ho_2Ti_2O_7$ puisqu'elles sont responsables de l'interaction magnétostatique entre les monopoles magnétiques.
2. La susceptibilité électrique calculée avec la relation IV.11 s'identifie à la susceptibilité électrique statique (isotherme) alors que les mesures sont dynamiques : $\boldsymbol{e}$ est appliqué avec une fréquence $f = 10\,\text{kHz}$. La variation mesurée à fréquence non nulle doit cependant se retrouver à fréquence nulle : ε'_r mesure la polarisation électrique induite par un champ électrique et tous les mécanismes contribuant à cette quantité s'ajoutent à fréquence nulle. Ce n'est que lorsque la fréquence du champ électrique est trop importante que certains mécanismes sont bloqués et ne contribuent plus à la polarisation induite [11].

Les paramètres utilisés pour les simulations sont ceux de $Ho_2Ti_2O_7$: $g_J J \mu_B = 10\,\mu_B$ et $\mathcal{J}_{\text{eff}} = 1.8\,\text{K}$ [Bra+01]. Les résultats obtenus peuvent donc directement être comparés aux données expérimentales de $Ho_2Ti_2O_7$. Toutes les simulations ont été réalisées pour $N = 1024$ spins (correspondants à 4 mailles unités cubiques de 16 spins dans chaque direction de l'espace) [12]. Un pas Monte-Carlo est alors défini comme N tentatives de retourner un spin (*single spin flip*) et $N/10$ retournement de boucles de spins (*loop flip*). Le système est d'abord simulé à haute température T_0 puis la température est progressivement abaissée selon une loi $T_{i+1} = 0.8T_i$ jusqu'à atteindre la température de mesure T_{mes} selon une procédure de recuit simulé. A chaque température intermédiaire, le système est thermalisé afin d'atteindre un état d'équilibre. 100 pas Monte Carlo sont suffisants pour la thermalisation du fait des températures de mesures suffisamment élevées ($T_{\text{mes}} \geq 2.5\,\text{K} > \mathcal{J}_{\text{eff}}$). Une fois la thermalisation à la température T_{mes} effectuée, les observables sont calculées en prenant la moyenne de 10 000 mesures. Afin de garantir une décorrélation suffisante entre les configurations de spin associés à chaque mesure, 10 pas Monte Carlo sont effectués entre deux mesures.

11. Remarquons aussi que le temps caractéristique associé au déplacement des charges magnétiques (et donc des dipôles électriques de Khomskii) est de l'ordre de 10^{-8} s dans $Ho_2Ti_2O_7$ [Cla+09]. Un champ électrique $\boldsymbol{e}$ de fréquence $f = 10\,\text{kHz}$ apparaitra donc statique par rapport à ce temps caractéristique.
12. Ce nombre est très faible et devra être augmenté pour des simulations plus réalistes.

La figure IV.16 présente l'aimantation par site M calculée pour des ions Ho^{3+} en fonction du champ magnétique appliqué dans les trois directions $\boldsymbol{H} \parallel (111)$, $\boldsymbol{H} \parallel (1\bar{1}0)$ et $\boldsymbol{H} \parallel (001)$. Les températures choisies pour ces simulations, $T = 1.6\,\mathrm{K}$, $2.5\,\mathrm{K}$, $4.5\,\mathrm{K}$, $9\,\mathrm{K}$ et $18\,\mathrm{K}$ sont les mêmes que celles des courbes expérimentales de la référence [PLB03] reproduites sur la figure IV.2b. La méthode de calcul est validée par le bon accord entre les mesures expérimentales et les simulations numériques. Les faibles différences qui peuvent être observées (notamment pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 001 \rangle$) sont dues à l'absence d'interactions dipolaires dans les simulations.

3.4.2 Comparaison avec les données expérimentales

Les données expérimentales peuvent à présent être comparées aux simulations du modèle de Khomskii. La polarisation calculée (non montrée) est nulle pour les trois directions $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$, $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ du champ magnétique. Cette caractéristique n'est pas surprenante : les charges magnétiques sont toujours créér par paires (monopole - antimonopole magnétique) avec en conséquence une compensation de la polarisation électrique à l'échelle macroscopique [13]. Ce résultat est en accord avec les données expérimentales où aucune polarisation électrique n'est mesurée.

La figure IV.17 présente le calcul de l'évolution de ε_r avec le champ magnétique pour toutes les configurations $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{H})$ mesurées expérimentalement à $T = 2.5\,\mathrm{K}$ et $T = 20\,\mathrm{K}$. Ces résultats peuvent être comparés à ceux mesurés sur $Ho_2Ti_2O_7$ (figure IV.14). On observe que la contribution de Khomskii à la permittivité diélectrique décroît toujours avec le champ magnétique. Des changements de comportement proches des changements d'états magnétiques sont toutefois visibles à basse température, à un peu plus bas champ que ce qui est constaté expérimentalement. A haute température, la diminution continue ne semble pas uniquement quadratique. Ce modèle est donc insuffisant pour expliquer l'ensemble des mesures : pour certaines configurations $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{H})$, la permittivité diélectrique augmente avec le champ magnétique expérimentalement. Les courbes calculées montrent néanmoins plusieurs caractéristiques intéressantes à $2.5\,\mathrm{K}$:

1. La seule direction du champ magnétique pour laquelle la contribution de Khomskii à la permittivité diélectrique ne tend pas vers 0 à fort champ magnétique est $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$ avec $\boldsymbol{e} \parallel \langle 111 \rangle$ et $\boldsymbol{e} \parallel \langle 001 \rangle$. Cet aspect se comprend en notant que la phase glace de monopoles stabilisée pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$ est antiferroélectrique (il n'y a donc plus de fluctuations de polarisation électrique) tandis que plus aucun monopole magnétique (et donc de dipôle électrique) n'existe dans la phase glace de spin ordonnée ($\boldsymbol{H} \parallel \langle 001 \rangle$). A l'inverse, seuls les deux moments magnétiques des chaines α sont orientés par le champ magnétique pour $\boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$: des excitations induites par la température peuvent subsister. Les dipôles électriques restant seront cependant nécessairement perpendiculaires au champ magnétique puisque leur direction est celle des moments magnétiques des chaines β. C'est pour cette raison que la contribution de Khomskii à la permittivité diélectrique tend également vers une valeur nulle dans le cas $\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{H} \parallel \langle 1\bar{1}0 \rangle$.

13. Si aucune polarisation spontanée n'est prédite par le modèle de Khomskii, la phase stabilisée à fort champ magnétique $\boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$ est antiferroélectrique : il s'agit d'une alternance de tétraèdres 1I3O (antimonopole magnétique) et 3I1O (monopole magnétique) et donc d'une alternance de dipôles électriques orientées dans la direction $\langle 111 \rangle$ et pointant dans des sens opposés.

2. Des changements de pente associés aux changements de phase magnétique sont visibles. La courbe $\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{H} \parallel \langle 111 \rangle$ illustre particulièrement bien cet aspect avec des changements de pente vers 0.6 T (début de la phase *kagomé-ice*) et vers 3 T (début de la phase *monopole-ice*).

Il est finalement intéressant de relier ces résultats à l'analyse de symétrie précédente. On peut pour cela calculer l'ensemble des composantes du tenseur de permittivité diélectrique pour toutes les directions du champ magnétique $\boldsymbol{H}$. La forme des tenseurs de permittivité calculée avec le modèle de Khomskii est cohérente avec celles de l'équation IV.9. Les composantes de $\varepsilon'_{\mathrm{r}}$ faisant intervenir uniquement δ_{xy} sont néanmoins non nulles et les variations sous champ magnétique observées sont du même ordre de grandeur que celles des composantes ne faisant intervenir que δ_{xx}. Ceci n'est pas compatible avec les résultats de l'analyse de symétrie pour le composé à l'holmium. Remarquons aussi que les variations avec le champ magnétique des composantes diagonales sont dix fois plus importantes que celles des composantes hors diagonales. Il semblerait donc que le modèle de Khomskii ne puisse pas non plus expliquer l'ensemble des mesures de $Tb_2Ti_2O_7$ bien qu'il serait necessaire d'adapter les simulations aux spécificités de ce composé pour conclure.

4 Discussion

L'étude des propriétés magnéto-diélectriques de $Ho_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Ti_2O_7$ montre des variations de la permittivité diélectrique sous champ magnétique. Ces effets sont géants dans $Tb_2Ti_2O_7$ avec des variations dix fois plus importantes que celles mesurées dans $Ho_2Ti_2O_7$ et ne dépendant pas des défauts dans $Tb_2Ti_2O_7$. Si le comportement global des propriétés magnéto-électriques est complexe, une signature électrique des changements d'états magnétiques de $Ho_2Ti_2O_7$ induit par un champ magnétique est clairement observée à basse température. Les simulations Monte Carlo du modèle Khomskii [Kho12] montrent toutefois que ce modèle est insuffisant pour décrire l'ensemble des données expérimentales.

L'origine des effets magnéto-diélectriques dans $Ho_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Ti_2O_7$ est certainement plus complexe. Une mesure intéressante est celle pour laquelle $\boldsymbol{e} \parallel \boldsymbol{H} \parallel \langle 001 \rangle$ à 2.5 K. Pour $Ho_2Ti_2O_7$, la permittivité diélectrique augmente avec le champ magnétique jusqu'à environ 2 T où un plateau est atteint. La phase stabilisée sous champ magnétique est alors une phase glace de spin ordonnée où tous les tétraèdres sont dans des configurations 2I2O. L'augmentation de la permittivité entre la phase glace de spin en champ magnétique $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{0}$ et la phase glace de spin ordonnée ne peut évidemment pas être reproduite dans le modèle de Khomskii : le nombre de monopôle magnétique diminue à mesure que le champ magnétique augmente et la permittivité diélectrique devrait diminuer en conséquence. Les tétraèdres 2I2O doivent donc avoir une contribution non nulle à la permittivité diélectrique. Dans plusieurs études antérieures sur les pyrochlores [KT04 ; SHM05], les mesures magnéto-diélectriques sont interprétées de façon phénoménologique en incluant des termes proportionnels à l'aimantation au carré, aux corrélations des moments magnétiques $\langle \boldsymbol{M}_i \cdot \boldsymbol{M}_j \rangle$ ou encore aux corrélations d'aimantation des tétraèdres dans la permittivité diélectrique. Il serait intéressant d'inclure de telles contributions dans les simulations Monte-Carlo. Celles-ci pourraient expliquer l'augmentation de la permittivité avec le champ magnétique. L'origine microscopique de ce type d'effets, s'ils existent, reste cependant à établir.

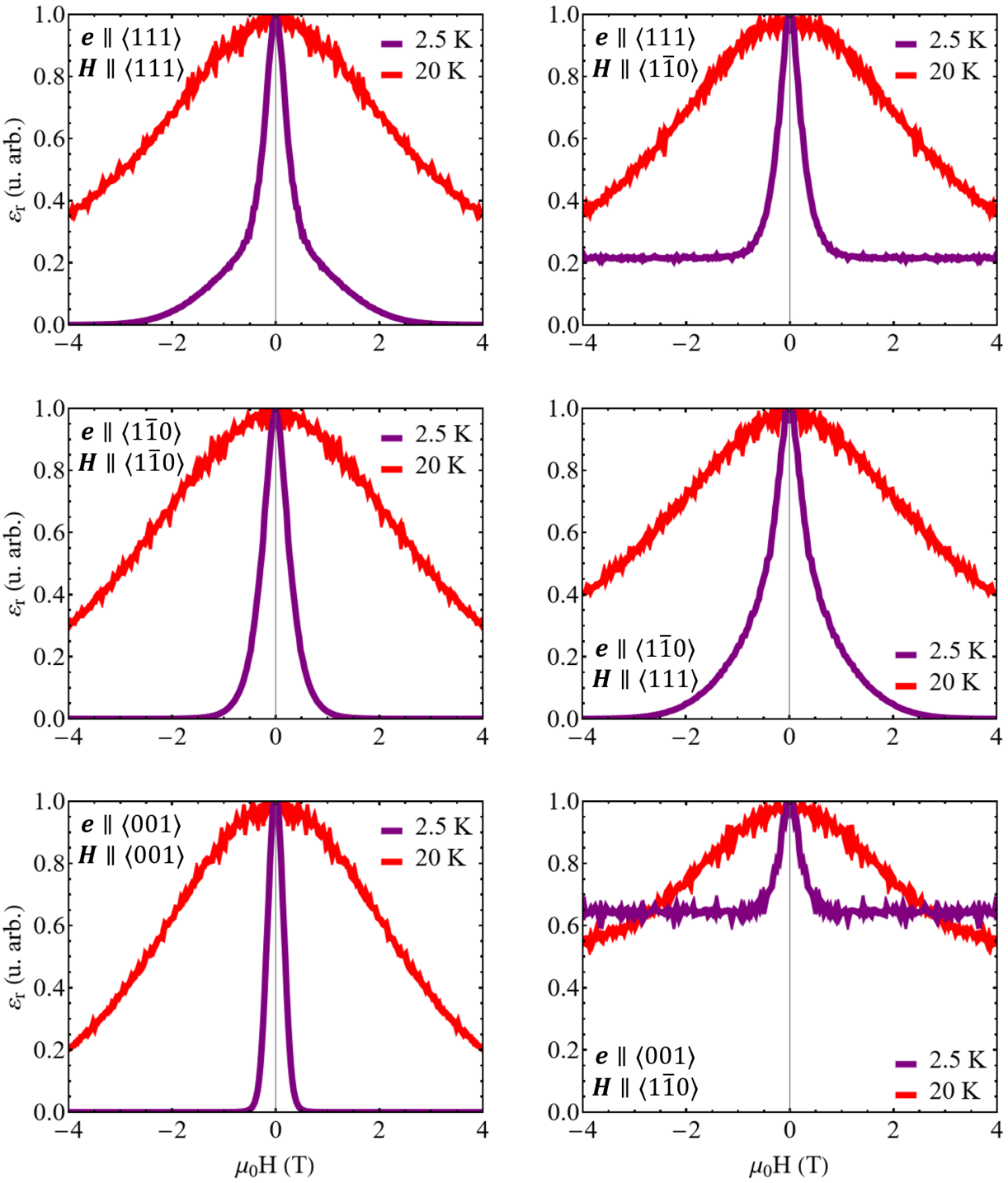


FIGURE IV.17 – **Variation avec le champ magnétique de la permittivité diélectrique statique relative ε_r de $Ho_2Ti_2O_7$ calculée pour le modèle de Khomskii par simulations Monte-Carlo.** La permittivité diélectrique relative en champ magnétique nul a été fixée à 1. Les points représentés pour $\mu_0 H < 0$ sont les symétriques (par rapport à $\mu_0 H = 0\,\mathrm{T}$) de ceux calculés pour $\mu_0 H > 0$. En violet : $T = 2.5\,\mathrm{K}$. En rouge : $T = 20\,\mathrm{K}$. La direction du champ électrique de mesure $\boldsymbol{e}$ et du champ magnétique statique $\mu_0 \boldsymbol{H}$ est indiquée sur chaque figure.

Bien que les dipoles électriques de Khomskii ne soient assurément pas responsables de tous les effets observés, il serait intéressant d'améliorer les simulations préliminaires présentées ici pour voir si certaines des caractéristiques expérimentales peuvent être comprises. Il s'agirait pour cela de prendre en compte de façon plus précise les aspects dynamiques des glaces de spin. En particulier, les interactions dipolaires ont été négligées dans tous calculs. Responsables des interactions magnétostatiques entre les monopoles magnétiques, ces interactions vont nécessairement avoir un effet notable sur la dynamique de ces derniers dans le système et donc sur les effets électriques proposés par Khomskii. Les aspects dynamiques devront aussi être pris en compte en calculant la permittivité diélectrique à fréquence non nulle et non la permittivité diélectrique statique.

D'autres mesures expérimentales peuvent aussi être envisagées pour sonder les effets magnéto-diélectriques. Il serait intéressant de réaliser des mesures magnétiques (aimantation, susceptibilité magnétique) sous champ électrique pour sonder les effets réciproques de ceux observées ici et voir si un lien peut être établi. Remarquons enfin que les temps caractéristiques du déconfinement des monopoles magnétiques sont de l'ordre de 10^{-8} s dans $Ho_2Ti_2O_7$ dans le régime intermédiaire ($3\,\mathrm{K} \lesssim T \lesssim 30\,\mathrm{K}$) [Cla+09]. Des mesures à plus hautes fréquences (dans le GHz ou THz) pourraient donc aussi révéler des effets remarquables si les monopoles magnétiques sont effectivement associés à des degrés de liberté électrique.

5 Conclusion

L'étude des propriétés diélectriques d'un échantillon de $Ho_2Ti_2O_7$ et de trois échantillons de $Tb_2Ti_2O_7$ a permis de mettre en évidence la présence de processus activés thermiquement dépendant des échantillons. Ceux-ci sont associés à des relaxations polaires qui sont aussi responsables de la faible polarisation électrique mesurée dans ces composés. L'ensemble de ces résultats permettent de réinterpréter les études diélectriques antérieures reportées pour ces systèmes. Les amplitudes et températures caractéristiques variables des processus activés thermiquement ainsi que les polarisations électriques différentes mesurées sont attribuées à des défauts chargés de nature et de quantités différentes dans les échantillons.

Les caractérisations magnéto-diélectriques révèlent une dépendance complexe des propriétés électriques de $Ho_2Ti_2O_7$ et de $Tb_2Ti_2O_7$ avec le champ magnétique. A basse température, des signatures électriques des transitions de phases magnétiques de la glace de spin $Ho_2Ti_2O_7$ sont observées. S'il est tentant d'attribuer la dynamique électrique aux dipôles électriques associées aux monopoles magnétiques du modèle de Khomskii, la comparaison des données expérimentales avec les prédictions de ce modèle simulées par une approche Monte-Carlo montre que cette approche est insuffisante. A plus haute température, des variations quadratiques de la permittivité diélectrique avec le champ magnétique sont visibles dans les deux composés et notamment dans $Tb_2Ti_2O_7$ où ces effets sont dix fois plus importants que dans $Ho_2Ti_2O_7$. Si l'origine de ces phénomènes reste encore à élucider, une analyse de symétrie prenant en compte l'ensemble des mesures de ces deux composés permet de contraindre les mécanismes microscopiques sous jacents. La compréhension de ces effets haute température apparaît essentielle pour comprendre convenablement les effets intriguants visibles à basse température.

Chapitre V

Effets magnéto-élastiques dans $Tb_2Ti_2O_7$

Cette étude se concentre sur le composé $Tb_2Ti_2O_7$ connu pour son comportement complexe et exotique à très basse température dont la compréhension reste partielle. Les mesures de spectroscopie THz sous champ magnétique confirment la présence de forts effets magnéto-élastiques se manifestant sous la forme d'excitations hybrides champ cristallin - phonon, même en présence d'un champ magnétique allant jusqu'à 15 T. La reproduction des spectres mesurés par des calculs quantiques d'absorption permet de mieux caractériser ces couplages et déterminer les termes importants du hamiltonien [Ame+20]. La comparaison de deux monocristaux différents (C119 et C311) en spectroscopie THz révèle finalement l'importance capitale de ces couplages magnéto-élastiques dans la physique très basse température du composé. L'état fondamental, liquide de spin ou ordre quadrupolaire, apparaît corrélé avec l'amplitude des couplages spin-réseau.

Collaborations : Julien Robert, Rafik Ballou, Jérôme Debray (Institut Néel) ; Claudia Decorse (ICMMO) ; Evan Constable (TU Wien) ; Kirill Amelin, Thomas Rõõm, Urmas Nagel (NICPB) ; Pascale Roy, Jean-Blaise Brubach, Benjamin Langérôme (SOLEIL) ; Zhe Wang (TU Dortmund).

FIGURE V.1 – **Monocristal C119 de $Tb_2Ti_2O_7$.**

Plan du chapitre V. Effets magnéto-élastiques dans $Tb_2Ti_2O_7$

1 Etat de l'art et motivations **131**
- 1.1 L'énigme $Tb_2Ti_2O_7$ . . . 131
- 1.2 Corrélations, stoechiométrie et modes magnéto-élastiques . . 132
- 1.3 Motivations et caractérisations préliminaires des composés . 135

2 Couplages spin-réseau et calculs d'absorption THz **137**
- 2.1 Effets magnéto-élastiques . . . 137
- 2.2 Diagonalisation du hamiltonien . . . 138
- 2.3 Tenseur de susceptibilité magnétique . . . 141
- 2.4 Coefficient d'absorption . . . 141

3 Etude magnéto-optique THz **142**
- 3.1 Spectroscopie THz sous champ magnétique . . . 142
- 3.2 Simulations numériques . . . 144
  - 3.2.1 Sans couplage vibronique . . . 144
  - 3.2.2 Avec couplage vibronique . . . 148

4 Influence de la stoechiométrie **151**
- 4.1 Mesures de spectroscopie THz haute résolution . . . 151
- 4.2 Résultats numériques . . . 154

5 Discussion et perspectives **157**

6 Conclusion **159**

1 Etat de l'art et motivations

1.1 L'énigme $Tb_2Ti_2O_7$

Les premières études sur $Tb_2Ti_2O_7$ montrent un composé pyrochlore non ordonné magnétiquement jusqu'à au moins 70 mK malgré la présence de corrélations magnétiques courte portée antiferromagnétiques ($\theta_{CW} \approx -19$ K) visibles dès 50 K [Gar+99 ; Gar+01]. Les études du champ cristallin indiquent un doublet fondamental Ising séparé de 1.5 meV du premier doublet excité et un moment magnétique des ions Tb^{3+} à basse température de 5 μ_B [Gin+00 ; Gar+01]. Ces résultats seront confirmés par les nombreuses études ultérieures du champ cristallin [MBH07 ; Lum+08 ; Ber+12 ; Zha+14 ; KM14 ; Pri+15 ; Rum+16d]. En parallèle, un ordre *all-in all-out* (AIAO) est prédit pour des spins Ising en interactions antiferromagnétiques sur réseau pyrochlore avec une transition à 1 K pour $Tb_2Ti_2O_7$ [HG00] en désaccord avec les mesures expérimentales. D'autres caractéristiques s'avèrent difficiles à interpréter : on citera par exemple la plus faible anisotropie de l'aimantation et de la susceptibilité magnétique que celle des glaces de spins classiques [Yas+02 ; Cao+09], l'anisotropie de la diffusion diffuse [Gar+01 ; Yas+02 ; Gar+03] ou encore la coexistence de fluctuations à courte portée et d'ordres à longue portée sous pression et champ magnétique [Mir+02 ; Mir+04 ; Rul+06].

Les processus dynamiques complexes sur des échelles de temps très différentes est un autre aspect intriguant de $Tb_2Ti_2O_7$. Si un ralentissement des fluctuations est observé en μSR (rotation et relaxation du spin du muon) avec la mise en place des corrélations (entre 10 K et 1 K), celles-ci persistent jusqu'à au moins 70 mK [Gar+99 ; Ker+04 ; Yao+11] avec des temps caractéristiques de l'ordre de 10^{-11} s. Dans la même gamme de température, un gel d'une partie des spins est observé en diffusion neutronique dès 1.5 K [Yas+02] mais semble lié à des défauts [Gar+03]. Les mesures de NSE (spectroscopie neutronique à écho de spin) montrent également un ralentissement des fluctuations mais seulement en dessous de 400 mK avec 10% des spins qui deviennent statiques à l'échelle de temps de la mesure (10^{-9} s) [Gar+03 ; Ker+04]. Un gel partiel est aussi observé en régime quasi-statique dans les mesures de susceptibilité magnétique DC [LHC01 ; Lho+12 ; Leg+12] et en susceptibilité magnétique AC [Gar+03 ; Ham+04 ; Lho+12] à $0.1 - 0.2$ K bien qu'une transition vers un état verre de spin canonique soit exclue [Lho+12]. Un processus additionnel autour de 4 K est aussi observé avec un temps caractéristique de l'ordre de 10^{-2} s [Lho+12].

La physique de $Tb_2Ti_2O_7$ est aussi caractérisée par la présence d'effets magnéto-élastiques. Une magnétostriction géante [Ale+85] et des anomalies dans les constantes élastiques étaient déjà relevées dans les premières études [MPP86]. Ces effets sont confirmés par des mesures ultrasonores plus récentes qui montrent un amollissement géant des constantes élastiques à basse température affecté par un champ magnétique extérieur [Nak+11]. Les fluctuations structurales à courte portée dépendantes du champ magnétique mesurées en diffusion des rayons X entre 20 K et 0.3 K [Rul+06 ; Ruf+10b] sont associées à un effet précurseur d'une transition coopérative Jahn-Teller prédite vers 0.1 K [MPP86]. La levée de dégénérescence du doublet fondamental est suggérée par des mesures de chaleur spécifique et de μSR [Cha+10 ; Yao+11] est aussi naturellement interprétée comme une signature d'une distorsion associée à une telle transition. La présence d'un singulet fondamental est néanmoins rapidement débattue [Gau+11], tout comme celle d'une distorsion [HGB04 ; OKB07 ; Got+12 ; Rum+16b].

La complexité de $Tb_2Ti_2O_7$ rend sa modélisation difficile. Les premiers efforts se sont focalisés sur le rôle du premier doublet excité de champ cristallin. L'anisotropie de la diffusion diffuse à 9 K est reproduite en tenant compte de l'ensemble du multiplet et des interactions magnétiques (ce qui n'avait pas été possible avec des spins Ising) mais un ordre AIAO reste prédit à basse température [Kao+03 ; EG04]. Un modèle pseudo-spin 1/2 suggère que les excitations de champ cristallin virtuelles induisent un état fondamental glace de spin quantique issue d'une superposition d'états *2-in 2-out* (2I2O) [MGC07]. Les caractéristiques de la diffusion diffuse sont à nouveau reproduites mais la prédiction de plateaux d'aimantation [MG09] est en contradiction avec les données expérimentales. S'il est possible qu'un tel plateau existe [Yin+13], il est bien moins marqué que dans les prédictions et n'est pas observé à ~ 0.05 mK [Lho+12 ; Leg+12 ; Saz+13]. Une autre partie des développements théoriques se sont concentrés sur l'hypothétique transition Jahn Teller coopérative associée à une distorsion structurale. Si un état glace de spin quantique pourrait aussi être induit par une telle caractéristique [Cur08], l'existence de deux singulets (issus de la distorsion) couplés par des interactions d'échange anisotrope permet également de rendre compte de l'aimantation, la diffusion diffuse et la réponse inélastique du composé [Bon+11 ; Pet+12]. La présence d'une forte réponse élastique échappe cependant au modèle.

1.2 Corrélations, stoechiométrie et modes magnéto-élastiques

La découverte de corrélations associées à une phase de Coulomb [Fen+12], d'une sensibilité de certaines propriétés physiques à de faibles non stoechiométries [Tan+13] et d'excitations hybrides magnéto-élastiques [Gui+13] dans $Tb_2Ti_2O_7$ marque une étape importante dans la compréhension du composé. On présente successivement ces trois caractéristiques.

Plusieurs types de corrélations sont présentes dans $Tb_2Ti_2O_7$. Dès 20 K, les cartes de diffusion diffuse apparaissent anisotropes associées à des corrélations à courte portée sur des distances de l'ordre d'un tétraèdre [Gar+01 ; Yas+02 ; Gar+03]. Des points de pincement (caractéristique d'une phase de Coulomb associée à une contrainte locale gouvernant l'orientation mutuelle des spins) sont repérés par diffusion de neutrons à beaucoup plus basse température (~ 0.05 K) [Fen+12 ; Pet+12 ; Gui+13]. La diffusion est néanmoins plus complexe que dans les glaces de spin et il est suggéré que l'orientation des composantes longitudinales des spins (selon les directions $\langle 111 \rangle$) soit contrôlée par la règle de la glace *2-in 2-out* tandis que l'orientation des composantes transverses (perpendiculaire à $\langle 111 \rangle$) soit contrainte par la règle *2-up 2-down* [Fen+12]. En dessous de 275 mK, des quasi pics de Bragg sont également observés autour des positions $\boldsymbol{Q} = (1/2, 1/2, 1/2)$ [Fri+13 ; Fri+14 ; Gui+15] mais seulement en conditions FC (*field cooled*) et non en conditions ZFC (*zero field cooled*) [Ker+15]. Ceux-ci indiquent la présence de corrélations avec une distance caractéristique d'environ deux mailles unités, probablement du type glace de spin ordonnée avec un couplage antiferromagnétique entre les mailles unités. L'apparition de ces corrélations seulement en condition FC suggère un lien avec les gels de spins observés à basse température [Fri+14 ; Ker+15]. Le faible moment magnétique ordonné déterminé pour cet ordre mésoscopique (environ $1-2\,\mu_B$) montre néanmoins que la phase de Coulomb désordonnée implique la majeure partie des spins. Les différentes excitations inélastiques de basse énergie (< 0.5 meV) reportées dans ces études sur les corrélations (mais aussi dans des études antérieures) sont probablement associées à ces différents ordres bien qu'un consensus ne soit pas encore établi.

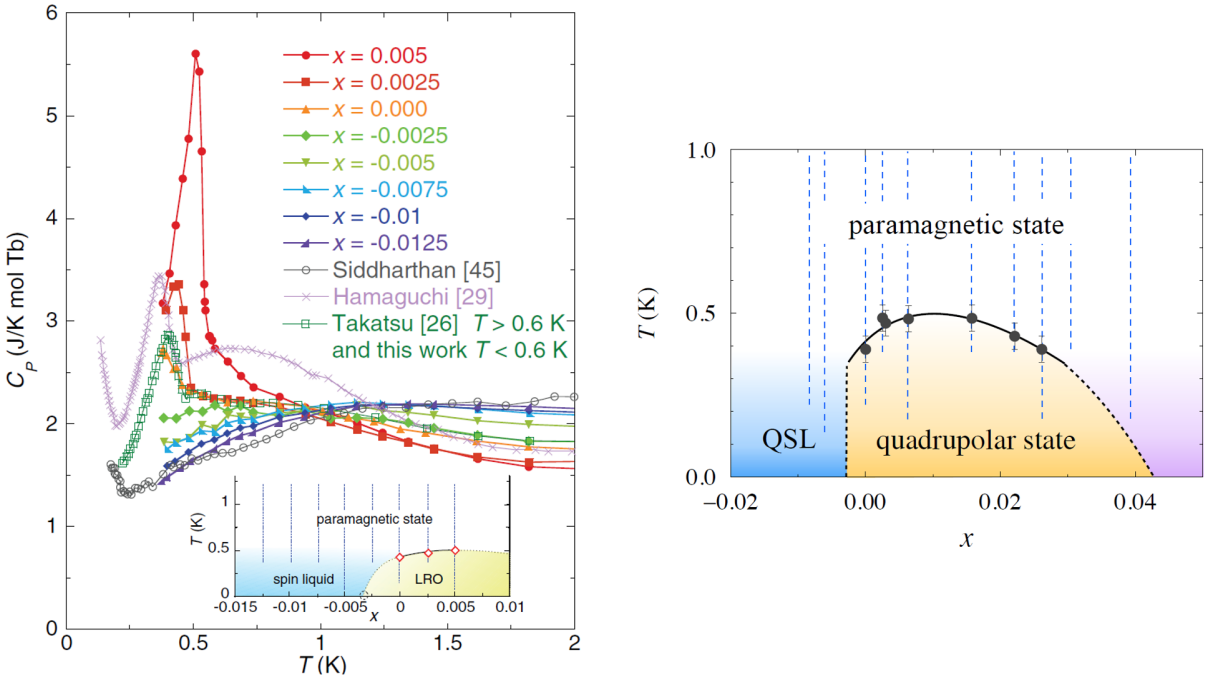


FIGURE V.2 – **Chaleur spécifique de $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$.** A gauche : dépendance en température de la chaleur spécifique de $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ mesurée sur poudre en fonction de x. Insert : diagramme de phase. Abbréviation : LRO, *Long Range Order*. Figure de la référence [Tan+13]. A droite : diagramme de phase obtenu à partir de mesures sur monocristaux. Abbréviation : QSL, *Quantum Spin Liquid*. Figure de la référence [Wak+16].

L'étude de composés $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ indique une dépendance importante du comportement basse température pour une très faible variation de x. La caractéristique la plus frappante est la présence sur poudre [Tan+13] et sur monocristaux [Wak+16] d'un pic de chaleur spécifique autour de $T_c \sim 0.5\,\mathrm{K}$ pour les échantillons avec $-0.0025 < x < 0.03$. La figure V.2 montre les mesures sur poudre et le diagramme de phase. Le paramètre d'ordre primaire de la transition n'est pas magnétique : il s'agit donc d'une transition vers un ordre caché, bien qu'un ordre magnétique à longue portée magnétique ne soit pas exclu dans ces échantillons [Tan+13 ; Gui+15]. Sur la base d'un modèle pseudo-spin 1/2, un ordre quadrupolaire est suggéré [Tak+16], conforté par une étude récente sur l'évolution des constantes élastiques [Gri+20]. Cette dépendance des propriétés à basse température en fonction de x permet de réinterpréter les comportements différents observés sur divers échantillons antérieurement. On peut citer les différences de température de gel ou la diffusion inélastique de basse énergie avec une excitation observée dans tous les échantillons centrée en 0.1 meV mais dont la largeur et l'intensité varie fortement avec la stoechiométrie [Kad+18 ; Kad+19].

Une inspection fine du premier niveau de champ cristallin excité vers 1.5 meV par diffusion de neutron montre une dispersion non nulle et un comportement inhabituel dans les régions où celui-ci croise les branches de phonons acoustiques [Gui+13]. Un mode magnéto-élastique (MEM) hybride de dispersion similaire à celle des phonons acoustiques au dessus du niveau de champ cristallin est ainsi mis en évidence : son intensité est d'origine à la fois magnétique et

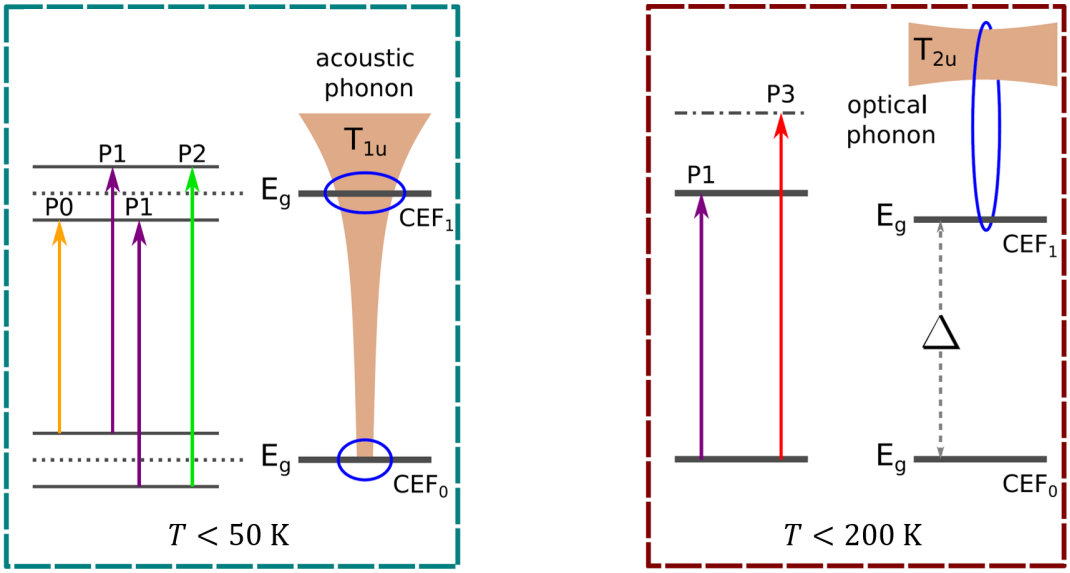


FIGURE V.3 – **Processus vibroniques observés en spectroscopie THz dans $Tb_2Ti_2O_7$.** A gauche : processus vibronique impliquant les deux doublets de champ cristallin CEF_0 et CEF_1 (fondamental et premier niveau excité) et transitions P0, P1 et P2 associées. A droite : processus vibronique impliquant le premier doublet de champ cristallin excité CEF_1 et un phonon optique qui devient magnétiquement actif et donne lieu au pic P3. Schémas de la référence [Con+17].

nucléaire [Fen+14]. Aucune différence n'est observée en diffusion de neutrons entre les échantillons $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ de stoechiométrie différente [Rum+16a]. En approximant cette hybridation à un effet Jahn-Teller dynamique, l'aimantation et la diffusion diffuse magnétique très basse température est bien reproduite [Saz+13 ; Bon+14]. Deux modes magnéto-élastiques couplant le troisième niveau excité de champ cristallin (vers 16 meV) et des phonons optiques transverses à proximité en énergie ont par la suite été reportés [Rum+16c ; Rum+16d]. Une étude ultérieure de spectroscopie THz [Con+17] révèle des hybridations spins-réseaux encore plus importantes : le MEM (visible dès 50 K) implique à la fois le premier doublet excité de champ cristallin mais également le doublet fondamental. Cette caractéristique est associée à la présence de deux pics P0 et P2 dont l'énergie est respectivement un peu plus faible et un peu plus grande qu'un troisième pic P1 s'identifiant à l'énergie du premier niveau de champ cristallin. Ces trois pics sont interprétés comme la signature d'une levée de dégénérescence identique du doublet fondamental et du premier doublet excité par les couplages magnéto-élastiques dynamiques. La présence d'un dernier pic, P3, à une énergie légèrement supérieure au premier niveau de champ cristallin, est liée à une hybridation de ce doublet excité avec un phonon optique silencieux qui devient ainsi magnétiquement actif en dessous de 200 K. Ces deux couplages, dénommés dans la suite *processus vibroniques*, sont récapitulés sur la figure V.3. Ils impliquent tous deux le premier doublet excité et ne semblent pas indépendants : un transfert de poids spectral entre les différents pics est visible en fonction de la polarisation incidente de l'onde THz. L'état fondamental de $Tb_2Ti_2O_7$ serait ainsi constitué d'une hybridation entre les deux premiers doublets de champ cristallin et plusieurs modes de phonons, acoustiques et optiques.

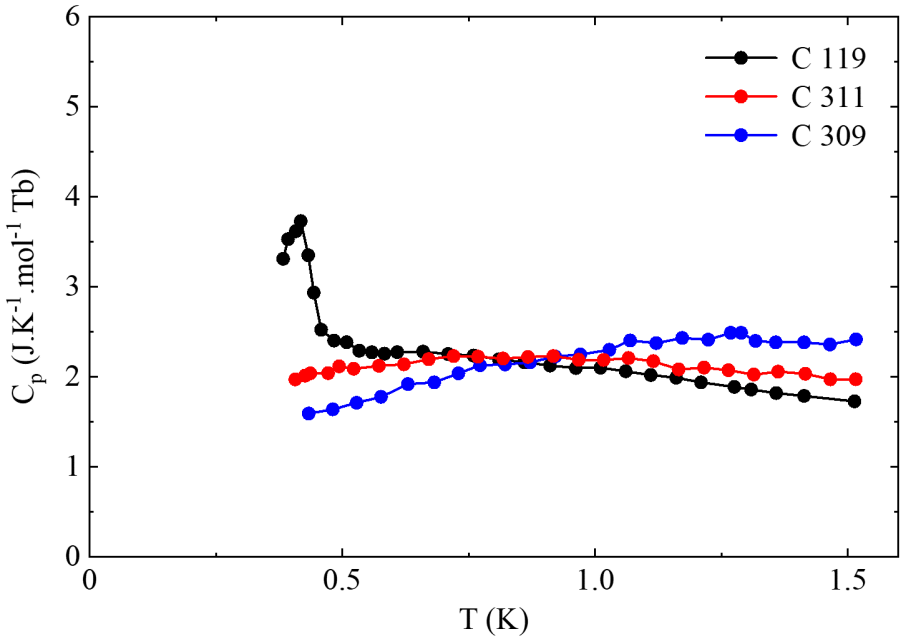


FIGURE V.4 – **Chaleur spécifique mesurée sur les trois échantillons C119, C309 et C311 de $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$.** Le pic à $T_c = 0.42$ K dans l'échantillon C119 marque la transition vers un possible ordre quadrupolaire.

1.3 Motivations et caractérisations préliminaires des composés

Dans la continuité de la référence [Con+17], on propose dans les parties suivantes deux nouvelles études de spectroscopie THz :

1. Une mesure de l'effet d'un champ magnétique statique sur le spectre basse énergie de $Tb_2Ti_2O_7$. L'objectif est ici d'observer l'influence du champ magnétique (qui va naturellement modifier les niveaux de champ cristallin du Tb^{3+}) sur les excitations et en particulier son effet sur les couplages magnéto-élastiques ;
2. Une caractérisation de l'influence de la stoechiométrie sur les processus vibroniques. Il s'agit de voir si un lien peut être établi entre les couplages magnéto-élastiques et la présence ou l'absence de l'ordre quadrupolaire à très basse température. Si aucune différence n'a été vue en diffusion de neutrons pour le couplage avec les phonons acoustiques [Rum+16a], aucun résultat n'est connu pour le processus impliquant le phonon optique et il est possible que la spectroscopie THz apporte de nouvelles informations.

Nous disposions pour cela des mêmes possibilités que pour les mesures magnéto-diélectriques du chapitre IV : un monocristal de $Tb_2Ti_2O_7$ (C119) et deux plaquettes orientées $\langle 111 \rangle$ issues des monocristaux C309 et C311 (visibles sur la figure IV.5). Notons que cette dernière a déjà été mesurée en spectroscopie THz au synchrotron SOLEIL : le cristal C311 est celui qui a donné lieu aux résultats de la référence [Con+17].

Afin de caractériser les différences entre ces échantillons, la chaleur spécifique a été mesurée jusqu'à environ 0.4 K sur une plaquette orientée $\langle 111 \rangle$ de chaque cristal. Il s'agissait plus précisément :

Echantillon	C119	C309	C311
Pic de chaleur spécifique	Oui ($T_c \approx 0.42\,K$)	Non	Non
Paramètre x	~ 0.003	Inconnu	~ -0.003
Phase déduite BT	Ordre quadrupolaire	Liquide de spin ?	Liquide de spin
Processus activés	Faible amplitude	Forte amplitude	Faible amplitude

Tableau V.1 – **Récapitulatif des résultats des caractérisations macroscopiques effectuées sur les trois échantillons de $Tb_2Ti_2O_7$.** Abbréviation : BT, basse température. L'amplitude des processus activés thermiquement est issue des mesures de permittivité diélectrique (figure IV.14).

— C119 et C309 : d'une partie de la plaquette ⟨111⟩ utilisée pour les mesures électriques du chapitre IV ;
— C311 : de l'ensemble de la plaquette ⟨111⟩ utilisée pour les mesures électriques et pour les mesures de spectroscopie THz de la référence [Con+17].

Les mesures sont visibles sur la figure V.4. La présence d'un pic à $T_c = 0.42\,K$ dans la chaleur spécifique de l'échantillon C119 révèle la présence d'un ordre quadrupolaire en dessous de cette température. A l'inverse, aucun pic n'est observé pour les échantillons C309 et C311 : ces deux échantillons restent désordonnés à basse température. On peut ensuite comparer les mesures obtenues avec celles des références [Tan+13 ; Wak+16] et se servir de leurs résultats pour déterminer le paramètre x de nos échantillons $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$. Pour les échantillons C119 et C311, les courbes mesurées se superposent avec celles donnant $x = 0.003$ et $x = -0.003$ respectivement. A l'inverse, la chaleur spécifique de l'échantillon C309 n'est pas en accord avec les mesures de la littérature et le paramètre x ne peut être déterminé de cette façon. Cet échantillon présente visiblement une quantité de défauts trop importante ou des défauts de nature différente. Remarquons aussi le lien entre les résultats de chaleur spécifique et la permittivité diélectrique mesurée dans le chapitre IV sur ces mêmes plaquettes (figure IV.14) : l'amplitude des processus activés thermiquement (liés aux défauts) est similaire pour les deux échantillons C119 et C311 (pour lesquels on a respectivement $x \approx +0.003$ et $x \approx -0.003$) tandis que l'amplitude de ces processus est bien plus importante pour l'échantillon C309. L'ensemble des résultats et caractéristiques des trois échantillons sont récapitulés sur le tableau V.1.

La mesure de spectroscopie THz sous champ magnétique nécessitait un échantillon de taille suffisante. Ne disposant plus du barreau C311, c'est une plaquette d'épaisseur $l = 220\,\mu m$ et de diamètre $d \approx 4\,mm$ orientée ⟨111⟩ de l'échantillon C119 qui a été utilisée. Pour l'étude en fonction de la stoechiométrie x, deux plaquettes orientées ⟨111⟩ et ⟨110⟩ de l'échantillon C119 ont été mesurées. Toutes ces plaquettes issues du monocristal C119 ont été découpées dans le barreau monocristallin à la suite du morceau mesuré en chaleur spécifique pour s'assurer que la caractérisation de l'échantillon ($x \approx 0.003$ et ordre quadrupolaire en dessous de $T_c = 0.42\,K$) reste valable. Les résultats pourront ainsi être comparés à ceux de l'échantillon C311 de la référence [Con+17] dont le comportement très basse température est du type liquide de spin. Les défauts de l'échantillon C309 étant mal caractérisés, il n'a pas été mesuré.

2 Couplages spin-réseau et calculs d'absorption THz

Les mesures de spectroscopie THz sur $Tb_2Ti_2O_7$ ont été systématiquement comparées à des simulations numériques inculant les effets magnéto-élastiques vibroniques. Avant de détailler les résultats des deux études (influence du champ magnétique et de la stoechiométrie), on propose dans cette section de donner quelques éléments sur l'origine et la description microscopique des couplages magnéto-élastiques dans $Tb_2Ti_2O_7$ (repris de façon détaillé dans l'annexe B) et le principe des simulations numériques réalisées. Les trois étapes conduisant à l'absorption THz (décrite succinctement dans le paragraphe 2.1.3 du chapitre III) seront discutées en détails dans le cadre des calculs sur $Tb_2Ti_2O_7$.

2.1 Effets magnéto-élastiques

Le potentiel électrostatique généré par les ions O^{2-} (supposés fixes) entourant les ions Tb^{3+} se traduit par un hamiltonien de champ cristallin comportant des termes du type $\theta_k \lambda_k^q B_k^q \widehat{\mathcal{O}}_k^q$ (équation III.19). Dans cette écriture, $\widehat{\mathcal{O}}_k^q$ est un opérateur de Stevens, θ_k et λ_k^q sont des coefficients tabulés (reportés sur les tableaux III.1 et III.3) et B_k^q est un coefficient rendant compte du potentiel électrostatique créé par tous les oxygènes j environnants formant le champ cristallin (ce qui s'exprime formellement par la relation $B_k^q = \sum_j B_k^q(j)$ où $B_k^q(j)$ rend compte de la contribution de l'oxygène j uniquement). Lorsque les vibrations de ces atomes autour de leurs positions d'équilibre sont prises en compte, la cage formée par ces atomes autour des Tb^{3+} est dynamiquement déformée et une modification des coefficients B_k^q est induite. Si les oscillations des ions environnants sont suffisamment faibles par rapport à leurs positions d'équilibre, un développement limité du type $B_k^q \to B_k^q + \sum_j \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{R}_j} B_k^q(j) \cdot \delta \boldsymbol{R}_j + \dots$ donne au premier ordre des termes

$$\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{R}_j} B_k^q(j) \cdot \delta \boldsymbol{R}_j \widehat{\mathcal{O}}_k^q \tag{V.1}$$

qui seront à la base du hamiltonien magnéto-élastique. Notons que les opérateurs de Stevens $\widehat{\mathcal{O}}_k^q$ impliqués dans ces termes ne sont pas forcément ceux initialement présents dans le hamiltonien de champ cristallin : la brisure de symétrie (dynamique) de la cage électrostatique liée aux déplacements $\boldsymbol{R}_j$ des ions peut faire émerger de nouveaux opérateurs auparavant interdits par symétrie. Si les opérateurs impliqués sont déjà présents dans le hamiltonien de champ cristallin, seules des renormalisations des paramètres B_k^q sont attendues. Dans le cas inverse, des levées de dégénérescences pourront être induites : c'est ce qui se produit avec les 3 pics P0, P1 et P2 observés vers $14\,\mathrm{cm}^{-1}$ en spectroscopie THz [Con+17].

Dans $Tb_2Ti_2O_7$, les excitations vibroniques sont issues du couplage entre les phonons acoustiques transverses et les deux doublets de champ cristallin de basse énergie (le doublet fondamental $|\psi_0^s\rangle$ et le premier doublet excité $|\psi_1^s\rangle$ avec $s = \pm$) ainsi que du couplage entre un phonon optique silencieux et le premier doublet de champ cristallin excité. Une analyse de symétrie permet de déterminer les opérateurs de Stevens intervenant dans le hamiltonien de couplage vibronique : il s'agit des opérateurs $\widehat{\mathcal{O}}_2^{\pm 1, \pm 2}$ pour les couplages avec les phonons acoustiques et optiques transverses et de l'opérateur $\widehat{\mathcal{O}}_2^0$ pour le couplage avec le phonon optique longitudinal. En introduisant les projecteurs

$$\widehat{\mathcal{P}}_n = \sum_n \sum_{s=\pm} |\psi_n^s\rangle\langle\psi_n^s| \tag{V.2}$$

sur les états considérés, on obtient le hamiltonien magnéto-élastique

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{me}} = \sum_{q=\pm1,\pm2} \left(\sum_{at=1,2} \zeta_{2,q}^{at} \widehat{\mathcal{P}}_{0,1}^{-1} \widehat{\mathcal{O}}_2^q \widehat{\mathcal{P}}_{0,1} + \sum_{ot=1,2} \zeta_{2,q}^{ot} \widehat{\mathcal{P}}_1^{-1} \widehat{\mathcal{O}}_2^q \widehat{\mathcal{P}}_1 \right) + \zeta_{2,0}^{ol} \widehat{\mathcal{P}}_1^{-1} \widehat{\mathcal{O}}_2^0 \widehat{\mathcal{P}}_1 \tag{V.3}$$

où les quantités ζ sont des coefficients de couplages magnéto-élastiques issus des grandeurs $\theta_k \lambda_k^q \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{R}_j} B_k^q(j) \cdot \delta \boldsymbol{R}_j$. Dans cette expression, *at* distingue les 2 phonons acoustiques transverses, *ot* les deux phonons optiques transverses et *ol* correspond au phonon optique longitudinal Ces coefficients rendent compte de l'hybridation des excitations champ cristallin - phonon pour former des excitations vibroniques [1].

2.2 Diagonalisation du hamiltonien

Le hamiltonien magnéto-élastique de l'équation V.3 fait intervenir les projecteurs $\mathcal{P}_n$ sur les doublets de champ cristallin $|\psi_{n=0}^{\pm}\rangle$ et $|\psi_{n=1}^{\pm}\rangle$. Pour diagonaliser simultanément le hamiltonien de champ cristallin, le hamiltonien Zeeman (pour les calculs avec un champ magnétique statique) et le hamiltonien magnéto-élastique, un calcul itératif s'avère nécessaire. Un calcul perturbatif sur les quatres premiers niveaux de champ cristallin $|\psi_{n=0,1}^{\pm}\rangle$ est aussi possible en ne considérant que le couplage avec les phonons acoustiques. Un traitement rigoureux reste cependant difficile puisque les coefficients magnéto-élastiques ζ varient en température (à cause du peuplement thermique des excitations) et en champ magnétique (puisque l'énergie des niveaux de champ cristallin varie avec le champ magnétique). Par conséquent, deux simplifications seront utilisées pour les calculs d'absorption THz :

1. Le hamiltonien de couplage magnéto-élastique sera simplifié en

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{vib}} = \theta_2 \lambda_2^1 D_2^1 \widehat{\mathcal{O}}_2^1 + \theta_2 \lambda_2^1 D_2^{-1} \widehat{\mathcal{O}}_2^{-1} + \theta_2 \lambda_2^2 D_2^2 \widehat{\mathcal{O}}_2^2 + \theta_2 \lambda_2^2 D_2^{-2} \widehat{\mathcal{O}}_2^{-2} \tag{V.4}$$

   où les coefficients D_2^q seront considérés constants en champ magnétique et sont l'équivalent des coefficients B_k^q intervenant dans le hamiltonien de champ cristallin (en convention de Wybourne). Soulignons à nouveau que les termes du hamiltonien vibronique doivent être interprétés comme l'effet d'un processus dynamique bien que l'écriture de l'équation V.4 soit similaire à celle d'un hamiltonien de distorsion structurale statique. L'opérateur $\widehat{\mathcal{O}}_2^0$ initialement présent dans le hamiltonien magnéto-élastique a été omis puisqu'il s'agit d'un opérateur déjà présent dans le hamiltonien de champ cristallin. De plus, la principale signature du processus vibronique associé à cet opérateur est la présence d'un phonon devenant magnétiquement actif et cette caractéristique ne pourra être reproduite en restant dans le cadre des états de champ cristallin. L'erreur commise par la simplification du hamiltonien sera faible si les coefficients magnéto-élastiques varient peu en champ magnétique ce qui est le cas si l'énergie des niveaux reste proche de celle des phonons. Dans la gamme de champ magnétique accessible, et dans la mesure ou le processus vibronique principal en dessous de 50 K est lié aux phonons acoustiques dont la dispersion est linéaire, cette condition devrait être bien respectée.

1. En toute rigueur, la diagonalisation du hamiltonien magnéto-élastique va intriquer les états de champ cristallin et les états de phonons pour former des états hybrides. Néanmoins, étant donné que le hamiltonien magnéto-élastique n'est qu'une perturbation du hamiltonien de champ cristallin, les fonctions d'ondes de champ cristallin vont majoritairement garder leurs natures initiales. On peut ainsi (en première approximation) omettre cette hybridation des états et rester dans le formalisme des états de champ cristallin.

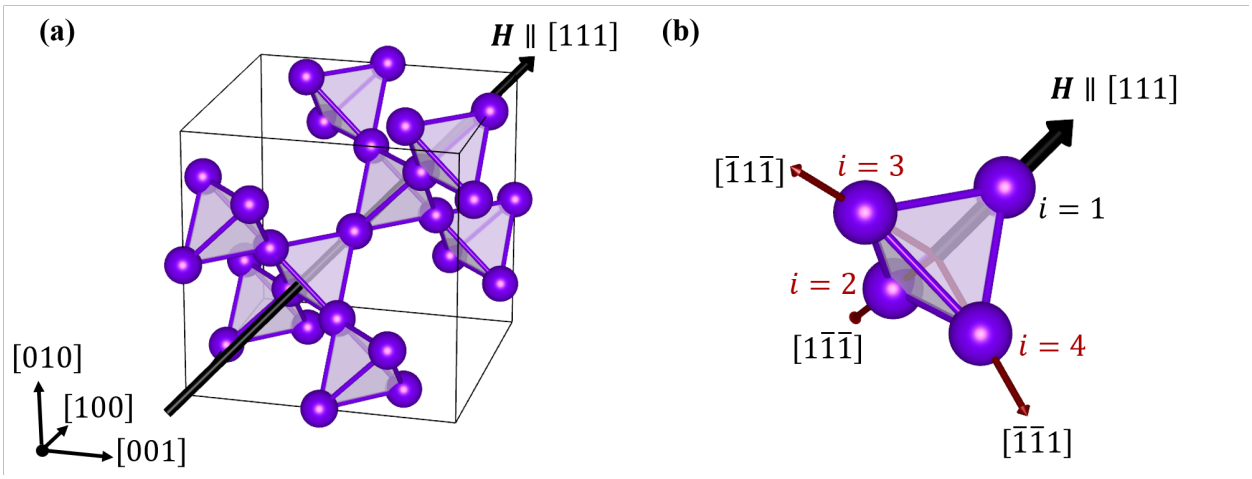


FIGURE V.5 – **Composé pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$ sous champ magnétique $\boldsymbol{H} \parallel [111]$.** **(a)** Structure cubique du réseau pyrochlore d'ions Tb^{3+} (en violet) soumis au champ magnétique (flèche épaisse noire). **(b)** Orientation du champ magnétique $\boldsymbol{H} \parallel [111]$ par rapport aux axes de quantifications (flèches rouges) des différents sites $i = 1$ à 4 d'un tétraèdre. Pour le site $i = 1$, l'axe de quantification est parallèle au champ magnétique.

2. La diagonalisation du hamiltonien vibronique sera faite simultanément avec celles du hamiltonien de champ cristallin et du hamiltonien Zeeman dans la base des $2J + 1 = 13$ états du multiplet fondamental du Tb^{3+} par diagonalisation exacte. Cette approche est valide à condition que le mélange des fonctions d'ondes impliquées dans les processus vibroniques et celles des états non impliqués soit négligeable. Celui-ci sera au maximum de l'ordre de $1/\Lambda$ avec Λ la séparation en énergie entre le dernier niveau impliqué dans le couplage vibronique et le premier niveau non impliqué. En champ magnétique nul, il s'agit respectivement du premier doublet excité à $14\,\mathrm{cm}^{-1}$ et du singulet vers $75\,\mathrm{cm}^{-1}$ ce donne $1/\Lambda \sim 1.5\%$. Les levées de dégénérescence et variations en énergie des états excités $n = 4$ à 12 induite par le hamiltonien vibronique seront par contre des artefacts de calculs.

En l'absence de champ magnétique extérieur, le hamiltonien du système sera ainsi

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}} + \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{vib}} \tag{V.5}$$

où $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}$ est le hamiltonien de champ cristallin (exprimé dans l'équation III.19) et $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{vib}}$ le hamiltonien vibronique de l'équation V.4. Le hamiltonien $\widehat{\mathcal{H}}$ est ici exprimé dans le repère local $(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{y}_i, \boldsymbol{z}_i)$ de chaque ion i du système (définis dans le tableau III.4). Comme l'expression du hamiltonien de chaque ion est rigoureusement identique (dans la base locale adaptée) et qu'aucun terme de $\widehat{\mathcal{H}}$ ne couple les ions entre eux, les simulations peuvent être restreintes à un seul Tb^{3+}. Ce n'est plus le cas en présence d'un champ magnétique statique $\mu_0\boldsymbol{H}$ appliqué sur l'échantillon : dans ce cas, les différents ions Tb^{3+} de la maille élémentaire asymétrique (les 4 ions Tb^{3+} de chaque tétraèdre) peuvent devenir inéquivalents. En conséquence, le hamiltonien minimal doit tenir compte des quatre sites inéquivalents $i = 1$ à $i = 4$ et s'écrit

$$\widehat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{4} \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}^{(i)} + \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{vib}}^{(i)} + \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{Z}} \tag{V.6}$$

	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$
$\sqrt{18}\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{x}_i$	0	-4	2	2
$\sqrt{6}\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{y}_i$	0	0	-1	1
$3\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{z}_i$	3	-1	-1	-1

TABLEAU V.2 – **Projection du champ magnétique $\boldsymbol{H} \parallel [111]$ sur les axes locaux $\boldsymbol{x}_i$, $\boldsymbol{y}_i$ et $\boldsymbol{z}_i$ des quatres sous réseaux i d'ions Tb^{3+} inéquivalents.** Les valeurs $\sqrt{18}$, $\sqrt{6}$ et 3 sont des facteurs de normalisation.

dans le repère global cubique ($\boldsymbol{a} = [100], \boldsymbol{b} = [010], \boldsymbol{c} = [001]$). $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{cf}}^{(i)}$ et $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{vib}}^{(i)}$ sont ici les hamiltoniens de champ cristallin (équation III.19) et de couplages vibroniques (équation V.4) des sites $i \in [\![1,4]\!]$ et

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{Z}} = -g_J \mu_{\text{B}} \mu_0 \boldsymbol{H} \cdot \widehat{\boldsymbol{J}} \tag{V.7}$$

est le hamiltonien Zeeman. Pour obtenir l'expression du hamiltonien de champ cristallin et du hamiltonien vibronique des ions i dans le repère global, les opérateurs de Stevens initialement exprimés dans les repères locaux des ions doivent être réexprimés dans le repère global du système en suivant la procédure de rotation des opérateurs explicitée dans le paragraphe 2.1.2 du chapitre III. Les rotations pour passer des repères locaux au repère global pour chaque site i étant différentes, les hamiltoniens obtenus seront différents pour les 4 sites et, en présence du champ magnétique, les énergies calculées pourront être différentes.

Pour les mesures de spectroscopie présentées dans la suite de ce chapitre, le champ magnétique $\mu_0\boldsymbol{H}$ était appliqué le long de la direction [111] (un schéma est visible sur la figure V.5a). Dans ce cas, en l'absence de couplage vibronique, un seul ion de chaque tétraèdre est distingué des trois autres qui restent équivalents (figure V.5b) : pour $i = 1$, $\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{z}_1 = 1$ et le champ magnétique est parallèle à l'axe de quantification tandis que pour les trois autres ions $i = 2,3,4$, $\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{z}_{2,3,4} = -1/3$ et l'angle entre le champ magnétique et l'axe de quantification des ions est de $\arccos(-1/3) \simeq 109.5°$. L'ajout des couplages magnéto-élastiques distingue les trois ions restants. Le tableau V.2 donne les produits scalaires $\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{x}_i$, $\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{y}_i$ et $\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{z}_i$ pour chaque ion i. Ces valeurs rendent compte (de façon qualitative) de l'effet conjoint du champ magnétique et des opérateurs de Stevens $\widehat{\mathcal{O}}_2^1 = \widehat{\mathcal{O}}_{xz}$, $\widehat{\mathcal{O}}_2^{-1} = \widehat{\mathcal{O}}_{yz}$, $\widehat{\mathcal{O}}_2^2 = 2\widehat{\mathcal{O}}_{x^2-y^2}$ et $\widehat{\mathcal{O}}_2^{-2} = 2\widehat{\mathcal{O}}_{xy}$ (définis dans les équations III.20) qui couplent les axes locaux xz, yz, x^2-y^2 et xy respectivement. En inspectant les projections [2], on voit que l'effet des opérateurs $\widehat{\mathcal{O}}_2^1$ et $\widehat{\mathcal{O}}_2^2$ sera similaire d'une part et que l'effet des opérateurs $\widehat{\mathcal{O}}_2^{-1}$ et $\widehat{\mathcal{O}}_2^{-2}$ sera similaire d'autre part. Les premiers distingueront l'ion $i = 2$ des ions $i = 3,4$ dont les niveaux d'énergie resteront dégénérés tandis que les seconds distingueront les trois ions $i = 2,3,4$.

2. Les arguments sont les suivants :
   - $\widehat{\mathcal{O}}_2^1 = \widehat{\mathcal{O}}_{xz} \propto \widehat{J}_z\widehat{J}_x + \widehat{J}_x\widehat{J}_z$: la projection de $\boldsymbol{H}$ sur $\boldsymbol{x}_i$ et $\boldsymbol{z}_i$ est identique pour les sites $i = 3,4$;
   - $\widehat{\mathcal{O}}_2^2 = 2\widehat{\mathcal{O}}_{x^2-y^2} \propto \widehat{J}_x^2 - \widehat{J}_y^2$: le carré de la projection de $\boldsymbol{H}$ sur $\boldsymbol{x}_i$ et $\boldsymbol{y}_i$ est identique pour les sites $i = 3,4$;
   - $\widehat{\mathcal{O}}_2^{-1} = \widehat{\mathcal{O}}_{yz} \propto \widehat{J}_z\widehat{J}_y + \widehat{J}_y\widehat{J}_z$: la projection de $\boldsymbol{H}$ sur $\boldsymbol{y}_i$ et $\boldsymbol{z}_i$ est différente pour chaque site $i = 2,3,4$.
   - $\widehat{\mathcal{O}}_2^{-2} = 2\widehat{\mathcal{O}}_{xy} \propto \widehat{J}_x\widehat{J}_y + \widehat{J}_y\widehat{J}_x$: la projection de $\boldsymbol{H}$ sur $\boldsymbol{x}_i$ et $\boldsymbol{y}_i$ est différente pour chaque site $i = 2,3,4$.

2.3 Tenseur de susceptibilité magnétique

Une fois les états et énergies propres obtenus, le tenseur de susceptiblité magnétique dynamique $\chi^{\mathrm{mm}}(\nu, \boldsymbol{H})$ est calculé à partir de la formule de Kubo dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire (relation II.43). Sans champ magnétique ni couplage magnéto-élastique, le tenseur de réponse est diagonal dans le repère global $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$ avec trois composantes identiques, comme attendu pour un système cubique de groupe ponctuel m$\bar{3}$m. La modification de la forme du tenseur de susceptibilité magnétique sous l'effet des différentes perturbations (couplages vibroniques, champ magnétique) est schématisée par les relations suivantes :

$$\chi^{\mathrm{mm}} = \underbrace{\begin{pmatrix} \chi & 0 & 0 \\ 0 & \chi & 0 \\ 0 & 0 & \chi \end{pmatrix}}_{\text{Symétrie cubique}} \longrightarrow \underbrace{\begin{pmatrix} \chi + \delta\chi_1 & 0 & 0 \\ 0 & \chi + \delta\chi_2 & 0 \\ 0 & 0 & \chi + \delta\chi_3 \end{pmatrix}}_{+\ \text{Vibrons}} \underbrace{\begin{pmatrix} \chi_a & \chi_b & \chi_c \\ \chi_c & \chi_a & \chi_b \\ \chi_b & \chi_c & \chi_a \end{pmatrix}}_{+\ \text{Champ magnétique } \boldsymbol{H} \| [111]} \longrightarrow \underbrace{\begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{pmatrix}}_{\substack{+\ \text{Vibrons} \\ +\ \text{Champ magnétique } \boldsymbol{H}}} . \tag{V.8}$$

La prise en compte des effets magnéto-élastiques distingue les trois composantes diagonales du tenseur. En conséquence, les propriétés physiques magnétiques du système deviennent faiblement anisotropes : la structure du tenseur est similaire à celle du tenseur de permittivité diélectrique des cristaux biréfringents. La réponse du système sera ainsi différente en fonction de la polarisation lumineuse de l'onde : c'est ce qui a été observé dans la référence [Con+17] où l'absorption THz de $Tb_2Ti_2O_7$ est mesurée dépendante de la polarisation lumineuse de l'onde incidente. La présence du champ magnétique statique $\mu_0\boldsymbol{H}$ modifie également le tenseur de susceptibilité magnétique : la forme diagonale est alors dans le repère cubique. Sans couplage vibronique, la symétrie entre les axes $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ et $\boldsymbol{c}$ est néanmoins conservée puisque le champ magnétique est appliqué dans la direction [111] : toutes les composantes diagonales sont identiques et les composantes hors diagonales suivent une symétrie circulaire. La présence simultannée du champ magnétique statique et des effets magnéto-élastiques rend à l'inverse le tenseur totalement asymétrique : seule la relation $\chi^{\mathrm{mm}}_{\alpha\beta}(\nu, \boldsymbol{H}) = \chi^{\mathrm{mm}}_{\beta\alpha}(\nu, -\boldsymbol{H})$ liée à la symétrie de renversement du temps est conservée.

2.4 Coefficient d'absorption

L'absorption THz est déterminée par les caractéristiques de l'onde incidente (dont on notera $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h})$ la polarisation et $\boldsymbol{k}$ le vecteur de propagation) et les propriétés du composé (perméabilité magnétique μ et permittivité diélectrique ε). Pour les calculs d'absorption dans la gamme de fréquence THz, le tenseur de perméabilité magnétique μ a été obtenu par la relation $\mu = 1+\chi$ (valable pour une réponse linéaire) tandis que la permittivité diélectrique a été considérée constante et de l'ordre de 60, comme mesuré dans la référence [Con+17]. Cette hypothèse est généralement vérifée pour les oxydes pour lesquels les principales contributions à ε viennent des phonons optiques présents à plus haute énergie. Remarquons également qu'aucune fréquence de resonance liée aux excitations de champ cristallin n'est attendue dans la

permittivité diélectrique. Les transitions de champ cristallin correspondent à des transitions entre niveaux d'un même multiplet de parité fixé : celles-ci ne peuvent être induites par un opérateur dipolaire électrique qui ne connecte que des états de parités différentes.

Dans le cas du tenseur diagonal avec trois composantes χ identiques (symétrie cubique dans le schéma V.8), la relation $\alpha(\nu) = 2k''(\nu)$ où α est le coefficient d'absorption et k'' la partie imaginaire du nombre d'onde $k(\nu) = (\nu/c)\sqrt{\varepsilon\mu(\nu)}$ (équation II.35) est directement applicable. Pour des tenseurs de susceptibilité magnétique plus complexes, la méthode générale du calcul d'absorption décrite dans le paragraphe 2.1.3 du chapitre III doit être utilisée puisqu'il n'est plus possible de déterminer un scalaire χ unique permettant de définir le nombre d'onde k de la relation précédente. Si les axes neutres (qui s'identifient aux polarisations propres du composé et ne dépendent que de μ et ε) sont orthogonaux, on peut utiliser la relation II.62. Cette propriété est directement reliée à la forme du tenseur de susceptibilité χ^{mm} puisque ε a été considéré constant. On relève deux situations où les axes neutres sont orthogonaux :

1. En présence du couplage vibronique sans champ magnétique statique ($\boldsymbol{H} = \boldsymbol{0}$) mais à condition d'être suffisamment loin des résonances pour considérer $\mu'' = 0$. Les axes neutres sont réels dans ce cas et correspondent donc à des polarisations linéaires ;
2. En présence du champ magnétique $\boldsymbol{H} \parallel [111]$ sans couplage vibronique et si $\boldsymbol{k} \perp \boldsymbol{H}$ ou $\boldsymbol{k} \parallel \boldsymbol{H}$. Dans le premier cas, les axes neutres sont également réels tandis que dans le second cas, les polarisations propres sont les polarisations circulaires gauches et droites et les axes neutres sont donc complexes. Cette propriété est valable même proche des résonances, c'est à dire dans le cas où $\mu'' \neq 0$.

Les axes neutres ne sont par contre pas orthogonaux en présence du couplage vibronique et du champ magnétique statique $\boldsymbol{H}$. La relation employée pour calculer la transmission et l'absorption est alors l'équation générale II.59, démontrée dans le cadre de ce travail.

3 Etude magnéto-optique THz

3.1 Spectroscopie THz sous champ magnétique

Les mesures de spectroscopie THz sous champ magnétique ont été réalisées par Kirill Amelin à l'Institut National de Chimie Physique et Biophysique de Tallinn (Estonie) sur une plaquette [111] de l'échantillon C119. La gamme de fréquences accessibles, $\nu = 5 - 80\,\mathrm{cm}^{-1}$, a permis de sonder la physique de basse énergie avec un champ magnétique $\boldsymbol{H}$ variant de 0 à 15 T. Ce dernier était orienté dans la direction de la plaquette [111] et parallèle au vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$. Afin de sonder l'évolution en température, deux mesures ont été effectuées : 3 K et 60 K. La transmission THz a été obtenue par spectroscopie à transformée de Fourier. L'échantillon était plongé dans un cryostat à hélium liquide contenant une bobine supraconductrice permettant d'appliquer le champ magnétique et la transmission THz a pu être mesurée par un bolomètre silicium ^{3}He pompé à 0.3 K. Le contrôle de la polarisation de l'onde THz incidente par un polariseur en aluminium devant l'échantillon a permis de sonder deux polarisations : $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([\bar{2}11], [0\bar{1}1])$ et $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([0\bar{1}1], [2\bar{1}\bar{1}])$. La figure V.6 montre l'orientation des différents champs $\boldsymbol{e}$, $\boldsymbol{h}$ et $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{k}$ par rapport à la structure pyrochlore dans les deux configurations expérimentales.

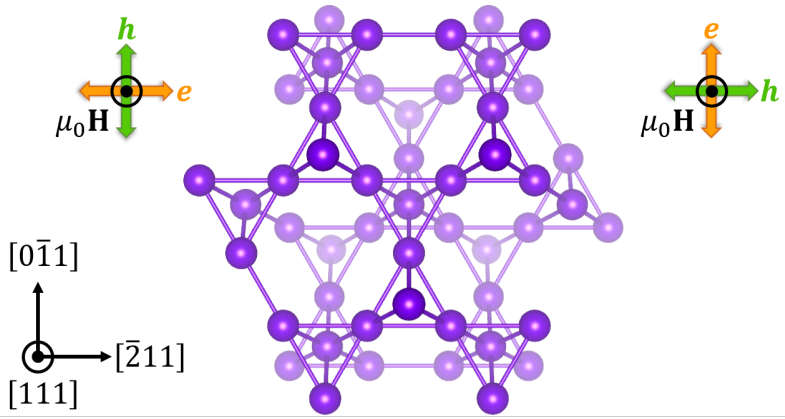


FIGURE V.6 – **Orientation du champ magnétique statique $\boldsymbol{H}$ et de la polarisation de l'onde lumineuse incidente $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h})$ par rapport au réseau pyrochlore d'ions Tb^{3+} (en violet) dans les configurations expérimentales choisies.**

On rappelle que l'intensité transmise I s'écrit $I = I_0\tau^2 e^{-\alpha l}$ avec $\tau = 1-\rho$ et où τ (respectivement ρ) est la transmittance (respectivement la reflectance) de l'échantillon à l'interface (équation 5). Comme la réflectance est principalement due à la réponse diélectrique des phonons optiques dans la gamme de fréquence infrarouge $100 - 1000\,\mathrm{cm}^{-1}$, celle-ci peut être considérée constante en champ magnétique dans la gamme de fréquences mesurées (jusqu'à $80\,\mathrm{cm}^{-1}$). On peut ainsi s'exempter de la transmittance τ en prenant comme intensité de référence I_{ref} une mesure à champ magnétique nul. L'absorption THz $\alpha(\nu, \mu_0 H)$ est alors obtenue selon la relation II.34 : $\alpha(\nu, \mu_0 H) = -(1/l)\ln[I(\nu, \mu_0 H)/I_{\mathrm{ref}}(\nu)]$. Pour s'affranchir des valeurs d'absorption négative générée par des contributions présentes en champ magnétique nul mais disparaissant sous champ magnétique et pour révéler les contributions existantes en champ magnétique nul (masquées par la référence prise en $\mu_0 H = 0\,\mathrm{T}$), un spectre de base calculé statistiquement est soustrait à chaque spectre $I(\nu, \mu_0 H)$ mesuré. Celui-ci correspond, pour chaque valeur ν, à la valeur de plus faible intensité mesurée à ce même nombre d'onde ν en tenant compte de tous les champs magnétiques $\mu_0 H$ et toutes les polarisations de mesures. L'absorption issue des intensités corrigées avec le spectre de base est dénotée $\Delta\alpha(\nu, \mu_0 H)$.

La figure V.7 montre les résultats à 3 K et 60 K pour les deux polarisations de mesure. Aucune différence notable n'est observée en fonction de la polarisation. A 3 K, une large bande d'absorption (notée ν_1) centrée à $14\,\mathrm{cm}^{-1}$ pour $\mu_0 H = 0\,\mathrm{T}$ est visible et est associée à la transition entre le doublet fondamental et le premier doublet excité. Une autre branche intense, ν_2, est visible en champ magnétique nul et correspond à une transition vers le second état excité autour de $75\,\mathrm{cm}^{-1}$. Vers 4 T, trois branches supplémentaires ν_3, ν_4 et ν_5 émergent de l'excitation principale ν_1. L'énergie de ν_1, ν_2 et ν_4 augmente ensuite avec le champ magnétique tandis que celle de ν_5 diminue à mesure que le champ magnétique augmente. A 60 K, ν_1 et ν_2 sont toujours présentes avec des intensités moindres dues au peuplement thermique des états excités. Les branches ν_3, ν_4 et ν_5 ne sont par contre plus visibles. A l'inverse, une nouvelle branche, ν_6, paraît émerger de l'excitation ν_2 vers 3 T avec une énergie diminuant lorsque le champ magnétique augmente.

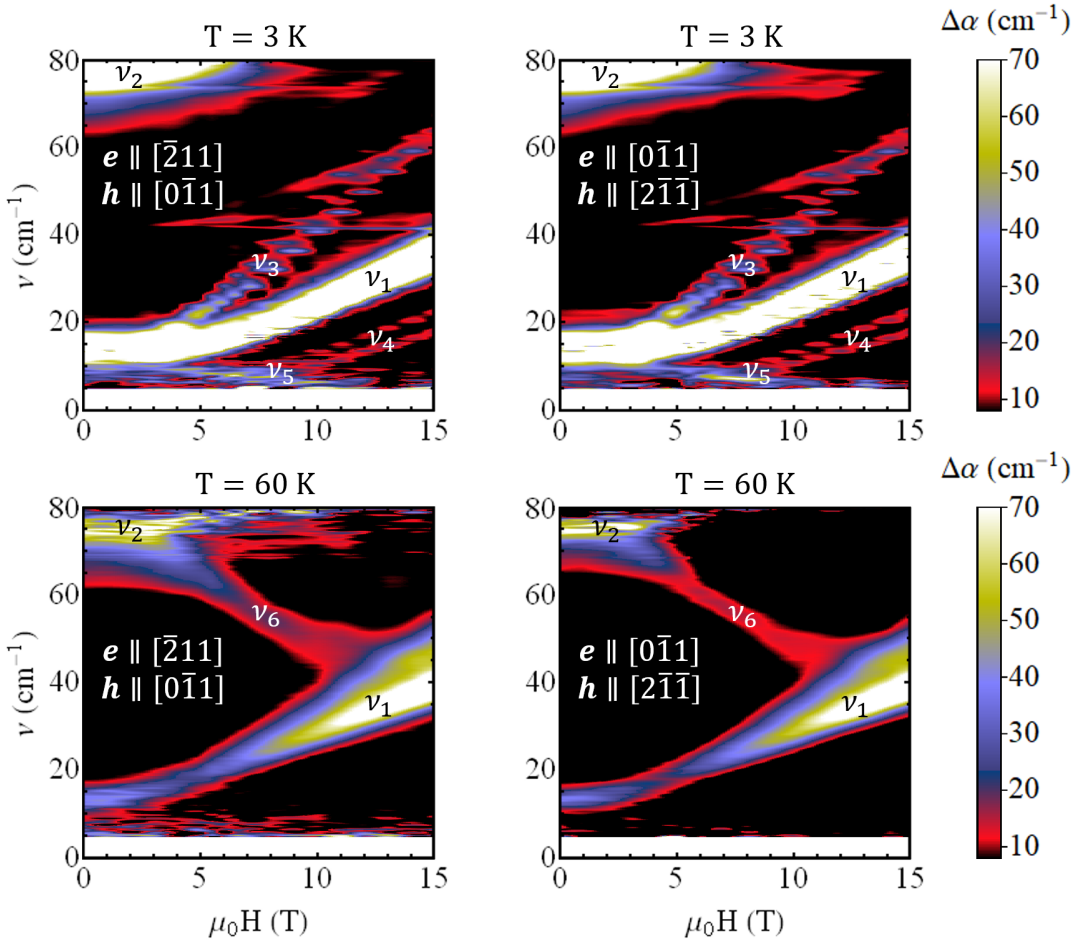


FIGURE V.7 – **Absorption THz de l'échantillon C119 en fonction du champ magnétique $\mu_0 \boldsymbol{H} \parallel [111]$.** L'absorption (en couleur) est tracée en fonction du nombre d'onde ν et de l'amplitude du champ magnétique $\mu_0 H$. En haut : à 3 K ; en bas : à 60 K. A gauche : pour une polarisation incidente $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([\bar{2}11], [0\bar{1}1])$; à droite : pour une polarisation incidente $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([0\bar{1}1], [2\bar{1}\bar{1}])$. Les branches observées à 3 K sont notées ν_1 à ν_5 et la nouvelle branche observée à 60 K est notée ν_6.

3.2 Simulations numériques

3.2.1 Sans couplage vibronique

Les paramètres de champ cristallin B_k^q utilisés pour les simulations sont récapitulés dans le tableau V.3 en convention de Wybourne. Les énergies calculées et les fonctions d'ondes des deux premiers doublets de champ cristallin $|\psi_{0,1}^{\pm}\rangle$ déterminés en champ magnétique nul sont reportées dans les tableaux V.4 et V.5 respectivement. Pour s'approcher de la dépendance expérimentale des niveaux en champ magnétique, un facteur de Landé effectif $g = 1.35$ a été utilisé à la place de la valeur $g_J = 1.5$ attendue pour l'ion libre Tb^{3+} dans le multiplet fondamental $^7F_6$. Cette différence révèle un mélange du multiplet fondamental avec les multiplets excités $Tb_2Ti_2O_7$, comme remarqué dans l'étude de la référence [Pri+15].

B_2^0	B_4^0	B_4^3	B_6^0	B_6^3	B_6^6
51.4	295	114	64.6	−84.2	129

TABLEAU V.3 – **Paramètres de champ cristallin (en meV et en convention de Wybourne) utilisés pour le composé $Tb_2Ti_2O_7$.**

	E_0	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E_6	E_7	E_8	E_9	E_{10}	E_{11}	E_{12}
cm^{-1}	0.00	0.00	13.5	13.5	76.1	122	346	353	353	356	483	483	536
meV	0.00	0.00	1.67	1.67	9.43	15.1	42.9	43.7	43.7	44.1	59.9	59.9	66.4

TABLEAU V.4 – **Niveaux d'énergie calculés avec les paramètres de champ cristallin du tableau V.3.**

	$\|\psi_0^-\rangle$ (0.00)	$\|\psi_0^+\rangle$ (0.00)	$\|\psi_1^-\rangle$ (13.5)	$\|\psi_1^+\rangle$ (13.5)
$\|+6\rangle$	0	0	0	0
$\|+5\rangle$	0	−0.345	**−0.888**	0
$\|+4\rangle$	**0.912**	0	0	−0.370
$\|+3\rangle$	0	0	0	0
$\|+2\rangle$	0	0.184	0.246	0
$\|+1\rangle$	−0.125	0	0	0.114
$\|\ 0\rangle$	0	0	0	0
$\|-1\rangle$	0	0.125	−0.114	0
$\|-2\rangle$	0.184	0	0	0.246
$\|-3\rangle$	0	0	0	0
$\|-4\rangle$	0	**0.912**	−0.370	0
$\|-5\rangle$	0.345	0	0	**0.888**
$\|-6\rangle$	0	0	0	0

TABLEAU V.5 – **Fonctions d'ondes des deux premiers doublets de champ cristallin obtenus par diagonalisation du hamiltonien de champ cristallin (équation III.19) avec les paramètres du tableau V.3.** Les valeurs entre parenthèse après le nom des fonctions d'ondes correspondent aux énergies associées, en cm^{-1}. Le coefficient de la principale composante $|M_J\rangle$ d'un état est donné en gras.

Le résultat des simulations sans couplage vibronique à 3 K est présenté sur la figure V.8a. Les raies d'absorption ont été modélisées par une fonction pseudo-voigt de paramètre $\eta = 0.7$ et une demi largeur à mi-hauteur unique $\Gamma = 1.35\,cm^{-1}$ lors du calcul de la susceptibilité magnétique dynamique (équation III.52). Aucune différence dans la polarisation de l'onde incidente n'est calculée[3]. L'accord obtenu est déjà remarquable sans couplage vibronique :

3. Cette propriété est due au fait que les polarisations propres (sans couplage vibronique et pour $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{k} \parallel [111]$) sont les polarisations circulaires gauches $\boldsymbol{l} \propto [\bar{2}11] + i[0\bar{1}1]$ et droites $\boldsymbol{r} \propto [\bar{2}11] - i[0\bar{1}1]$ pour la partie magnétique de l'onde (l'expression est identique à une rotation de $\pi/4$ près pour la partie électrique).

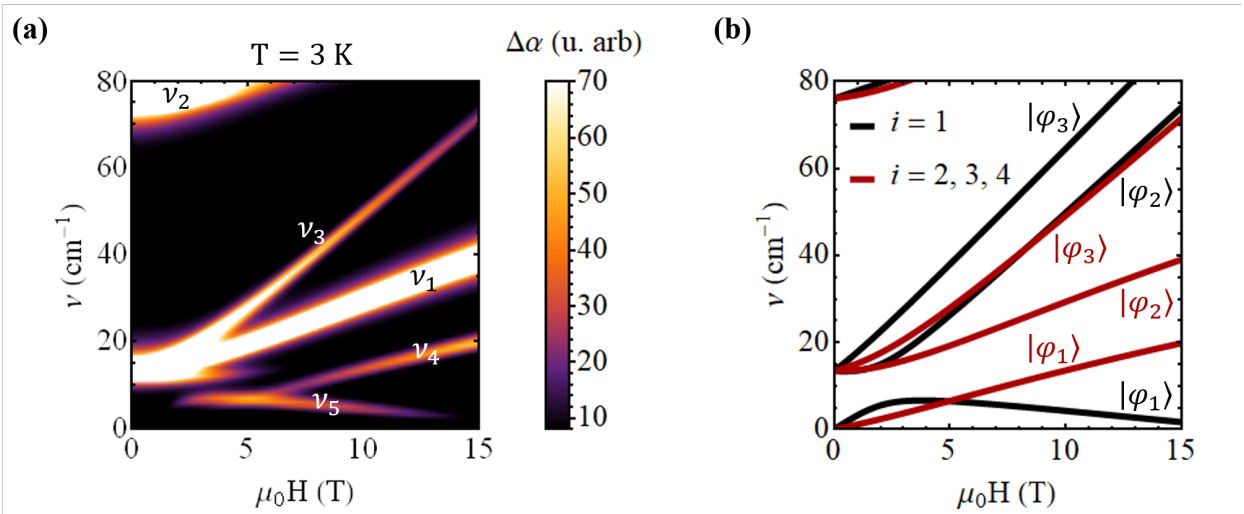


FIGURE V.8 – **Absorption THz calculée à 3 K avec les paramètres de champ cristallin du tableau V.3 et comparaison avec les niveaux d'énergie obtenus.** **(a)** Carte d'absorption (en couleur) pour les deux polarisations $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([\bar{2}11], [0\bar{1}1])$ et $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([0\bar{1}1], [2\bar{1}\bar{1}])$: aucune différence n'est calculée entre ces deux polarisations. Les branches observées expérimentalement, ν_1 à ν_5 (visibles sur la figure V.7), sont reportées sur la carte. **(b)** Niveaux d'énergie calculés pour le site $i = 1$ (en noir) et $i = 2, 3, 4$ (en rouge). Les notations $|\varphi_{1,2,3}\rangle$ sont définies dans le texte principal.

toutes les branches ν_1 à ν_5 observées expérimentalement sont reproduites et la dépendance en champ magnétique des excitations calculées est correcte. Afin de déterminer l'origine des différentes raies observées, la figure V.8b montre la variation des niveaux d'énergie avec le champ magnétique de l'ion $i = 1$ d'une part (dont l'axe d'anisotropie $\boldsymbol{z}_i$ est parallèle au champ magnétique) et des ions $i = 2$, 3 et 4 d'autre part (dont les axes d'anisotropie $\boldsymbol{z}_i$ font un angle de 109.5° avec le champ magnétique). Lorsque le champ magnétique devient non nul, les doublets de champ cristallin $|\psi_0^{\pm}\rangle$ et $|\psi_1^{\pm}\rangle$ initialement dégénérés se séparent chacun en deux singulets. Ces nouveaux états seront notés $|\varphi_{0,1}\rangle$ et $|\varphi_{2,3}\rangle$ respectivement (et le singulet excité $|\psi_2\rangle$ à $75\,\mathrm{cm}^{-1}$ sera similairement noté $|\varphi_4\rangle$ sous champ magnétique). Le nombre de transitions du fondamental $|\varphi_0\rangle$ vers un des états excités $|\varphi_{1,2,3}\rangle$ issus des doublets est alors porté à six (trois pour le site $i = 1$ et trois pour les sites $i = 2, 3, 4$) et celles-ci sont directement responsables des raies $\nu_{1,3,4,5}$ observées dans les spectres : aucune transition issue d'états excités n'est observée à cette température (on rappelle que la dernière branche ν_2 correspond à une transition de $|\varphi_0\rangle$ vers $|\varphi_4\rangle$). L'excitation ν_1 provient d'une transition vers $|\varphi_2\rangle$ des sites $i = 2$, 3 et 4. La branche ν_3 vient des transitions vers les états $|\varphi_2\rangle$ (site $i = 1$) et $|\varphi_3\rangle$ (sites $2, 3, 4$) dont la dépendance en champ magnétique est très similaire. Enfin, les branches ν_4 et ν_5 sont associées à des transitions vers le niveau $|\varphi_1\rangle$ des sites $i = 2, 3, 4$ et $i = 1$ respectivement. Notons cependant que les mesures expérimentales montrent deux raies parallèles pour ν_4 ce qui n'est pas reproduit ici. Cet aspect sera discuté par la suite. Enfin, la dernière excitation pour le site 1 (transition vers $|\varphi_3\rangle$) est calculée avec une intensité très faible et n'est pas visible ni sur les mesures ni sur les cartes calculées.

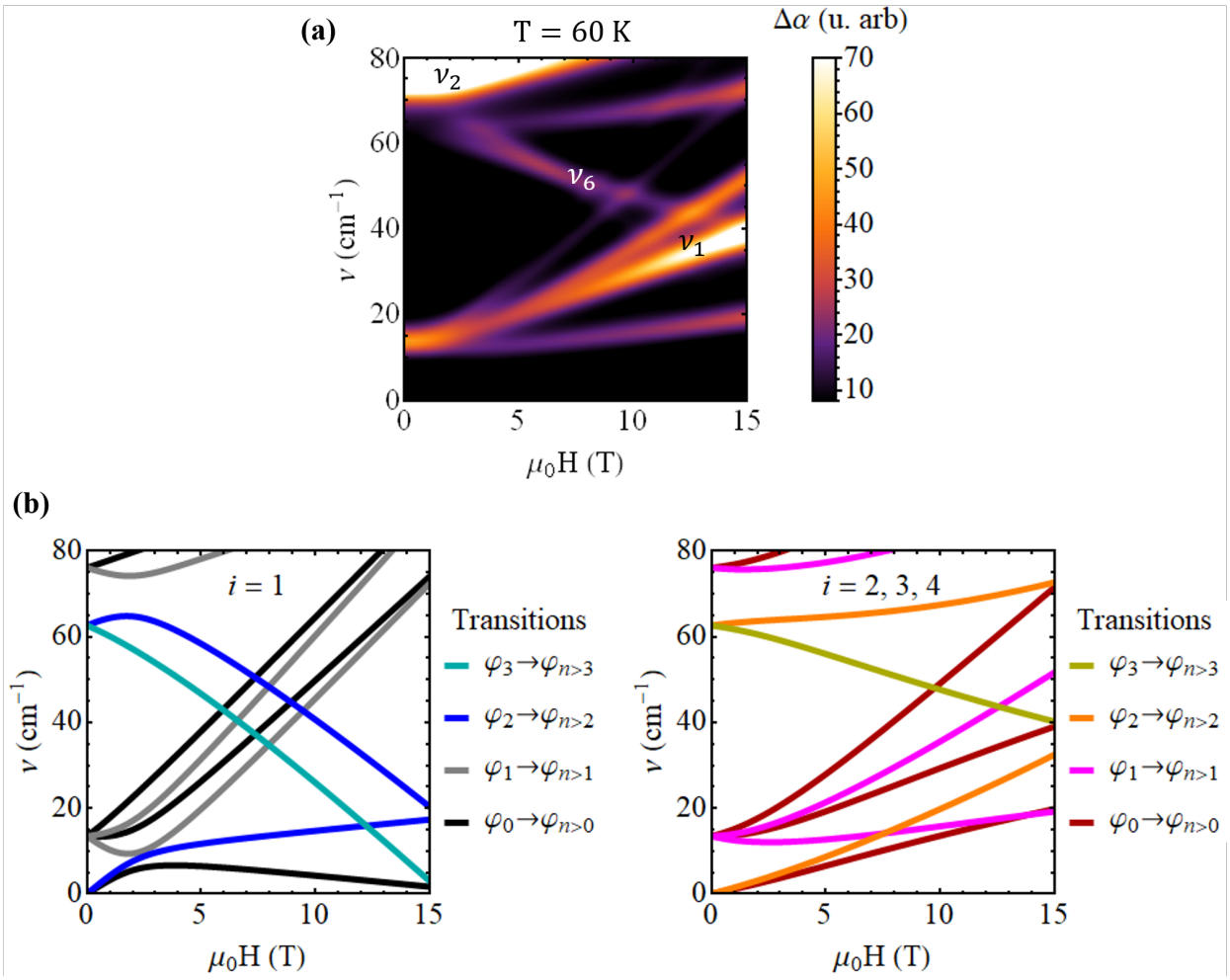


FIGURE V.9 – **Absorption THz calculée à 60 K avec les paramètres de champ cristallin du tableau V.3 et comparaison avec les transitions entre états propres calculés. (a)** Carte d'absorption (en couleur) obtenue pour les deux polarisations expérimentales $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([\bar{2}11], [0\bar{1}1])$ et $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([0\bar{1}1], [2\bar{1}\bar{1}])$: aucune différence n'est calculée entre ces deux polarisations. Les branches observées expérimentalement, ν_1, ν_2 et ν_6 (visibles sur la figure V.7), sont reportées sur la carte. **(b)** Transitions possibles entre les états $|\varphi_0\rangle$ et $|\varphi_4\rangle$ calculées pour le site $i = 1$ (à gauche) et les sites $i = 2, 3, 4$ (à droite).

La figure V.9a montre le résultat des simulations numériques à 60 K et la figure V.9b les transitions possibles entre les états $|\varphi_0\rangle$ à $|\varphi_3\rangle$ en tenant compte des transitions entre états excités. L'accord est bon pour les trois branches ν_1, ν_2 et ν_6 visibles dans les données expérimentales. Cette dernière est attribuée à deux transitions entre niveaux excités : φ_2 à φ_4 pour le site $i = 1$ et $|\varphi_3\rangle$ à $|\varphi_4\rangle$ pour les sites $i = 2, 3, 4$. On observe également sur les cartes calculées la présence supplémentaire de deux bandes de très faible pente vers $15 - 20\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $60 - 70\,\mathrm{cm}^{-1}$. Celles-ci proviennent aussi de transitions entre états excités. Il est possible que cette différence entre l'intensité calculée et l'intensité mesurée soit attribuable au traitement des données expérimentales : la soustraction du spectre de base dans les données expérimentales rend invisible un mode plat sur toute la gamme de champ magnétique.

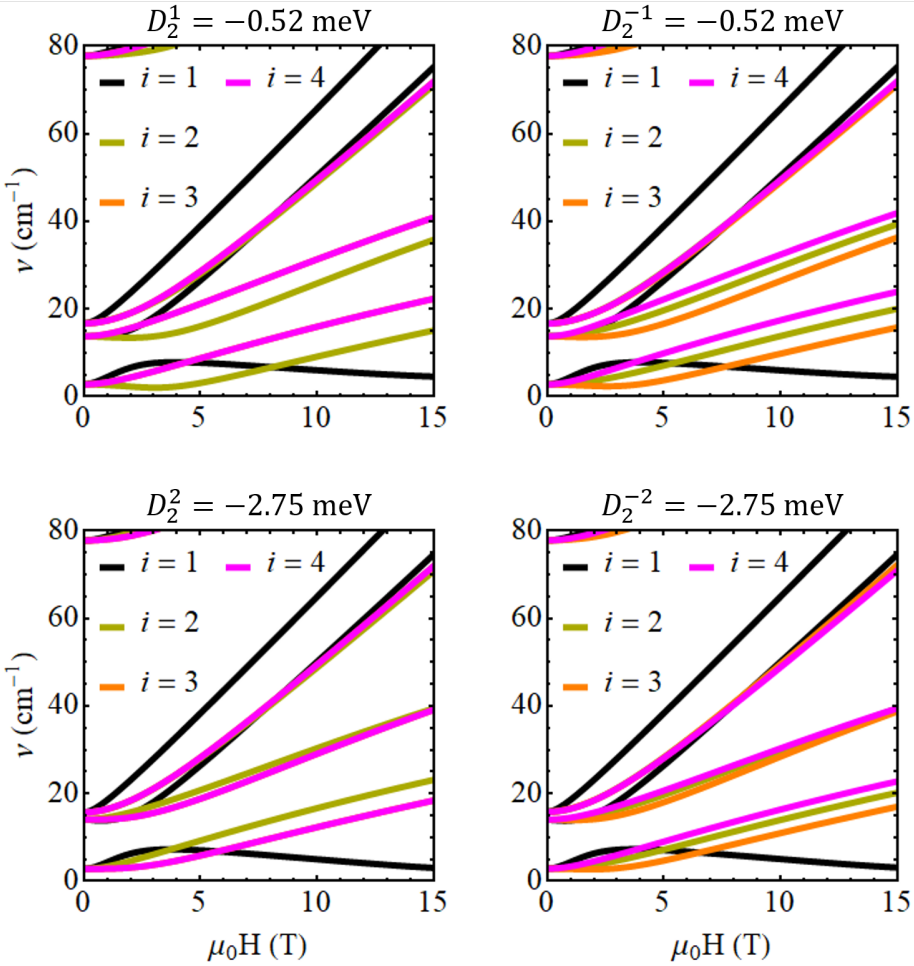


FIGURE V.10 – **Niveaux d'énergie calculés sous champ magnétique en présence de couplage vibronique.** Les cartes de gauche à droite et de haut en bas correspondent aux résultats obtenus pour les quatres opérateurs de Stevens du hamiltonien vibronique (équation V.4) : $\widehat{\mathcal{O}}_2^1$, $\widehat{\mathcal{O}}_2^{-1}$, $\widehat{\mathcal{O}}_2^2$ et $\widehat{\mathcal{O}}_2^{-2}$ respectivement. Celles-ci sont tracées pour les paramètres $D_2^1 = -0.52\,\text{meV}$, $D_2^{-1} = -0.52\,\text{meV}$, $D_2^2 = -2.75\,\text{meV}$ et $D_2^{-2} = -2.75\,\text{meV}$ respectivement avec, dans chaque cas, des paramètres associés aux autres opérateurs nuls. Des séparations sont observées pour les sites $i = 2, 3, 4$ (en jaune, orange et rose respectivement) dont l'énergie des niveaux était identique sans couplage vibronique.

3.2.2 Avec couplage vibronique

L'objectif de cette partie est d'inclure les couplages vibroniques dans le modèle numérique. Il s'agira d'une part de reproduire la levée de dégénérescence des doublets de champ cristallin observée en champ magnétique nul [Con+17] et d'autre part de voir si ces couplages sont responsables des deux raies parallèles ν_4 visibles sous champ magnétique. Le hamiltonien de couplage vibronique (équation V.4) comporte quatre opérateurs $\widehat{\mathcal{O}}_2^1$, $\widehat{\mathcal{O}}_2^{-1}$, $\widehat{\mathcal{O}}_2^2$ et $\widehat{\mathcal{O}}_2^{-2}$. Étant donné la difficulté de prévoir l'intensité des raies d'absorption calculées (qui dépendent à présent de la polarisation de l'onde incidente), on présente dans un premier temps l'effet de chacun des opérateurs $\widehat{\mathcal{O}}_2^q$ sur les niveaux d'énergie.

Les quatre diagrammes d'énergie obtenus avec les mêmes paramètres que précédemment (facteur de Landé effectif $g = 1.35$ et paramètres de champ cristallin du tableau V.3) en ajoutant à chaque fois un seul des quatres opérateurs de Stevens du hamiltonien vibronique (équation V.4) sont visibles sur la figure V.10. Les paramètres D_2^q utilisés pour ces diagrammes sont respectivement $D_2^1 = -0.52\,\text{meV}$, $D_2^{-1} = -0.52\,\text{meV}$, $D_2^2 = -2.75\,\text{meV}$ et $D_2^1 = -2.75\,\text{meV}$. Ces valeurs ont été choisies de façon à reproduire une levée de dégénérescence du doublet fondamental d'environ $2.8\,\text{cm}^{-1}$ ($0.35\,\text{meV}$) en champ magnétique nul, comme mesuré dans la référence [Con+17]. Ces même mesures indiquent une levée de dégénérescence de même amplitude pour le premier doublet de champ cristallin excité. Si les paramètres $D_2^{\pm 1} = -0.52\,\text{meV}$ conduisent également à une séparation très proche de $2.8\,\text{cm}^{-1}$ pour le premier doublet excité, la levée de dégénérescence n'est que de $1.5\,\text{cm}^{-1}$ pour les paramètres $D_2^{\pm 2} = -2.75\,\text{meV}$. En champ magnétique, les branches des sites $i = 2, 3, 4$ initiallement dégénérées sont séparées en deux raies (pour les opérateurs $\hat{\mathcal{O}}_2^{1,2}$) ou en trois raies (pour les opérateurs $\hat{\mathcal{O}}_2^{-1,-2}$) en accord avec la discussion de la section 2.2 de ce chapitre.

On s'intéresse à présent à la reproduction des données d'absorption THz mesurées sous champ magnétique. Les meilleurs résultats sont obtenus pour $D_2^1 = D_2^{-1} = -0.24\,\text{meV}$ et $D_2^2 = D_2^{-2} = 0$. Ceux-ci sont présentés à 3 K sur la figure V.11a pour les deux polarisations de l'onde incidente mesurées expérimentalement et les niveaux d'énergie calculés sont tracés sur la figure V.11b. Les deux raies de la branche ν_4 observées expérimentalement sont reproduites : la raie basse correspond à la transition $|\varphi_0\rangle$ vers $|\varphi_1\rangle$ des sites $i = 2$ et $i = 3$ alors que la raie haute correspond à cette même transition pour le site $i = 4$. Les valeurs des paramètres D_2^1 et D_2^{-1} choisies permettent d'avoir la bonne séparation des deux raies ν_4 à 15 T. Avec les coefficients mentionnés ci-dessus, on trouve une levée de dégénérescence de $1.8\,\text{cm}^{-1}$ et $1.9\,\text{cm}^{-1}$ pour le doublet fondamental et le premier doublet excité respectivement. Cette valeur est un peu plus faible que celle reportée dans la référence [Con+17] ($2.8\,\text{cm}^{-1}$ pour les deux doublets). Cet aspect sera discuté dans la partie suivante. Enfin, la variation de l'absorption THz en fonction de polarisation de l'onde incidente est trouvée faible, ce qui explique qu'aucune dépendance n'ait été observée expérimentalement. Les simulations à 60 K (non montrées) ne présentent pas de différences significatives avec les simulations sans couplage vibronique et restent donc compatibles avec les mesures.

Les paramètres D_2^q sont des combinaisons linéaires de coefficients $\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{R}_j} B_2^q(j) \cdot \delta \boldsymbol{R}_j$ (équation V.1). On peut tirer des informations pertinentes du modèle électrostatique du champ cristallin (décrit dans l'annexe A) en regardant le rapport entre les paramètres expérimentaux et calculés [4]. Dans ce modèle , les paramètres $B_2^q(j)$ et $D_2^q(j)$ sont données par

$$\begin{aligned} B_k^q(j) &= \frac{-2e^2\langle \hat{r}^2\rangle}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R_j^{k+1}}\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}Y_k^{q*}(\theta_j,\phi_j), \\ D_2^q(j) \sim \frac{\partial B_k^q(j)}{\partial R_j}\delta R_j &= \frac{2e^2\langle \hat{r}^2\rangle}{4\pi\varepsilon_0}\frac{k+1}{R_j^{k+2}}\sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}}Y_k^{q*}(\theta_j,\phi_j)\delta R_j, \end{aligned} \tag{V.9}$$

où $R_j \approx 2.4\,\text{Å}$ correspond à la distance entre les ions Tb^{3+} et O^{2-} et $\langle \hat{r}^2\rangle \approx 0.822\,\text{Å}^2$ pour les ions Tb^{3+}. En omettant la somme sur j et en prenant pour simplifier $\sqrt{4\pi/(2k+1)}Y_k^{q*} \sim 1$

4. Les ordres de grandeurs calculés ne sont par contre pas réaliste : de nombreux effets (écrantages, covalences, etc.) ne sont pas pris en compte dans ce modèle.

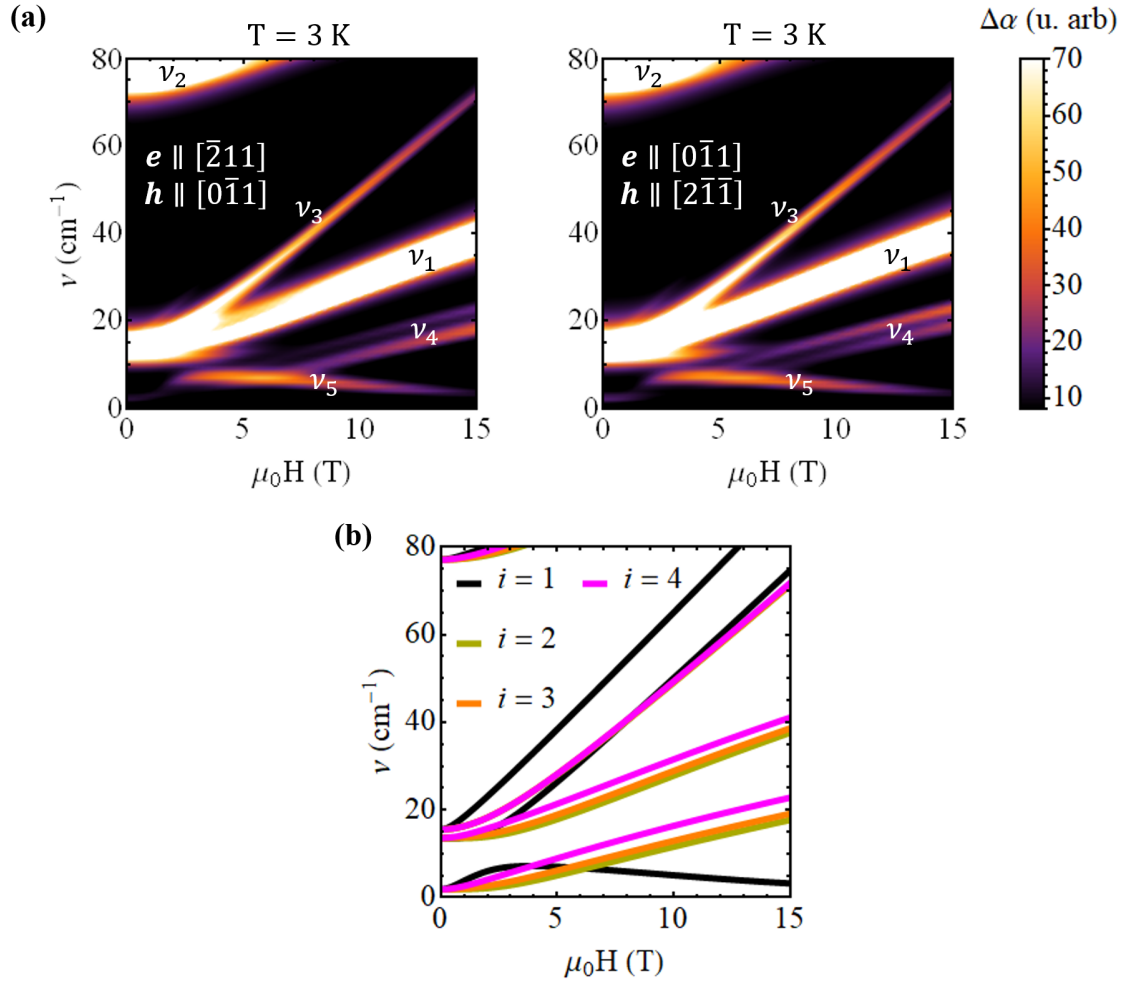


FIGURE V.11 – **Absorption THz calculée à 3 K avec les paramètres de champ cristallin du tableau V.3 ainsi qu'un couplage vibronique $D_2^1 = D_2^{-1} = -0.24$ meV et comparaison avec les niveaux d'énergie obtenus. (a)** Absorption (en couleur) pour les deux polarisations $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([\bar{2}11], [0\bar{1}1])$ (à gauche) et $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([0\bar{1}1], [2\bar{1}\bar{1}])$ (à droite). La différence est surtout visible sur la branche ν_4. **(b)** Niveaux d'énergie calculés pour le site $i = 1$ (en noir) et $i = 2, 3, 4$ (en jaune, orange et rose).

ainsi qu'un déplacement atomique typique $\delta R_j \sim 0.01$ Å [Rum+16c], on trouve

$$\left|\frac{D_2^1(\text{calc})}{D_2^1(\text{exp})}\right| \sim \frac{20}{0.24} \sim 83, \qquad \left|\frac{B_2^0(\text{calc})}{B_2^0(\text{exp})}\right| \sim \frac{1700}{51.4} \sim 33. \tag{V.10}$$

L'ordre de grandeur entre les paramètres expérimentaux et calculés est similaire pour les paramètres B_2^0 (champ cristallin) et D_2^1 (magnéto-élastique). Si plusieurs phénomènes physiques peuvent être à l'origine d'interactions quadrupolaires $\hat{\mathcal{O}}_2^q$ (le paragraphe 1.3.1 du chapitre III en donne quelques exemples), la valeur numérique du coefficient $D_2^{\pm 1} = -0.24$ meV est tout à fait compatible avec une origine magnéto-élastique. Ces calculs et leur confrontation avec les mesures sous champ magnétique confirment donc la présence de couplages vibroniques dans de $Tb_2Ti_2O_7$ y compris sous champ magnétique [Ame+20].

4 Influence de la stoechiométrie

Les mesures précédentes ont permis de mettre en évidence la présence des couplages spin-réseau dans le composé C119 qui est du côté de l'ordre quadrupolaire dans le diagramme de phase. Bien que les mesures de diffusion neutronique sur plusieurs échantillons de stoechiométrie différentes n'aient pas relevé de différence notable dans les processus magnéto-élastiques [Rum+16a], les calculs effectués semblent indiquer une levée de dégénérescence des deux premiers doublets de champ cristallin en champ magnétique nul moindre dans l'échantillon C119 que celle observée dans le composé C311 par spectroscopie THz sur synchrotron [Con+17]. On présente dans cette partie les mesures de l'échantillon C311 puis celles effectuées dans le cadre de ce travail sur l'échantillon C119. Les simulations numériques pour les deux échantillons seront ensuite confrontées aux résultats expérimentaux.

4.1 Mesures de spectroscopie THz haute résolution

Les différentes mesures d'absorption THz sur l'échantillon C119 (et les mesures antérieures sur l'échantillon C311) ont été faites au synchrotron SOLEIL (Saclay) sur la ligne AILES. Celles-ci ont été réalisées entre 300 et 6 K dans la gamme de fréquence $5 - 35\,\mathrm{cm}^{-1}$ ($0.6 - 4.3\,\mathrm{meV}$). La dépendance en fréquence des mesures est obtenue par spectroscopie à transformée de Fourier et les basses températures sont atteintes en plaçant l'échantillon dans un cryostat à tube pulsé. Dans le dispositif expérimental, le vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ de l'onde est parallèle à la direction de la plaquette. La polarisation de l'onde incidente par rapport au cristal peut être librement choisie dans le plan perpendiculaire à $\boldsymbol{k}$ en orientant l'échantillon sur le support porte échantillon.

On présente dans un premier temps les résultats de l'échantillon C311 (identifié comme liquide de spin à basse température) de la référence [Con+17] dont un résumé est visible sur la figure V.12. Quatre pics P0, P1, P2 et P3 ont été observés dans cet échantillon avec des intensités différentes en fonction du vecteur d'onde et de la polarisation de l'onde incidente. La figure V.12a montre les résultats pour une plaquette (111) (donc une vecteur d'onde $\boldsymbol{k} \parallel [111]$) tracés avec deux références en température : 200 K (en haut) et 60 K (en bas). On observe sur les courbes avec la référence à 60 K la présence des trois pics P0, P1 et P2 avec les énergies $E_{\mathrm{obs}}(\mathrm{P0}) = 11.05\,\mathrm{cm}^{-1}(1.37\,\mathrm{meV})$, $E_{\mathrm{obs}}(\mathrm{P1}) = 13.79\,\mathrm{cm}^{-1}(1.71\,\mathrm{meV})$ et $E_{\mathrm{obs}}(\mathrm{P2}) = 16.78\,\mathrm{cm}^{-1}(2.08\,\mathrm{meV})$. Ceux-ci correspondent à une levée de dégénérescence du doublet fondamental et du premier doublet excité par le couplage vibronique basse température ($T < 50\,\mathrm{K}$) qui implique les phonons acoustiques transverses. Le dernier pic, P3, est visible dans les mesures avec une référence à 200 K et correspond au signal du phonon optique qui devient magnétiquement actif avec le processus vibronique haute température, $T < 200\,\mathrm{K}$. Les mesures de la figure V.12b montrent les résultats obtenus pour $\boldsymbol{k} \parallel [1\bar{1}0]$ (en haut) et $\boldsymbol{k} \parallel [100]$ (en bas) tracés avec une référence à haute température (300 K). Pour $\boldsymbol{k} \parallel [1\bar{1}0]$, on voit un spectre très dépendant de la polarisation $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h})$ de l'onde incidente avec un pic P1 intense pour la polarisation $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([2\bar{1}\bar{1}], [111])$ et des pics P0, P1 et P3 intenses pour la polarisation orthogonale $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([111], [\bar{2}11])$. Ces mesures sont interprétées comme liées à un transfert de poids spectral entre les différentes excitations. A l'inverse, pour $\boldsymbol{k} \parallel [100]$, l'absorption THz dépend très peu de la polarisation de l'onde lumineuse et le pic P3 est absent.

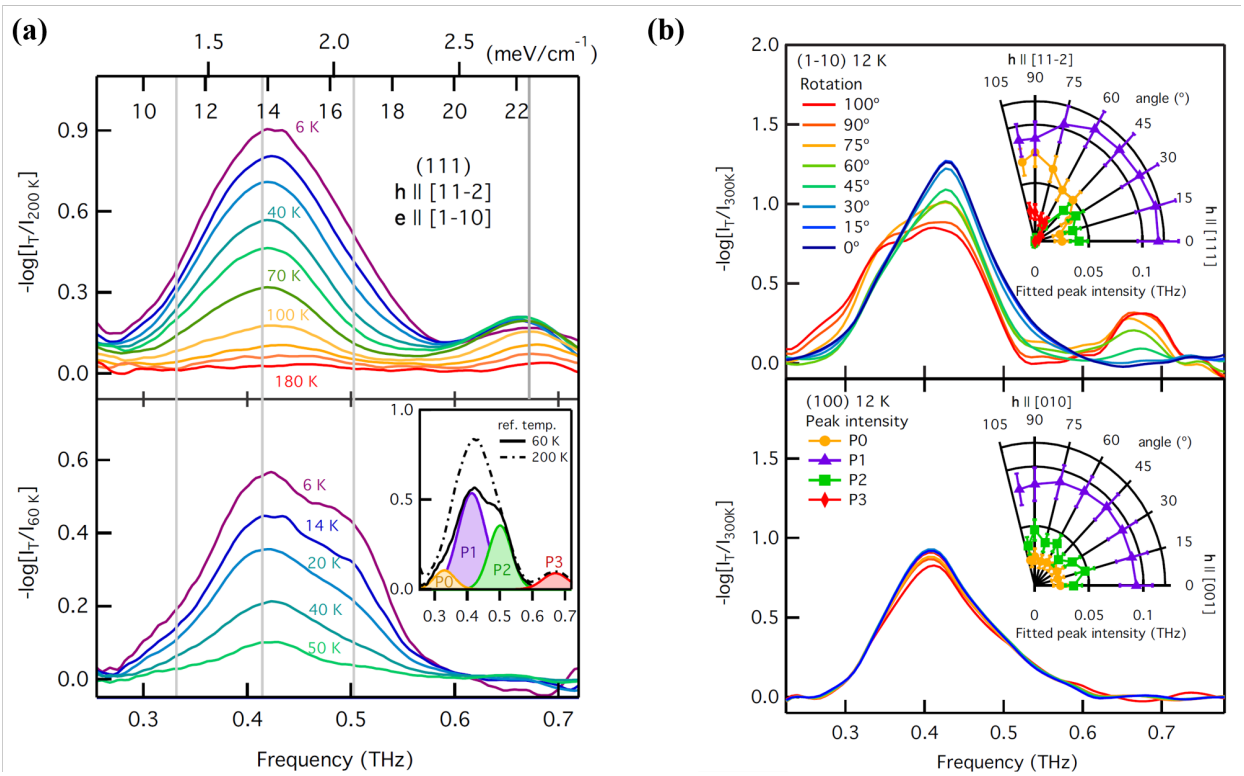


FIGURE V.12 – **Spectres d'absorption THz de l'échantillon C311. (a)** Pour $\boldsymbol{k} \parallel [111]$ et $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([1\bar{1}0], [11\bar{2}])$ avec une référence à 200 K (en haut) et 60 K (en bas). Quatre pics P0, P1, P2 et P3 sont visibles. **(b)** Mesures en fonction de la polarisation de l'onde incidente : en haut pour $\boldsymbol{k} \parallel [1\bar{1}0]$ (0° correspond à la polarisation $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([\bar{1}\bar{1}2], [111])$ et 90° à la polarisation $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([111], [11\bar{2}])$) et en bas pour $\boldsymbol{k} \parallel [100]$ (0° correspond à la polarisation $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([0\bar{1}0], [001])$ et 90° à la polarisation $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([001], [010])$). L'intensité des pics change avec la polarisation de l'onde lumineuse pour $\boldsymbol{k} \parallel [1\bar{1}0]$ alors que ce n'est pas le cas pour $\boldsymbol{k} \parallel [100]$. Figures de la référence [Con+17].

Pour l'échantillon C119, quatre configurations différentes ont pu être mesurées :

— $\boldsymbol{k} \parallel [111]$ avec $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([\bar{2}11], [0\bar{1}1])$ et $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([0\bar{1}1], [2\bar{1}\bar{1}])$;

— $\boldsymbol{k} \parallel [0\bar{1}1]$ avec $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([111], [\bar{2}11])$ et $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h}) \parallel ([2\bar{1}\bar{1}], [111])$.

La figure V.13 montre les résultats tracés avec une référence de 64 K. On observe à chaque fois la présence d'un unique pic centré autour de $14-15\,\mathrm{cm}^{-1}$. Les quatre configurations donnent des résultats similaires avec comme seule différence un pic plus large pour $\boldsymbol{k} \parallel [0\bar{1}1]$ que pour $\boldsymbol{k} \parallel [111]$ et une intensité un peu plus importante pour une des deux polarisations à vecteur d'onde fixé. Les pics P0, P1 et P2 observés dans l'échantillon C311 avec la même référence en température ne sont pas visibles pour l'échantillon C119. Il est assez intriguant de ne pas observer les différents pics indiquant l'existence de processus vibroniques dans l'échantillon C119 alors que la présence de ces couplages (au moins celui à basse température) a pu être démontrée sous champ magnétique. Il est néanmoins tout à fait possible que les différents pics P0, P1 et P2 soient trop proches en énergie pour être résolus ici. C'est ce que suggèrent les simulations effectuées sous champ magnétique avec une levée de dégénérescence calculée de $1.9\,\mathrm{cm}^{-1}$ pour le C119 contre $2.8\,\mathrm{cm}^{-1}$ observé expérimentalement pour le C311.

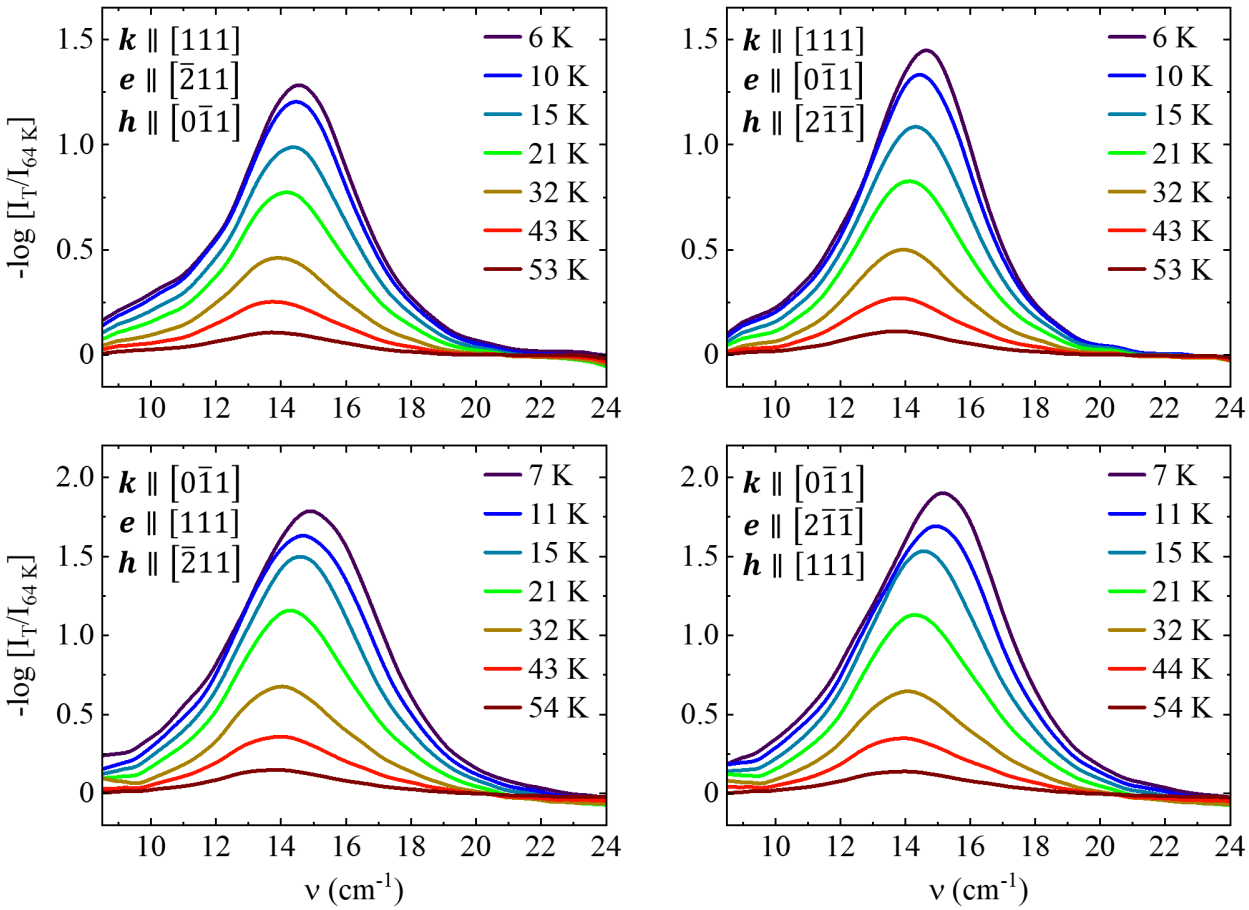


FIGURE V.13 – **Absorption THz de $Tb_2Ti_2O_7$ (échantillon C119) en fonction de la température dans la gamme 8.5 – 24 cm^{-1} avec une référence de 64 K.** En haut : pour $\boldsymbol{k} \parallel [111]$. En bas : pour $\boldsymbol{k} \parallel [0\bar{1}1]$. A gauche et à droite : pour deux polarisations orthogonales indiquées sur les figures. Le pic visible sur tous les spectres est centré sur l'énergie correspondant à la transition entre le doublet fondamental et le premier double excité de champ cristallin.

Les données avec une référence à 200 K sont montrées sur la figure V.14. On observe la présence d'un unique pic avec des variations d'intensités similaires à celles visibles avec la référence à 64 K. Le pic P3 est absent pour toutes les polarisations ce qui semble indiquer que le processus vibronique haute température n'est pas présent dans l'échantillon C119. Ces résultats sont à nouveau très différents de ceux relevés pour l'échantillon C311 où le pic P3 était visible dans plusieurs configurations expérimentales avec une référence haute température (200 – 300 K).

La grande sensibilité et précision des mesures THz sur synchrotron permet d'observer une dépendance des couplages magnéto-élastiques en fonction des échantillons qui n'avait pas été repérée en diffusion neutronique [Rum+16a]. Afin de comprendre ces différences, les mesures expérimentales de ces deux échantillons sont confrontées au modèle numérique déjà éprouvé sous champ magnétique pour le composé C119 dans la partie suivante.

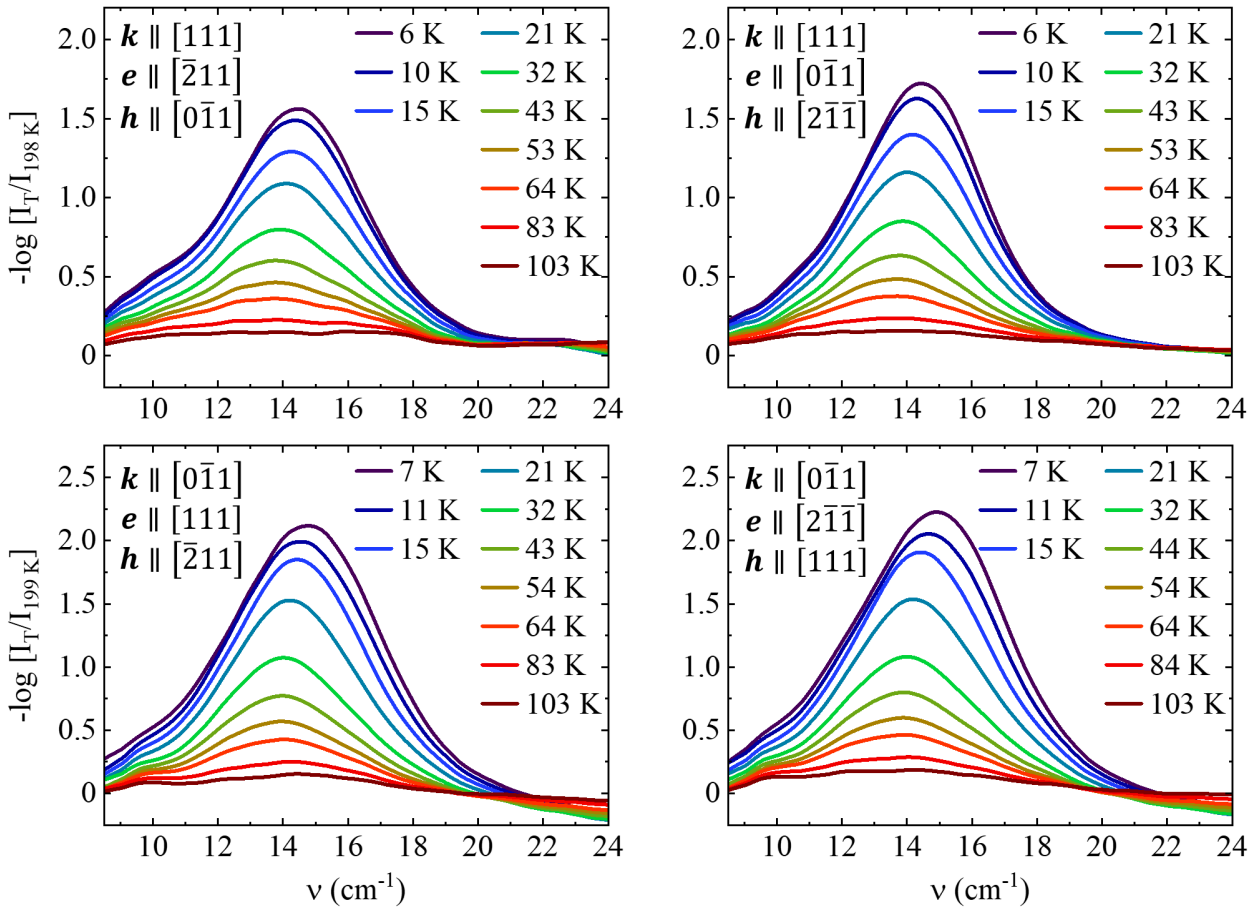


FIGURE V.14 – **Absorption THz de $Tb_2Ti_2O_7$ (échantillon C119) en fonction de la température dans la gamme 8.5 – 24 cm^{-1} avec une référence d'environ 200 K.** En haut : pour $\boldsymbol{k} \parallel [111]$. En bas : pour $\boldsymbol{k} \parallel [0\bar{1}1]$. A gauche et à droite : pour deux polarisations orthogonales indiquées sur les figures. Le pic visible sur tous les spectres est centré sur l'énergie correspondant à la transition entre le doublet fondamental et le premier double excité de champ cristallin.

4.2 Résultats numériques

Pour tous les spectres d'absorption calculés en champ magnétique nul, la largeur de raie $\Gamma = 1.35\,\text{cm}^{-1}$, le paramètre de la fonction pseudo-voigt $\eta = 0.7$ et les paramètres de champ cristallin (donnés dans le tableau V.3) ont été pris rigoureusement identiques à ceux utilisés pour les calculs sous champ magnétique. Etant donné que la signature du processus vibronique à haute température est le pic P3 correspondant à un phonon magnétiquement actif, on ne pourra pas le reproduire dans le cadre de ces simulations. On se concentre donc sur le processus vibronique basse température visible dès 50 K. Pour cela, les spectres sont calculés avec une référence à 60 K. Par simplicité, les paramètres de couplages vibroniques D_2^q ont été choisis indépendants de la température pour ces simulations. Notons toutefois que des essais de simulations avec une dépendance en température ne montrait pas une différence significative.

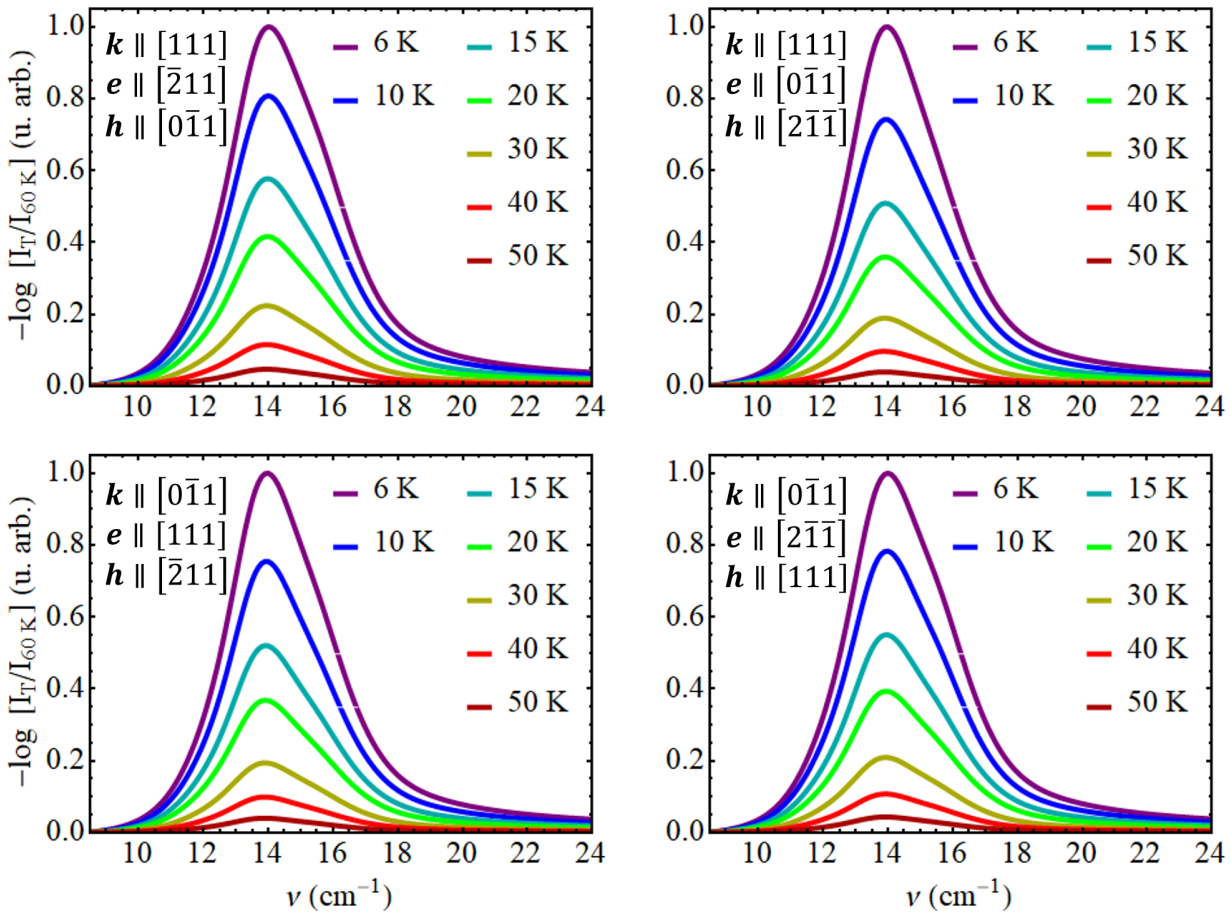


FIGURE V.15 – **Absorption THz simulée de l'échantillon C119 de $Tb_2Ti_2O_7$ en fonction de la température.** En haut : pour $\boldsymbol{k} \parallel [111]$. En bas : pour $\boldsymbol{k} \parallel [0\bar{1}1]$. A gauche et à droite : pour deux polarisations orthogonales indiquées sur les figures. Les paramètres de champ cristallin sont ceux du tableau V.3 et les paramètres de couplage vibronique sont $D_2^1 = D_2^{-1} = -0.24\,\text{meV}$.

La figure V.15 présente les simulations correspondant au cas du cristal C119 pour lequel les paramètres de couplages vibroniques $D_2^1 = D_2^{-1} = -0.24\,\text{meV}$ sont ceux déterminés sous champ magnétique. Le tableau V.6 donne les énergies déterminées pour les quatres premiers niveaux. Similairement aux données expérimentales, un unique pic vers $14\,\text{cm}^{-1}$ centré sur l'énergie du premier niveau de champ cristallin est calculé pour tous les vecteurs d'onde $\boldsymbol{k}$ et toutes les polarisations $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h})$. Notons néanmoins que les trois pics P0, P1 et P2 sont bien présents dans les simulations (le pic P2 est discernable sur la figure V.15). Ces calculs indiquent donc que le spectre d'absorption THz de l'échantillon C119 en champ magnétique nul est tout fait compatible avec la présence de couplages vibroniques. Pour reproduire les données du cristal C311, le paramètre de couplage est ajusté afin de rendre compte les énergies E_{obs} des transitions associées aux pics P0 à P2 : $D_2^1 = D_2^{-1} = -0.38\,\text{meV}$. Les quatre premiers niveaux d'énergie obtenus (reportés sur la table V.6) correspondent aux valeurs expérimentales. Les spectres d'absorption simulés du cristal pour les quatre mêmes configurations expérimentales que l'échantillon C119 sont visibles sur la figure V.16. La

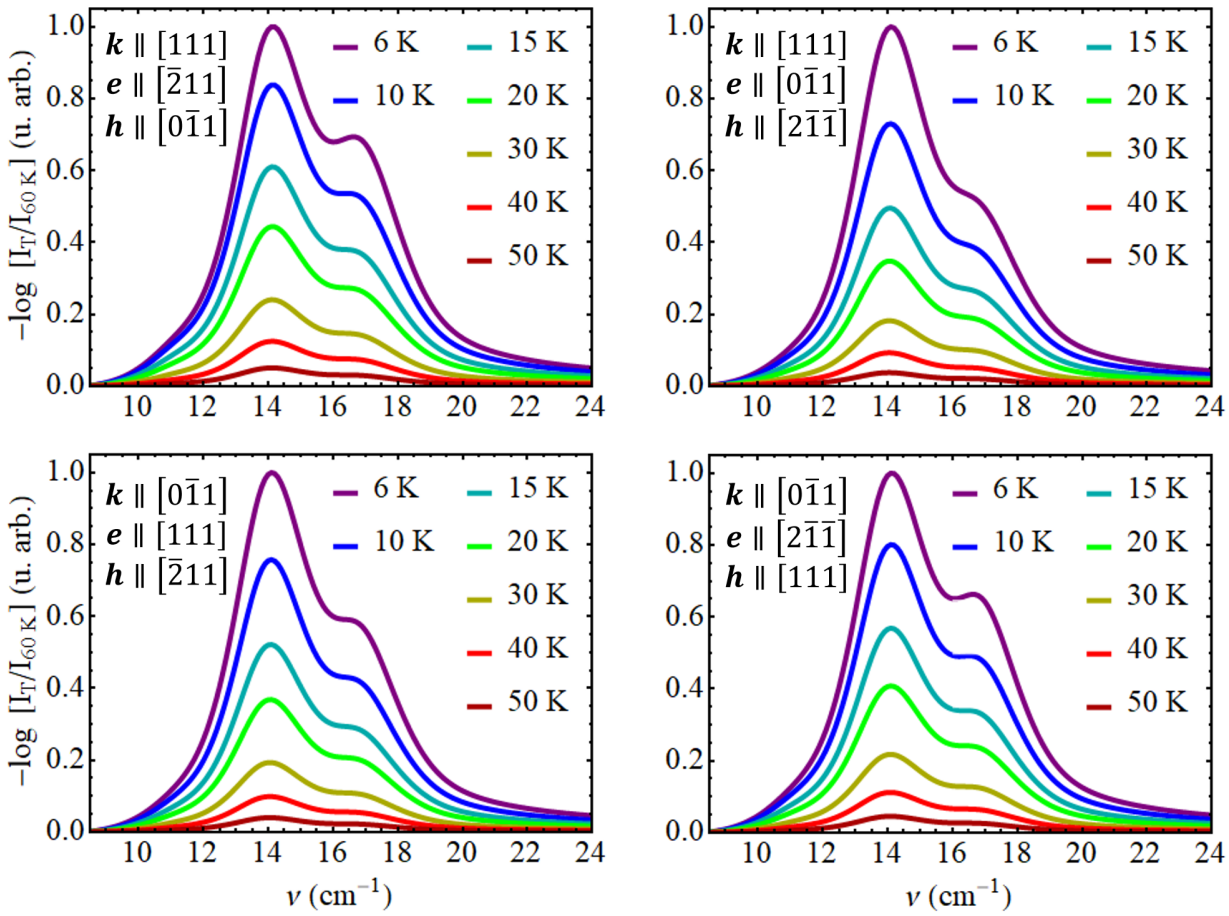


FIGURE V.16 – **Absorption THz simulée de l'échantillon C311 de $Tb_2Ti_2O_7$ en fonction de la température.** En haut : pour $\boldsymbol{k} \parallel [111]$. En bas : pour $\boldsymbol{k} \parallel [0\bar{1}1]$. A gauche et à droite : pour deux polarisations orthogonales indiquées sur les figures. Les paramètres de champ cristallin sont ceux du tableau V.3 et les paramètres de couplage vibronique sont $D_2^1 = D_2^{-1} = -0.38\,\text{meV}$.

mesure expérimentale de cet échantillon C311 avec une référence à 60 K (figure V.12a, en bas) est qualitativement reproduite par les calculs avec la présence de deux pics P1 et P2 bien distincts et d'un pic P0 moins intense.

Ces simulations permettent de reproduire qualitativement les spectres expérimentaux des deux échantillons C119 et C311 en ajustement uniquement le paramètre de couplage vibronique $D_2^1 = D_2^{-1}$. On peut ainsi comprendre les différences observées entre ces deux échantillons : les trois pics P0, P1 et P2 sont présents dans les deux cas mais ne sont pas résolus expérimentalement pour le C119. Plusieurs différences entre les spectres mesurés et les spectres calculés peuvent néanmoins être repérées. Il s'agit tout d'abord de la dépendance en température qui est calculée incorrecte aux basses températures. Si l'intensité du pic croît surtout entre 50 K et 10 K avec un ralentissement aux températures inférieures dans les données expérimentales, ce n'est pas le cas dans les simulations où l'absorption augmente de plus en plus à mesure que la température baisse. L'intensité des pics calculés en fonction

	E_0	E_1	E_2	E_3
C119	0.00/0.00	1.83/0.23	13.6/1.69	15.5/1.92
C311	0.00/0.00	2.85/0.35	13.8/1.71	16.8/2.08

TABLEAU V.6 – **Niveaux d'énergie calculés des quatre premiers états de l'échantillon C119 et de l'échantillon C311 obtenus avec les paramètres du tableau V.3 et les paramètres de couplage vibronique $\boldsymbol{D_2^1} = \boldsymbol{D_2^{-1}} = \mathbf{-0.24\,meV}$ et $\boldsymbol{D_2^1} = \boldsymbol{D_2^{-1}} = \mathbf{-0.38\,meV}$ respectivement.** Les énergies sont données en cm^{-1}/meV.

du vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ et de la polarisation $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h})$ de l'onde lumineuse n'est pas non plus bien reproduite pour l'échantillon C311. Les calculs avec $\boldsymbol{k} \parallel \langle 0\bar{1}0 \rangle$ dépendent peu de la polarisation $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h})$ de l'onde alors que les courbes expérimentales de ce composé (figure V.12b, en haut) montrent une absorption très différente en fonction de la polarisation. A l'inverse, les spectres calculés pour ce même échantillon dans le cas $\boldsymbol{k} \parallel \langle 100 \rangle$ (non montrés) dépendent de la polarisation $(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{h})$ alors que ce n'est pas le cas expérimentalement.

Ces différences pourraient provenir de multiples effets. On peut tout d'abord penser à l'absence d'interactions entre les ions magnétiques dans le modèle numérique alors que celles-ci sont évidemment importantes à basse température. L'hybridation entre les états de champ cristallin et les fonctions d'onde des phonons (non prise en compte dans les simulations) pourrait aussi être un ingrédient crucial. En particulier, l'hybridation avec le mode phonon optique (associé au pic P3) semble avoir une influence notable. C'est ce que suggèrent les mesures sur la figure V.12b où on observe un pic P0 avec une intensité non négligeable seulement lorsque P3 est présent. Remarquons aussi que le peuplement thermique des états phononiques suit la statistique de Bose-Einstein, différente de celle des niveaux de champ cristallin. Cet aspect pourrait avoir un effet significatif sur les dépendances en températures.

5 Discussion et perspectives

Les mesures et calculs de spectroscopie d'absorption THz confirment la présence de couplages magnéto-élastiques dans $Tb_2Ti_2O_7$ y compris sous champ magnétique jusqu'à 15 T. L'amplitude de ces couplages est différente dans les deux composés $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ étudiés dont l'état fondamental est supposé différent (ordre quadrupolaire pour le C119 avec $x = +0.003$ et liquide de spin pour le C311 avec $x = -0.003$). Durant ce travail, deux études reliées ont été publiées : celle de Zhang *et al.* qui traite également de l'effet d'un champ magnétique sur le spectre de $Tb_2Ti_2O_7$ [Zha+21] et celle de Ruminy *et al.* qui caractérise en détail les excitations magnéto-élastiques [Rum+19]. On discute d'abord de ces deux études avant d'aborder les résultats de ce chapitre et les directions futures envisagées.

Les mesures de spectroscopie THz de Zhang *et al.* [Zha+21] se concentrent sur les plus faibles champs magnétiques $\mu_0 H < 7\,\mathrm{T}$ dans les mêmes configurations expérimentales que les nôtres ($\boldsymbol{k} \parallel \boldsymbol{H} \parallel [111]$) mais avec une analyse de la polarisation de l'onde transmise. Les excitations observées sont similaires à celles de nos mesures. Des calculs quantiques sont aussi réalisés en tenant compte du hamiltonien de champ cristallin et du hamiltonien Zeeman. La

principale différence vient du fait que les auteurs négligent les couplages vibroniques : aucune évidence n'est observée dans leurs spectres. Cet aspect n'est pas surprenant puisqu'on ne discerne pas non plus les levées de dégénérescence en dessous de 7 T (figure V.7) dans les mesures sous champ magnétique. Leurs modélisations considèrent par contre que la symétrie du champ cristallin est abaissée de $\bar{3}$m vers 1 par le champ magnétique pour les ions $i = 2, 3, 4$. Cet abaissement induit de nombreux termes supplémentaires dans le hamiltonien dont six (comprenant $\widehat{\mathcal{O}}_2^1$ et $\widehat{\mathcal{O}}_2^2$) sont pris en compte dans les simulations. A plus fort champ magnétique, ce type d'effet devrait donc aussi conduire au dédoublement de la branche ν_4. Pour que l'interprétation proposée puisse aussi expliquer ce dédoublement, il serait nécessaire d'évaluer le déplacement des ions O^{2-} induit par le champ magnétique et de s'assurer que ce déplacement est suffisant (comme on a pu le montrer dans le cas des couplages magnéto-élastiques en comparant les quantités $|D_2^1(\text{calc})/D_2^1(\text{exp})|$ et $|B_2^0(\text{calc})/B_2^0(\text{exp})|$).

Les mesures de diffraction neutronique de Ruminy *et al.* [Rum+19] se focalisent sur les très basses températures (0.07 K) en étudiant l'anisotropie et la dépendance en $(E, \boldsymbol{Q})$ du mode magnéto-élastique MEM et la dispersion du premier doublet excité de champ cristallin. Trois branches (dénommées excitons) sont observées et associées à la présence d'interactions d'échange qui rendent les 4 sites Tb^{3+} inéquivalents (la branche manquante étant le MEM). En $\boldsymbol{Q} = \mathbf{0}$, seuls trois modes sur les quatre sont résolus : le MEM est confondu avec un exciton. C'est aussi ce que l'on observe en spectroscopie THz (où l'on sonde les modes en $\boldsymbol{Q} \simeq \mathbf{0}$) avec 3 pics P0, P1, P2 bien que l'interprétation soit différente. Dans le modèle vibronique, les 4 ions d'un tétraèdre sont équivalents (sans champ magnétique) et un seul ion est suffisant pour obtenir les 3 pics. Notons néanmoins que les 3 pics en spectroscopie THz sont visibles dès ($30 - 40$ K sur la figure V.12) ce qui est plutôt en faveur d'une origine magnéto-élastique au moins dans la partie haute température ($T \geq 6$ K) que lié aux interactions magnétiques.

Au vue des réserves mentionnées sur ci-dessus, l'interprétation de nos mesures en champ magnétique et en température sur deux échantillons par des couplages magnéto-élastiques semble plus robuste. Les résultats de ce travail révèlent un lien possible entre l'amplitude des couplages vibroniques et l'état très basse température (liquide de spin pour l'échantillon C311 et ordre quadrupolaire pour le C119). Remarquons qu'un tel lien ne serait pas étonnant : si ce n'en est pas la seule source, les couplages magnéto-élastiques peuvent être responsables d'interactions quadrupolaires (le lien entre ces deux effets est mentionné dans le paragraphe 1.3.1 du chapitre III). L'amplitude des couplages vibroniques, dépendant de la stoechiométrie précise, pourrait ainsi être reliée à des interactions quadrupolaires plus ou moins importantes qui permettraient de stabiliser (ou non) l'ordre quadrupolaire. Il serait intéressant de déterminer plus précisément quelles interactions quadrupolaires émergent des effets magnéto-élastiques coopératifs multi-ion et de voir si celles-ci peuvent être reliées à l'ordre quadrupolaire apparaissant pour une certaine gamme de paramètre x.

Pour aller plus loin dans la compréhension de l'état très basse température de $Tb_2Ti_2O_7$, plusieurs essais de mesures de spectroscopie THz sur le cryostat à désaimantation adibatique de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL se sont déroulés pendant toute la durée de cette thèse. Ce dispositif sophistiqué permettant d'atteindre des températures inférieures à quelques kelvins en présence d'ouvertures optiques est très récent (2019) et les mesures se sont avérées difficiles. La focalisation du faisceau synchrotron est très complexe et le temps

de refroidissement très long (environ 24 h). Bien qu'une température de 250 mK ait pu être atteinte en présence de l'échantillon et du faisceau synchrotron, les campagnes de mesures ont donné des résultats non reproductibles et donc inexploitables. La meilleure prise en main du dispositif laisse espérer de bons espoirs pour la suite.

Des simulations numériques plus élaborées incluant les interactions entre les ions Tb^{3+} sont aussi envisagées. Mentionnons à ce sujet que la présence de couplages magnéto-élastiques rend la prise en compte des interactions (dipolaires et quadrupolaires) encore plus importante. Pour expliciter cette propriété, il est nécessaire de revenir au caractère non Kramers des ions Tb^{3+}. Cet aspect implique que les éléments de matrice des opérateurs dipolaires $\widehat{\boldsymbol{J}}$ sont nuls entre les fonctions d'ondes d'un même doublet $|\psi_n^{\pm}\rangle$ de champ cristallin : $\langle\psi_n^{\pm}|\widehat{\boldsymbol{J}}\,|\psi_n^{\pm}\rangle = 0$. Seuls des mélanges entre le doublet fondamental $|\psi_0^{\pm}\rangle$ et le premier doublet excité $|\psi_1^{\pm}\rangle$ peuvent être induits : $\langle\psi_0^{\pm}|\widehat{J}^z|\psi_1^{\pm}\rangle \neq 0$. Cet effet sera néanmoins faible puisque la proportion du mélange est de l'ordre $\mathcal{J}/\Delta$ où $\Delta \sim 20\,\mathrm{K}$ est la séparation en énergie entre les deux doublets). A l'inverse, les opérateurs quadrupolaires agissent de façon significativement différente en restaurant des fluctuations de spins : $\langle\psi_i^{\pm}|\widehat{\mathcal{O}}_2^{q\neq 0}|\psi_i^{\mp}\rangle \neq 0$. Même pour de faibles termes quadrupolaires, les deux états d'un même doublet de champ cristallin $|\psi_0^{\pm}\rangle$ et $|\psi_1^{\pm}\rangle$ seront mélangés en proportions équivalentes. L'effet de l'opérateur $\boldsymbol{J}$ sera donc très différent en présence d'une hybridation des quatre états de champ cristallin $|\psi_{0,1}^{\pm}\rangle$ avec les phonons acoustiques (se traduisant par des effets quadrupolaires) puisque même les états très proches en énergie issus de ce mélange seront connectés par l'opérateur dipolaire. Le rôle des interactions est donc très important et celles-ci pourraient expliquer que l'intensité des pics, les effets de la polarisation et la variation en température des mesures en champ magnétique nul ne soient pas reproduites avec un modèle simplifié sans interactions.

6 Conclusion

L'évolution sous champ magnétique des niveaux de champ cristallin de basse énergie de $Tb_2Ti_2O_7$ a pu être obtenue par des mesures spectroscopiques magnéto-optiques THz. Les calculs d'absorption basés sur le hamiltonien de champ cristallin et le hamiltonien Zeeman permettent de reproduire et de comprendre les principales caractéristiques du spectre expérimental dont l'origine des nombreuses branches observées. Néanmoins, l'inclusion des couplages vibroniques spin-réseau dans le modèle assure une meilleure reproduction des données (en particulier le dédoublement d'une branche d'excitation) et révèle la présence d'hybridation entre les états de champ cristallin et les phonons acoustiques transverses au moins jusqu'à 15 T. Une différence d'amplitude significative de ces processus vibroniques est observée en comparant les spectres d'absorption de deux échantillons de $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ avec $x = -0.003$ et $x = +0.003$ jusqu'à 6 K. A basses températures, les mesures de chaleur spécifique suggèrent un état fondamental différent pour ces deux échantillons, liquide de spin pour le premier et ordre quadrupolaire pour le second. La reproduction par les calculs de toutes les mesures de de spectroscopie THz de ces deux échantillons en fonction du champ magnétique et de la température ont permis de montrer que les multiples hybridations entre excitations de champ cristallin et phonons dans $Tb_2Ti_2O_7$ sont sensibles à la stoechiométrie précise x et sont donc d'une importance capitale pour comprendre l'état fondamental intriqué de ce composé.

Chapitre VI

Influence d'un champ magnétique local dans $Tb_2Ir_2O_7$

A l'inverse du composé $Tb_2Ti_2O_7$, les ions Tb^{3+} de $Tb_2Ir_2O_7$ s'ordonnent magnétiquement dès 130 K sous l'influence de l'iridium et cet ordre évolue en dessous de 10 K avec la mise en place d'interactions Tb−Tb. Ces résultats sont confirmés et approfondis par de nouvelles mesures de diffraction neutronique et une nouvelle analyse des données de diffusion inélastique de neutrons obtenues par Emilie Lefrançois durant sa thèse [Lef16]. La comparaison de l'ensemble de ces résultats avec des simulations numériques montre que la majorité des propriétés magnétiques du composé associés aux ions Tb^{3+} sont bien comprises en tenant compte d'une façon simplifiée des interactions entre les terres rares. Les caractéristiques non reproduites soulèvent la présence d'interactions plus complexes, probablement d'origine quadrupolaire.

Collaborations : Rafik Ballou, Julien Robert, Emilie Lefrançois, Elsa Lhotel, Pascal Lejay, Abdel Hadj-Azzem (Institut Néel) ; Françoise Damay, Sylvain Petit (LLB) ; Jacques Ollivier, Björn Fåk (ILL).

FIGURE VI.1 – **Poudre de $Tb_2Ir_2O_7$.**

Plan du chapitre VI. Influence d'un champ magnétique local dans $Tb_2Ir_2O_7$

1 Introduction **163**
1.1 Interêt des oxides iridates 163
1.2 Etats magnétiques originaux dans les pyrochlores iridates . 164

2 Diffusion de neutrons **167**
2.1 Diffraction sur poudre : ordre magnétique 167
2.2 Diffusion inélastique sur poudre : excitations magnétiques . 170

3 Champ cristallin et champ moléculaire de l'iridium **173**
3.1 Hypothèses 175
3.1.1 Dépendance en température du champ moléculaire de l'iridium 175
3.1.2 Niveaux de champ cristallin 177
3.1.3 Intensité diffusée inélastique d'origine magnétique 177
3.2 Recherche de paramètres 178

4 Effet des interactions **185**
4.1 Etude numérique du diagramme de phase en champ moyen 185
4.2 Comparaison avec les données expérimentales 187

5 Discussion : interactions quadrupolaires **188**

6 Conclusion **190**

1 Introduction

La présence d'un ion magnétique sur le site M des oxides pyrochlores $R_2M_2O_7$ diversifie les états magnétiques possibles par rapport aux composés voisins où M est non magnétique. Les pyrochlores iridates, avec $M = \mathrm{Ir}$, font partie des plus prometteurs : en plus de nouvelles phases magnétiques, les oxides d'iridium pourraient stabiliser des phases électroniques originales liées au fort couplage spin-orbite des ions Ir^{4+}. L'objectif de cette section est de présenter une courte revue des différents éléments importants dans ces systèmes et d'introduire le cas particulièrement intriguant de $Tb_2Ir_2O_7$.

1.1 Interêt des oxides iridates

La richesse de la physique induite par l'iridium provient de sa configuration $5d$. La grande extension de ces orbitales conduit à une hiérarchie des interactions dans les solides très différentes de celle des terres rares : le champ cristallin $10D_\mathrm{q}$ prédomine largement les corrélations électroniques U et le couplage spin orbite λ. De plus, à l'inverse des éléments $3d$ pour lesquels $U \gg \lambda$, le couplage spin orbite peut être du même ordre de grandeur que les corrélations électroniques : l'extension spatiale des orbitales d augmente avec le nombre quantique n (ce qui réduit la répulsion coulombienne U) et le couplage spin orbite λ croît comme Z^4/n^3. Pour illustrer ces caractéristiques, il est instructif de considérer le modèle de Hubbard [1]

$$\widehat{\mathcal{H}} = -t \sum_{i,j;\ \alpha,\beta} \left(\widehat{c}^\dagger_{i\alpha}\widehat{c}_{j\beta} + \widehat{c}_{i\alpha}\widehat{c}^\dagger_{j\beta}\right) + \lambda \sum_i \widehat{\boldsymbol{L}}_i \cdot \widehat{\boldsymbol{S}}_i + U \sum_{i;\ \alpha} \widehat{n}_{i\alpha\uparrow}\widehat{n}_{i\alpha\downarrow} \tag{VI.1}$$

où $\widehat{c}_{i\alpha}$ (respectivement $\widehat{c}^\dagger_{i\alpha}$) est l'opérateur annihilation (respectivement création) d'un électron dans l'orbitale α sur le site i, $\widehat{\boldsymbol{S}}_i$ (respectivement $\widehat{\boldsymbol{L}}_i$) l'opérateur moment cinétique de spin (respectivement moment cinétique orbital) du site i et $\widehat{n}_{i\alpha\uparrow}$ (respectivement $\widehat{n}_{i\alpha\downarrow}$) l'opérateur densité d'occupation du site i dans l'orbitale α avec un spin *up* $\uparrow$ (respectivement spin *down* $\downarrow$). Un diagramme de phase schématique en fonction de U/t et λ/t est visible sur la figure VI.2a. Dans la partie $t \gg \lambda, U$, un état métallique ou isolant de bande est obtenu. Pour des corrélations électroniques plus importantes ($U \gg t, \lambda$), l'état stabilisé est un isolant de Mott. A l'inverse, pour un couplage spin orbite important ($\lambda \gg U, t$), des semi-métaux [2] ou des isolants topologiques (de bande) [3] sont attendus [PB10 ; KYI11 ; WGK13]. Les oxides d'iridates tendraient à se situer dans la partie du diagramme $U, \lambda \gg t$ où les phases prédites sont regroupées sous l'appellation SOCMI (isolant de Mott à couplage spin orbite) [Wit+14].

Dans les pyrochlores $R_2Ir_2O_7$, la valence de l'iridium est 4+ et conduit à une configuration électronique $[\mathrm{Xe}]4f^{14}5d^5$. Le champ cristallin, formé de 6 ions oxygènes O^{2-}, est octaèdrique pour $x = 0.3125$ où x est la position libre des oxygènes 48f. Expérimentalement, x est généralement faiblement supérieur à 0.3125 dans les pyrochlores [SAS83] si bien qu'il est pertinent

1. Les termes d'interaction de Coulomb entre des électrons de spins opposés et d'orbitales différentes ainsi que de spins parallèles dans des orbitales différentes (responsables des deux premières règles de Hund) sont de moindre importance dans ces systèmes et ont été négligés.

2. Les semi-métaux sont caractérisés par une faible densité d'état au niveau de Fermi. Le sommet de la bande de valence est typiquement d'énergie légèrement supérieure au bas de la bande de conduction et ces deux extrema sont situés à des vecteurs $\boldsymbol{k}$ de l'espace réciproque différents.

3. Les isolants topologiques sont des matériaux isolant dans leur volume (la structure de bande possède un gap) mais avec des états de surface conducteurs protégés par la topologie au niveau du gap.

de considérer en première approximation un environnement parfaitement octaédrique. La dégénérescence des orbitales $5d$ est levée en deux orbitales e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) de haute énergie séparées par $10D_q \approx 2-4\,\text{eV}$ des trois orbitales t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) de basse énergie. Avec 5 électrons sur les orbitales t_{2g}, l'état stabilisé est de spin total $S = 1/2$. L'interaction prédominante est ensuite le couplage spin orbite. La projection de l'opérateur $\boldsymbol{L}$ sur les états t_{2g} indique qu'ils sont équivalents à des états de moment angulaire effectif $l_{\text{eff}} = -1$: les états propres de couplage spin-orbite sont alors caractérisées par un moment angulaire total effectif $j_{\text{eff}} = l_{\text{eff}} \pm S$. Les orbitales t_{2g} sont ainsi séparées en un doublet $j_{\text{eff}} = 1/2$ d'énergie supérieure à un quadruplet $j_{\text{eff}} = 3/2$. En conséquence, les 5 électrons d sont répartis tels que les états $j_{\text{eff}} = 3/2$ soient entièrement remplis tandis que l'état $j_{\text{eff}} = 1/2$ est peuplé d'un seul électron[4]. Dans le cadre du modèle de Hubbard de l'équation VI.1, ce système est modélisé par une bande $j_{\text{eff}} = 1/2$ de faible largeur autour du niveau de Fermi E_F et les corrélations électroniques U pourraient ainsi induire un état SOCMI [Kim+08 ; Wit+14]. La figure VI.2b résume schématiquement ce diagramme d'énergie. En terme de magnétisme, plusieurs modèles prédisent un état fondamental antiferromagnétique *all-in all-out* (AIAO) où tous les spins sont dirigés selon les axes d'anisotropie du champ cristallin et pointent vers l'intérieur ou vers l'extérieur d'un tétraèdre. Cet état brise la symétrie de renversement du temps mais conserve l'inversion spatiale. En conséquence, des phases électroniques SOCMI originales (isolant axionique ou semi-métal de Weyl) sont prédites [Go+12 ; Wan+11 ; WK12 ; WGK13]. En l'absence de brisure de symétrie de renversement du temps, la coopération entre le couplage spin orbite et les corrélations électroniques pourraient stabiliser un état isolant de Mott topologique [PB10 ; KYI11].

1.2 Etats magnétiques originaux dans les pyrochlores iridates

Un changement de pente dans la résistivité est observé dans les pyrochlores $R_2Ir_2O_7$ à une température critique $T_N \approx 120-150\,\text{K}$ (R = Lu, Yb, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu et Sm) ou $T_N \approx 30\,\text{K}$ (R = Nd). Cette variation est associée à un changement d'état électronique [YM01 ; Mat+07 ; Mat+11]. Il s'agit d'une transition métal isolant ou métal semi-conducteur lorsque le rayon ionique de R^{3+} est grand et d'une transition entre deux états isolants dans le cas inverse. La faible résistivité mesurée dans la phase isolante en comparaison avec les isolants traditionnels traduit les caractéristiques particulières de l'ion Ir^{4+}. Le diagramme de phase est présenté sur la figure VI.3a. Une transition de phase magnétique est aussi observée à cette même température T_N. Le faible moment de l'iridium Ir^{4+} et la forte absorption des neutrons par cet élément rend la détermination directe de l'ordre difficile. Les premiers résultats d'aimantation [TWH01 ; YM01 ; Mat+07], chaleur spécifique [TWH01] et μSR (rotation et relaxation du spin du muon) [Zha+11 ; Dis+12] ont indiqué qu'il s'agissait d'une transition du second ordre vers un ordre antiferromagnétique. Un état AIAO a été suggéré par diffraction inélastique résonnante des rayons X [Sag+13] et μSR [Dis14] en émettant de fortes hypothèses sur le composé. La confirmation a finalement été obtenue par diffraction neutronique en sondant le magnétisme de l'iridium via son interaction avec le magnétisme des terres rares dans les pyrochlores $R_2Ir_2O_7$ où R est un élément magnétique. Le comportement

4. La prise en compte de la légère distorsion du champ cristallin pour $x \neq 0.3125$ sépare les deux états $j_{\text{eff}} = 3/2$ et les mélange avec les états $j_{\text{eff}} = 1/2$. Pour Ir^{4+}, l'état peuplé de plus haute énergie reste un doublet (Kramers) à moitié rempli dont le caractère varie entre $j_{\text{eff}} = 1/2$ et $S = 1/2$ en fonction du rapport entre le couplage spin-orbite et la distorsion.

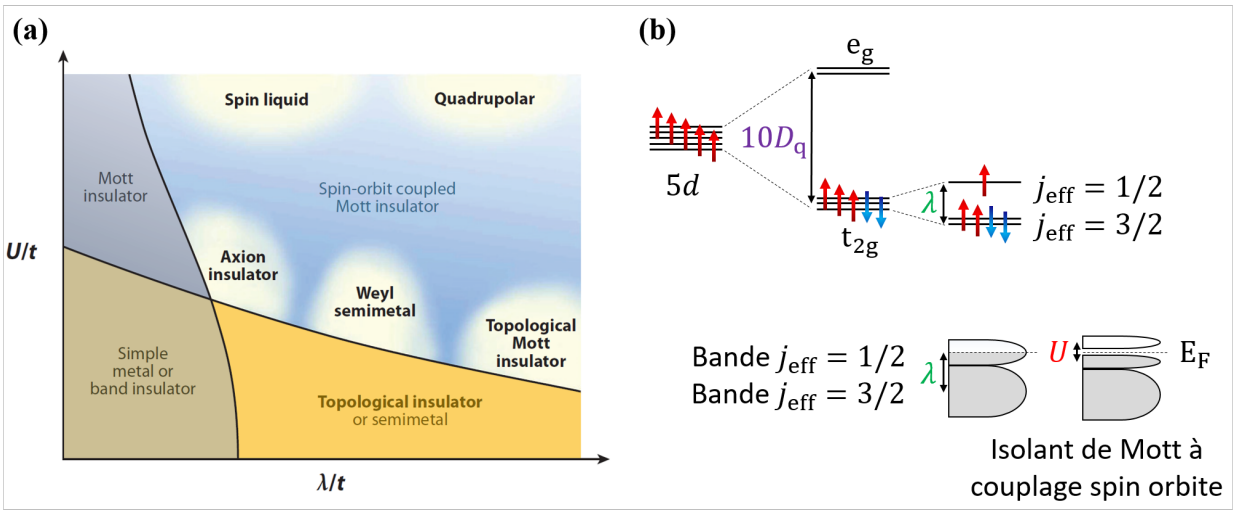


FIGURE VI.2 – **Composés à fort couplage spin orbite. (a)** Schéma du diagramme de phase générique des oxydes iridates en fonction de la force des interactions U/t et du couplage spin-orbite λ/t. Figure de la référence [Wit+14]. **(b)** Illustration du diagramme d'énergie pour les pyrochlores iridates. En haut : levée de dégénérescence des orbitales $5d$ par le champ cristallin $10D_{\text{q}}$ et le couplage spin orbite λ. En bas : illustration de la structure de bande. La petite largeur de la bande $j_{\text{eff}} = 1/2$ permet d'induire un état isolant de Mott SOCMI pour U modéré.

des ions magnétiques R^{3+} est effectivement uniquement piloté par le champ moléculaire de l'iridium (illustré sur la figure VI.3b) et par le champ cristallin tant que les interactions entre terres rares restent faibles (au dessus de $10 - 20\,\text{K}$). Pour les ions R = Ho, Dy et Tb, d'anisotropie principalement Ising dans les composés voisins $R_2M_2O_7$, ou pour Gd de moment magnétique Heisenberg, un ordre AIAO de la terre rare est induit par l'iridium dès T_{N}. A l'inverse, pour R = Er et Yb (anisotropie planaire XY), aucun ordre magnétique de la terre rare n'est stabilisé. Des arguments de symétrie permettent de conclure que dans tous ces composés, l'iridium s'ordonne AIAO à $T = T_{\text{N}}$. Cette mise en ordre induit aussi un ordre AIAO de la terre rare lorsque l'anisotropie est compatible (Ising ou Heisenberg) mais rentre en compétition avec le champ cristallin pour une anisotropie (planaire) incompatible [Lef+15]. La confirmation d'un tel état magnétique pour les ions Ir^{4+} rend possible l'existence des états électroniques SOCMI necessitant une brisure de symétrie de renversement du temps mais une conservation de l'inversion spatiale. Plusieurs études expérimentales tentent d'élucider la nature des états électroniques des pyrochlores iridates [Tok+14 ; Tia+15].

A plus basse température, les interactions magnétiques entre les terres rares ne sont plus négligeables et on peut s'attendre à de nouveaux comportements magnétiques. Dans $Gd_2Ir_2O_7$, les interactions entre les ions Gd^{3+} induisent la mise en ordre d'une composante planaire du moment magnétique dans une configuration appelée Palmer-Chalker en plus de l'ordre AIAO. Cette structure ne peut être expliquée sans une faible anisotropie du Gd^{3+}, révélée ici par son interaction avec l'ion magnétique Ir^{4+} [Lef+19]. Pour une anisotropie XY des moments magnétiques, l'influence du champ moléculaire de l'iridium est tout aussi

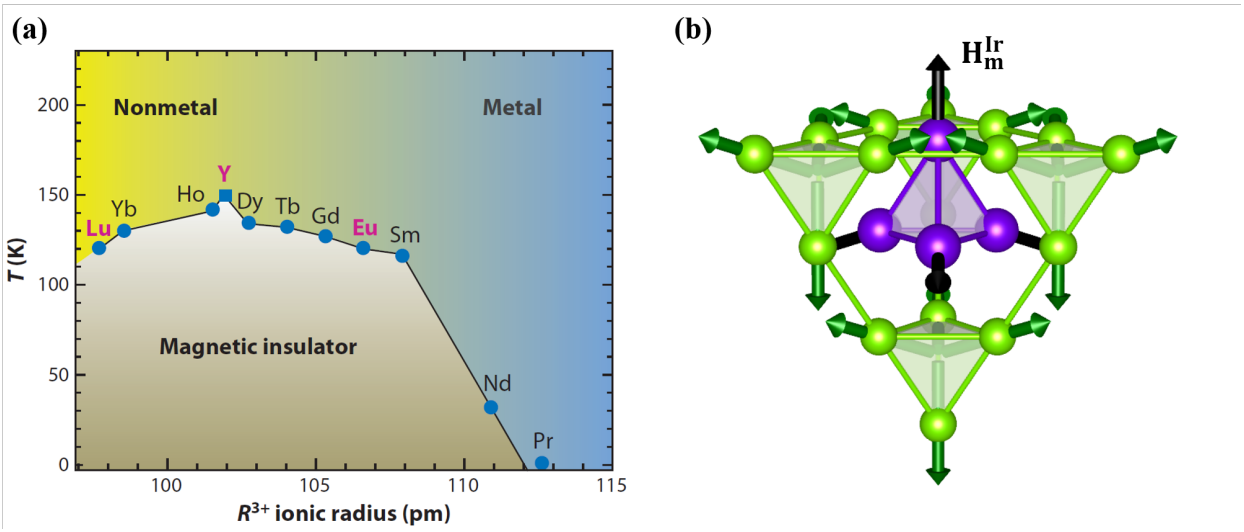


FIGURE VI.3 – **Composés pyrochlores $R_2Ir_2O_7$. (a)** Diagramme de phase de $R_2Ir_2O_7$. Figure de la référence [Wit+14]. **(b)** Illustration de l'ordre magnétique du sous réseau Ir^{4+} (en vert) et du champ moléculaire H_m^{Ir} généré sur le sous réseau de terre rare R^{3+} (en violet).

subtile : un ordre ferromagnétique est reporté dans $Yb_2Ir_2O_7$ en dessous de 2 K mais avec un moment magnétique fortement réduit, conséquence d'une compétition entre le champ moléculaire AIAO de l'iridium et les interactions entre les ions Yb^{3+} [Jac+20]. Pour $Er_2Ir_2O_7$, aucun ordre du sous réseau Er^{3+} n'est détecté jusqu'à 70 mK. Des corrélations à courte portée sont néanmoins observées [Lef+15], mais la nature de l'état magnétique à basse température reste inconnue. A l'inverse, des états très particuliers apparaissent pour des ions d'anisotropie Ising. Dans $Nd_2Ir_2O_7$, l'ordre du sous réseau Nd reste parfaitement AIAO jusqu'à au moins 1.8 K mais la valeur du moment du Nd^{3+} est réduite de moitié par rapport à ce qui est calculé dans le doublet fondamental de champ cristallin. Cette caractéristique pourrait être liée à des fluctuations quantiques [GRK16]. Dans $Ho_2Ir_2O_7$ et $Dy_2Ir_2O_7$, des mesures de diffraction de neutrons montrent que le moment ordonné AIAO sature à la moitié de la valeur attendue à basse température. La phase stabilisée est un cristal de monopole *3-in 3-out* fragmenté : un seul degré de liberté, le moment magnétique Ising, fragmente thermodynamiquement en deux parties et chacune est associée à une phase différente : un ordre antiferromagnétique AIAO et une phase de Coulomb désordonnée avec des corrélations prédominantes ferromagnétiques [Lef+17 ; Cat+20]. Cette dernière rappelle la physique des glaces de spin dans $Ho_2M_2O_7$ et $Dy_2M_2O_7$ où M = Ti, Sn est non magnétique. Pour $Tb_2Ir_2O_7$, un changement d'état magnétique est suggéré par la présence d'une bosse dans la susceptibilité magnétique DC vers $5-10$ K [Lef+15] et confirmé par la mise en évidence d'un pic de Bragg magnétique non compatible avec un ordre AIAO en dessous de 10 K. Celui-ci est interprété comme une mise en ordre additionnelle des composantes transverses du moment magnétique du Tb^{3+} dans un arrangement dénommé Γ_5 jusqu'à 1.5 K [GRK17]. L'origine de cette mise en ordre n'est toujours pas établie. On propose dans ce chapitre de poursuivre l'étude de ce composé, dans l'objectif de déterminer l'origine de son état fondamental et de la composante Γ_5, mais aussi de mieux comprendre la physique des pyrochlores au terbium.

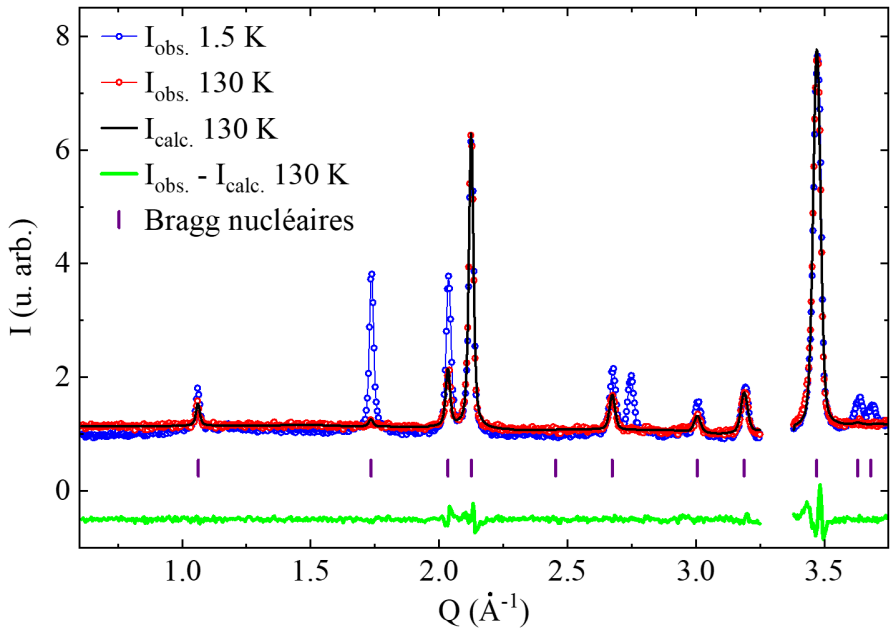


FIGURE VI.4 – **Diffractogrammes de neutrons sur poudre de $Tb_2Ir_2O_7$.** Mesures à 130 K (en rouges) et 1.5 K (en bleu). L'intensité supplémentaire visible à 1.5 K est d'origine magnétique. L'affinement de Rietveld des données 130 K (ligne noire) permet d'obtenir la position des pics de Bragg nucléaires (traits violets). La différence entre les données et l'affinement à 130 K correspond à la ligne verte, décalée de 0.5 en ordonnée.

2 Diffusion de neutrons

2.1 Diffraction sur poudre : ordre magnétique

Afin de confirmer la structure magnétique de $Tb_2Ir_2O_7$ déterminée dans les précédentes études jusqu'à 1.5 K [GRK17] et de sonder les plus basses températures, nous avons effectué une mesure de diffraction neutronique sur poudre sur le diffractomètre G4.1 au laboratoire Léon Brillouin (LLB) avec une longueur d'onde incidente $\lambda_i = 2.426$ Å. Un cryostat classique a été utilisé dans la gamme $1.5 - 130$ K tandis qu'un réfrigirateur à dilution a permis de descendre en dessous de 1.5 K et jusqu'à 26 mK. La figure VI.4 présente les mesures à 130 K, 1.5 K et l'affinement des données à 130 K avec le logiciel FULLPROF [Rod93]. Des pics de Bragg magnétiques sont visibles dans la différence entre les diffractogrammes obtenus en dessous de 50 K et celui mesuré à 130 K au dessus la température d'ordre T_N. Ces intensités apparaissent aux mêmes positions que les pics de Bragg nucléaires[5] et peuvent donc être indexées avec un vecteur de propagation $\boldsymbol{k} = (0, 0, 0)$: la périodicité de l'ordre magnétique est identique à la périodicité cristallographique.

5. On peut remarquer la présence d'un pic magnétique en $Q = 2.75$ Å^{-1} sur la figure VI.4 et de deux pics magnétiques calculés sur la figure VI.5 qui n'apparaissent pas sur une position de Bragg nucléaire. Il s'agit d'une position avec une extinction systématique du pic de Bragg nucléaire liée à l'aspect face centrée du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les pics de Bragg magnétiques ne sont pas affectés par ces extinctions et le vecteur de propagation est bien $\boldsymbol{k} = \mathbf{0}$.

La théorie des représentations des groupes permet de déterminer les différentes structures magnétiques classiques possibles à partir de la position des atomes magnétiques, du groupe d'espace et du vecteur de propagation. Pour des atomes magnétiques en position de Wyckoff 16c (Ir^{4+}) ou 16d (Tb^{3+}) dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ et avec un vecteur de propagation $\boldsymbol{k} = (0, 0, 0)$, la représentation Γ de la structure magnétique est décomposée en

$$\Gamma = \Gamma_3 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_7 \oplus 2\Gamma_9. \tag{VI.2}$$

Les notations $\Gamma_{3,5,7,9}$ sont associées aux différentes représentations irréductibles du groupe ponctuel $m\bar{3}m$ et classifient les ordres possibles. Le tableau III.5 décrit en détail ces différents ordres dans le repère local $(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{y}_i, \boldsymbol{z}_i)$ de chaque ion i d'un tétraèdre. Ces repères sont définis dans le tableau III.4. L'affinement de Rietveld des mesures permet alors, en testant les différentes possibilités de l'équation VI.2, d'avoir accès à l'ordre stabilisé. Bien que la position des pics de Bragg nucléaires et magnétiques soit identique, il a été possible d'affiner simultanément les structures nucléaires et magnétiques. On présente ici les résultats.

Ordre magnétique *all-in all-out* pour $T \geq 10\,\mathrm{K}$. Au dessus de 10 K, l'intensité des pics de Bragg magnétiques est bien modélisée par une structure AIAO (représentation Γ_3) sur les deux sous réseaux Ir^{4+} et Tb^{3+}. Il s'agit d'un ordre où tous les moments magnétiques $\boldsymbol{M}_i$ d'un tétraèdre sont dirigés le long des axes locaux d'anisotropie $\boldsymbol{z}_i \propto \langle 111 \rangle$ et pointent tous *in* ou tous *out* pour un tétraèdre donné :

$$\boldsymbol{M}_i^{\Gamma_3} \propto \boldsymbol{z}_i. \tag{VI.3}$$

Ce résultat est en accord avec les études précédentes [Lef+15 ; GRK17]. L'ordre AIAO apparaît dans un premier temps sur le sous réseau Ir^{4+} à $T_N \approx 130\,\mathrm{K}$ et induit, lorsque la température baisse, un ordre AIAO similaire sur le sous réseau Tb^{3+} du fait d'interactions antiferromagnétiques entre les terres rares Tb^{3+} et ses six voisins Ir^{4+}. Le faible moment sur le site Ir^{4+} a été fixé à $0.36\,\mu_B$ lors des affinements de 50 K jusqu'à la plus basse température et correspond à la valeur moyenne obtenue lors d'affinements préliminaires. La présence de celui-ci améliore l'accord avec les données expérimentales mais la trop faible longueur de diffusion de l'iridium n'a pas permis d'avoir accès à sa dépendance en température.

Apparition d'une composante magnétique planaire ordonnée pour $T < 10\,\mathrm{K}$. En dessous de 10 K et jusqu'à 1.5 K, une faible intensité non compatible avec un ordre AIAO apparait et augmente en $Q \approx 1.05\,\text{Å}^{-1}$ (position de Bragg (111)). Celle-ci est liée à un changement de l'ordre magnétique du sous réseau Tb^{3+} sous l'influence des interactions magnétiques Tb − Tb. La description du moment magnétique du Tb^{3+} lors des affinements par une composante AIAO et une composante additionnelle appartenant à la représentation Γ_5 permet de reproduire les mesures. La structure Γ_5 est caractérisée par des moments magnétiques dans le plan $(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{y}_i)$ perpendiculaire aux axes locaux d'anisotropie et tels que [6] :

$$\boldsymbol{M}_i^{\Gamma_5} \propto (\cos\phi\, \boldsymbol{x}_i + \sin\phi\, \boldsymbol{y}_i). \tag{VI.4}$$

6. La représentation Γ_5 possède deux vecteurs de base Ψ_2 et Ψ_3 qui correspondent respectivement à $\phi = 0$ et $\phi = \pi/2$. Comme on ne peut pas distinguer Ψ_2 et Ψ_3 en diffraction sur poudre, seule une des deux composantes (Ψ_2) est inclue dans l'affinement.

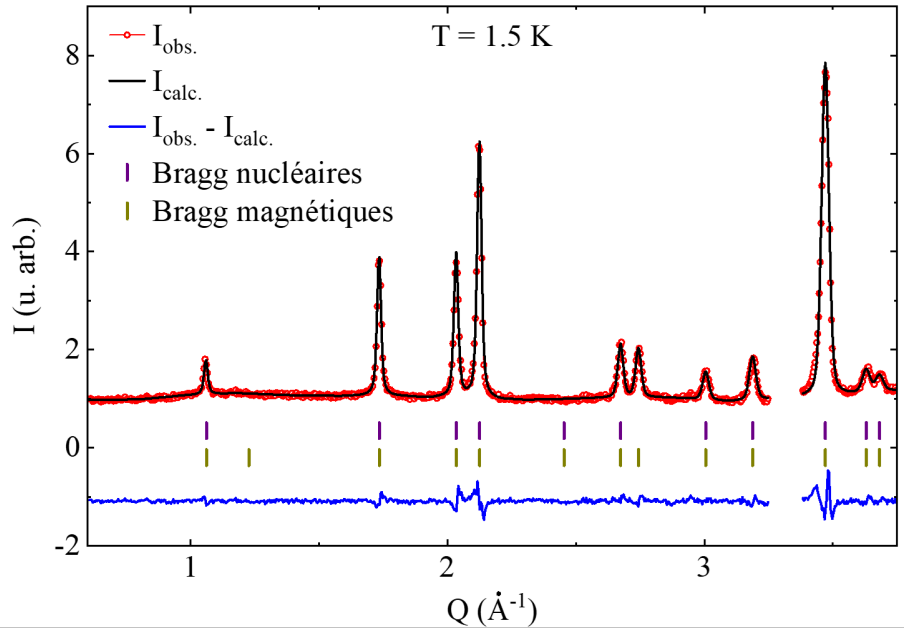


FIGURE VI.5 – **Diffractogramme de neutrons sur poudre de $Tb_2Ir_2O_7$ à 1.5 K.** Les données observées sont en rouge et l'intensité calculée par un affinement de Rietveld en noir. La différence des deux (en bleu) montre un affinement satisfaisant. Les positions des pics de Bragg nucléaires et magnétiques sont indiquées par des traits violets et or respectivement. La présence de deux pics de Bragg magnétiques à des positions sans pics de Bragg nucléaires n'est pas incompatible avec un vecteur de propagation $\boldsymbol{k} = (0, 0, 0)$ comme discuté dans la note 5. Le moment magnétique des ions Ir^{4+} a été fixé à $0.36\,\mu_B$ pour l'affinement.

On présente sur la figure VI.5 l'affinement à 1.5 K dont les facteurs d'accord (définis par l'équation II.96) sont très satisfaisants : $R_B = 1.51$, $R_F = 1.92$ et $R_M = 1.69$. A nouveau, ce résultat est en accord avec les études antérieures [GRK17].

Absence d'évolution en dessous de 1.5 K. La figure VI.6a présente les diffractogrammes mesurés avec le réfrigirateur à dilution entre 1.5 K et 26 mK. Aucun changement n'est observé entre ces deux températures : la structure magnétique et l'amplitude des moments magnétiques n'évoluent plus en dessous de 1.5 K.

Moment magnétique ordonné. La figure VI.6b montre l'évolution du moment du Tb^{3+} affiné et de ses composantes AIAO et Γ_5 entre 50 K et 1.5 K. A 1.5 K, le moment magnétique du Tb^{3+} est de $5.42 \pm 0.15\,\mu_B$ avec une composante AIAO $5.18 \pm 0.12\,\mu_B$ et une composante Γ_5 de $1.59 \pm 0.12\,\mu_B$. L'angle entre le moment magnétique des ions Tb^{3+} et les axes locaux $\boldsymbol{z}_i = \langle 111 \rangle$ est donc d'environ 17° à 1.5 K. La dépendance en température de la composante AIAO ne suit pas une fonction de Brillouin et sa variation indique qu'elle est induite par le champ moléculaire du sous réseau Ir^{4+}. A l'inverse, la composante Γ_5 semble suivre une fonction de Brillouin ce qui confirme que cette mise en ordre additionnelle provient des interactions entre les ions terres rares.

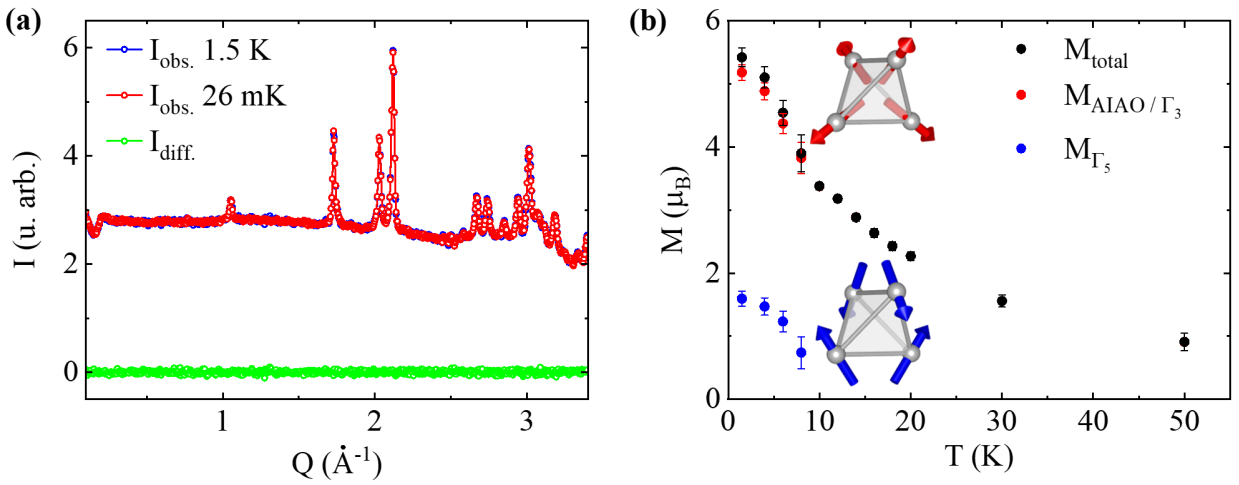


FIGURE VI.6 – **Evolution du moment magnétique du Tb^{3+} dans $Tb_2Ir_2O_7$. (a)** Dans la gamme 0.026 – 1.5 K : diffractogrammes mesurés à 1.5 K (en rouge) et 26 mK (en bleu) avec le réfrigirateur à dilution dont la différence (en vert) ne montre aucune évolution. **(b)** Dans la gamme 1.5 – 50 K : évolution du moment magnétique ordonné total (en noir) et des composantes AIAO (en rouge) et Γ_5 (en bleu) du Tb^{3+}.

2.2 Diffusion inélastique sur poudre : excitations magnétiques

Plusieurs campagnes de mesures de diffusion inélastique de neutrons sur poudre du composé $Tb_2Ir_2O_7$ ont été menées dans le cadre de la thèse d'Emilie Lefrançois [Lef16] et dans la continuité de celle-ci. Cette section présente une nouvelle analyse de ces données.

La première série de mesure a eu lieu en 2014 sur le spectromètre temps de vol IN4 à l'ILL. Les cartes $S(Q, E)$ (où S est la fonction de diffusion, $\hbar Q$ la quantité de mouvement transférée et $E = \hbar\omega$ l'énergie transférée) obtenues à 2 K, 30 K, 150 K et 300 K avec une longueur d'onde incidente $\lambda_i = 1.2$ Å sont présentées sur la figure VI.7a. L'intensité diffusée visible vers 10 meV à $T = 2$ K diminue lorsque l'amplitude du vecteur de diffusion Q augmente ce qui révèle une origine magnétique. L'absence de dispersion est caractéristique d'un niveau de champ cristallin. La diffusion à faible énergie et à grand vecteur de diffusion ($Q \approx 5$ Å^{-1}, 6.75 Å^{-1} et 8 Å^{-1}) ainsi que les taches autour de 20 meV, plus prononcées lorsque la température augmente, sont à l'inverse d'origine phononique. Finalement, l'intensité visible autour de 36 meV est assez uniforme et seulement moins intense vers $Q = 5$ Å^{-1} ce qui semble indiquer une origine mixte. Une mesure supplémentaire à 2 K et $\lambda_i = 0.8$ Å ne montre pas de diffusion additionnelle jusqu'à au moins 100 meV. La figure VI.7b montre l'intégration des données sur les faibles valeurs de Q, entre 0 à 4 Å^{-1}. On observe un décalage des pics à 10 meV et 36 meV vers les basses énergies lorsque la température augmente et une intensité diffusée additionnelle à 14 meV, notamment sur la courbe $T = 30$ K.

La comparaison de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion Q avec le facteur de forme magnétique au carré $f^2(Q)$ de l'ion Tb^{3+} (figure VI.8) permet de confirmer l'interprétation de la nature des excitations repérées à $E = 10$ meV, 14 meV et 36 meV. Pour cela, l'intensité est intégrée sur une gamme $2\Delta E$ autour de E. Les paramètres ΔE

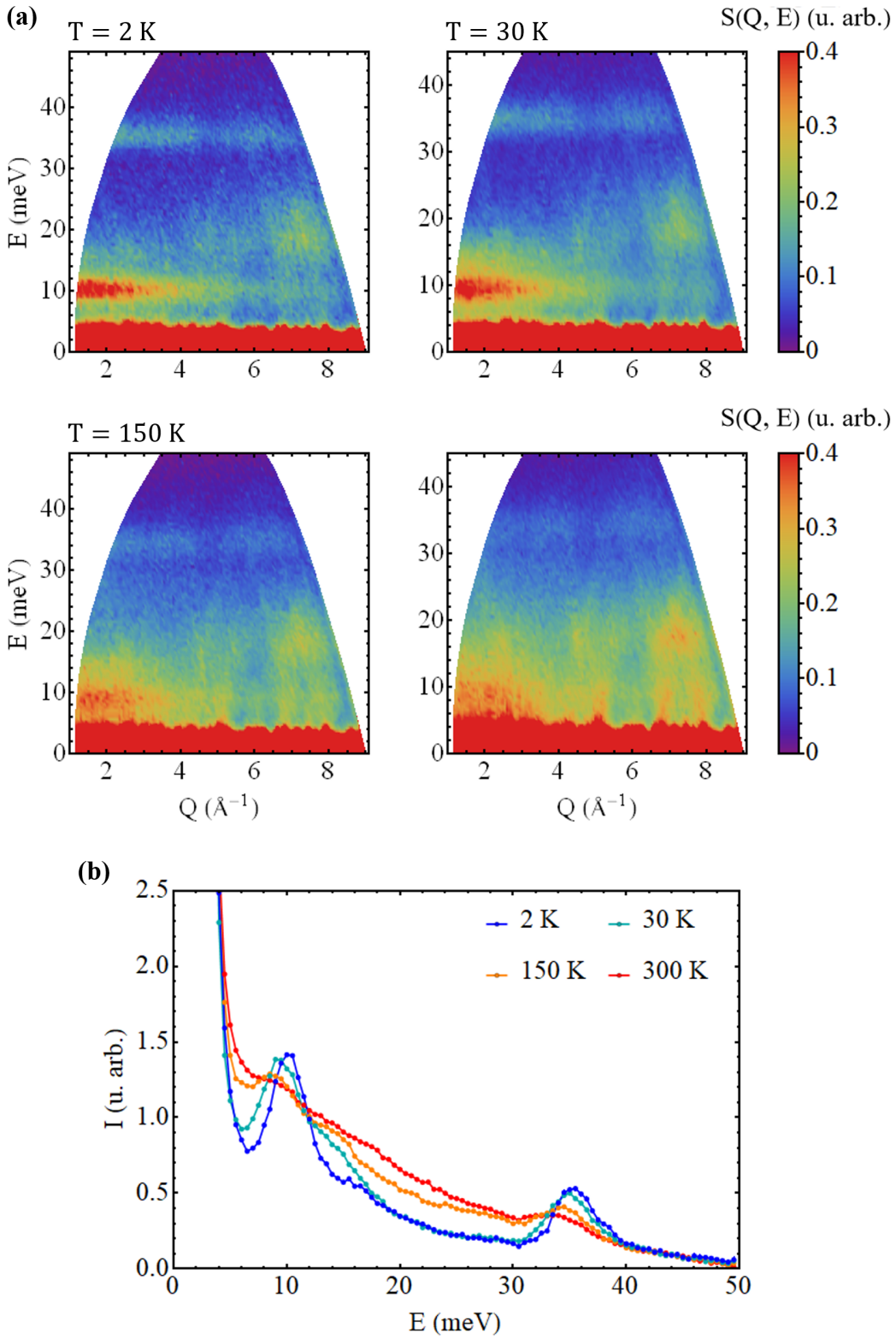


FIGURE VI.7 – **Intensité de neutrons diffusés mesurée sur IN4 avec une longueur d'onde incidente $\lambda_i = 1.2$ Å. (a)** Cartes $S(Q, E)$. De gauche à droite et de haut en bas : $T = 2$ K, $T = 30$ K, $T = 150$ K et $T = 300$ K. **(b)** Intensité intégrée entre 0 et 4 Å^{-1}.

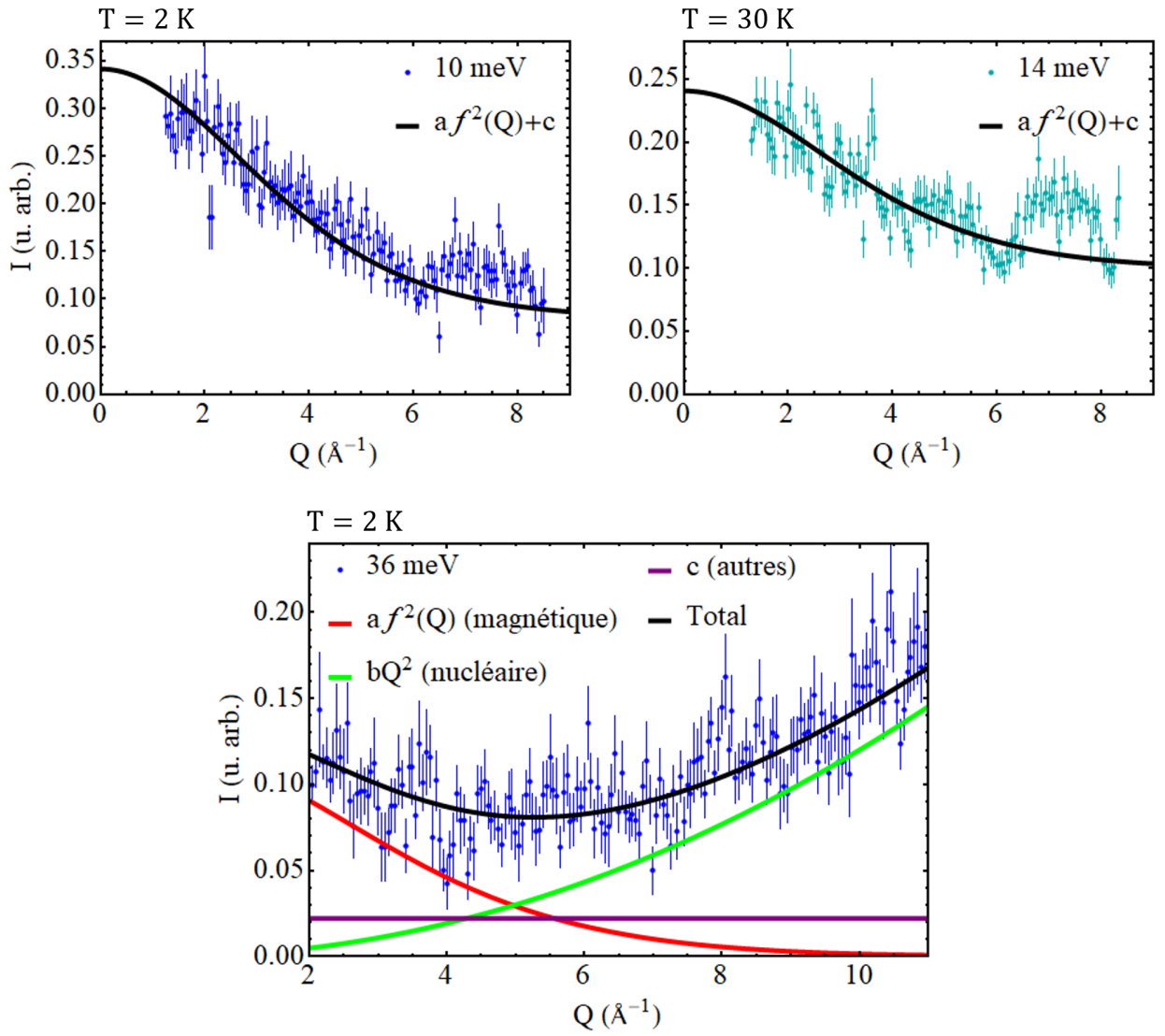


FIGURE VI.8 – **Comparaison des données de IN4 intégrées sur une largeur $2\Delta E$ autour de la position E des excitations avec un modèle de diffusion.** Les données mesurées sont en bleu pour $T = 2\,\mathrm{K}$ et en cyan pour $T = 30\,\mathrm{K}$. Le modèle utilisé (décrit dans le texte principal) est en noir. En haut à gauche : $E = 10\,\mathrm{meV}$, $\Delta E = 2\,\mathrm{meV}$ et $\lambda_\mathrm{i} = 1.2\,\text{Å}$. En haut à droite : $E = 14\,\mathrm{meV}$, $\Delta E = 1\,\mathrm{meV}$ et $\lambda_\mathrm{i} = 1.2\,\text{Å}$. En bas : $E = 36\,\mathrm{meV}$, $\Delta E = 2\,\mathrm{meV}$ et $\lambda_\mathrm{i} = 0.8\,\text{Å}$.

sont choisis comme étant la demi largeur à mi hauteur du pic considéré sur des coupes à faible Q fixé : $\Delta E = 2\,\mathrm{meV}$, $1\,\mathrm{meV}$ et $2\,\mathrm{meV}$ respectivement. Le facteur de forme est calculé dans l'approximation dipolaire à partir de la relation III.59 et est multiplié par un facteur d'échelle a. Une intensité additionnelle constante en Q, modélisée par un paramètre c, est ajoutée au modèle afin de prendre en compte les contributions indépendantes de Q (bruit de fond, diffusion incohérente, diffusion multiple, etc). Le bon accord à faible vecteur de diffusion obtenu pour $E = 10\,\mathrm{meV}$ et $E = 14\,\mathrm{meV}$ confirme l'hypothèse de niveaux de champ cristallin. L'intensité supplémentaire visible à plus grand vecteur de diffusion est liée aux croisements

avec des branches de phonon acoustique. Pour $E = 36\,\text{meV}$, un bon accord est obtenu en comparant l'intensité diffusée à un modèle prenant en compte le facteur de forme magnétique au carré $af^2(Q)$, une contribution phononique incohérente bQ^2 et un terme constant c. On identifie ainsi deux contributions principales : un niveau de champ cristallin visible à faible Q et une contribution phononique incohérente responsable de l'intensité diffusée à grand Q.

Une seconde série de mesures, sur le spectromètre temps de vol IN5 (ILL) en 2016, permet de sonder les basses énergies. La figure VI.9a présente les cartes $S(Q, E)$ mesurées avec une longueur d'onde $\lambda_\text{i} = 4.8\,\text{Å}$ à 1.5 K, 5 K, 10 K, 20 K, 50 K et 100 K et la figure VI.9b l'intensité intégrée sur $Q \in [0, 2.5]\text{Å}^{-1}$ dans la partie énergie positive (perte d'énergie du neutron). On relève sur la carte à 1.5 K deux excitations magnétiques centrées en 0.4 meV et 1.4 meV. Le peuplement thermique de ces niveaux explique la réduction de l'intensité des transitions à haute température. La dispersion visible en dessous de 20 K entre ces deux niveaux révèle la présence d'interactions entre les terres rares. La figure VI.10a montre les cartes mesurées à 50 K et 100 K dans la partie transfert d'énergie négatif (gain d'énergie du neutron) tandis que les données intégrées sur $Q \in [0, 5]\text{Å}^{-1}$ sont présentées sur la figure VI.10b. On observe à 50 K et 100 K une diffusion à 10 meV et 14 meV qui confirme l'existence de niveaux à ces deux énergies. Sur les mesures à 50 K, un pic est aussi observé à 8 meV : il s'agit d'une transition entre le niveau à 1.4 meV et celui à 10 meV.

3 Champ cristallin et champ moléculaire de l'iridium

L'objectif de cette section est de déterminer numériquement l'effet du champ cristallin et du champ moléculaire de l'iridium H_m^Ir sur les ions terres rares Tb^{3+}. Cette étude servira de base pour traiter les interactions Tb − Tb et ainsi élucider l'origine de la composante magnétique planaire ordonnée Γ_5. Pour cela, on considère un hamiltonien modèle de la forme

$$\widehat{\mathcal{H}}(T) = \sum_{k,q} \theta_k \lambda_k^q B_k^q \widehat{\mathcal{O}}_k^q - \mu_0 H_\text{m}^\text{Ir}(T) g_J \mu_\text{B} \widehat{J}^z. \tag{VI.5}$$

Dans cette équation, T est la température, $\widehat{\mathcal{O}}_k^q$ les opérateurs de Stevens et $\theta_k \lambda_k^q B_k^q$ les paramètres de champ cristallin en convention de Stevens (avec θ_k et λ_k^q des coefficients donnés dans les tableaux III.1 et III.3 et B_k^q les paramètres de champ cristallin en convention de Wybourne). A l'inverse du cas de $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (chapitre V), l'opérateur $\widehat{J}^z$ est exprimé dans la base locale des ions : le champ moléculaire de l'iridium est multiaxial et chaque terre rare ressent un champ magnétique dans la direction de son axe d'anisotropie. Pour déterminer les 7 paramètres du modèle (les 6 paramètres de champ cristallin B_k^q et le champ moléculaire de l'iridium H_m^Ir), on s'attachera à comparer les observables calculées à partir du hamiltonien VI.5 aux mesures expérimentales, avec en particulier :

— La variation en température du moment magnétique AIAO du Tb^{3+} ;
— La position des niveaux de champ cristallin observée en diffusion inélastique ;
— L'intensité relative des pics associées à ces niveaux.

Une importance particulière sera accordée aux mesures au dessus de 10 K où l'effet des interactions Tb − Tb est moins important. La partie suivante décrit les hypothèses nécessaires pour modéliser le composé et comparer les résultats simulés et expérimentaux.

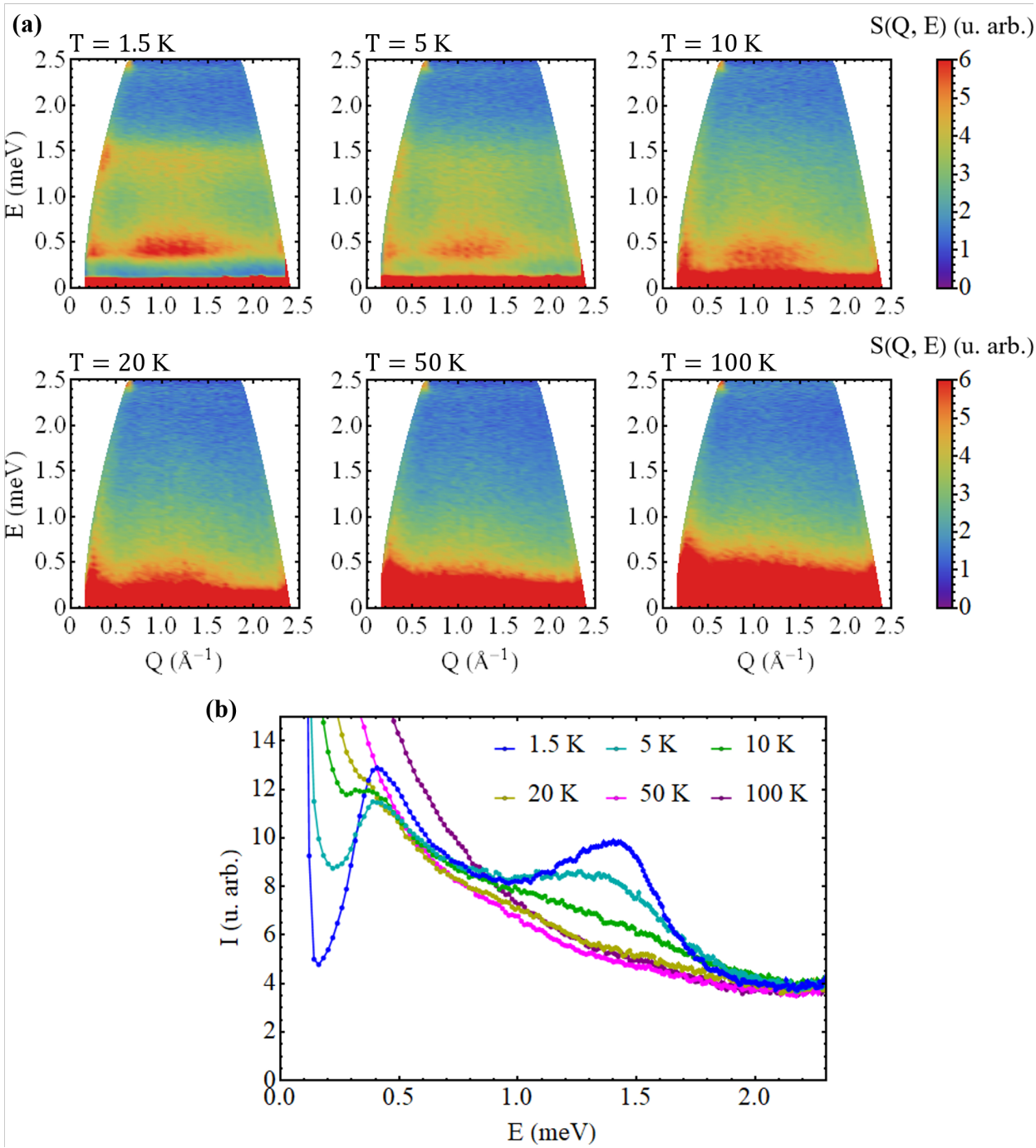


FIGURE VI.9 – **Intensité de neutrons diffusés mesurée sur IN5 avec une longueur d'onde incidente $\lambda_i = 4.8$ Å (région perte d'énergie du neutron). (a)** Cartes $S(Q, E)$. De gauche à droite et de haut en bas : $T = 1.5$ K, $T = 5$ K, $T = 10$ K, $T = 20$ K, $T = 50$ K et $T = 100$ K. **(b)** Intensité intégrée entre $Q = 0$ et 2.5 Å^{-1}.

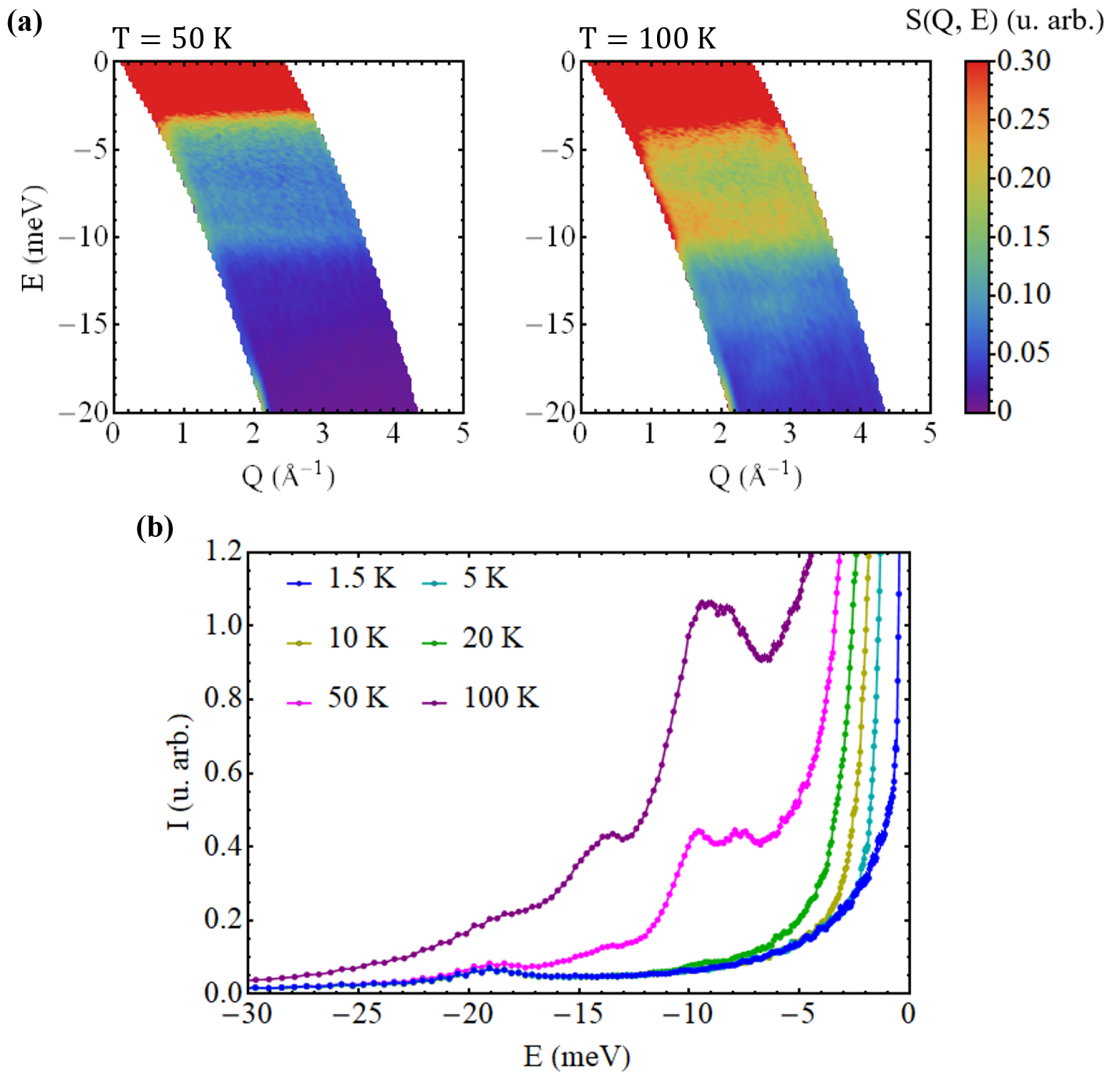


FIGURE VI.10 – **Intensité de neutrons diffusés mesurée sur IN5 avec une longueur d'onde incidente $\lambda_i = 4.8$ Å (région gain d'énergie du neutron). (a)** Cartes $S(Q, E)$. De gauche à droite : $T = 50$ K et $T = 100$ K. **(b)** Intensité intégrée entre $Q = 0$ et 5 Å^{-1}.

3.1 Hypothèses

3.1.1 Dépendance en température du champ moléculaire de l'iridium

Le champ moléculaire de l'iridium interagissant avec la terre rare peut s'exprimer sous la forme $H_m^{Ir}(T) = \lambda_{Ir-R} M^{Ir}(T)$ où M^{Ir} est le moment magnétique de l'iridium et λ_{Ir-R} la constante de couplage entre le moment magnétique de l'iridium et le moment magnétique de la terre rare. En supposant un couplage indépendant de la température, la dépendance en température de H_m^{Ir} ne provient que de la dépendance du moment magnétique M^{Ir}. Cependant, la trop faible amplitude de diffusion de l'iridium n'a pas permis d'obtenir cette dépendance expérimentalement et il est nécessaire de recourir à un modèle. Une difficulté majeure est que, bien qu'une transition métal isolant soit observée à $T_N = 130$ K, les courbes

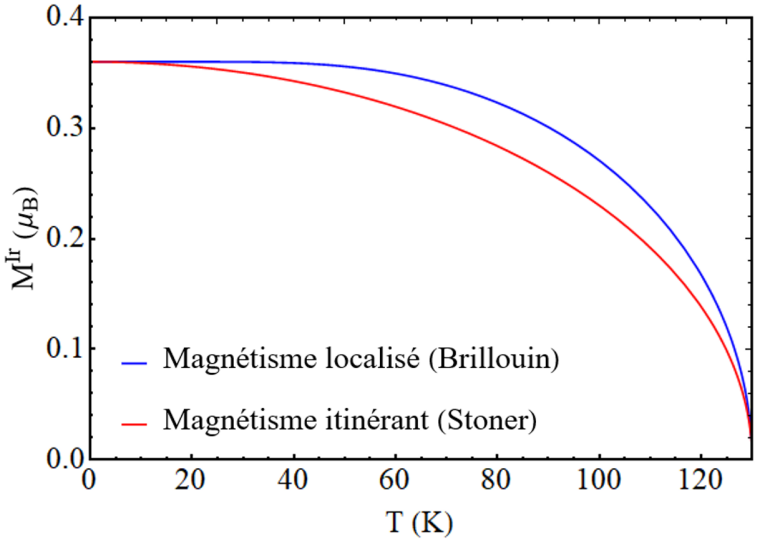


FIGURE VI.11 – **Modélisation de la dépendance en température du moment magnétique de l'iridium.** En bleu : modèle de magnétisme localisé suivant une fonction de Brillouin. En rouge : modèle de magnétisme itinérant issu d'excitations de Stoner.

de résistivité [Mat+11] ne permettent pas de considérer des ions Ir^{4+} totalement localisés. Il est alors instructif de regarder deux modèles simples limites :

— Le cas d'un isolant où les moments magnétiques sont totalement localisés. On peut en première approximation considérer que la variation en température du moment magnétique ordonné de l'iridium suit une fonction de Brillouin B_J avec $J = j_{\text{eff}} = 1/2$,

$$M^{\text{Ir}}(T) = M^{\text{Ir}}_{\text{sat}} B_{1/2}\left(\frac{\mu_{\text{B}}\mu_0\lambda_{\text{Ir-Ir}}M^{\text{Ir}}(T)}{k_{\text{B}}T}\right) = M^{\text{Ir}}_{\text{sat}} \tanh\left(\frac{\mu_{\text{B}}\mu_0\lambda_{\text{Ir-Ir}}M^{\text{Ir}}(T)}{k_{\text{B}}T}\right). \quad \text{(VI.6)}$$

La constante de couplage $\lambda_{\text{Ir-Ir}}$ est déterminée de façon à avoir $T_{\text{N}} = 130\,\text{K}$.

— Le cas d'un conducteur où le magnétisme est itinérant. La façon la plus simple de décrire un tel système est de considérer que le magnétisme est due aux excitations de Stoner (excitations à une particule de type électron-trou entre bandes de conduction de spins opposés) ce qui conduit à une dépendance en température du type [Sto38]

$$M^{\text{Ir}}(T) = M^{\text{Ir}}_{\text{sat}}\sqrt{1-\left(\frac{T}{T_{\text{c}}}\right)^2}. \quad \text{(VI.7)}$$

Le figure VI.11 présente les courbes montrant la variation du moment magnétique (et donc du champ moléculaire) en température. La différence est surtout visible au dessus de 50 K mais n'excède jamais 15 % de la valeur du moment, tandis qu'en dessous de 50 K, l'écart est inférieur à 10 %. Dans nos mesures de diffusion de neutrons, toutes les mesures ont été réalisées en dessous de 50 K ou au dessus de 130 K sauf une mesure de diffusion inélastique sur IN5 à 100 K. Le modèle utilisé n'aura donc que peu d'influence sur la comparaison entre les résultats numériques et les données expérimentales. Dans la suite, H^{Ir}_{m} désignera la valeur du champ moléculaire à température nulle.

3.1.2 Niveaux de champ cristallin

On a repéré dans la partie précédente des excitations à 0.4, 1.4, 10, 14 et 36 meV. Pour déterminer de façon intelligente les paramètres du modèle, il sera nécessaire d'assigner à quelle transition de champ cristallin correspond chacune de ces excitations. L'analyse de symétrie présentée dans le chapitre III mentionne que les 13 états du multiplet fondamental $^7F_6$ du Tb^{3+} sont séparés en 5 singulets et 4 doublets par le champ cristallin de symétrie $\bar{3}$m. Étant donné que nous n'avons observé que 5 excitations, la correspondance entre les observations et les transitions théoriques n'est pas directe. Comme dans les autres composés pyrochlore au terbium, l'ensemble de l'intensité diffusée à basse énergie (ici les deux niveaux à 0.4 et 1.4 meV) est certainement liée à deux doublets de champ cristallin avec ici une levée de dégénérescence d'au moins un des doublets. Dans les autres composés au terbium, les niveaux suivants sont deux singulets vers 10 meV et $15-20$ meV dans $Tb_2Ti_2O_7$ [Pri+15 ; Rum+16d], $Tb_2Sn_2O_7$ [Zha+14] et $Tb_2Ge_2O_7$ [Hal+20]. Les excitations observées dans $Tb_2Ir_2O_7$ sont cohérentes avec cette interprétation : on trouve un singulet à 10 meV et un second à 14 meV. Dans ces mêmes composés voisins, les niveaux suivants observés ou calculés sont un doublet et un singulet très proches en énergie (vers 34 meV pour $Tb_2Sn_2O_7$, 45 meV pour $Tb_2Ti_2O_7$ et 50 meV pour $Tb_2Ge_2O_7$). Dans $Tb_2Ir_2O_7$, il s'agirait de l'excitation visible à 36 meV.

3.1.3 Intensité diffusée inélastique d'origine magnétique

L'intensité relative des pics associée aux excitations de champ cristallin est difficile à obtenir avec précision puisque le signal mesuré comprend l'ensemble de l'intensité diffusée et pas seulement la partie magnétique inélastique. Comme une modélisation précise des autres contributions est difficile à obtenir, on ne pourra avoir accès qu'à un ordre de grandeur de l'intensité des pics. Pour cela, le plus simple est de travailler sur les données intégrées en énergie et de soustraire une fonction phénoménologique $B(E)$ rendant compte de ces contributions. On notera que cette procédure ne permet pas d'exclure la diffusion non magnétique inélastique présente aux mêmes énergies qu'une excitation magnétique, comme c'est le cas autour de 36 meV dans les données de IN4 (figure VI.8c).

Pour les données de IN4, la fonction $B(E)$ choisie est du type

$$B(E) = \delta \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right) + aE^2 + bE + c \tag{VI.8}$$

où δ et σ sont les deux paramètres d'une gaussienne centrée en $E = 0$ représentant le signal élastique et a, b et c sont trois paramètres d'un polynôme du second degré représentant l'ensemble des autres contributions. Les paramètres ont été ajustés numériquement de façon à rendre compte au mieux de l'intensité en dehors des pics inélastiques. La même procédure a été utilisée pour les mesures de IN5 dans la partie énergie négative sur les courbes à 50 K et 100 K. Dans ce cas, la très grande amplitude du signal élastique et quasi élastique en comparaison du signal inélastique (le rapport est d'environ 1/2500) n'a pas permis de déterminer une fonction $B(E)$ modélisant l'ensemble des contributions sur toute la gamme d'énergie s'étendant du pic élastique à 0 meV jusqu'à -30 meV. Le choix a été fait de se restreindre à la gamme $E \in [-17, -5]$ meV et de modéliser les contributions non magnétiques

Données	δ	σ	a	b	c	Δ	Γ
IN4, 2 K	34.3	1.65	5.8×10^{-4}	-0.049	1.08		
IN4, 30 K	33.1	1.62	5.8×10^{-4}	-0.049	1.08		
IN4, 150 K	29.5	1.68	5.0×10^{-4}	-0.050	1.31		
IN4, 300 K	26.7	1.68	5.0×10^{-4}	-0.055	1.52		
IN5, 50 K						5.4	4.2
IN5, 100 K						11.5	7

TABLEAU VI.1 – **Paramètres utilisés pour les fonctions $B(E)$ définies dans les équations VI.8 et VI.9.**

par une fonction lorentzienne du type

$$B(E) = \Delta\left(\frac{\Gamma}{E^2 + \Gamma^2}\right) \tag{VI.9}$$

ou Δ et Γ sont des paramètres. La figure VI.12 montre les fonctions $B(E)$ avec les données expérimentales et l'ensemble des paramètres utilisés pour $B(E)$ pour les données de IN4 et IN5 est récapitulé dans le tableau VI.1. La dispersion présente sur les mesures IN5 à énergie positive ne permettra pas une comparaison simple entre les données expérimentales et les calculs numériques, la même analyse n'a donc pas été effectuée.

3.2 Recherche de paramètres

Le hamiltonien VI.5 comporte 7 paramètres, il n'est donc pas possible de tester exhaustivement l'influence de ceux-ci. Pour pallier ce problème, on construit dans un premier temps une fonctionnelle qui permet de comparer les grandeurs calculées numériquement aux données expérimentales. L'intensité relative des pics étant trop dépendante des fonctions $B(E)$ soustraites, seule la valeur du moment magnétique AIAO et la position des niveaux d'énergie ont été retenues pour la fonctionnelle qui est la suivante :

$$\phi = \sum_n \frac{1}{\sigma_n}\left[E_n^{\text{calc}}\left(B_k^q, H_{\text{m}}^{\text{Ir}}(T)\right) - E_n^{\text{obs}}\right]^2 + \sum_i \frac{1}{\sigma_T}\left[m_T^{\text{calc}}\left(B_k^q, H_{\text{m}}^{\text{Ir}}(T)\right) - m_T^{\text{obs}}\right]^2. \tag{VI.10}$$

La première partie est relative aux positions des niveaux d'énergie observées E_n^{obs} et calculées E_n^{calc} (obtenues en diagonalisant directement le hamiltonien VI.5). Pour les observations, on prendra plus précisément les valeurs relevées entre 10 et 30 K, dans une gamme de température où le champ moléculaire de l'iridium est bien établi mais où les interactions entre terres rares n'ont pas trop d'influence : on pourra ainsi négliger la dépendance en température de la position des niveaux. La discussion précédente sur la correspondance entre les niveaux observés et les niveaux théoriques permet d'attribuer un indice $n \in [\![0, 12]\!]$ aux excitations observées. La seconde partie de l'équation VI.10 compare l'évolution en température T du moment magnétique AIAO des ions Tb^{3+} mesurée m_T^{obs} et calculée m_T^{calc}. On choisira à nouveau des points dans la gamme 10 et 30 K. Enfin, les grandeurs σ_n et σ_T s'interprètent comme l'inverse de poids affectés à chacune des grandeurs et permet de leur attribuer une

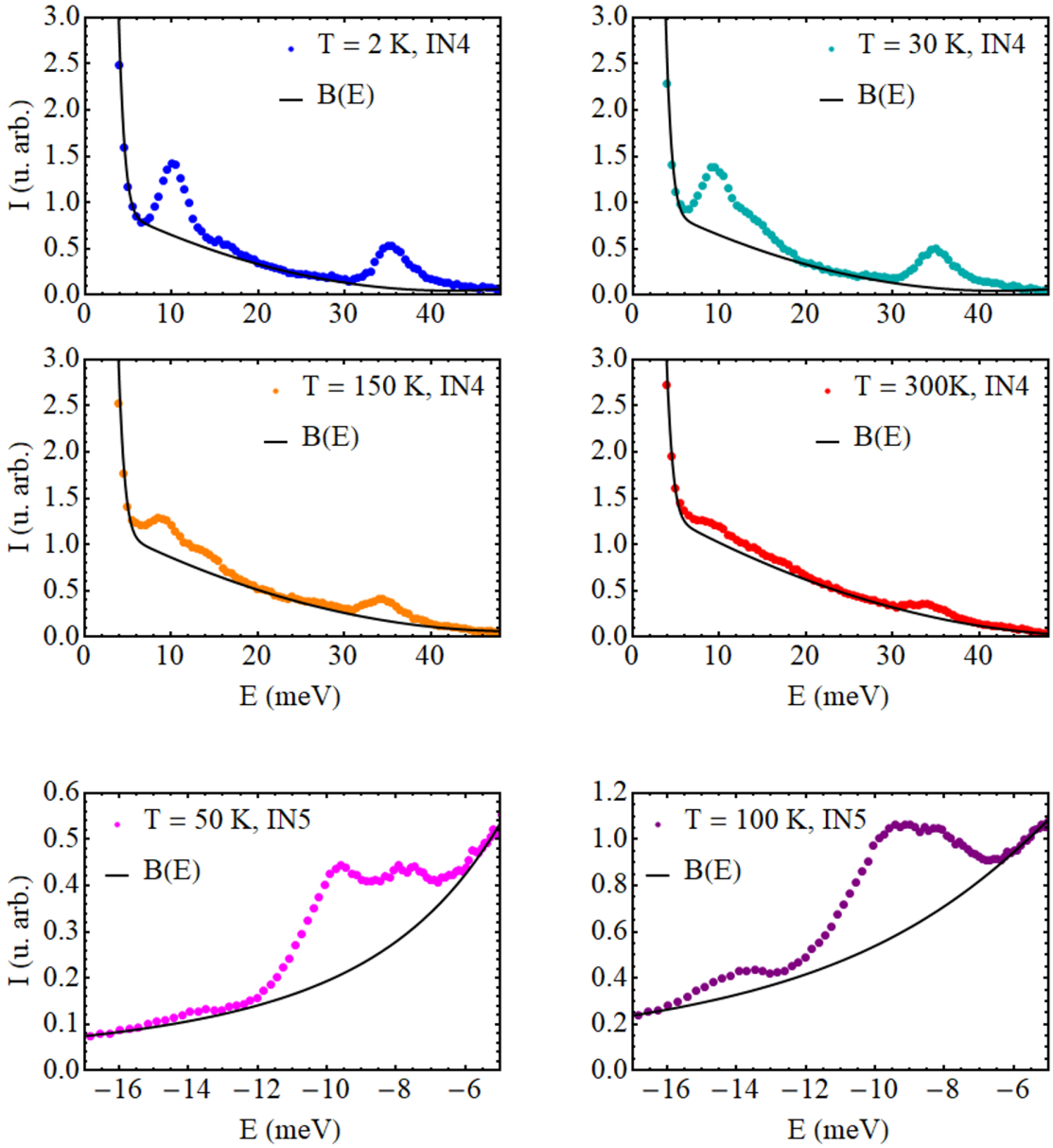


FIGURE VI.12 – **Fonctions $B(E)$ (en noir) représentant les contributions non magnétiques inélastiques dans les mesures expérimentales (en couleur).** De gauche à droite et de haut en bas : données de IN4 à 2 K, 30 K, 150 K et 300 K ; données de IN5 à 50 K et 100 K. Pour les données de IN4, les fonctions utilisées correspondent à la somme d'une gaussienne (représentant la partie élastique du signal) et d'un polynôme du second degré (représentant la partie inélastique du signal). Pour les données de IN5, seule une lorentzienne est utilisée. Les paramètres de ces fonctions sont récapitulés dans le tableau VI.1.

importance variable, en fonction du degré de certitude des hypothèses. L'algorithme de minimisation de ϕ est basé sur une méthode de Monte Carlo utilisant un algorithme de Métropolis avec la méthode du recuit simulé [MU49 ; Met+53]. Il s'agit de partir d'une configuration de paramètres $i = 1$ et de calculer ϕ_1. On tire ensuite au hasard un nouvel ensemble de paramètres $i = 2$ afin de calculer ϕ_2. Si les nouveaux paramètres sont favorables, c'est à dire si $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1 < 0$, ils sont conservés. Dans le cas inverse, ils ne sont gardés qu'avec une probabilité $\mathrm{e}^{-\beta\Delta\phi}$ où β est l'inverse d'une température fictive. Cette procédure est répétée un nombre de fois suffisant pour s'assurer d'obtenir des paramètres finaux satisfaisants. Pour minimiser le risque de convergence vers un minimum local, on prendra $\beta \propto i$ où i indice les itérations afin de diminuer progressivement la température lors de la procédure.

Une fois les paramètres finaux déterminés, on peut calculer les intensités relatives de transitions (à partir de l'équation III.56) ainsi que l'ensemble de la dépendance en température du moment magnétique du Tb^{3+}. L'opération peut être répétée plusieurs fois, en changeant les poids $\sigma_{n,T}$ ou les indices n de chaque excitation. On confirme ainsi qu'aucune différence n'est relevée en fonction des deux modèles de variation en température du champ moléculaire de l'iridium.

On obtient sans difficulté de nombreux ensembles de 7 paramètres $\left\{B_k^q, \mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}}\right\}$ qui reproduisent d'une manière satisfaisante la dépendance en température du moment magnétique AIAO du Tb^{3+} au dessus de 10 K et la position des excitations magnétiques. La comparaison des intensités de transitions mesurées et calculées permet de sélectionner 5 ensembles de paramètres qui reproduisent aux mieux ces données expérimentales. Ceux-ci sont numérotés de 1 à 5 et récapitulés dans le tableau VI.2. Toutes ces solutions ont été choisies de façon à obtenir un niveau vers 0.4 meV et le tableau VI.3 donne l'énergie calculée des 4 premiers niveaux E_0 à E_3 pour ces 5 ensembles. Une caractéristique importante est que de faibles changements des paramètres ne modifient pas significativement les intensités calculées mais peuvent conduire à un doublet fondamental quasiment dégénéré. Cela est illustré par l'ensemble de paramètres $2'$ qui est ajouté aux tableaux précédents. Les énergies E_0 à E_3 sont donc très sensibles aux détails des paramètres. De plus, la prise en compte des interactions d'échange modifiera probablement ces positions. Pour cette raison, les excitations de basse énergie ne sont pas un critère pertinent pour sélectionner les ensembles de paramètres et la présence d'une énergie E_3 souvent calculée vers 2 meV n'est pas problématique. Les fonctions d'ondes $|\psi_n\rangle$ ($n \in [\![0, 3]\!]$) des 4 premiers niveaux sont aussi particulièrement sensibles au détail des paramètres. Le tableau VI.4 donne ces fonctions d'ondes pour les ensembles 1 et 2. On remarque que les niveaux $|\psi_0\rangle$, $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$ et $|\psi_3\rangle$ de l'ensemble 1 sont constitués principalement des états $|+5\rangle$, $|+4\rangle$, $|-5\rangle$ et $|-4\rangle$ respectivement tandis que pour l'ensemble 2 (et il en est de même pour les ensembles 3, 4 et 5), les fonctions d'ondes $|\psi_0\rangle$ et $|\psi_1\rangle$ ainsi que $|\psi_3\rangle$ et $|\psi_4\rangle$ sont inversées. Pour l'ensemble $2'$, les deux premiers états $|\psi_{0,1}\rangle$ sont similaires à l'ensemble 1 et les deux états $|\psi_{2,3}\rangle$ à l'ensemble 2.

Le fait d'avoir des ensembles de paramètres différents mais donnant des résultats proches n'est pas surprenant : certains opérateurs de champ cristallin ont des rôles proches (paragraphe 1.2.2 du chapitre III). On observe une variation linéaire analogue de B_4^0 et B_6^0 en fonction de B_2^0 (figure VI.13a) d'une part et une variation similaire de B_4^3 et B_6^3 en fonction de B_6^6 (figure VI.13b) d'autre part.

	1	2	2′	3	4	5
B_2^0 (meV)	49.6	61.1	63.0	72.6	81.0	88.5
B_4^0 (meV)	256	274	271	286	300	310
B_6^0 (meV)	19.7	84.6	78.8	122	127	163
B_4^3 (meV)	72.3	85.9	89.8	91.3	42.9	74.1
B_6^3 (meV)	−109	−91.1	−86.0	−90.4	−212	−153
B_6^6 (meV)	103	108	110	117	111	115
$\mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}}$ (T)	1.46	1.72	1.57	1.75	1.52	1.56

Tableau VI.2 – **Paramètres de champ cristallin B_k^q et champ moléculaire de l'iridium $\mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}}$ de $Tb_2Ir_2O_7$.** Les colonnes correspondent aux différents ensembles de paramètres déterminés reproduisant correctement la position des niveaux d'énergie, la variation en température du moment magnétique du Tb^{3+} et l'intensité des excitations.

	1	2	2′	3	4	5	Mesure
E_3 (meV)	1.6	2.2	1.6	2.2	2.1	2.1	1.4
E_2 (meV)	1.5	1.5	1.4	1.5	1.4	1.5	
E_1 (meV)	0.32	0.41	0.02	0.40	0.44	0.40	0.4
E_0 (meV)	0	0	0	0	0	0	0

Tableau VI.3 – **Quatre premiers niveaux d'énergie calculés pour les différents ensembles de paramètres et comparaison avec les niveaux mesurés.**

	Ensemble 1				Ensemble 2			
	$\lvert\psi_0\rangle$	$\lvert\psi_1\rangle$	$\lvert\psi_2\rangle$	$\lvert\psi_3\rangle$	$\lvert\psi_0\rangle$	$\lvert\psi_1\rangle$	$\lvert\psi_2\rangle$	$\lvert\psi_3\rangle$
$\lvert+6\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\lvert+5\rangle$	**0.931**	0	0	0.285	0	**0.857**	0.455	0
$\lvert+4\rangle$	0	**0.911**	0.392	0	**0.968**	0	0	0.211
$\lvert+3\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\lvert+2\rangle$	−0.236	0	0	0.015	0	−0.243	−0.042	0
$\lvert+1\rangle$	0	−0.073	−0.084	0	−0.103	0	0	−0.071
$\lvert\ 0\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\lvert-1\rangle$	0.016	0	0	0.111	0	−0.013	0.125	0
$\lvert-2\rangle$	0	0.160	−0.177	0	0.121	0	0	−0.220
$\lvert-3\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\lvert-4\rangle$	−0.277	0	0	**0.952**	0	−0.453	**0.880**	0
$\lvert-5\rangle$	0	0.373	**−0.899**	0	0.195	0	0	**−0.950**
$\lvert-6\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau VI.4 – **Fonctions d'ondes des 4 premiers niveaux pour les ensembles de paramètres 1 et 2**. Le coefficient de la principale composante $\lvert M_J\rangle$ d'un état $\lvert\psi_i\rangle$ est donné en gras.

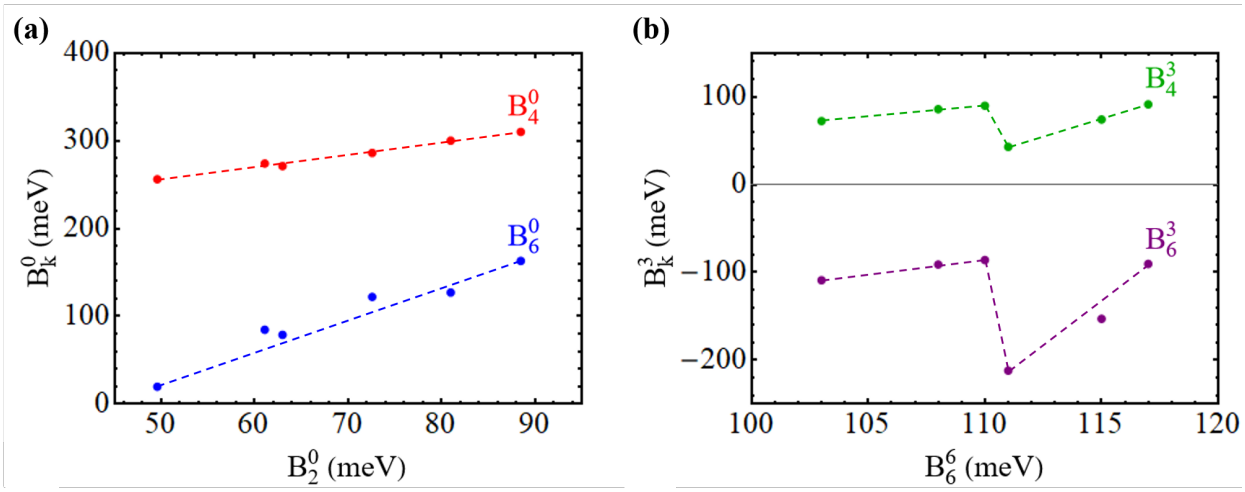


FIGURE VI.13 – **Dépendance des paramètres de champ cristallin pour les différents ensembles.** Les lignes sont des guides pour les yeux. **(a)** B^0_4 et B^0_6 en fonction de B^0_2. **(b)** B^3_4 et B^3_6 en fonction de B^6_6.

Les figures VI.14 et VI.15 montrent la variation en température du moment magnétique du Tb^{3+} (composantes AIAO et Γ_5, cette dernière restant nulle en l'absence d'interactions Tb−Tb) et les intensités de transitions intégrées en Q mesurées et calculées pour les ensembles de paramètres 1 et 2 respectivement. L'intégration de l'intensité calculée a été faite sur la même gamme de vecteur de diffusion Q que les données expérimentales ($Q \in [0, 4]\text{Å}^{-1}$ pour IN4 et $Q \in [0, 5]\text{Å}^{-1}$ pour IN5) en tenant compte de l'équation II.67 du triangle de diffusion qui fixe le domaine de définition $Q = f(E)$. Pour l'ensemble 1, le moment magnétique AIAO en température (figure VI.14a) est globalement bien reproduit jusqu'à 10 K et la position des niveaux d'énergie trouvée est bonne. Pour l'intensité des transitions (figure VI.14b), l'accord est correct à basse température (2 K et 30 K) sur les données IN4 mais est moins bon à plus haute température (150 K et 300 K). Cette différence s'explique par la plus grande importance de certaines contributions non magnétiques à haute température (et notamment l'intensité phononique, proprotionnelle à T^2). On observe aussi que l'excitation vers 36 meV est calculée trop faible par rapport aux données de IN4 tandis qu'à l'inverse, l'intensité du niveau à 14 meV mesurée sur IN5 est plus faible que l'intensité calculée. Pour l'ensemble de paramètres 2, la variation en température du moment magnétique AIAO (figure VI.15a) est encore mieux reproduite (jusqu'aux plus basses températures) et la position des niveaux d'énergie est similaire. Pour les intensités (figure VI.15b), on notera principalement que l'excitation à 36 meV est encore moins bien reproduite à basse température que pour l'ensemble 1 mais qu'un meilleur accord est trouvé aux plus hautes températures. Le manque d'intensité à 36 meV sur IN4 et le surplus d'intensité calculé à 14 meV sur IN5 est une caractéristique visible pour tous les ensembles de paramètres. Il est possible que ces différences soient liées aux fonctions $B(E)$ soustraites. Il y a une grande incertitude sur les données IN5 mais également au pied du pic élastique vers 10 meV pour les données IN4. Prendre une fonction $B(E)$ plus faible conduirait automatiquement à un rapport d'intensité des deux excitations à 10 meV et 36 meV différent. Enfin, une partie de l'intensité manquante à 36 meV est attribuable à la contribution phononique présente dans les données expérimentales.

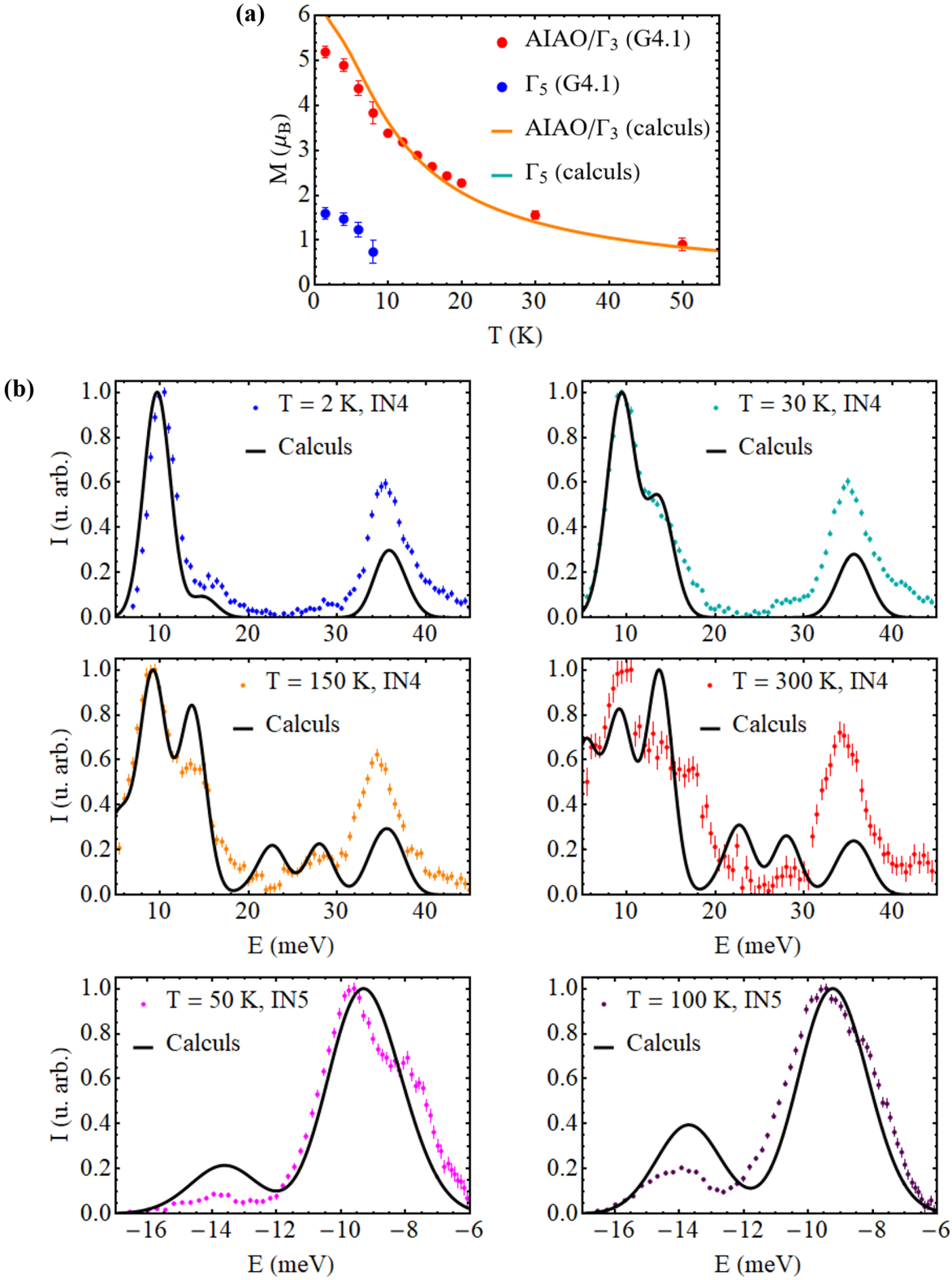


FIGURE VI.14 – **Comparaison entre les observables mesurées et calculées pour l'ensemble de paramètres 1. (a)** Moment magnétique ordonné en fonction de la température. **(b)** Intensité de neutrons diffusés à différentes températures.

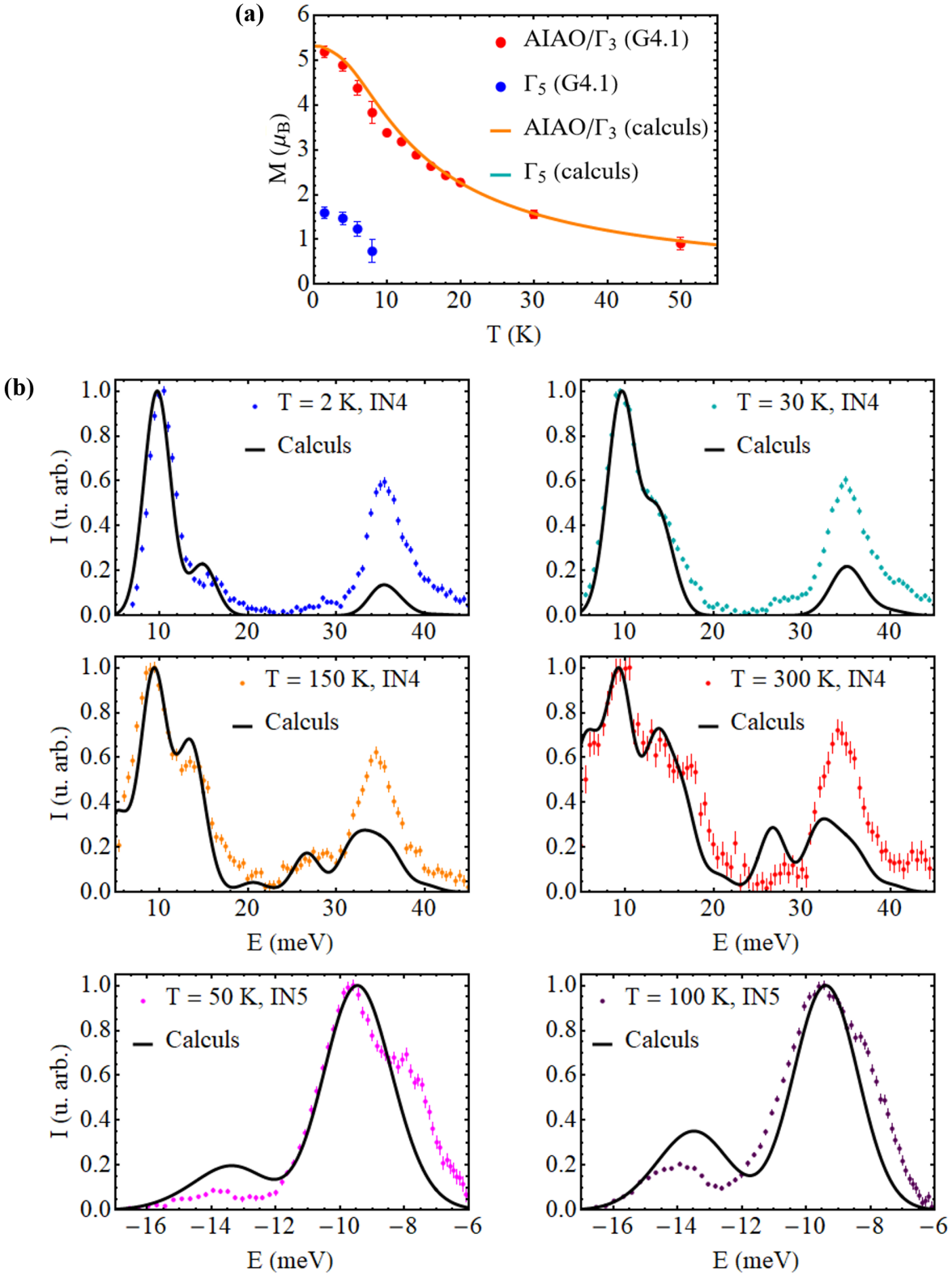


FIGURE VI.15 – **Comparaison entre les observables mesurées et calculées pour l'ensemble de paramètres 2. (a)** Moment magnétique ordonné en fonction de la température. **(b)** Intensité de neutrons diffusés à différentes températures.

4 Effet des interactions

L'existence de transitions de phases est liée à la présence d'interactions qui peuvent induire des corrélations sur des distances de l'ordre de la taille du système. La prise en compte des interactions complique cependant toute étude puisqu'il faut alors résoudre un problème à N corps. Pour $Tb_2Ir_2O_7$, bien qu'une partie des résultats expérimentaux puisse être expliquée sans tenir compte des interactions entre terres rares (ordre AIAO, certaines excitations inélastiques), ce n'est pas le cas de la composante ordonnée Γ_5. La méthode du champ moyen qui sera utilisée dans cette partie est l'approche la plus simple pour traiter numériquement l'effet des interactions : il s'agit de se ramener à un hamiltonien effectif à 1 corps avec une condition d'autocohérence.

4.1 Etude numérique du diagramme de phase en champ moyen

Pour les ions Tb^{3+}, la forme générale du hamiltonien d'interaction agissant sur le multiplet fondamental fait intervenir des interactions effectives multipolaires allant jusqu'au rang $2J = 12$ (équation III.29) et implique un très grand nombre de paramètres. Deux simplifications ont été présentées dans le chapitre III : le hamiltonien pseudo-spin et le hamiltonien bilinéaire. Le premier permet de garder l'ensemble des interactions multipolaires au prix d'une simplification drastique : seul le doublet fondamental de champ cristallin est considéré et tous les niveaux excités sont négligés. Pour $Tb_2Ir_2O_7$, cette approximation n'est pas pertinente à cause de la présence de 4 niveaux rapprochés de basse énergie et les interactions vont mélanger ces états. De plus, l'ordre magnétique Γ_5 est un ordre des composantes de spin transverses (perpendiculaire aux axes d'anisotropie $\langle 111 \rangle$). Il ne peut pas être expliqué en ne tenant compte que du doublet fondamental de champ cristallin pour lequel le facteur spectroscopique $g_\perp$ est nul. On utilisera alors la seconde simplification, le hamiltonien bilinéaire $\widehat{\mathcal{H}}^{(1)}_{\text{int}}$, qui permet de traiter les interactions au même niveau d'approximation que le champ cristallin et le champ moléculaire de l'iridium. Il s'agit de ne tenir compte que des interactions du type $\widehat{J}^\alpha_i \widehat{J}^\beta_j$ entre premiers voisins, c'est à dire

$$\widehat{\mathcal{H}}^{(1)}_{\text{int}} = \sum_{\langle ij \rangle} {}^t\widehat{\boldsymbol{J}}_i \mathcal{J}_{ij} \widehat{\boldsymbol{J}}_j \tag{VI.11}$$

où $\mathcal{J}_{ij}$ est une matrice 3×3. Une analyse de symétrie permet de montrer que le hamiltonien VI.11 se réécrit en fonction de 4 paramètres, $\mathcal{J}_{\text{zz}}$, $\mathcal{J}_\pm$, $\mathcal{J}_{\text{z}\pm}$ et $\mathcal{J}_{\pm\pm}$ mais que seuls $\mathcal{J}_{\text{zz}}$ et $\mathcal{J}_\pm$ vont avoir une influence sur les ordres AIAO et Γ_5 [Yan+17]. Le paragraphe 1.3.3 du chapitre III donne les principaux arguments permettant d'obtenir ce résultat. Aussi, le hamiltonien s'exprime sous la forme

$$\widehat{\mathcal{H}}(T) = \sum_i \sum_{k,q} \theta_k \lambda^q_k B^q_k \widehat{\mathcal{O}}^q_k(\boldsymbol{J}_i) - \mu_0 H^{\text{Ir}}_{\text{m}}(T) g_J \mu_{\text{B}} \widehat{J}^z_i + \sum_{\langle ij \rangle} \mathcal{J}_{\text{zz}} \widehat{J}^z_i \widehat{J}^z_j - \mathcal{J}_\pm \left(\widehat{J}^+_i \widehat{J}^-_j + \widehat{J}^-_i \widehat{J}^+_j \right). \tag{VI.12}$$

Ce hamiltonien est résolu en champ moyen. L'aspect technique de la méthode et les spécificités liées aux pyrochlores sont décrits en détail dans la section 2.1 du chapitre III. On est ainsi en mesure de déterminer le diagramme de phase de $Tb_2Ir_2O_7$ sous l'influence des interactions $\mathcal{J}_{\text{zz}}$ et $\mathcal{J}_\pm$ pour les 7 autres paramètres $\left\{ B^q_k, \mu_0 H^{\text{Ir}}_{\text{m}} \right\}$ fixés. Tous les ensembles de paramètres de champ cristallin et de champ moléculaire présentés dans la partie précédente ont été testés.

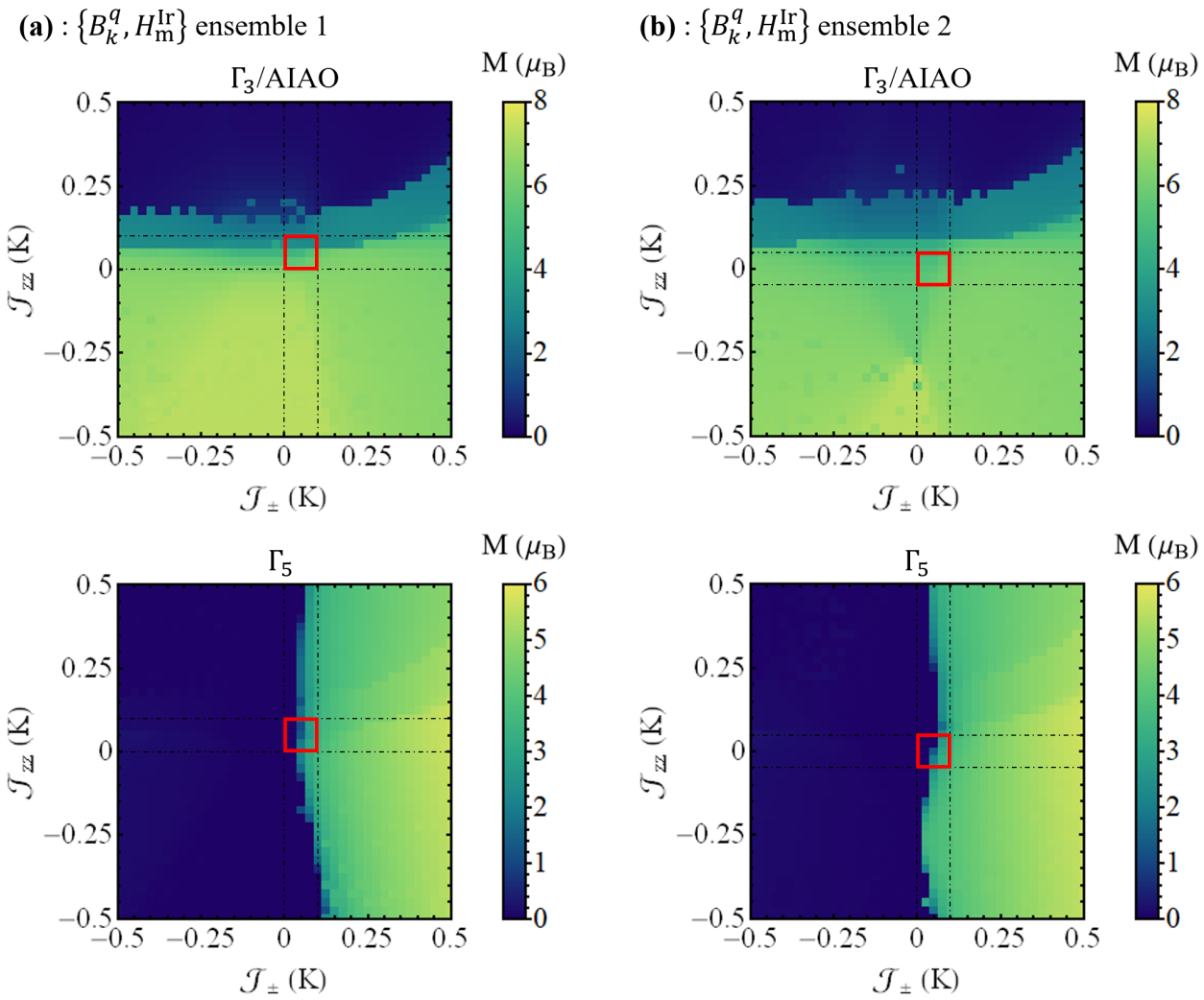


FIGURE VI.16 – **Diagrammes de phases AIAO (en haut) et Ψ_2 (en bas) en fonctions des paramètres d'interactions $\mathcal{J}_{zz}$ et $\mathcal{J}_{\pm}$. Les régions encadrées en rouge correspondent approximativement aux valeurs expérimentales. (a)** Pour l'ensemble 1 de paramètres $\left\{B_k^q, \mu_0 H_m^{Ir}\right\}$. **(b)** Pour l'ensemble 2 de paramètres $\left\{B_k^q, \mu_0 H_m^{Ir}\right\}$.

Les diagrammes de phase à 0.3 K pour les paramètres $\left\{B_k^q, \mu_0 H_m^{Ir}\right\}$ des ensembles 1 et 2 sont présentés sur les figures VI.16a et VI.16b respectivement. Comme attendu, un ordre magnétique Γ_5 apparaît pour $\mathcal{J}_{\pm} > 0$. Les régions de l'espace des paramètres encadrées sur les figures sont celles pour lesquelles les deux composantes AIAO et Γ_5 du moment ordonné sont proches des données expérimentales (respectivement $5.2\,\mu_B$ et $1.6\,\mu_B$). L'allure des diagrammes pour les deux ensembles de paramètres est assez similaire et il en est de même pour les autres ensembles, avec des valeurs de $\mathcal{J}_{zz}$ et $\mathcal{J}_{\pm}$ légèrement modifiées. Notons que les paramètres $\mu_0 H_m^{Ir}$ et $\mathcal{J}_{zz}$ ont une influence très similaire puisqu'ils font intervenir les mêmes opérateurs $\widehat{J}^z$ et tendent tous deux à stabiliser une phase AIAO si $\mathcal{J}_{zz} < 0$. Pour cette raison, $\mathcal{J}_{zz} > 0$ conduit à une phase glace de spin 2I2O (*2-in 2-out*) seulement si l'effet des interactions est suffisant pour surpasser l'effet du champ moléculaire de l'iridium tandis que pour $\mathcal{J}_{zz}$ positif mais trop faible, la phase AIAO reste stabilisée.

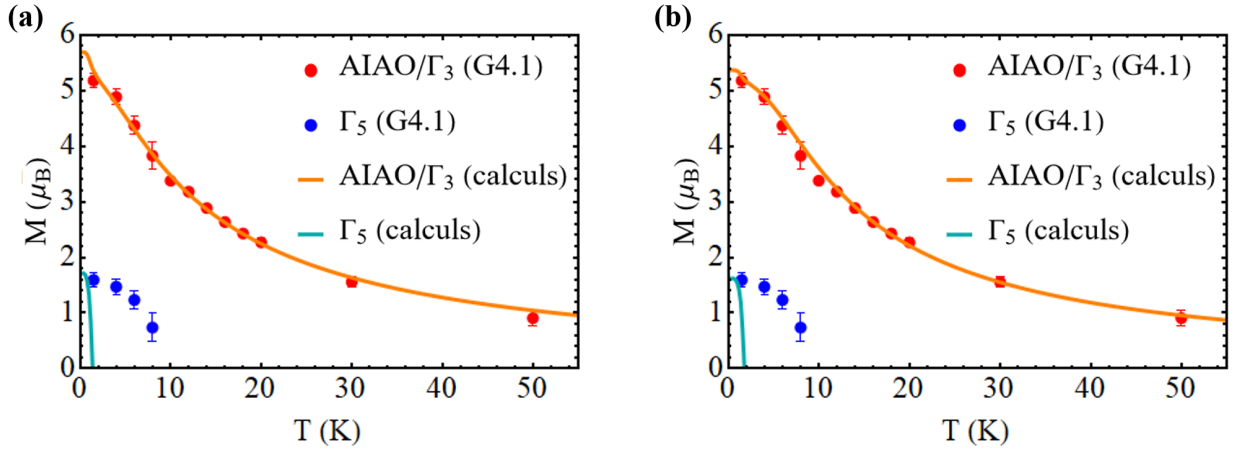


FIGURE VI.17 – **Evolution en température du moment magnétique ordonné AIAO et Ψ_2 expérimental (points) et calculé (lignes) en présence d'interactions dipolaires Tb−Tb. (a)** Pour l'ensemble 1 de paramètres $\{B_k^q\}$, $\mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}} = 2.00\,\mathrm{T}$, $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}} = 0.045\,\mathrm{K}$ et $\mathcal{J}_{\pm} = 0.047\,\mathrm{K}$. **(b)** Pour l'ensemble 2 de paramètres $\{B_k^q\}$, $\mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}} = 1.72\,\mathrm{T}$, $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}} = 0.005\,\mathrm{K}$ et $\mathcal{J}_{\pm} = 0.053\,\mathrm{K}$.

4.2 Comparaison avec les données expérimentales

Pour l'ensemble 1 de paramètres $\left\{B_k^q, \mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}}\right\}$, l'ajout des interactions n'a pas permis d'obtenir une évolution correcte du moment magnétique AIAO en dessous de 10 K sans modifier la valeur du champ moléculaire de l'iridium $\mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}}$. La figure VI.17a présente la comparaison de la dépendance en température du moment magnétique ordonné AIAO et Γ_5 expérimental avec celle calculée pour les paramètres $\{B_k^q\}$ de l'ensemble 1, un champ moléculaire $\mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}}$ porté à 2 T [7] et des paramètres d'échange $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}} = 0.045\,\mathrm{K}$ et $\mathcal{J}_{\pm} = 0.047\,\mathrm{K}$. La figure VI.17b montre le cas de l'ensemble 2 de paramètres $\{B_k^q\}$ avec $\mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}} = 1.72\,\mathrm{T}$, $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}} = 0.005\,\mathrm{K}$ et $\mathcal{J}_{\pm} = 0.053\,\mathrm{K}$. Bien que la valeur de la composante Γ_5 du moment magnétique soit reproduite à basse température, la dépendance en température calculée est incorrecte. Cette observation est valable pour tous les ensembles de paramètres : la température de transition ne dépasse pas 1.5 K, en désaccord avec une transition vers $8-10\,\mathrm{K}$ expérimentale. La seule possibilité pour obtenir une température de transition plus importante est de stabiliser un moment magnétique Γ_5 supérieur $4\,\mu_{\mathrm{B}}$ à basse température, ici encore en désaccord avec les données expérimentales. La faible valeur des paramètres d'échange déterminés font que les intensités de transitions et les fonctions d'ondes sont très similaires à celles obtenues sans interactions. L'énergie des trois premiers niveaux excités, très sensibles aux détails des fonctions d'ondes, sont toutefois légèrement modifiés. Le tableau VI.5 récapitule les énergies obtenus pour ces 2 jeux de paramètres. On souligne finalement qu'il n'a pas été possible de séparer l'influence des paramètres $\mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}}$ et $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}$. Aussi, la procédure consistant a fixer $\mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}}$ puis à ajuster $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}$ ne permet pas de donner un sens physique à la valeur numérique de $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}$. Celle-ci est d'ailleurs très basse pour l'ensemble 2 puisque la dépendance en température du moment magnétique AIAO était déjà bonne sans interactions.

7. L'ordre des états $|\psi_{0,1,2,3}\rangle$, principalement formés des états $|+5\rangle$, $|+4\rangle$, $|-5\rangle$ et $|-4\rangle$, n'est pas modifié par cette augmentation. Seuls les coefficients numériques des fonctions d'ondes changent légèrement.

B_k^q	Ensemble 1	Ensemble 2
$\mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}}$	2.00 T	1.72 T
$\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}$	0.045 K	0.005 K
$\mathcal{J}_{\pm}$	0.047 K	0.053 K
E_{12}	56.8	64.6
E_{11}	51.5	58.2
E_{10}	51.4	57.9
E_9	37.9	41.8
E_8	37.6	41.2
E_7	36.9	37.1
E_6	35.5	35.1
E_5	14.9	14.9
E_4	9.69	9.80
E_3	1.43	2.15
E_2	1.25	1.47
E_1	0.29	0.45
E_0	0.00	0.00

TABLEAU VI.5 – **Niveaux d'énergie calculés (en meV) pour deux jeux différents de paramètres en incluant les interactions Tb−Tb.**

5 Discussion : interactions quadrupolaires

La principale différence entre les expériences et les calculs numérique se situe dans la dépendance en température du moment magnétique Γ_5 que nos simulations n'ont pas permis de reproduire. Les interactions entre les ions Tb^{3+} sont probablement plus complexes que des interactions purement dipolaires. C'est le cas également dans d'autres composés pyrochlores au terbium comme $Tb_2Ti_2O_7$ où un ordre quadrupolaire est stabilisé [Tak+16] et $Tb_2Ge_2O_7$ où des corrélations quadrupolaires sont observées [Hal+20]. On est ainsi amené à considérer des interactions quadrupolaires de type $\mathcal{D}_{\mathrm{xx}}(\widehat{J}_i^x)^2(\widehat{J}_j^x)^2$ ou $\mathcal{D}_{\mathrm{yy}}(\widehat{J}_i^y)^2(\widehat{J}_j^y)^2$ qui paraissent naturelles pour stabiliser un ordre Γ_5 (ordre des composantes transverses du moment magnétique selon les axes locaux $\boldsymbol{x}_i$ ou $\boldsymbol{y}_i$). La figure VI.18 montre la comparaison de la variation en température des moments magnétiques AIAO et Γ_5 expérimentale et calculée avec ce type d'interactions et les mêmes paramètres $\{B_k^q\}$, $\mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}}$ et $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}}$ que le tableau VI.5 précédents. Seul le paramètre $\mathcal{J}_{\pm}$ est ajusté. Le paramètre $\mathcal{J}_{\pm}$ est trouvé plus faible que précédemment mais reste nécessaire. On observe une variation en température du moment magnétique Γ_5 bien différente de celle obtenue pour des interactions purement dipolaires avec une température critique beaucoup plus importante : le moment magnétique Γ_5 apparait ici comme un paramètre d'ordre secondaire associé à un paramètre d'ordre primaire quadrupolaire. Pour une fonction d'onde de l'état fondamental sans interactions principalement composés de $|M_J = +5\rangle$, c'est à dire pour les ensembles de paramètres 1 et 2′, la dépendance en température du moment magnétique Γ_5 ne suit pas les données expérimentales (figure VI.18a). L'accord est bien meilleur pour un état fondamental sans interactions principalement composé de $|M_J = +4\rangle$ (ensembles 2 et 3, 4 et 5) illustré ici sur la figure VI.18b avec l'ensemble

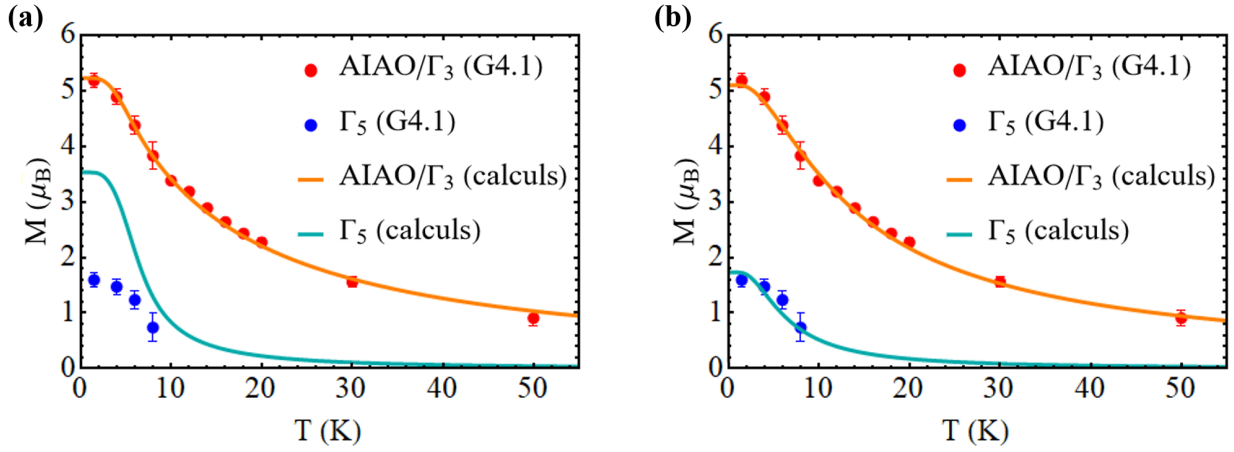


FIGURE VI.18 – **Evolution en température des composantes AIAO et Ψ_2 du moment magnétique ordonné expérimental (points) et calculé (lignes) avec des interactions dipolaires et quadrupolaires. (a)** Pour l'ensemble 1 de paramètres $\{B_k^q\}$, $\mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}} = 2.00\,\mathrm{T}$, $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}} = 0.045\,\mathrm{K}$, $\mathcal{J}_{\pm} = 0.05\,\mathrm{K}$ et $\mathcal{D}_{\mathrm{xx}} = -0.012\,\mathrm{K}$. **(b)** Pour l'ensemble 2 de paramètres $\{B_k^q\}$, $\mu_0 H_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Ir}} = 1.72\,\mathrm{T}$, $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}} = 0.005\,\mathrm{K}$, $\mathcal{J}_{\pm} = 0.008\,\mathrm{K}$ et $\mathcal{D}_{\mathrm{xx}} = -0.011\,\mathrm{K}$.

2. Cette différence est probalement liée aux moments quadrupolaires très différents de l'état fondamental sans interactions : $\langle \widehat{\mathcal{O}}_{xy} \rangle$, $\langle \widehat{\mathcal{O}}_{yz} \rangle$ et $\langle \widehat{\mathcal{O}}_{zx} \rangle$ sont de l'ordre de $8\hbar^2$ pour une fonction d'onde principalement $|{+5}\rangle$ mais de $2\hbar^2$ pour une fonction d'onde principalement $|{+4}\rangle$. Une étude plus approfondie des interactions quadrupolaires, similaire à celle de la référence [Yan+17] pour les interactions dipolaires, est en cours. Il s'agit de déterminer les symétries de la matrice d'interaction quadrupolaire, les couplages autorisés (et en particulier si c'est le cas des couplages $(\widehat{J}_i^x)^2(\widehat{J}_j^x)^2$ et $(\widehat{J}_i^y)^2(\widehat{J}_j^y)^2$) ainsi que les différents paramètres d'ordres quadrupolaires.

Mentionnons finalement les similitudes possibles avec le composé $Tb_2Ti_2O_7$. Le couplage vibronique fait intervenir un hamiltonien magneto-élastique qui s'écrit en terme d'opérateurs quadrupolaires. Sachant que les phonons sont des vibrations de l'ensemble du cristal, les hamiltoniens magneto-élastiques de chaque ion ne sont pas réellement indépendants et une interaction effective quadrupolaire (médiée par le réseau) entre les ions émerge naturellement aux ordres supérieurs. Si les interactions quadrupolaires sont effectivement pertinentes dans le $Tb_2Ir_2O_7$, il serait intéressant de regarder les opérateurs impliqués et de les comparer à ceux issus du couplage vibronique dans $Tb_2Ti_2O_7$ afin de souligner, ou non, une origine similaire. Cela pourrait également apporter de nouvelles informations sur l'ordre quadrupolaire dans $Tb_2Ti_2O_7$. Une bonne compréhension de la physique de $Tb_2Ir_2O_7$ et des interactions importantes peuvent ainsi éclairer le cas énigmatique de $Tb_2Ti_2O_7$ et permettre de comprendre son comportement liquide de spin. Enfin, la mise en évidence dans $Tb_2Ir_2O_7$ d'un terme d'interaction $\mathcal{J}_{\pm}$ faible mais nécessaire (même en présence d'interactions quadrupolaires) donne une nouvelle évidence que des interactions transverses sont présentes dans les composés au terbium. On confirme donc que les composés voisins $Tb_2M_2O_7$ avec M non magnétique sont de bons candidats pour stabiliser une phase glace de spin quantique pour laquelle il est necessaire d'avoir $\mathcal{J}_{\mathrm{zz}} \gg |\mathcal{J}_{\pm}| \neq 0$.

6 Conclusion

L'objectif de ce travail était de comprendre les ingrédients microscopiques à l'origine de la mise en ordre d'une composante transverse du moment magnétique du terbium s'ajoutant à l'ordre AIAO induit par l'iridium dans $Tb_2Ir_2O_7$. La comparaison entre les mesures et les simulations numériques montre qu'une grande partie des résultats expérimentaux de $Tb_2Ir_2O_7$ au dessus de 10 K peuvent être compris en prenant en compte un champ moléculaire de l'iridium AIAO et l'influence du champ cristallin sur les ions Tb^{3+}. La dépendance en température du moment magnétique AIAO des ions Tb^{3+} mesurée expérimentalement est bien reproduite et permet une nouvelle confirmation de la mise en ordre AIAO de l'iridium à 130 K dans ce composé. Les différents ensembles de paramètres de champ cristallin et de champ moléculaire déterminés donnent des niveaux d'énergie proches des excitations observées expérimentalement en diffusion inélastique de neutrons. Les fonctions d'ondes obtenues pour ces différents ensembles de paramètres permettent de séparer les ensembles en deux groupes qui se différencient principalement par un échange des fonctions d'onde du niveau fondamental et du premier état excité composés majoritairement des états $|M_J = +4\rangle$ ou $|M_J = +5\rangle$. En dessous de 10 K, l'influence des interactions entre les ions Tb se manifeste par l'apparition d'un ordre des composantes transverses des ions Tb^{3+} dans la configuration Γ_5 et par la présence de dispersion induisant un continuum de diffusion entre les deux premières excitations (à 0.4 meV et à 1.4 meV). La mise en ordre Γ_5 est bien reproduite en tenant compte d'interactions entre les composantes transverses du moment magnétique. La dépendance en température du paramètre d'ordre Γ_5 n'est pas reproduite par les simulations impliquant des interactions dipolaires mais l'ajout d'interactions quadrupolaires pour reproduire cette dépendance est prometteur. L'étape suivante serait de simuler la dispersion observée pour les excitations de basse énergie. On pourrait pour cela étendre les calculs en champ moyen aux vecteurs de diffusion à Q fini, par exemple avec la méthode RPA (approximation de la phase aléatoire). L'intensité de neutrons diffusés en fonction de Q pourrait ainsi être obtenue et comparée aux données expérimentales de basse énergie de IN5 afin d'améliorer la compréhension de la physique de $Tb_2Ir_2O_7$.

Chapitre VII

Influence d'un désordre de charges dans Tb_2ScNbO_7

Ce chapitre présente une étude en cours sur un échantillon Tb_2ScNbO_7 polycristallin synthétisé en 2019 à l'Institut Néel. Le composé cristallise bien dans une structure pyrochlore. Une caractérisation fine par diffraction de neutrons sur poudre ne révèle aucun ordre apparent Sc^{3+}/Nb^{5+} et la densité de défauts est trouvée à la limite de résolution de l'instrument. Les mesures magnétiques macroscopiques montrent un échantillon désordonné magnétiquement présentant une transition seulement partielle vers un état verre de spin. L'absence d'ordre magnétique à longue portée au détriment de corrélations magnétiques majoritairement premiers voisins est confirmée par diffraction neutronique. Les niveaux de champ cristallin larges et mal définis visibles en diffusion inélastique de neutrons soulignent l'importance du mélange Sc^{3+}/Nb^{5+} sur la physique et en particulier les propriétés magnétiques du composé. Ces éléments font de Tb_2ScNbO_7 un bon candidat pour stabiliser une phase liquide de spin quantique induite par le désordre.

Collaborations : Elsa Lhotel, Claire Colin, Holger Klein, Elise Pachoud, Abdellali Hadj-Azzem (Institut Néel) ; Emmanuelle Suard, Björn Fåk (ILL) ; Jean-Marc Zanotti, Quentin Berrod (CEA-CNRS).

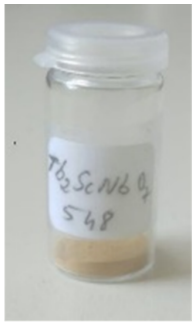


FIGURE VII.1 – **Poudre de Tb_2ScNbO_7 synthétisée à l'Institut Néel.**

Plan du chapitre VII. Influence d'un désordre de charges dans Tb_2ScNbO_7

1 Introduction **193**

2 Caractérisation structurale **193**
2.1 Synthèse et mesures préliminaires 193
2.2 Diffraction de neutrons sur poudre : étude des défauts . . . 194

3 Magnétométrie **197**
3.1 Aimantation et susceptibilité magnétique DC 197
3.2 Susceptibilité magnétique AC 199

4 Diffusion de neutrons sur poudre **201**
4.1 Diffraction magnétique de neutrons 201
4.2 Diffusion inélastique de neutrons 203

5 Discussion **205**

6 Conclusion et perspectives **208**

1 Introduction

Les trois chapitres précédents ont permis de montrer que la physique observée dans les pyrochlores au terbium est extrêmement variée et que sa compréhension reste limitée. Un des éléments importants semble être l'influence du désordre. On a pu le voir à travers l'étude de $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ où le comportement basse température dépend de l'écart à la stoechiométrie x. La transition vers une phase glace de spin ordonnée dans le composé $Tb_2Sn_2O_7$ en dessous de 0.87 K [Mat+02 ; Mir+05] en est aussi une parfaite illustration. Celle-ci est le résultat d'un dosage subtil entre interactions magnétiques et anisotropie de champ cristallin si bien que l'ordre est détruit dès une substitution de 5 % Sn/Tb [Dah+11]. Dans $Tb_2Mo_2O_7$, un gel des spins des ions Tb^{3+} est identifié en dessous de 25 K sous l'influence des ions Mo^{4+} [Gre+90 ; Gau+92]. Celui-ci serait lié à une variation des distances Mo−Mo et Tb−O dans le composé induisant du désordre [Jia+11]. Le cas de $Tb_2Hf_2O_7$ est aussi très instructif avec un taux élevé de défauts de Frenkel d'oxygène [Kar+12 ; Bla+13]. Dans ce composé, une phase de Coulomb apparaît sous 1.7 K malgré les défauts affectant la moitié des ions Tb^{3+} et les corrélations associées ne sont pas détruites lors de la transition de phase verre de spin (partielle) constatée vers 0.75 K [Sib+17]. La question de l'influence des défauts dans la structure n'est pas cantonnée aux pyrochlores de terbium et est aujourd'hui centrale dans l'étude de ces systèmes frustrés [Tru+18]. A titre d'exemple, on peut citer deux études en cours sur Nd_2ScNbO_7 qui tentent d'établir le rôle du désordre dans les composés pyrochlores au néodyme [Mau+21 ; Sch+21]. La famille des pyrochlores R_2ScNbO_7 est très prometteuse pour sonder l'effet du désordre puisqu'en plus du désordre chimique, un désordre de charge Sc^{3+}/Nb^{5+} est présent. Les premières caractérisations structurales et magnétiques, pour R =Pr, Nd, Eu, Gd et Dy, ont mis en evidence des composés cristallisant dans une structure pyrochlore sans ordre Sc/Nb ni ordre magnétique jusqu'à au moins 2 K [Zou+08]. Afin d'apporter de nouveaux éléments de compréhension, on propose ici d'étudier le nouveau composé Tb_2ScNbO_7 pour évaluer l'influence du désordre de charge sur la physique des oxydes de pyrochlore au terbium.

2 Caractérisation structurale

2.1 Synthèse et mesures préliminaires

Synthèse. La synthèse de la poudre Tb_2ScNbO_7 a été effectuée à l'Institut Néel par Elise Pachoud et Abdellali Hadj-Azzem par réaction solide. Les précurseurs Tb_4O_7, Sc_2O_3 et Nb_2O_5 sont dans un premier temps mélangés dans un mortier en agathe pour suivre la réaction

$$Tb_4O_7 + Sc_2O_3 + Nb_2O_5 \longrightarrow Tb_2ScNbO_7. \tag{VII.1}$$

Le mélange obtenu est ensuite comprimé en pastille puis chauffé dans un four à 1500 °C sous air pendant 3 fois 5 jours. Entre chaque chauffage, un diffractogramme des rayons X permet de suivre l'avancement de la réaction et la poudre est recomprimée. Les tentatives de synthèse de monocristaux par fusion de zone n'ont pour le moment pas été concluantes.

Diffraction des rayons X sur poudre. La figure VII.2 présente le diffractogramme de poudre aux rayons X à température ambiante réalisé par Elise Pachoud. L'affinement est compatible avec une structure cubique pyrochlore $Fd\bar{3}m$ de paramètre de maille $a = 10.389$ Å.

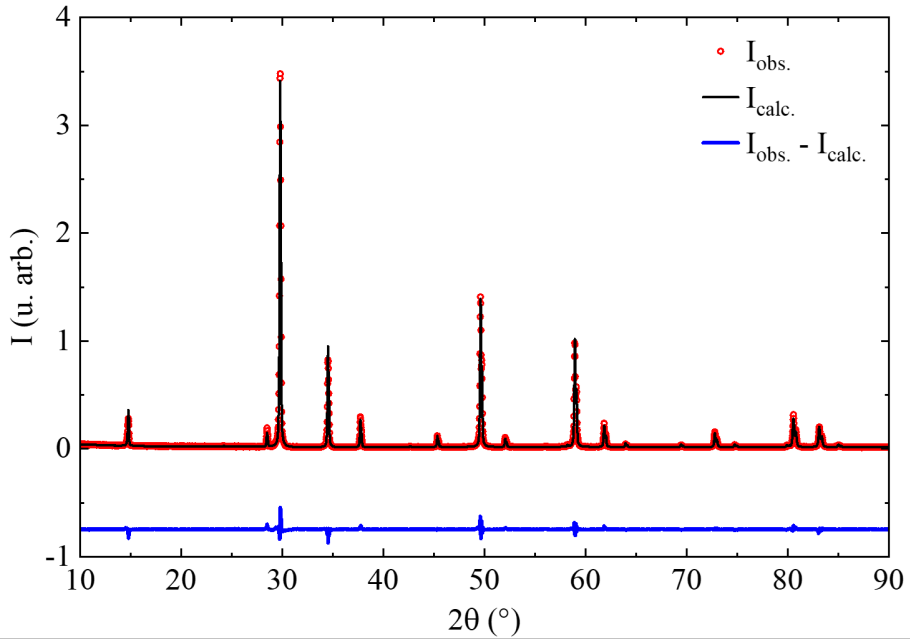


FIGURE VII.2 – **Diffractogramme de poudre aux rayons X.** Les données mesurées sont en rouge et l'intensité affinée pour une structure pyrochlore en noir. Le bon accord entre les mesures et l'affinement se retrouve dans la différence des deux (en bleu).

Diffraction électronique. La figure VII.3 montre plusieurs clichés de diffraction des électrons de Tb_2ScNbO_7 à température ambiante. Ces mesures, menées par Holger Klein à l'Institut Néel sur des microcristaux provenant de la poudre, montrent des particules bien cristallisées dont toutes les réflections peuvent être indexées dans le système pyrochlore. Aucune réflexion additionnelle de sur-structure n'est visible ce qui indique une absence de mise en ordre sur le site M des ions Sc et Nb.

2.2 Diffraction de neutrons sur poudre : étude des défauts

Les deux principaux types de défauts dans les pyrochlores sont les défauts de Frenkel d'oxygènes et les défauts antisites cationiques. Pour décrire précisément ces défauts et comprendre leur origine, il est instructif de comparer les pyrochlores $R_2M_2O_7$ aux fluorites RMO_4. La structure fluorite est dérivée de celle des pyrochlores avec trois changements :

- le site 8a est totalement occupé par des oxygènes alors que son occupation est nulle dans les pyrochlores ;
- le paramètre x vaut rigoureusement 0.375 ;
- les cations en R et M sont totalement désordonnés sur les sites 16c et 16d.

En conséquence, le paramètre de maille des fluorites est 2 fois plus petit que celui des pyrochlores. On comprend ainsi que le ratio des rayons ioniques $r_{R^{3+}}$ et $r_{M^{4+}}$ des ions R^{3+} et M^{4+} ne doit pas être trop proche de l'unité pour stabiliser une structure pyrochlore : à pression ambiante, la stabilité est estimée à $1.46 < r_{R^{3+}}/r_{M^{4+}} < 1.78$. Pour un ratio plus faible, une structure fluorite défectueuse en oxygènes 8a est stabilisée [SAS83 ; SS93]. Aussi, si on a bien une structure pyrochlore mais que le rapport $r_{R^{3+}}/r_{M^{4+}}$ est proche de 1.46, la présence de défauts de Frenkel (oxygènes en 8a et vacances d'oxygènes en 48f associés) et de

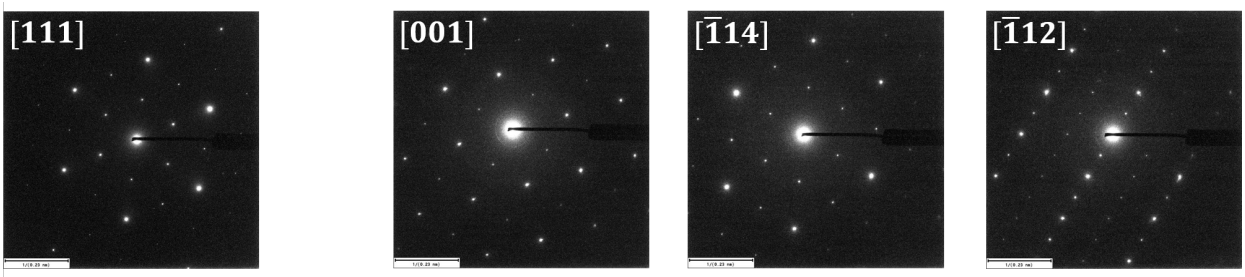


FIGURE VII.3 – **Clichés de diffraction électronique.** L'image de gauche et les trois images de droite ont été obtenues sur deux microcristaux différents issus de la même synthèse. L'ensemble des réflexions peuvent être indexés dans le système pyrochlore sans aucune surstructure.

Elément	Longueur de diffusion (fm)	Rayon ionique (Å), (charge, coordinance)
$_{8}$O	5.803	
$_{21}$Sc	12.29	0.745, (+3, VI)
$_{41}$Nb	7.054	0.64, (+5, VI)
$_{65}$Tb	7.38	1.04, (+3, VIII)

TABLEAU VII.1 – **Longueur de diffusion cohérente de neutrons et rayons ioniques des éléments chimiques de Tb_2ScNbO_7.** La longueur de diffusion cohérente est une moyenne sur l'ensemble des isotopes de l'élément en fonction de leur abondance. Pour le rayon ionique, la charge de l'ion et la coordinance du site (VIII pour le site R et VI pour le site M) sont indiquées entre parenthèse. Données de [Sea92] et [Sha76] respectivement.

défauts antisites (échange de cations R^{3+} et M^{4+}) est attendue. C'est ce qui explique le taux de défauts de Frenkel élevé dans $Tb_2Hf_2O_7$ (50 % d'occupation du site 8a et 8 % de vacances du site 48f) où $r_{Tb^{3+}}/r_{Hf^{4+}} = 1.46$ [Sib+17]. Notons qu'en utilisant le rayon ionique $r_{Tb^{3+}}$ et une moyenne des rayons ioniques $r_{Sc^{3+}}$ et $r_{Nb^{5+}}$ (donnés dans le tableau VII.1), le rapport est de 1.50 et situe Tb_2ScNbO_7 dans la gamme de stabilité des pyrochlores.

Les défauts dans Tb_2ScNbO_7 ont été étudiés par diffraction neutronique. L'utilisation des neutrons est dictée par le contraste entre les différents constituants. Les différences de longueur de diffusion cohérente des neutrons (visibles sur le tableau VII.1) permettent d'avoir une bonne sensibilité aux différences Sc/Nb ainsi qu'aux oxygènes. Ces derniers auraient été masqués par les éléments lourds aux rayons X (la longueur de diffusion croît avec le nombre atomique Z dans ce cas). On ne sera par contre pas en mesure de déterminer la présence de défauts antisites puisque la longueur de diffusion du Tb et du Nb est similaire. La figure VII.4 montre le diffractogramme mesuré sur D2B à l'ILL à température ambiante et avec une longueur d'onde $\lambda = 1.594$ Å ainsi que l'affinement réalisé avec FULLPROF [Rod93]. Le paramètre de maille a été fixé à 10.389 Å (valeur déterminé aux rayons X) tandis que la présence de défauts de Frenkel a été autorisée. Le modèle comprend aussi une phase parasite Sc_2O_3 représentant 0.5 % du poids spectral du diffractogramme mais

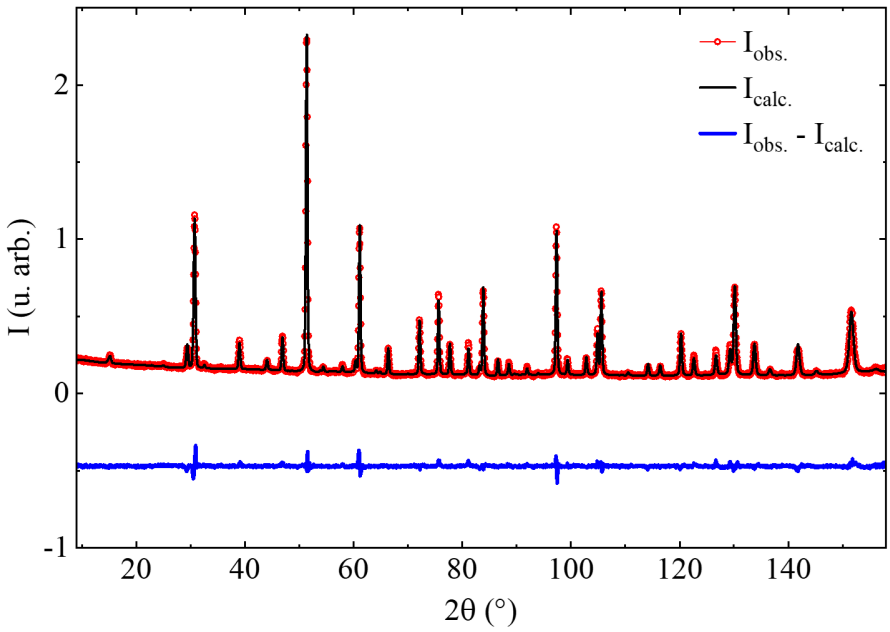


FIGURE VII.4 – **Diffractogramme de poudre aux neutrons.** Les données mesurées sont en rouge, l'intensité affinée en noir et la différence des deux en bleu. L'affinement comprend une phase pyrochlore Tb_2ScNbO_7 avec des défauts de Frenkel (1.8 % de vacances du site 48f compensée par 10.8 % d'occupation du site 8a) représentant 99.5 % de l'intensité diffusée et une phase parasite Sc_2O_3 représentant 0.5 % du poids spectral.

sans laquelle certains pics ne pouvaient être reproduits. Les facteurs d'accords (définis dans l'équation II.96) $R_B = 3.54$ et $R_F = 3.67$ de la phase pyrochlore sont très satisfaisants. Le paramètre $x = 0.3369 \pm 0.001$ déterminé (lié la position $(x, 1/8, 1/8)$ des oxygènes 48f) est similaire à celui des autres pyrochlores. On relève un taux d'occupation du site 8a de 10.8 ± 1.8 % compensé par 1.8 ± 0.3 % de vacances sur le site 48f. Les facteurs de Debye Waller des oxygènes (1.38 ± 0.02 Å^2, 0.44 ± 0.05 Å^2 et 3.19 ± 1.13 Å^2 pour les sites 48f, 8b et 8a respectivement) indiquent un désordre important dans l'environnement des oxygènes 8a ce qui n'est pas étonnant puisque ces derniers sont au centre des tétraèdres Sc/Nb. L'affinement sans défaut de Frenkel donne des facteurs d'accords $R_B = 3.87$ et $R_F = 3.85$ moins bons sans que la différence ne soit très significative : le taux de défauts est donc faible mais une valeur quantitative ne peux être obtenue. Par ailleurs, il est difficile d'obtenir des informations sur les ions M : le relâchement de la contrainte de stoechiométrie Sc/Nb fait apparaître un excédent de 13.4 ± 1.8 % de Nb et un manque équivalent de Sc mais avec des facteurs d'accords moins bons : $R_B = 3.59$ et $R_F = 4.13$. Il est possible que cela soit dû à un surplus d'oxygènes O^{2-} (assurant la neutralité électrique) ou à la présence de défauts antisites qu'il n'a pas été possible de prendre en compte. Des mesures complémentaires seraient nécessaires : on pourrait par exemple réaliser un affinement conjoint avec un diffractogramme de rayons X mesuré sur synchrotron.

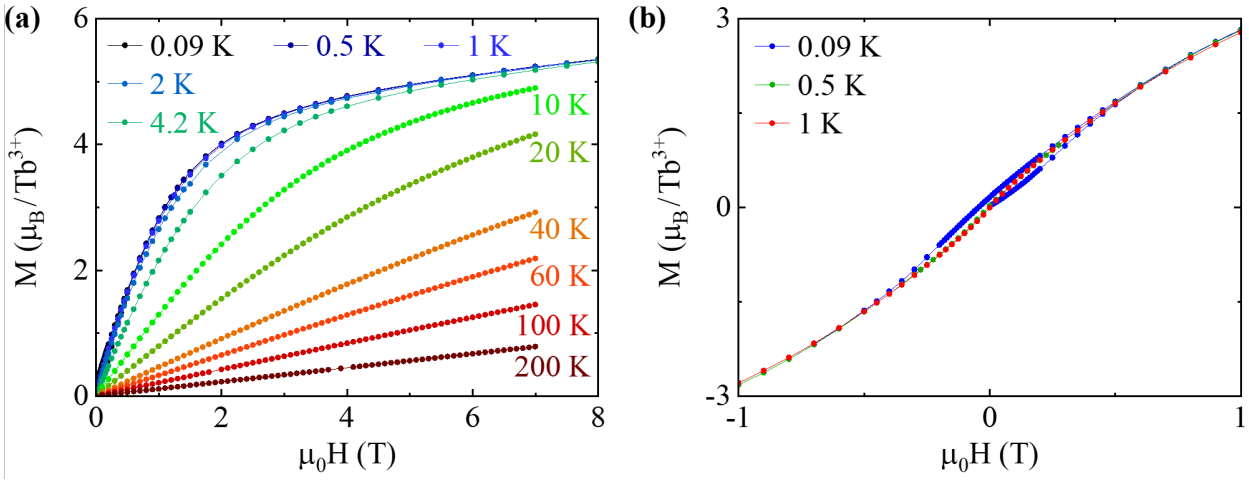


FIGURE VII.5 – **Aimantation du composé Tb_2ScNbO_7 en fonction du champ magnétique. (a)** Courbes d'aimantation à différentes températures. A 8 T et 0.09 K, l'aimantation atteint 5.3 μ_B à 8 T. **(b)** Ouverture d'un hystérésis à 0.09 K.

3 Magnétométrie

3.1 Aimantation et susceptibilité magnétique DC

On présente dans un premier temps les mesures d'aimantation et de susceptibilité magnétique DC du composé. Celles-ci ont été réalisées avec le magnétomètre QUANTUM DESIGN MPMS 3 de la température ambiante à 2 K et avec le magnétomètre fabriqué par Carley Paulsen [Pau01] à l'Institut Néel pour les mesures entre 4 K et 90 mK.

La figure VII.5a montre les courbes d'aimantation isotherme du composé Tb_2ScNbO_7 entre 0 et 8 T et pour des températures allant de 300 K à 90 mK. La courbe à la plus basse température 90 mK est caractéristique des pyrochlores au terbium : l'aimantation augmente de façon continue (sans point d'inflexion) et le moment magnétique de 5.3 μ_B atteint à 8 T se situe bien en deçà du moment magnétique à saturation de l'ion libre ($J = 6$, $m_{sat} = g_J J \mu_B = 9\,\mu_B$). Ce comportement est très similaire à celui des pyrochlores $Tb_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Sn_2O_7$ (avec respectivement, sur poudre, 5.6 μ_B et 5.9 μ_B à 8 T et 1.75 K [MBH07]). Enfin, une inspection fine des courbes en dessous de 1 K et de 1 T montre l'ouverture d'un faible hystérésis en dessous de 500 mK (figure VII.5b).

La figure VII.6a présente l'inverse de la susceptibilité magnétique entre 300 K et 2 K mesurée avec un champ magnétique de 6 mT. Ce champ est suffisament faible pour rester dans le régime linéaire où l'aimantation est proportionnelle au champ magnétique. Dans la gamme de température $150 - 300$ K, on peut ajuster la courbe avec une loi de Curie Weiss [1] dont on peut extraire la température de Curie-Weiss $\theta_{CW} = -6.90 \pm 0.37$ K et le moment

1. Si l'échelle d'énergie des interactions magnétiques est bien plus faible que la séparation entre le fondamental et premier niveau excité, un ajustement similaire à basse température permet d'obtenir la valeur des interactions magnétiques et du moment magnétique dans le fondamental. L'existence d'un doublet excité de basse énergie dans les composés voisins au terbium rend cette analyse non pertinente pour Tb_2ScNbO_7.

Composé	Gamme de température (K)	θ_{CW} (K)	m_{eff} (μ_B)
$Tb_2Ti_2O_7$ [Gar+99]	150 – 300	−19	9.6
$Tb_2Sn_2O_7$ [Mat+02]	100 – 300	−12.48	9.68
$Tb_2Ge_2O_7$ [Hal+14]	100 – 300	−19.2	9.87
$Tb_2Hf_2O_7$ [Sib+17]	50 – 375	−12	9.6
Tb_2ScNbO_7	150 – 300	-6.90 ± 0.37	10.42 ± 0.01

Tableau VII.2 – **Comparaison des paramètres obtenus par un ajustement de la susceptibilité magnétique avec une loi de Curie-Weiss.**

magnétique effectif $M_{eff} = 10.42 \pm 0.01\,\mu_B$ proche de la valeur de l'ion libre Tb^{3+}, $9.72\,\mu_B$ (les incertitudes indiquées sont issues de l'ajustement uniquement). Ces grandeurs sont comparées à celles des autres pyrochlores de terbium sur le tableau VII.2. Les valeurs trouvées pour Tb_2NbScO_7 sont du même ordre de grandeur bien que le moment magnétique effectif soit un peu plus important et la température de Curie-Weiss un peu plus faible que dans les autres composés. Ces écarts pourraient provenir du fait qu'aucune contribution diamagnétique ou liée au paramagnétisme de Van Vleck n'a été soustraite aux données en raison de la précision trop faible de celles-ci pour les déterminer quantitativement. La déviation à la loi de Curie-Weiss vers 125 K révèle des changements d'état magnétique dans le composé qui peuvent être dûs aux corrélations magnétiques et aux dépeuplements de niveaux champ cristallin comme dans les autres pyrochlores au terbium. La haute température à partir de laquelle cette déviation apparaît pourrait aussi être le signe d'interactions magnéto-élastiques similaires à celles de $Tb_2Ti_2O_7$ et visibles dès 200 K [Con+17].

Les mesures de susceptibilité entre 4 K et 0.1 K sont présentées sur la figure VII.6b pour différents champs magnétiques de mesure : 10, 50, 100, 200 et 500 mT. Au dessus de 2 K et pour des champs magnétiques jusqu'à 0.2 T, la susceptibilité est indépendante du champ magnétique : l'aimantation varie linéairement avec le champ. Ce n'est plus le cas pour des températures plus basses et on peut voir apparaître une différence entre les mesures ZFC (*zero field cooled*) et FC (*field cooled*) en dessous de $T_g = 1$ K pour $\mu_0 H = 0.01$ T. Cette caractéristique, tout comme la présence d'hystérésis dans l'aimantation à basse température, est la signature d'une irréversibilité associée à un gel des spins. Une partie du système reste néanmoins dynamique à l'échelle du temps de la mesure : la fraction ne répondant plus au champ magnétique est de $f = M_{ZFC}(T)/M_{FC}(T) \approx 0.5$. Il peut s'agir d'une partie des spins du système ou d'une partie du moment magnétique de chaque ion. Cette fraction gelée et la température de gel T_g diminuent lorsque le champ magnétique augmente ce qui signifie qu'une plus grande partie du système est à l'équilibre. On notera enfin que des irréversibilités à des températures similaires sont observées dans la susceptibilité à très basse température d'autres pyrochlores et notamment dans $Tb_2Ti_2O_7$ [Lho+12].

L'origine de l'irréversibilité peut être multiple : il peut s'agir d'une mise en ordre à longue portée, de l'existence de barrières d'anisotropie ou encore d'un état de type verre de spin. Plusieurs caractérisations ont donc été réalisées pour déterminer le mécanisme sous jacent : susceptibilité magnétique AC, diffraction de neutrons et diffusion inélastique de neutrons.

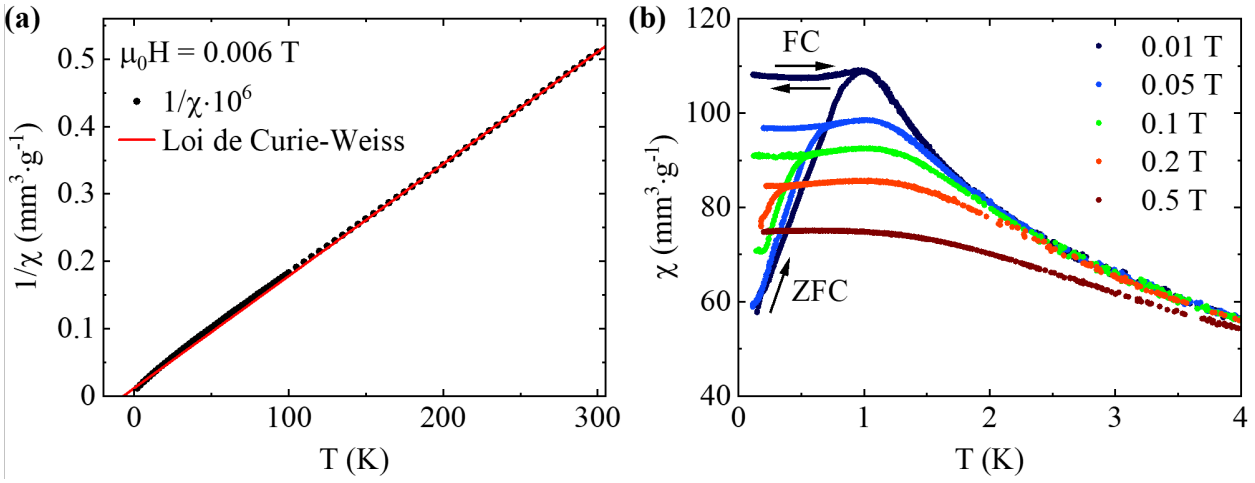


FIGURE VII.6 – **Susceptibilité magnétique de Tb_2ScNbO_7 en fonction de la température. (a)** Inverse de la susceptibilité magnétique au dessus de 2 K pour un champ de mesure de 0.006 T. L'ajustement linéaire est réalisé entre 150 et 300 K et donne une température de Curie-Weiss de −6.9 K et un moment magnétique effectif de 10.4 μ_B. **(b)** Susceptibilité magnétique basse température pour plusieurs champs magnétiques de mesures et avec les protocoles ZFC (*zero field cooled*) et FC (*field cooled*). Une irréversibilité est visible sous 1 K pour un champ magnétique de 0.01 T.

3.2 Susceptibilité magnétique AC

La dépendance en fréquence de la susceptibilité magnétique AC a été mesurée pour un champ magnétique de fréquence variant entre 0.057 Hz et 570 Hz et d'amplitude 0.18 mT ($f \leq 57$ Hz) ou 0.09 mT ($f > 57$ Hz). Les mesures aux basses et hautes fréquences étant assez bruitées, la figure VII.7 ne montre les résultats que dans la gamme de fréquence 0.57 − 57 Hz. Les courbes $\chi'(T)$ et $\chi''(T)$ présentent un maximum dont la position en température est proche de T_g mais varie avec la fréquence f du champ magnétique AC. Cette dépendance en fréquence permet d'obtenir des informations sur le mécanisme à l'origine de l'irréversibilité.

Pour un processus activé thermiquement lié à l'existence d'une barrière d'énergie E_a, la dépendance en température du maximum T''_f de $\chi''(T)$ est décrite par la loi d'Arrhenius

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{T''_f}\right) \tag{VII.2}$$

où $\tau = 1/2\pi f$ est relié à la fréquence de mesure et τ_0 est le temps de retournement d'un spin du système. Sans barrière d'énergie, celui-ci est habituellement de l'ordre de 10^{-12} s à 10^{-14} s [Bro63]. Cette dépendance en fréquence est typiquement observée dans la glace de spin classique $Dy_2Ti_2O_7$ vers 15 K avec une énergie d'activation $E_a \approx 200$ K et indique des relaxations impliquant des transitions vers le premier doublet excité de champ cristallin [Mat+00 ; Sny+01]. Bien que les données obtenues pour Tb_2ScNbO_7 soient décrites par une telle loi (figure VII.8a) avec $\tau_0 \approx 3.5 \times 10^{-24}$ s et $E_a \approx 52$ K, le paramètre τ_0 apparaît ici clairement comme non physique : il est beaucoup plus faible que 10^{-14} s. L'irréversibilité observée ne peut avoir comme origine l'existence de simples barrières d'anisotropie.

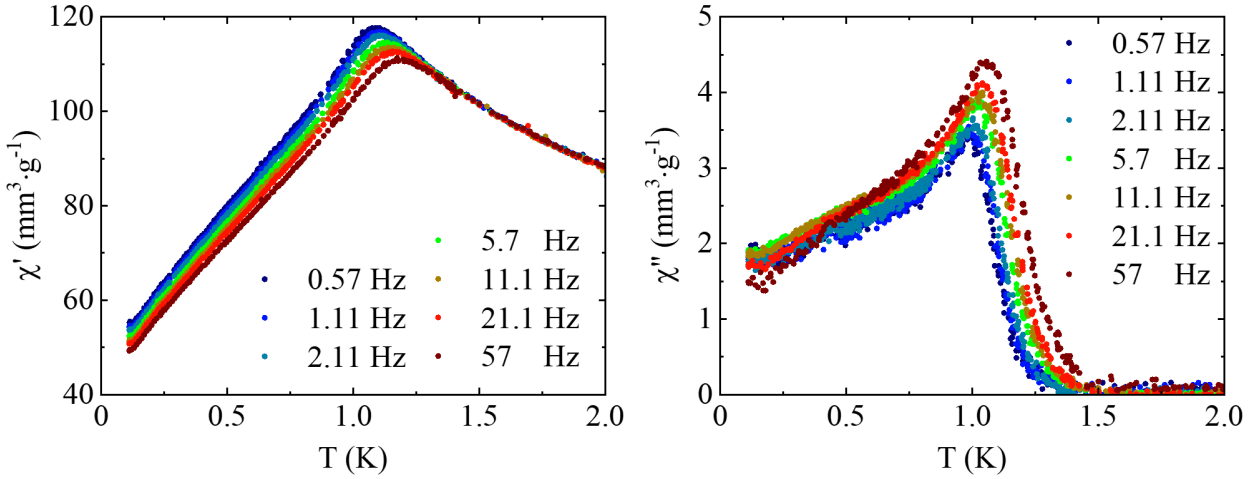


FIGURE VII.7 – **Susceptibilité magnétique alternative de $Tb_2ScNbcO_7$ mesurée à différentes fréquences en fonction de la température.** A gauche : partie réelle. A droite : partie imaginaire.

La variation du maximum T'_f de $\chi'(T)$ en fonction de la fréquence f renseigne sur d'autres mécanismes et en particulier sur l'existence d'un comportement de type verre de spin. La théorie du groupe de renormalisation permet de démontrer que, pour une transition vers une phase verre de spin canonique (c'est à dire vers un état corrélé de spins gelés dans une configuration désordonnée métastable),

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{T'_f - T_c}{T_c} \right)^{-z\nu} \tag{VII.3}$$

avec $z\nu$ variant généralement entre 4 et 12 et où z est l'exposant critique dynamique, ν est l'exposant critique de corrélation et $T_c < T'_f$ est la température de transition à l'équilibre. Une autre possibilité concerne une transition verre de spin à température nulle ($T_c = 0$ et donc $T'_f \to 0$ pour $f \to 0$) pour laquelle la relation entre le temps de relaxation τ et le maximum T'_f serait plutôt du type [You83 ; McM84]

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\left(\frac{E}{T'_f} \right)^{\sigma} \right] \tag{VII.4}$$

où T'_f est une température de gel des degrés de liberté qui n'est pas directement reliée à une température de transition de phase au sens thermodynamique et E une énergie de barrière [2]. Une telle loi, avec $\tau_0 = 1.1 \times 10^{-9}$ s, $E = 0.91$ K et $\sigma = 2$ décrit bien le comportement de $Tb_2Ti_2O_7$ [Lho+12] mais pas celui de Tb_2ScNbO_7. A l'inverse, pour ce dernier, l'analyse du

2. D'autres relations peuvent être utilisées pour caractériser les états gelés sans la necessaire présence d'une transition de phase. On peut par exemple citer la loi de Vogel-Fulcher

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{T'_f - T_0} \right) \tag{VII.5}$$

où T_0 est un paramètre phénoménologique.

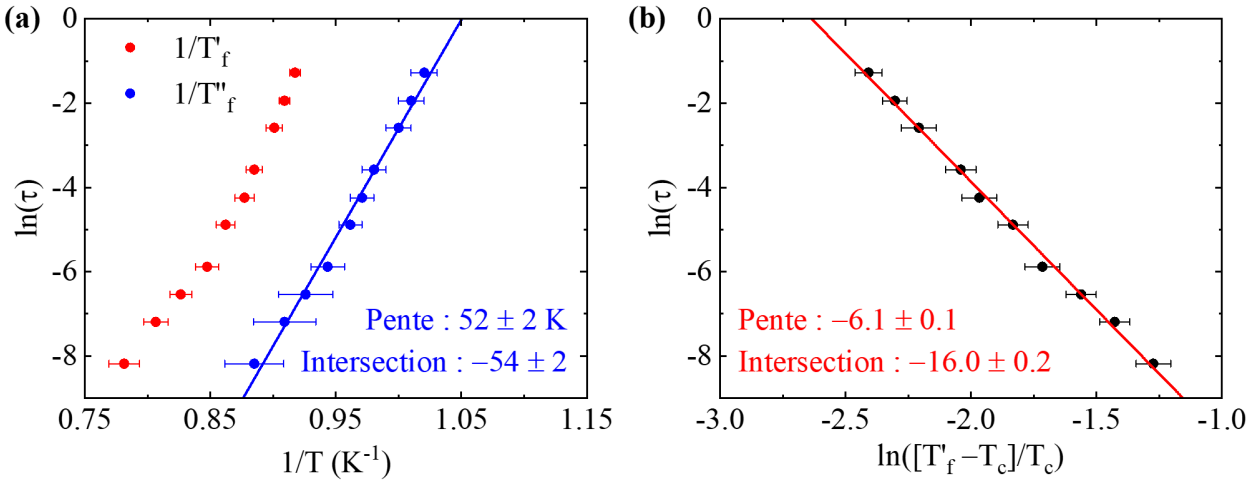


FIGURE VII.8 – **Ajustement des températures T'_f et T''_f obtenues par les mesures de susceptibilité AC.** Il a été possible d'extraire les maximums T'_f et T''_f pour les mesures entre 0.57 Hz et 570 Hz. **(a)** $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T'_f$ (en rouge) et $1/T''_f$ (en bleu). L'ajustement de $\ln(\tau) = f\left(1/T''_f\right)$ par une loi d'Arréhnius est possible mais donne des paramètres non physiques ($\tau_0 \approx 3 \times 10^{-24}$ s). **(b)** $\ln(\tau)$ en fonction de $\ln\left(\left[T'_f - T_c\right]/T_c\right)$ où $T_c = 1$ K est la température de transition verre de spin.

maximum dans $\chi'(T)$ révèle un comportement très bien décrit par l'équation VII.3 et donc une transition verre de spin canonique. L'ajustement des données donne une température de transition $T_c = 1$ K (en accord avec la température $T_g = 1$ K déterminée par la mesure de susceptibilité DC), des exposants critiques $z\nu = 6.1 \pm 0.1$ et un temps de relaxation $\tau_0 = 1.1 \pm 0.1 \times 10^{-7}$ s (figure VII.8b). Le décalage du pic par décade de fréquence (paramètre de Mydoch) $\phi = \Delta T'_f / \left(T'_f \Delta \log f\right)$, de l'ordre de 0.05, est une valeur typique pour des verres de spin isolants et vient confirmer cette hypothèse [Myd93]. La température de gel T_g diminuant avec le champ appliqué observé dans les mesures de susceptibilité DC est également cohérent avec une telle transition. Pour les pyrochlores, une transition verre de spin n'a été observée pour la terre rare que dans $Tb_2Hf_2O_7$ [Sib+17].

4 Diffusion de neutrons sur poudre

4.1 Diffraction magnétique de neutrons

En complément des mesures macroscopiques précédentes, des mesures de diffraction de neutrons sur poudre entre 200 K et 50 mK sur D1B à l'ILL ont permis de sonder les corrélations de spins. La figure VII.9a présente les diffractogrammes obtenus à 60 K et 50 mK ainsi que la différence des deux. Aucun pic de Bragg n'est vu dans la différence ce qui indique l'absence d'ordre magnétique à longue portée dans le composé jusqu'à au moins 50 mK. Des corrélations de spins sont toutefois présentes comme le montre la diffusion diffuse visible sous la forme de larges bosses centrées en 1.2 Å^{-1} et 3.2 Å^{-1} dans la différence. La forme de ce signal rappelle les corrélations d'un liquide et les diffractogrammes analogues des autres

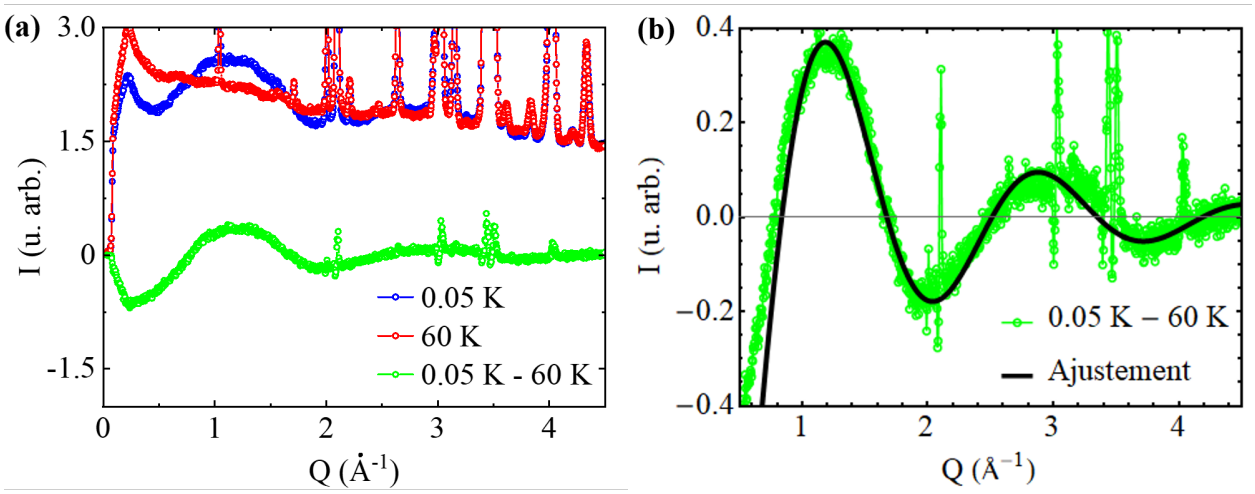


FIGURE VII.9 – **Diffractogrammes de neutrons mesurés sur D1B. (a)** Mesure à 60 K et 50 mK ainsi que leur différence. **(b)** Comparaison de la différence avec un modèle de diffusion sur poudre par des spins isotropes.

composés au terbium $Tb_2Ti_2O_7$, $Tb_2Ge_2O_7$, $Tb_2Hf_2O_7$ [Gar+99 ; Gar+01 ; Hal+14 ; Sib+17]. L'étude en température de l'intensité diffusée indique l'émergence de corrélations en dessous de 50 K et l'origine de ce signal est magnétique : il s'agit de la mise en place d'un ordre à courte portée jusqu'à au moins 50 mK.

On peut comparer la diffusion diffuse magnétique à un modèle simple de diffusion sur poudre par des spins corrélés de façon isotrope. Dans ce cas, la fonction de diffusion magnétique s'écrit [BB67]

$$S_{\mathrm{s}}(Q) = \frac{2}{3} f^2(Q) \sum_{ij} \langle \boldsymbol{M}_i \cdot \boldsymbol{M}_j \rangle \frac{\sin(Qr_{ij})}{Qr_{ij}} \tag{VII.6}$$

où f est le facteur de forme des ions magnétiques et r_{ij} la distance entre les ions i et j. En prenant une seule distance $r = 3.75$ Å et des interactions antiferromagnétiques, c'est à dire une intensité diffusée

$$I_{\mathrm{diff}} \propto -f^2(Q) \frac{\sin(Qr)}{Qr}, \tag{VII.7}$$

le signal mesuré est globalement bien reproduit. La comparaison entre la mesure expérimentale et le modèle est visible sur la figure VII.9b. La distance r déterminée est très proche de la distance r_{nn} entre deux Tb premiers voisins dans la maille ($r_{\mathrm{nn}} = a/\sqrt{8} \approx 3.67$ Å où $a = 10.389$ Å est le paramètre de maille) ce qui indique des interactions principalement antiferromagnétiques entre ions premiers voisins. Des mesures complémentaires sur monocristaux seraient néanmoins necessaires pour déterminer la nature exacte des corrélations : un accord similaire est obtenu pour les autres pyrochlores au terbium mentionnés précédemment mais les corrélations de spins sont souvent structurées dans l'espace réciproque, ce qui est inaccessible à partir de données sur poudre.

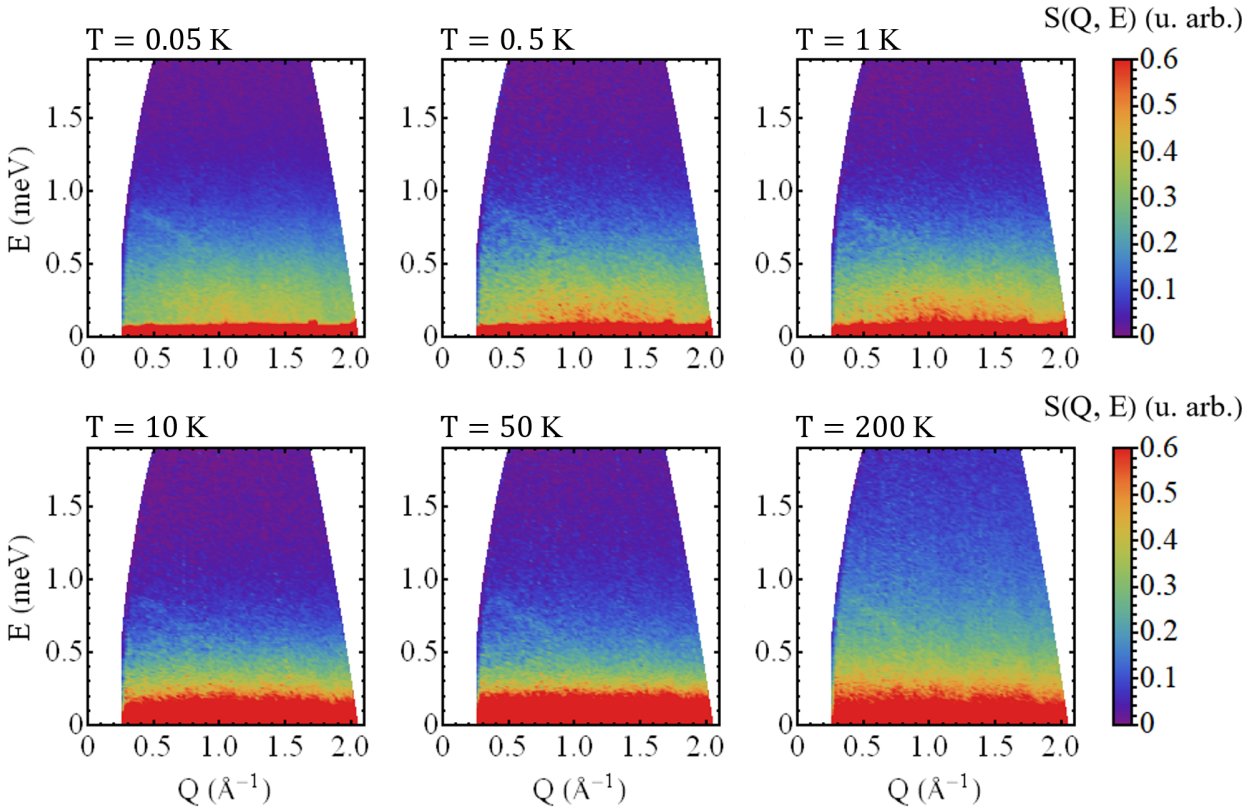


FIGURE VII.10 – **Cartes d'intensité de neutrons diffusés mesurées pour λ_i = 5.1 Å à différentes températures sur Sharp.** De gauche à droite et de haut en bas : $T = 0.05$ K, $T = 0.5$ K, $T = 1$ K, $T = 10$ K, $T = 50$ K et $T = 100$ K. Une intensité diffusée autour de 0.2 meV est observée en plus du signal élastique à 0.05 K, 0.5 K et 1 K. Celle-ci n'est plus visible dès $T \geq 10$ K.

4.2 Diffusion inélastique de neutrons

Afin de sonder l'influence du désordre de charge Sc^{3+}/Nb^{5+} sur les niveaux électroniques du Tb^{3+}, plusieurs mesures de diffusion inélastique de neutrons sur poudre ont été réalisées. La figure VII.10 montre les mesures entre 0 et 1.9 meV sur le spectromètre temps de vol Sharp (LLB/ILL) avec une longueur d'onde incidente de 5.1 Å. Seule une faible intensité est visible autour 0.2 meV et centrée en $Q = 1.2$ Å^{-1} à 0.05 K, 0.5 K et 1 K. Une mesure sur le même instrument à 50 mK et avec une longueur d'onde incidente de 4.1 Å ne montre aucune diffusion supplémentaire jusqu'à au moins 3.5 meV. L'intégration sur l'ensemble des valeurs de Q de l'intensité (figure VII.11a) permet d'observer que la bosse visible à 50 mK autour de 0.2 meV disparaît progressivement dans le signal quasi-élastique lorsque la température augmente. Celle-ci n'est plus visible à partir de 10 K. L'intensité mesurée à 50 mK est ajustée sur la figure VII.11b avec une gaussienne centrée en $E = 0$ représentant le signal élastique (dont la largeur à mi hauteur 0.07 meV donne la résolution instrumentale) et une lorentzienne centrée en $E = 0.16$ meV que multiplie le facteur n_B^+ (défini dans l'équation II.89) rendant compte du peuplement thermique des niveaux. Ce signal est interprété comme celui d'un singulet issu de l'éclatement du doublet fondamental de champ cristallin. La grande largeur

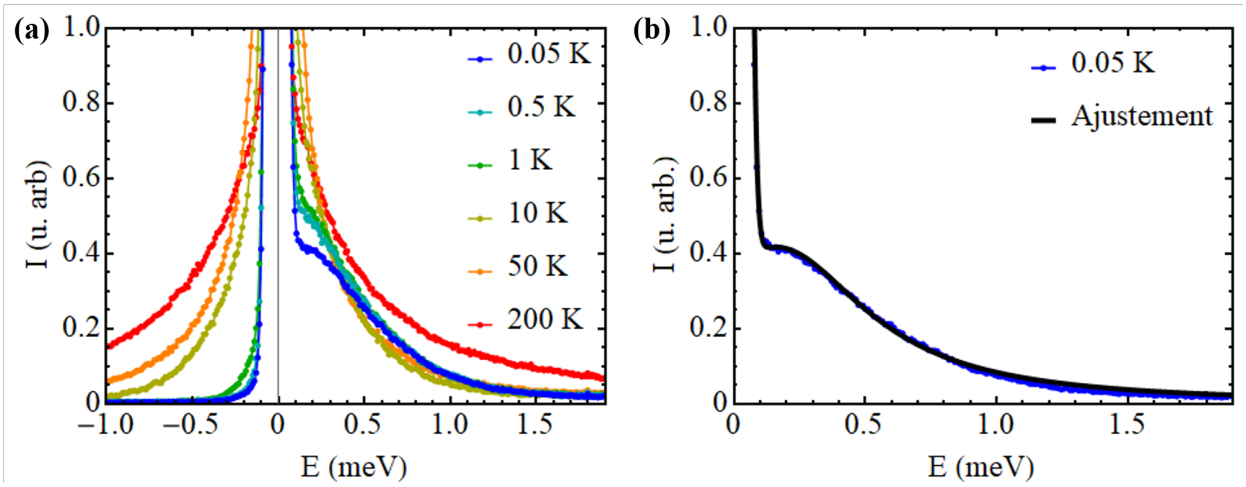


FIGURE VII.11 – **Intensité de neutrons diffusée intégrée entre $Q = 0.55\,\text{Å}^{-1}$ et $Q = 1.65\,\text{Å}^{-1}$ (données de Sharp). (a)** Mesures à différentes température. **(b)** Comparaison du signal à 0.05 K avec une intensité élastique et une intensité inélastique centrée en $E = 0.16\,\text{meV}$.

à mi hauteur de la lorentzienne (0.82 meV) indique une forte distribution de niveaux probablement dûe au désordre chimique qui affecte le champ cristallin des ions Tb^{3+}. Notons qu'une intensité quasi-élastique[3] ne permet pas de reproduire les données et que l'absence d'ordre à longue portée exclut l'existence de magnons.

L'absence d'un doublet excité de champ cristallin dans la gamme d'énergie $1-3.5\,\text{meV}$ est surprenante puisqu'un doublet est présent vers 1.5 meV dans plusieurs autres pyrochlores au terbium. Pour comprendre cette différence, plusieurs mesures à différentes énergies incidentes E_i (19, 35, 60 et 76 meV) et à 1.5 K réalisées sur le spectromètre temps de vol Panther (ILL) sont présentées sur la figure VII.12. Du signal est présent à faible vecteur de diffusion et son intensité décroît à mesure que Q augmente, suggérant une origine magnétique. Il s'agit des larges bosses centrées autour de 4 meV et 18 meV s'étendant sur plusieurs meV qui pourraient être des excitations de champ cristallin très élargies. L'origine magnétique du signal est confirmé par la comparaison de la dépendance en Q de ces excitations (tirée des données mesurées avec $E_\text{i} = 35\,\text{meV}$ et intégrées sur une largeur $2\Delta E = 2\,\text{meV}$ autour de l'énergie de l'excitation) avec le facteur de forme magnétique au carré $f^2(Q)$ de l'ion Tb^{3+}. L'accord est très satisfaisant sur toute la gamme de Q pour l'excitation à 4 meV (figure VII.13a) tandis que l'accord est bon jusqu'à $4\,\text{Å}^{-1}$ pour l'excitation à 18 meV (figure VII.13b). Cette différence est due à l'intensité phononique présente simultanément à cette énergie. Notons que les phonons sont particulièrement bien définis au dessus de $Q = 5\,\text{Å}^{-1}$. A nouveau, on a ici un comportement plus proche de $Tb_2Hf_2O_7$ (où de larges signaux magnétiques sont observés à 5 meV et 25 meV [Sib+17]) que de $Tb_2Ti_2O_7$ ou $Tb_2Sn_2O_7$.

3. La susceptibilité dynamique χ'' quasi-élastique est la transformée de Fourier de $e^{-t/\tau}$ (où τ est un temps de relaxation) et correspond à une lorentzienne centrée en $\omega = 0$ que multiplie ω (équation III.51). Ce facteur ω peut aussi être vu comme issu de deux pics centrés en $\pm\omega_{mn} \neq 0$ dans la limite $\omega \gg \omega_{mn}$. Il suffit ensuite de multiplier χ'' par $1/\pi\left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right)$ (équations II.78) pour obtenir la fonction de diffusion $S(Q, E)$.

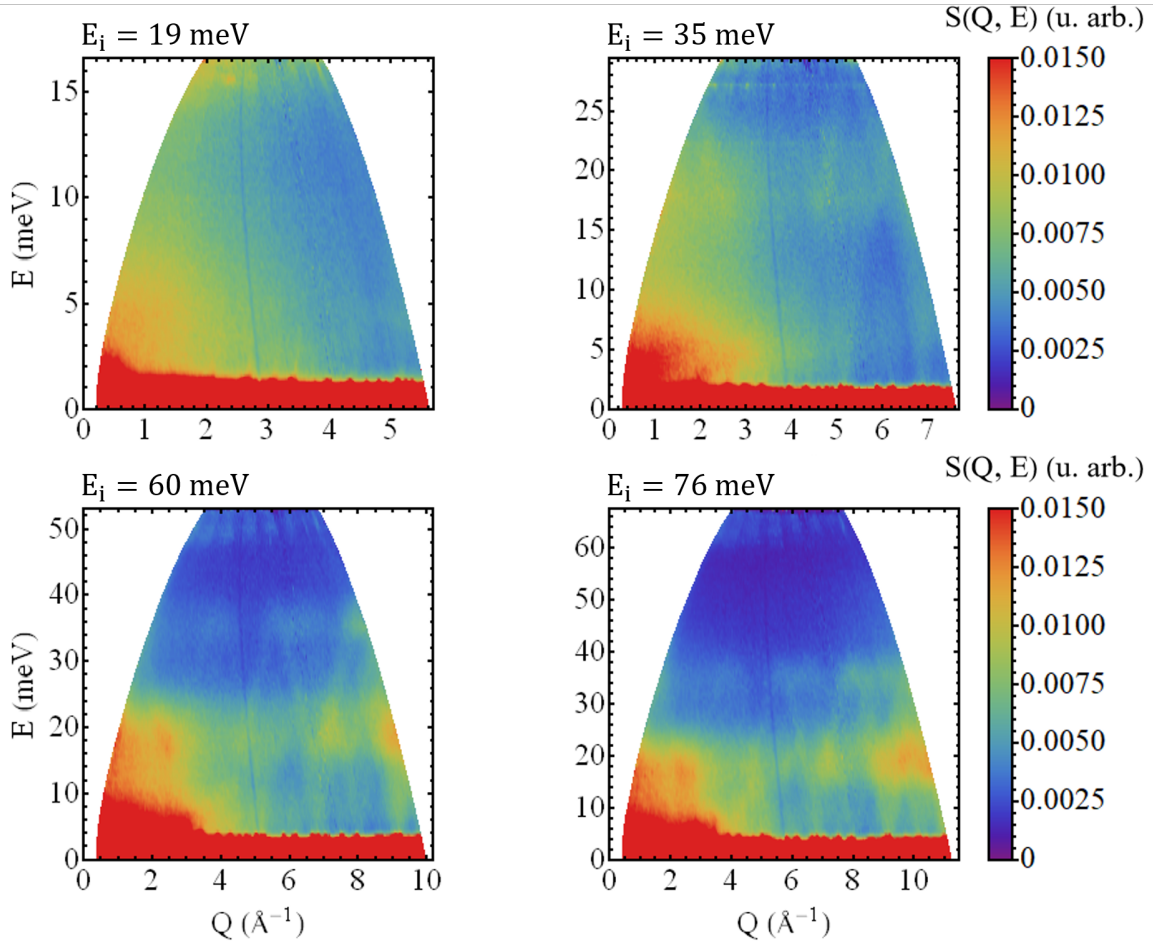


FIGURE VII.12 – **Cartes d'intensité de neutrons diffusés à 1.5 K pour différentes énergies incidentes E_i mesurées sur Panther.** Du signal magnétique large est observé à faible vecteur de diffusion autour de 4 meV et 18 meV tandis que les phonons sont visible à grand vecteurs de diffusion. De gauche à droite et de haut en bas : $E_i = 19$ meV, $E_i = 35$ meV, $E_i = 60$ meV, $E_i = 76$ meV.

5 Discussion

Les caractérisations structurales du nouveau composé Tb_2ScNbO_7 ne montrent aucun ordre apparent Sc^{3+}/Nb^{5+} sur le site M et une faible densité de défauts. Les mesures magnétiques macroscopiques et les diffractogrammes de neutrons sur poudre révèlent un échantillon désordonné magnétiquement mais corrélé à courte portée avec la présence d'une transition verre de spin partielle à 1 K. En diffusion inélastique de neutrons sur poudre, de large signaux d'origine magnétique sont observés. Ces aspects sont discutés dans cette partie.

Les données de diffusion inélastique de neutrons montrent que le désordre sur le site M dans Tb_2ScNbO_7 affecte fortement le champ cristallin avec la présence d'excitations larges dans les données de Panther. Cette caractéristique est assez peu étonnante puisque les terres rares peuvent avoir $2^6 = 64$ environnements électrostatiques différents (qui se regroupent en 13 environnements distincts d'un point de vue des symétries) en considérant le désordre

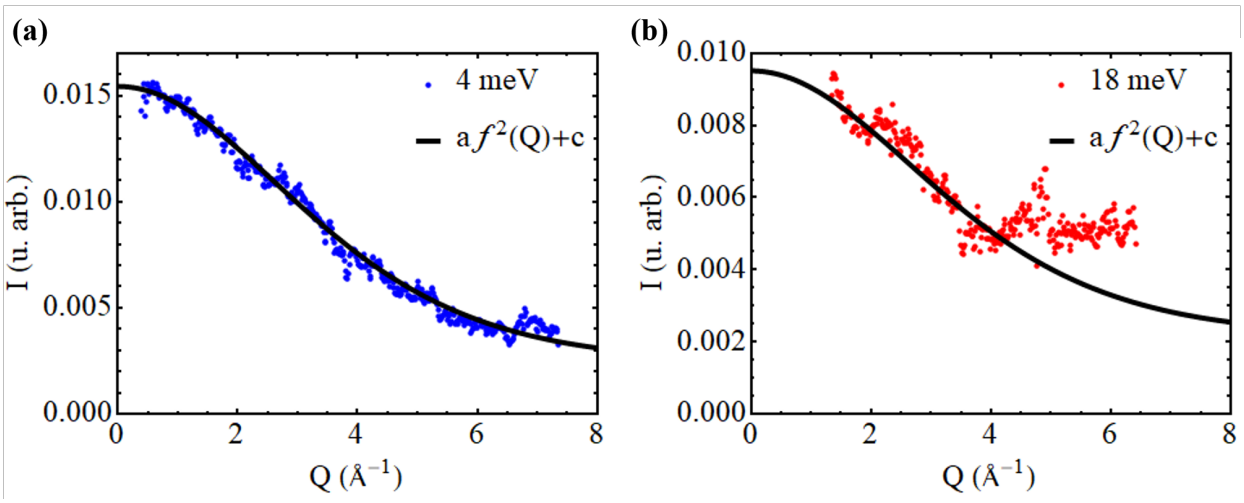


FIGURE VII.13 – **Comparaison du facteur de forme magnétique de l'ion Tb^{3+} avec les données de Panther (E_i = 35 meV, T = 1.5 K) intégrées sur une largeur $2\Delta E$ centrée à la position des excitations.** Les données sont en couleur et le un modèle est en noir. Celui-ci prend en compte un terme $af^2(Q)$ (où a est un facteur d'échelle et $f^2(Q)$ est le facteur de forme au carré de l'ion Tb^{3+}) et un terme constant c représentant les contributions indépendantes de Q. **(a)** Excitation autour de 4 meV, $2\Delta E = 2$ meV. **(b)** Excitation autour de 18 meV, $2\Delta E = 2$ meV.

Sc/Nb [Sch+21]. La figure VII.14 montre les 6 ions M^{4+} autour des ions Tb^{3+}. Il s'agirait de caractériser le pourcentage d'apparition de ces différents environnements pour mieux comprendre les excitations magnétiques. Même en l'absence d'ordre Sc^{3+}/Nb^{5+}, la distribution des ions pourrait être contrainte par des effets de neutralité électrique (deux ions Sc^{3+} et deux ions Nb^{5+} par tétraèdre formant un arrangement de type "glace de charges" sur le site M) ou encore d'encombrement stérique dans les hexagones entourant les terres rares Tb^{3+}. C'est ce qui semble avoir été observé dans Nd_2ScNbO_7 où 14 % des ions Nd^{3+} posséderaient un environnement de symétrie 3m composé d'un octaèdre de Sc et de Nb alterné [Mau+21] bien que cette observation soit débattue [Sch+21]. Si ce pourcentage s'avère confirmé, il se situe bien au dessus de celui attendu pour des ions totalement désordonnés sur le site M et plus proche des 17.6 % attendu pour une configuration glace de charge parfaite. Une analyse PDF (*Pair Distribution Function*) de diffusion neutronique exclut dans tous les cas une distribution totalement désordonnée et montre la présence de corrélations à courte portée entre les ions Sc^{3+} et Nb^{5+} [Mau+21]. Il serait particulièrement intéressant de réaliser des mesures similaires sur Tb_2ScNbO_7 pour caractériser la distribution de symétrie locale des environnements des ions Tb^{3+} induite par le désordre de charge Sc^{3+}/Nb^{5+}. En effet, des symétries locales différentes de la symétrie $\bar{3}$m conduisent à des excitations de champ cristallin à des énergies différentes. On pourrait ainsi avoir des informations complémentaires pour comprendre l'absence de diffusion magnétique vers 1.5 meV (visible dans une grande partie des autres pyrochlores au terbium et attribuée au premier doublet de champ cristallin excité) et interpréter avec plus de certitude l'excitation large vers 4 meV qui pourrait être liée à ce même premier doublet excité, repoussé vers les hautes énergies dans Tb_2ScNbO_7.

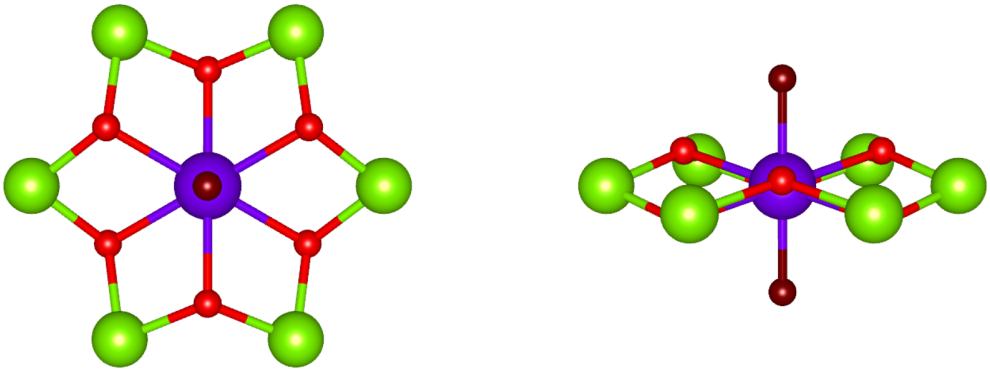


FIGURE VII.14 – **Ion Tb^{3+} (en violet) entouré d'oxygènes O^{2-} (8b en rouge foncé et 48f en rouge) et d'ions Sc^{3+} ou Nb^{5+} (en vert).** Vues de deux axes $\langle 111 \rangle$.

A la différence des ions Kramers comme Nd^{3+}, les changements de symétrie locale sont aussi susceptibles de lever la dégénérescence des doublets de champ cristallin pour les ions non Kramers. Cet effet est probablement à l'origine du large signal mesuré à 0.16 meV dans Tb_2ScNbO_7 qui serait ainsi issu d'une levée de dégénérescence du doublet fondamental des ions Tb^{3+}. Il est cependant surprenant que de fortes corrélations magnétiques restent présentes alors qu'un singulet de champ cristallin est un état non magnétique. De surcroît, une étude en cours à l'institut Néel sur le composé Pr_2ScNbO_7 (où l'ion Pr^{3+} est aussi un ion non Kramers) montre un comportement radicalement différent avec cette fois-ci une absence de corrélations magnétiques très certainement liée à une telle levée de dégénérescence. Aucune transition de phase magnétique ni dépendance en fréquence n'est observée dans la susceptibilité magnétique de Pr_2ScNbO_7 jusqu'à 0.1 K (alors que divers gels et dynamiques lentes sont vus dans les composés voisins $Pr_2M_2O_7$ [Pet+16 ; Sib+16]) et les mesures de diffraction de neutrons jusqu'à 50 mK ne montrent aucun signal magnétique. Une comparaison des mesures de magnétométrie avec un modèle de charges ponctuelles confirme par ailleurs que 80 % des ions Pr^{3+} ont un état fondamental singulet de champ cristallin. L'effet différent du désordre de charge sur le comportement magnétique des composés Tb_2ScNbO_7 et Pr_2ScNbO_7 serait alors probablement lié au moment magnétique plus important du doublet fondamental de champ cristallin du Tb^{3+} ($\sim 5-6\,\mu_B$ [MBH07 ; Rum+16d]) par rapport à celui du Pr^{3+} ($\sim 2.6\,\mu_B$ [Pri+13 ; Bon+16]) et à la différence d'amplitude des interactions magnétiques. Dans Tb_2ScNbO_7, les interactions seraient suffisantes pour mélanger les deux états singulets non magnétiques issus du doublet fondamental de champ cristallin et ainsi former un état magnétique corrélé. A l'inverse, les plus faibles interactions couplées à la dilution magnétique dans le composé Pr_2ScNbO_7 ne seraient pas assez importantes pour produire le même effet.

Si la présence de corrélations magnétiques dans Tb_2ScNbO_7 nécessite d'être mieux comprise, la nature de celles-ci est tout aussi énigmatique et mérite d'être mieux caractérisée. Le gel visible en dessous de 1 K et la présence de corrélations à courte portée dans les données de diffraction est très similaire à ce qui est vu dans $Tb_2Hf_2O_7$ [Sib+17]. Dans ce dernier, les mesures sur monocristaux montrent une diffusion diffuse anisotrope et structurée dans le réseau réciproque qui rappelle grandement la phase de Coulomb observée dans $Tb_2Ti_2O_7$ [Fen+12 ; Gui+13]. Une autre caractéristique de la diffusion diffuse de $Tb_2Hf_2O_7$ est que la

grande majorité des contributions à celle-ci se situent dans une gamme d'énergie de 0.2 meV autour du pic élastique et incluent l'ensemble du doublet fondamental. Des mesures sur monocristaux de Tb_2ScNbO_7 seraient nécessaires pour aller plus loin dans la comparaison et s'assurer des similitudes entre les deux composés. Si une telle phase de Coulomb existe dans Tb_2ScNbO_7, on sera naturellement amené à discuter de l'origine de ces corrélations particulières. Une des possibilités est le mécanisme d'intrication quantique induite par le désordre proposé par Savary et Balents [SB17] : dans les pyrochlores d'ions magnétiques non Kramers, un désordre abaissant localement la symétrie locale du champ cristallin des ions terres rares et levant (faiblement) la dégénérescence du doublet fondamental pourrait induire un état liquide de spin quantique de Coulomb. Notons néanmoins que le type de désordre de $Tb_2Hf_2O_7$ et Tb_2ScNbO_7 est radicalement différent. Dans $Tb_2Hf_2O_7$, le désordre lié aux défauts de Frenkel d'oxygène affecte à la fois le champ cristallin des ions Tb^{3+} et les interactions d'échange médiées par les oxygènes. Dans Tb_2ScNbO_7, le désordre semble être induit principalement par le mélange Sc/Nb sur le site M et le taux de défaut de Frenkel est trouvé faible. Le champ cristallin sera plus faiblement affecté tandis que les interactions d'échanges ne seront pas affectées (ce qui est plus favorable au mécanisme proposé par Savary et Balents). Une caractérisation plus fine des défauts (notamment antisites) sera nécessaire pour comparer pleinement les deux composés et déterminer les ingrédients importants induisant les corrélations magnétiques, le gel partiel et la possible phase de Coulomb.

6 Conclusion et perspectives

Les caractérisations structurales sur le composé Tb_2ScNbO_7 montrent une structure pyrochlore bien cristallisé, sans ordre Sc/Nb et avec un faible taux de défauts. L'influence du désordre de charge est visible dans le comportement magnétique original du composé : gel partiel des degrés de liberté magnétique en dessous de 1 K, corrélations uniquement à courte portée jusqu'à au moins 50 mK et distribution de niveaux de champ cristallin sur des gammes d'énergie très larges. La faible levée de dégénérescence du fondamental induite par ce désordre couplée à la similitude du comportement magnétique avec le composé $Tb_2Hf_2O_7$ qui présente des signatures d'une phase de Coulomb [Sib+17] rapprochent Tb_2ScNbO_7 d'une phase liquide de spin quantique de Coulomb induite par le désordre [SB17].

Cette étude est toujours en cours et plusieurs mesures sont d'ores et déjà envisagées. Il s'agirait dans un premier temps de caractériser plus précisément l'aspect structural du composé : diffraction des rayons X sur synchrotron pour détecter le taux de défauts antisites et diffusion neutronique PDF pour caractériser le désordre de charges Sc^{3+}/Nb^5 et l'influence de l'encombrement stérique de ces éléments sur la position des oxygènes. Ces expériences ont l'avantage de pouvoir être faite sur la poudre à disposition et donneront des éléments nouveaux pour mieux comprendre l'effet du désordre sur les composés pyrochlores au terbium. Dans un second temps, et s'il est possible d'obtenir des monocristaux, une mesure de la diffusion diffuse par diffraction de neutrons polarisés sur monocristaux permettrait de caractériser l'anisotropie des corrélations magnétiques dans le réseau réciproque. La présence d'une phase de Coulomb pourrait ainsi être confirmée.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif de sonder et comprendre le rôle des couplages entre degrés de liberté dans les oxydes pyrochlores magnétiques $R_2M_2O_7$ (avec R une terre rare et M un élément de transition) à travers l'étude de $Tb_2Ti_2O_7$ et de ses dérivés. Les deux premières études de ce manuscrit se concentrent sur les composés avec $M^{4+} = Ti^{4+}$ en comparant les propriétés magnéto-diélectriques de $Ho_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Ti_2O_7$ puis en montrant l'importance fondamentale des couplages magnéto-élastiques dans $Tb_2Ti_2O_7$. Dans les deux dernières études, l'influence de différents éléments M sur le magnétisme des ions Tb^{3+} est observée avec la présence du champ moléculaire magnétique des ions Ir^{4+} dans $Tb_2Ir_2O_7$ puis celui du désordre de charge électrique Sc^{3+}/Nb^{5+} dans Tb_2ScNbO_7.

Les effets magnéto-diélectriques de $Ho_2Ti_2O_7$ et $Tb_2Ti_2O_7$ ont été sondés par deux techniques : permittivité diélectrique et courant pyroélectrique. Les mesures en champ magnétique nul ont permis de comprendre les résultats contradictoires reportés dans la littérature concernant les propriétés électriques de ces deux systèmes. La caractérisation systématique de cristaux issus de synthèses différentes a révélé que la faible polarisation électrique mesurée était induite par la présence de défauts ponctuels. La nature et la quantité de défauts pouvant différer entre les échantillons, ce résultat explique les différentes températures de transition vers un état ferroélectrique reportées pour un même composé. Sous champ magnétique, des variations de la permittivité diélectrique sont observées dans les deux composés. Les dépendances en température révèlent deux régimes où ces effets sont pertinents : un régime intermédiaire ($6\,\mathrm{K} < T < 30\,\mathrm{K}$) où la variation avec le champ magnétique est quadratique et un régime basse température ($T \leq 6\,\mathrm{K}$) plus complexes. Une analyse de symétrie permet d'interpréter qualitativement les résultats obtenus dans le régime intermédiaire des deux composés en ne faisant intervenir que deux composantes du tenseur de susceptibilité magnéto-diélectrique. Pour $Ho_2Ti_2O_7$, le régime basse température montre des signatures électriques des phases induites par le champ magnétique. Les simulations numériques par la méthode de Monte-Carlo du modèle de Khomskii où un dipôle électrique est associé à chaque monopole magnétique de la glace de spin s'avère insuffisant pour comprendre les effets observés. Des calculs supplémentaires seraient nécessaires pour aller plus loin dans la compréhension des effets observés. D'autres mesures pourraient apporter de nouveaux éléments de compréhension. Outre l'application d'un champ magnétique plus intense, des mesures de magnétométrie sous champ électrique révéleraient probablement d'autres effets et d'autres aspects de ces couplages.

Les couplages magnéto-élastiques présents dans $Tb_2Ti_2O_7$ ont été étudiés en profondeur par des mesures de spectroscopie THz sous champ magnétique et sur synchrotron ainsi que par des calculs numériques quantiques. Pour cela, deux échantillons de $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$ avec $x = +0.003$ et $x = -0.003$ sont étudiés. A basse température, ces deux échantillons présentent un comportement différent : le premier stabilise un ordre quadrupolaire alors que le second reste dans un état liquide de spin. Les résultats sous champ magnétique sur le premier échantillon ($x = +0.003$) montrent la présence de multiples branches qui sont bien comprises en tenant compte du hamiltonien de champ cristallin et d'un terme Zeeman. Une reproduction fine du spectre expérimental ne peut néanmoins être achevée qu'en considérant l'existence de couplages spin-réseaux se traduisant par un terme quadrupolaire supplémentaire. Le même modèle numérique permet de reproduire qualitativement les données de spectroscopie THz mesurées à haute résolution au synchrotron SOLEIL. Les mesures similaires antérieures réalisées sur le second échantillon ($x = -0.003$, liquide de spin à basse température) sont tout aussi bien captées en modifiant légèrement l'amplitude des couplages magnéto-élastiques. Ces résultats soulèvent donc un lien possible entre l'amplitude des hybridations spin-réseau visible dès les hautes températures par spectroscopie THz et la présence d'un état fondamental liquide de spin ou ordre quadrupolaire à très basse température. Des mesures de spectroscopie THz à bien plus basse température seraient très pertinentes pour observer l'évolution des couplages magnéto-élastiques dans ces deux phases. Numériquement, il serait nécessaire d'inclure les interactions dipolaires et quadrupolaires entre les ions magnétiques pour tester quantitativement le modèle des couplages spin-réseau à des températures où celles-ci ne peuvent pas être négligées.

L'étude suivante sur $Tb_2Ir_2O_7$ avait pour objectif de regarder l'influence de l'ion magnétique Ir^{4+} sur le comportement magnétique du sous réseau de Tb^{3+}. Si l'influence de l'ordre *all-in all-out* dès 130 K du sous réseau pyrochlore de l'iridium sur le sous réseau de terbium était bien comprise jusqu'à 10 K, la compréhension du comportement basse température restait en partie inexplorée. La caractérisation de l'ordre magnétique a pu être étendue jusqu'aux plus basses températures (environ 30 mK) par diffraction de neutrons sur poudre. On confirme ainsi que l'ordre *all-in all-out* du sous réseau d'ions Tb^{3+} présent dès les hautes températures évolue à basse température avec la mise en ordre additionnelle des composantes transverses dans un arrangement Γ_5 tout en montrant que cet ordre n'évolue plus sous 1.5 K. L'origine de cette phase non conventionnelle est étudiée en deux étapes. Les données de diffusion inélastique préexistantes sur ce composé ont tout d'abord été analysées et comparées aux calculs de champ cristallin en présence du champ moléculaire des ions Ir^{4+}. Ces simulations, en reproduisant les propriétés au dessus de 10 K, ont permis de déterminer les paramètres du hamiltonien associés à ces deux effets. L'influence des interactions entre ions Tb^{3+} a ensuite pu être ajoutée au modèle et traitées dans l'approximation du champ moyen. Si la présence d'un ordre Γ_5 est bien captée par les simulations incluant uniquement des interactions dipolaires, la dépendance en température de ce paramètre d'ordre n'est reproduite qu'en ajoutant des interactions quadrupolaires. A nouveau, l'importance de ces degrés de liberté quadrupolaires dans les pyrochlores au terbium est soulevée. Il serait particulièrement intéressant de voir si un lien peut être établi entre ces effets quadrupolaires et des effets magnéto-élastiques comme dans $Tb_2Ti_2O_7$ ou si l'origine est ici totalement différente.

La dernière étude de ce document porte sur le nouveau composé Tb_2ScNbO_7 et s'attache à déterminer l'influence du désordre de charges électriques Sc^{3+}/Nb^{5+} sur le site M sur les propriétés magnétiques de ce système. L'effet de ce désordre est clairement visible dans les données de diffusion inélastique de neutrons sur poudre qui révèlent des niveaux de champ cristallin très élargis. Les mesures magnétiques macroscopiques montrent également un comportement complexe avec la présence d'une transition verre de spin n'impliquant qu'une partie des degrés de liberté magnétiques. Les résultats de diffraction de neutrons sur poudre confirment l'absence d'ordre à longue portée tout en montrant la présence de fortes corrélations courtes portées. La comparaison de l'ensemble de ces résultats avec le composé voisin $Tb_2Hf_2O_7$ suggère que les degrés de liberté magnétiques non gelés pourraient participer à une phase liquide de spin de Coulomb. La faible densité de défauts confirmée en diffraction de neutrons font de ce composé un bon candidat pour stabiliser un état glace de spin quantique induit par le désordre. Des mesures complémentaires, sur monocristaux, seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

La diversité et la complémentarité des techniques utilisées ont été un atout majeure dans les études de cette thèse et ont permis d'observer des couplages variés entre degrés de liberté. La comparaison systématique des données expérimentales obtenues sur plusieurs échantillons aux modélisations numériques a aussi révéler la présence de certains ingrédients fins pouvant avoir une influence considérable sur la physique de ces systèmes. C'est le cas des interactions quadrupolaires par exemple dont l'importance est attestée dans plusieurs études présentées sur les composés pyrochlores au terbium. Finalement, ces études révèlent qu'une grande variété de propriétés statiques et dynamiques originales peuvent être découvertes et sondées en utilisant la fragilité des systèmes magnétiques frustrés.

Annexe A

Champ cristallin

Il s'agit ici de déterminer comment les états électroniques d'un ion libre sont influencés par l'environnement électrostatique (appelé *champ cristallin*) d'un cristal. Après un rappel succinct sur les niveaux d'énergie de l'ion libre, le potentiel électrostatique de l'environnement sera exprimé sous la forme d'un développement multipolaire. Cette expression permettra de définir le hamiltonien de champ cristallin et de calculer l'effet de celui-ci sur les états électroniques de l'ion.

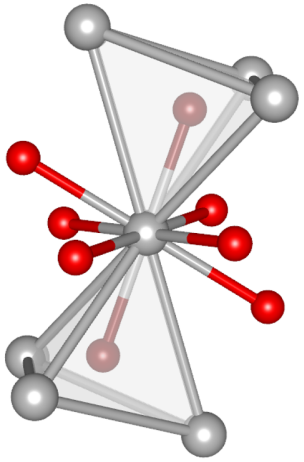


FIGURE A.1 – **Environnement local (champ cristallin) d'un ion R^{3+} (en gris) dans les oxydes pyrochlores $R_2M_2O_7$. Les oxygènes O^{2-} sont en rouge (48f) et rouge foncé (8b, au centre des tétraèdres).**

Plan de l'annexe A. Champ cristallin

1 Hamiltonien et états électroniques de l'ion libre **215**

2 Développement multipolaire du potentiel électrostatique **217**

2.1 Modèle des charges ponctuelles 217

2.2 Généralisation à une distribution de charges 218

2.3 Modèle réel 219

3 Hamiltonien de champ cristallin **219**

3.1 Symétries et règles de sélection 220

3.2 Hierarchie des interactions 222

3.3 Méthode des opérateurs équivalents 223

1 Hamiltonien et états électroniques de l'ion libre

Le hamiltonien d'un ion de N électrons et de Z protons s'écrit de manière générique

$$\widehat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\widehat{\boldsymbol{p}}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0\widehat{r}_i}\right) + \sum_{i<j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\widehat{r}_{ij}} + \sum_{i=1}^{N}\xi(\widehat{r}_i)\widehat{\boldsymbol{l}}_i\cdot\widehat{\boldsymbol{s}}_i \tag{A.1}$$

où m est la masse d'un électron, $\widehat{\boldsymbol{p}}_i$ est la quantité de mouvement de l'électron i situé en $\widehat{r}_i$ et $\widehat{r}_{ij}$ est la distance entre les électrons i et j. Le premier terme correspond à l'énergie cinétique des électrons, le second à leur interaction avec le noyau, le troisième à l'interaction coulombienne entre les électrons et le dernier au couplage spin-orbite. Les termes de moindre importance (interaction spin-spin et couplage entre les spins et les orbites d'électrons différents) ont été négligés. On peut réécrire l'équation A.1 sous la forme

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{c}} + \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{res}} + \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{so}} \tag{A.2}$$

où $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{c}}$ est le hamiltonien de potentiel central (composé du terme d'énergie cinétique, du terme d'interaction des électrons avec le noyau et de la partie radiale du potentiel d'interaction électrostatique), $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{res}}$ est le hamiltonien d'interaction électrostatique résiduel (la partie non centrale de l'interaction électrostatique) et $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{so}}$ le hamiltonien de couplage spin-orbite.

Configurations électroniques

Le hamiltonien général $\widehat{\mathcal{H}}$ étant extrêmement complexe, il est généralement traité par perturbations successives avec des énergies associées au potentiel central toujours bien supérieures à celles des autres termes. En présence de $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{c}}$ uniquement, les électrons n'interagissent pas et les états obtenus sont des états monoélectroniques caractérisés par 3 nombres quantiques n, l $(0 \leq l \leq n-1)$ et m_l $(-l \leq m_l \leq l)$ définissant les orbitales atomiques dont l'énergie est fixée par n et l [1]. La fonction d'onde d'un électron est alors une spin-orbitale, produit tensoriel de son état orbital $|nlm_l\rangle$ et de son état de spin $|sm_s\rangle$ où $s = 1/2$ et $m_s = \pm 1/2$. Les N états monoélectroniques de plus basse énergie sont remplis successivement (théorème de Pauli) pour obtenir la configuration électronique fondamentale. Pour k électrons sur i sous couches (c'est à dire i ensembles d'orbitales caractérisées par n et l fixés) partiellement remplies, la dégénérescence de la configuration est donnée par $C_p^k = p!/k!(p-k)!$ où $p = 2\sum_i x_i$ avec $x = 1, 3, 5, 7$ pour des sous couches d'orbitales s, p, d, f respectivement. Par exemple, pour le Tb^{3+} (configuration électronique $4f^8$), on trouve $C_{14}^8 = 3003$.

Il est ensuite nécessaire de prendre en compte les autres termes du hamiltonien A.2, $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{res}}$ et $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{so}}$. Le premier va coupler les moments cinétiques orbitaux de chaque électron d'une part et les moments cinétiques de spins de chaque électron d'autre part alors que le second va coupler le moment cinétique de spin et le moment cinétique orbital d'un même électron. Dans le cas où $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{res}}$ domine largement $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{so}}$, on parle de couplage LS (ou Russel-Saunders). Dans le cas inverse, on parle de couplage jj. Si $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{res}}$ et $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{so}}$ sont de même ordre de grandeur, on se trouve en couplage intermédiaire. On supposera dans la suite que le couplage LS est adapté (ce qui est généralement le cas pour les atomes légers incluant les terres rares $4f$).

1. Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie d'une orbitale ne dépend pas de l. Cette propriété est liée au fait que le potentiel central $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{c}}$ est dans ce cas uniquement proportionnel à $1/r$ et est donc associé à une symétrie dynamique SO(4). Cette symétrie est brisée par la partie radiale du potentiel d'interaction électrostatique pour les atomes polyélectroniques et il ne subsiste dans ce cas que la symétrie SO(3).

Termes spectraux

En couplage LS, le hamiltonien électrostatique résiduel $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{res}}$ agit en perturbation sur les états propres du hamiltonien de champ central $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{c}}$. Le moment cinétique orbital total $\widehat{\boldsymbol{L}} = \sum_i \widehat{\boldsymbol{l}}_i$ et le moment cinétique de spin total $\widehat{\boldsymbol{S}} = \sum_i \widehat{\boldsymbol{s}}_i$ de l'ion commutent avec $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{c}}$ et $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{res}}$, les nombres quantiques moment cinétique orbital total $L = \sum_i l_i$ et moment cinétique de spin total $S = \sum_i s_i$ sont donc de bons nombres quantiques. L'état de l'ion doit alors être décrit par une fonction d'onde polyélectronique $|\gamma L M_L S M_S\rangle$ où $M_L \in \{-L, -L+1, \ldots, L-1, L\}$ et $M_S \in \{-S, -S+1, \ldots, S-1, S\}$ sont les nombres quantiques associés à $\widehat{L}^z$ et $\widehat{S}^z$ respectivement. La quantité $\gamma = n_1 l_1 \ldots n_k l_k \nu$ caractérise la configuration électronique (par les nombres quantiques n et l des k électrons appartenant aux sous couches partiellement remplies) et distingue les états différents de mêmes nombres quantiques L, M_L, S et M_S mais d'énergie différente par le nombre quantique de séniorité ν [Jud98]. Ces états sont appelés termes spectraux et notés ${}^{2S+1}X$ où $X = S, P, D, F, G, H, I$ pour $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ respectivement. Le fondamental est généralement obtenu avec les 2 premières règles de Hund :

1. Pour une configuration électronique donnée, le terme de plus faible énergie est celui maximisant le spin total S sous la contrainte du principe d'exclusion de Pauli ;
2. Pour un spin total S donné, le terme de plus faible énergie est celui de plus grande valeur de L.

Si les dégénérescences en L et S seront levées par $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{res}}$, il reste les dégénérescences en M_L et M_S : les termes spectraux sont dégénérés $(2L+1)(2S+1)$ fois. Par exemple, pour le Tb^{3+}, le terme fondamental est ${}^7F$ de dégénérescence 49.

Multiplets

En couplage LS, le hamiltonien de couplage spin-orbite $\mathcal{H}_{\text{so}}$ s'écrit

$$\mathcal{H}_{\text{so}} = \lambda_{\text{so}} \boldsymbol{L} \cdot \boldsymbol{S} \tag{A.3}$$

avec λ_{so} un paramètre qui ne dépend que de γ, L et S. Pour faire agir ce hamiltonien en perturbation, il faudrait le diagonaliser dans la base des sous espaces dégénérés $|\gamma L S M_L M_S\rangle$ mais $\mathcal{H}_{\text{so}}$ ne commute pas avec $\widehat{L}^z$ et $\widehat{S}^z$. Une base adaptée est celle des fonctions propres $\{|\gamma L S J M_J\rangle\}$ où J est le nombre quantique associé au moment angulaire total $\widehat{\boldsymbol{J}} = \widehat{\boldsymbol{L}} + \widehat{\boldsymbol{S}}$ et M_J celui associé à sa projection $\widehat{J}^z$ suivant z [2]. Le nombre quantique J peut prendre les valeurs $|L-S|, |L-S|+1, ..., L+S$ tandis que $M_J \in \{-J, -J+1, \ldots, J-1, J\}$. La dégénérescence des termes spectraux est levée par $\mathcal{H}_{\text{so}}$ et les états propres obtenus (appellés multiplets) sont dégénérés $2J+1$ fois et notés ${}^{2S+1}X_J$. La troisième règle de Hund permet généralement de déterminer le multiplet de plus basse énergie :

3. Pour un terme spectral donné, le multiplet de plus faible énergie est celui minimisant J si l'ion a sa couche externe à moitié remplie ou moins et celui maximisant J si l'ion à sa couche externe plus qu'à moitié remplie.

2. Les fonctions d'ondes $|\gamma L S J M_J\rangle$ sont des combinaisons linéaires des fonctions d'ondes $|\gamma L S M_L M_S\rangle$ et peuvent être obtenues par :

$$|\gamma L S J M_J\rangle = \sum_{M_L, M_S} |\gamma L M_L S M_S\rangle \langle \gamma L M_L S M_S \,|\, \gamma L S J M_J\rangle = \sum_{M_L, M_S} C(L S J M_J; M_L M_S) |\gamma L M_L S M_S\rangle$$

où les $C(L S J M_J; M_L M_S) = \langle \gamma L M_L S M_S \,|\, \gamma L S J M_J\rangle$ sont les coefficients de Clebsch-Gordan.

2 Développement multipolaire du potentiel électrostatique

2.1 Modèle des charges ponctuelles

On considère à présent que l'ion n'est plus libre mais est placé dans un solide. L'interaction électrostatique entre un électron de cet ion situé en $\boldsymbol{r_i} = (r_i, \theta_i, \phi_i)$ et un ensemble de charges électriques q_j environnantes situées en $\boldsymbol{R_j} = (R_j, \theta_j, \phi_j)$ s'écrit

$$V = \sum_j \frac{eq_j}{4\pi\varepsilon_0 \left|\boldsymbol{R_j} - \boldsymbol{r_i}\right|} \tag{A.4}$$

d'après la loi de Coulomb. Si les charges environnantes sont suffisamment éloignées de l'ion, alors $r_i/R_j \equiv z_j \ll 1$ et V se réécrit sous la forme

$$V = \sum_j \frac{eq_j}{4\pi\varepsilon_0 R_j} \frac{1}{\left(1 - 2\cos(\alpha_j) z_j + z_j^2\right)^{1/2}} \tag{A.5}$$

où α_j est l'angle entre les vecteurs $\boldsymbol{r_i}$ et $\boldsymbol{R_j}$. La fonction $(1 - 2\cos(\alpha_j)z_j + z_j^2)^{-1/2}$ est la fonction génératrice des polynômes de Legendre P_k et donc

$$V = \sum_j \frac{eq_j}{4\pi\varepsilon_0 R_j} \sum_{k\geq 0} P_k(\cos\alpha_j) z_j^k. \tag{A.6}$$

Ce développement sous forme de série correspond au développement multipolaire (axial) du potentiel électrostatique,

$$V = \frac{e}{4\pi\epsilon_0}\left(\sum_j \frac{q_j}{R_j} + \sum_j \frac{q_j \cos(\alpha_j) r_i}{R_j^2} + \sum_j \frac{q_j r_i^2 (3\cos^2(\alpha_j) - 1)/2}{R_j^3} + \dots\right). \tag{A.7}$$

L'expression A.7 n'est pas totalement satisfaisante puisqu'elle est fonction de l'angle α et non des paramètres initiaux du problème $\theta_i, \phi_i, \theta_j$ et ϕ_j. Pour obtenir une telle expression, il est commode d'utiliser un développement sur la base des harmoniques sphériques $Y_k^q(\theta, \phi)$ puisque toute fonction angulaire s'exprime naturellement sur cette base. On rappelle pour cela que les fonctions Y_k^q sont définies seulement pour $q \in [\![-k, k]\!]$ par la relation

$$Y_k^q = (-1)^q N_{kq} P_k^q(\cos\theta) \mathrm{e}^{\mathrm{i}q\phi} \tag{A.8}$$

où

$$P_k^q(x) = \frac{1}{2^k k!}\left(1 - x^2\right)^{q/2} \frac{\mathrm{d}^{l+m}}{\mathrm{d}x^{l+m}}\left(x^2 - 1\right)^l \tag{A.9}$$

est le polynôme associé de Legendre et où

$$N_{kq} = \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}\frac{(k-q)!}{(k+q)!}} \tag{A.10}$$

est un facteur de normalisation. Notons qu'avec cette définition, $Y_k^{q*}(\theta, \phi) = (-1)^q Y_k^{-q}(\theta, \phi)$.

Le théorème d'addition des harmoniques sphériques donne alors directement la relation

$$P_k(\cos\alpha) = \sum_{q=-k}^{k} \frac{4\pi}{2k+1} Y_k^{q*}(\theta_j, \psi_j) Y_k^q(\theta_i, \psi_i) \tag{A.11}$$

qui permet de réécrire V sous la forme

$$\begin{aligned} V &= \sum_j \frac{eq_j}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{k\geq 0} \frac{r_i^k}{R_j^{k+1}} \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^{k} Y_k^{q*}(\theta_j, \phi_j) Y_k^q(\theta_i, \phi_i) \\ &= \frac{e}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{k\geq 0} \sum_{q=-k}^{k} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} I_k^q r_i^k Y_k^q(\theta_i, \phi_i) \end{aligned} \tag{A.12}$$

où

$$I_k^q = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_j q_j \frac{1}{R_j^{k+1}} Y_k^{q*}(\theta_j, \phi_j) \tag{A.13}$$

est la composante q du moment multipolaire sphérique d'ordre k de la distribution de charge. Par exemple, I_0^0 est un scalaire représentant la contribution monopolaire, I_1^{-1} et I_1^0 et I_1^1 sont les trois composantes d'un vecteur représentant la contribution dipolaire.

2.2 Généralisation à une distribution de charges

On généralise aisément l'expression précédente à une distribution de charge ρ :

$$V = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{k\geq 0} \sum_{q=-k}^{k} I_k^q(\rho) r_i^k \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^q(\theta_i, \phi_i) \tag{A.14}$$

avec

$$I_k^q(\rho) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \int \frac{\rho(\boldsymbol{R}) Y_k^{q*}(\Theta, \Phi)}{R^{k+1}} \mathrm{d}\boldsymbol{R} \tag{A.15}$$

où $\boldsymbol{R} = (R, \Theta, \Phi)$ une variable continue de l'espace. En supposant que les charges électrostatiques sont localisées autour de centres j, c'est à dire en posant $\boldsymbol{R} = \boldsymbol{R}_j + \boldsymbol{\epsilon}$ où $\boldsymbol{\epsilon}$ est une variable continue de l'espace mais reste suffisamment petite pour pouvoir négliger les effets de recouvrements, échanges et covalences entre les différentes entités, l'équation A.15 se met sous la forme

$$I_k^q(\rho) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \sum_j \sum_n \int \rho(\boldsymbol{\epsilon}) \frac{1}{n!} (\boldsymbol{\epsilon} \cdot \boldsymbol{\nabla})^n \frac{Y_k^{q*}(\theta_j, \phi_j)}{R_j^{k+1}} \mathrm{d}\boldsymbol{\epsilon}. \tag{A.16}$$

On a ainsi décomposé chaque distribution de charge j intervenant dans I_k^q, comme la somme d'une contribution monopolaire ($n = 0$), dipolaire ($n = 1$), quadrupolaire ($n = 2$), etc. On obtient finalement l'expression

$$\begin{aligned} V &= \sum_{k\geq 0} \sum_{q=-k}^{k} A_k^q r_i^k \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^q(\theta_i, \phi_i), \\ A_k^q(\rho) &= \frac{e}{4\pi\varepsilon_0} I_k^q(\rho). \end{aligned} \tag{A.17}$$

2.3 Modèle réel

Le calcul précédent ne tenait compte que de l'énergie d'interaction électrostratique (modèle de champ cristallin). En connaissant la distribution de charge, le potentiel V est directement calculable. Ce modèle est simplifié par rapport à la réalité puisqu'il ne prend pas en compte différents effets :

— Les éventuels recouvrements de fonctions d'ondes, termes d'échanges, covalences et transferts divers ;

— Les écrantages (par exemple des électrons s et p pour les électrons f de l'ion) et anti-écrantages (par exemple du noyau) dans l'ion.

Ces différents effets vont modifier les coefficients A_k^q en $\widetilde{A}_k^q$ ce qui se traduira par

$$V = \sum_{k\geq 0} \sum_{q=-k}^{k} \widetilde{A}_k^q r_i^k \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^q(\theta_i, \phi_i). \tag{A.18}$$

Le calcul de ces nouveaux coefficients $\widetilde{A}_k^q$ est bien plus complexe que les précédents A_k^q et fait l'objet de la théorie du champ de ligand. En pratique, ces coefficients sont souvent obtenus empiriquement. Néanmoins, dans le cas où le problème peut être analysé en une somme d'interactions avec chaque ligand séparément (les différents environnements j ne se recouvrent pas), ces effets sont indépendants de q et une modélisation correcte est possible sous la forme

$$\widetilde{A}_k^q = (\xi_k + \chi_k) A_k^q \tag{A.19}$$

où ξ_k contient les effets de recouvrement, échanges, covalences et transferts divers et χ_k les effets d'écrantage et anti-écrantage.

Jusqu'à présent, seul un électron i de l'ion central était considéré. Si le problème peut être analysé en une somme d'interactions sur chaque électron i des couches partiellement remplies de l'ion considéré, le potentiel total devient

$$V = \sum_{i} \sum_{k\geq 0} \sum_{q=-k}^{k} \widetilde{A}_k^q r_i^k \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^q(\theta_i, \phi_i). \tag{A.20}$$

Cette approche n'est pas valide en présence de forts effets de covalence avec l'hybridation d'orbitales atomiques en orbitales moléculaires par exemple. Dans ce cas, il faut à nouveau se reporter à la théorie du champ de ligand.

3 Hamiltonien de champ cristallin

En se basant sur l'équation A.20 et en reprenant la notation A_k^q pour les coefficients (bien que les effets autres qu'électrostatiques peuvent aussi intervenir), on définit le hamiltonien de champ cristallin $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}$ par

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}} = \sum_{i} \sum_{k\geq 0} \sum_{q=-k}^{k} A_k^q \widehat{r}_i^k \widehat{\mathcal{Y}}_k^q(i) \tag{A.21}$$

où les opérateurs $\widehat{\mathcal{Y}}_k^q(i)$ avec k fixé et $q \in [\![-k,k]\!]$ sont les $2k+1$ opérateurs composantes de l'opérateur tensoriel sphérique irréductible[3] (O.T.S.I.) $\widehat{\mathcal{Y}}_{(k)}(i)$ de rang k construit à partir des harmoniques sphériques $Y_k^q(\theta_i,\phi_i)$ agissant sur l'ion i. Ces opérateurs sont nommés opérateurs de Racah [Rac42]. L'expression de $\widehat{r}_i^k\widehat{\mathcal{Y}}_k^k(i)$ est obtenue à partir de la définition

$$r_i^k Y_k^k(\theta_i,\phi_i) = (-1)^k\sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}}\frac{1}{2^k k!}(x_i+iy_i)^k \tag{A.22}$$

où $x_i = \sin\theta_i\cos\phi_i$ et $y_i = \sin\theta_i\sin\phi_i$ en remplaçant $\sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}}(x_i+\mathrm{i}y_i)$ par $\widehat{x}_i+\mathrm{i}\widehat{y}_i$. Les autres opérateurs $\widehat{\mathcal{Y}}_k^{q\neq k}(i)$ sont obtenus à partir des relations de commutation

$$\begin{aligned}\left[\widehat{\mathcal{Y}}_k^q(i),\widehat{l}_i^z\right] &= q\widehat{\mathcal{Y}}_k^q(i),\\ \left[\widehat{\mathcal{Y}}_k^q(i),\widehat{l}_i^\pm\right] &= \pm\frac{1}{2}\sqrt{k(k+1)-q(q\pm1)}\widehat{\mathcal{Y}}_k^{q\pm1}(i),\end{aligned} \tag{A.23}$$

où $\widehat{\boldsymbol{l}}_i$ est l'opérateur moment cinétique associé à l'ion i. Notons également que $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}$ est un opérateur hermitien : $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}^\dagger = \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}$. Comme $\widehat{\mathcal{Y}}_k^{q\dagger} = (-1)^q\widehat{\mathcal{Y}}_k^q$, les coefficients A_k^q suivent nécessairement la relation

$$A_k^{-q} = (-1)^q A_k^{q*}. \tag{A.24}$$

3.1 Symétries et règles de sélection

Les propriétés de symétrie du système impliquent qu'un certain nombre de coefficients A_k^q dans le hamiltonien de champ cristallin $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}$ de l'équation A.21 sont nécessairement nuls. De plus, si on considère que le champ cristallin agit en perturbation sur les états de l'ion libre, son effet sera non nul seulement si les éléments de matrice de $\widehat{\mathcal{H}}_{cf}$ entre ces états ne s'annulent pas. L'objectif de cette section est d'exploiter ces caractéristiques pour simplifier l'expression du hamiltonien. On pourra trouver des informations complémentaires dans les références [Win65 ; Kah+72].

Invariance par les opérateurs de symétrie du groupe ponctuel de l'ion. Le hamiltonien de champ cristallin doit être invariant par l'ensemble des opérations de symétrie du groupe ponctuel du site où réside l'ion. Pour déterminer l'effet de cette symétrie, on raisonne directement sur les harmoniques sphériques Y_k^q en utilisant la définition de $Y_k^q(\theta,\phi)$ donnée dans l'équation A.8 et les propriétés des polynomes associés de Legendre suivantes :

$$\begin{aligned}P_k^q(-x) &= (-1)^{k+q}P_k^q(x),\\ P_k^{-q}(x) &= (-1)^q\frac{(k-q)!}{(k+q)!}P_k^q(x).\end{aligned} \tag{A.25}$$

3. Un ensemble de $2k+1$ opérateurs $\widehat{T}_k^q$ avec $q \in [\![-k,k]\!]$ forme un opérateur tensoriel sphérique irréductible de rang k si les relations de commutations

$$\begin{aligned}\left[\widehat{T}_k^q,\widehat{J}^z\right] &= q\widehat{T}_k^q,\\ \left[\widehat{T}_k^q,\widehat{J}^\pm\right] &= \pm\frac{1}{2}\sqrt{k(k+1)-q(q\pm1)}\widehat{T}_k^{q\pm1}\end{aligned}$$

où $\widehat{\boldsymbol{J}}$ désigne l'opérateur moment cinétique générateur des rotation sont respectées. Le hermitien conjugué de tels opérateurs est défini par la relation $\widehat{T}_k^{q\dagger} = (-1)^q\widehat{T}_k^{-q}$.

Ainsi :

1. Un centre d'inversion transforme l'angle θ en $\pi - \theta$ et l'angle ϕ en $\phi + \pi$. Sous l'effet de l'inversion, $Y_k^q(\theta, \phi)$ devient donc
$$Y_k^q(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^k Y_k^q(\theta, \phi). \tag{A.26}$$
La présence d'un centre d'inversion dans la symétrie ponctuelle impose alors que seuls les termes vérifiant la condition $k = 2p, p \in \mathbb{N}$ sont autorisés dans le hamiltonien.
2. Un axe polaire d'ordre h orienté selon $\boldsymbol{z}$ transforme ϕ en $\phi + 2\pi/h$ et $Y_k^q(\theta, \phi)$ en
$$Y_k^q\left(\theta, \phi + \frac{2\pi}{h}\right) = Y_k^q(\theta, \phi)\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\pi q/h}. \tag{A.27}$$
Les termes autorisés sont donc ceux tels que $\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\pi q/h} = 1 \Longleftrightarrow q = ph$, $p \in \mathbb{N}$.
3. L'effet d'un axe de symétrie d'ordre h orienté selon un axe différent de $\boldsymbol{z}$ est moins évident à déterminer. Néanmoins, pour une symétrie binaire orientée selon $\boldsymbol{y}$, on a les transformations $\theta \to \pi - \theta$ et $\phi \to \pi - \phi$ qui transforment$Y_k^q(\theta, \phi)$ en
$$Y_k^q(\pi - \theta, \pi - \phi) = (-1)^{k+q} Y_k^{-q}(\theta, \phi). \tag{A.28}$$
Cette relation impose la condition $A_k^{-q} = (-1)^{k+q} A_k^q$.

Pour le cas particulier des oxydes pyrochlores $R_2M_2\mathrm{O}_7$, les ions R^{3+} et M^{4+} résident sur les sites 16c et 16d de symétrie ponctuelle locale $\bar{3}$m (que l'on pourra visualiser sur la figure A.1) dont les générateurs sont un axe ternaire selon $\boldsymbol{z}$, un axe binaire parallèle à $\boldsymbol{y}$ et l'inversion. Les termes autorisés seront donc ceux tels que $k = 2p$, $p \in \mathbb{N}$ et $q = 0 \pmod 3$. On aura de plus la relation $A_k^q = (-1)^q A_k^{-q}$ avec $A_k^q \in \mathbb{R}$. Notons que ces résultats se retrouvent plus naturellement par les méthodes de la théorie des représentations des groupes.

Eléments de matrice. Comme le champ cristallin agit en perturbation sur des orbitales atomiques, il n'aura d'effet que si l'élément de matrice de $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}$ entre deux orbitales atomiques est non nul. Ces orbitales peuvent toujours être exprimées comme combinaisons linéaires de fonctions d'ondes monoélectroniques de type $|\psi\rangle = |nlm_l sm_s\rangle$. Il s'agit donc d'évaluer des termes du type

$$\begin{aligned}\langle\psi'|\widehat{r}_i^k\,\widehat{\mathcal{Y}}_k^q(i)|\psi\rangle &\propto \int \mathrm{d}V \psi'^*(\boldsymbol{r}_i)\widehat{r}_i^k \widehat{Y}_k^q(\theta_i, \phi_i)\psi(\boldsymbol{r}_i) \\ &\propto \langle\widehat{r}_i^k\rangle_{nl,n'l'} \int_0^\pi \mathrm{d}\theta_i \sin\theta_i \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi_i Y_{l'}^{m_{l'}}(\theta_i, \phi_i)\widehat{Y}_k^q(\theta_i, \phi_i) Y_l^{m_l}(\theta_i, \phi_i)\end{aligned} \tag{A.29}$$

où $|\psi'\rangle = |n'l'm_l's'm_s'\rangle$ est un autre état monoélectronique et où $\langle\widehat{r}_i^k\rangle_{nl,n'l'}$ est définit par

$$\langle\widehat{r}_i^k\rangle_{nl,n'l'} = \int_0^\infty \mathrm{d}r_i r_i^2 \widehat{r}_i^k R_{n'l'}^*(r_i) R_{nl}(r_i) \tag{A.30}$$

avec $R_{nl}(r_i)$ la partie radiale de la fonction d'onde (normalisée) de l'électron i dans l'état $|nlm_l sm_s\rangle$. L'intégrale des trois harmoniques sphériques sur les variables angulaires de l'équation A.29 peut être déterminée à l'aide des symboles 3j et vaut :

$$\sqrt{\frac{(2l'+1)(2k+1)(2l+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l' & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & k & l \\ m_{l'} & q & m_l \end{pmatrix}. \tag{A.31}$$

Les propriétés des symboles 3j nous permettent d'obtenir les règles de selection suivantes :

$$\begin{gathered} |l' - l| \leq k \leq l' + l \\ l' + k + l = 2p,\ p \in \mathbb{N} \\ m_{l'} + q + m_l = 0. \end{gathered} \tag{A.32}$$

Ainsi, pour exemple :

— Si on se limite aux seules orbitales f, $l = l' = 3$ et donc $k \leq 6$ et $k = 2p$, $p \in \mathbb{N}$: seuls les termes tels que $k = 0, 2, 4, 6$ sont autorisés ;

— Si on ne considère que des transferts d'électrons d'orbitales f vers les orbitales d, $l' = 2$ et $l = 3$ et donc $1 \leq k \leq 5$ et $k = 2p + 1$, $p \in \mathbb{N}$. Dans ce cas, seuls les termes $k = 1, 3, 5$ n'interviennent.

3.2 Hierarchie des interactions

Le calcul direct des éléments de matrice du hamiltonien de champ cristallin conduit à évaluer des intégrales telles que celles exprimées dans l'équation A.29. Ces calculs sont rapidement très complexes, et, si on doit considérer des états polyélectroniques, il faudrait de plus retrouver explicitement les combinaisons linéaires d'états monoélectroniques impliquées dans ces états. Pour simplifier les calculs, on revient dans un premier temps sur la hiérarchie des interactions. Pour cela, on rappelle que le hamiltonien de l'ion libre comporte trois termes (équation A.1) : $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{c}}$ le potentiel central, $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{res}}$ le potentiel électrostatique résiduelle et $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{so}}$ le terme de couplage spin-orbite. Rigoureusement, la théorie du champ cristallin ne s'applique que si le modèle de l'ion libre est une bonne approximation de départ [4] et on supposera donc $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{c}} \gg \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{res}}, \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{so}}, \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}$. On supposera aussi que l'on est dans le cas d'un couplage LS, c'est à dire $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{res}} \gg \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{so}}$. On distingue alors plusieurs situations.

Champ cristallin faible. Dans ce cas, $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{res}} \gg \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{so}} \gg \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}$. Cette situation est généralement rencontrée pour les terres rares $4f$ pour lesquelles le couplage spin orbite est assez fort et l'effet du champ cristallin sur les couches $4f$ est faible puisque celui-ci est écranté par des couches externes. Le champ cristallin lève la dégénérescence des multiplets. Pour déterminer l'effet de $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}$ sur les fonctions d'ondes de l'ion libre, on peut utiliser la méthode des opérateurs équivalents fonctions de $\widehat{J}^x$, $\widehat{J}^y$ et $\widehat{J}^z$ décrite dans le paragraphe suivant.

Champ cristallin moyen. On est dans le cas, $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{res}} \gg \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}} \gg \widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{so}}$. C'est en général la situation des éléments $3d$ où les multiplets de l'ion libre n'ont plus de sens physique et où il faut étudier l'effet de $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}$ sur les termes spectroscopiques LS. Le champ cristallin agit ici sur le magnétisme orbital uniquement. Si toute la dégénérescence orbitale est levée par le champ cristallin, la valeur moyenne du moment angulaire orbital est nul dans l'état fondamental et le moment magnétique orbital est bloqué. De la même façon que pour le champ cristallin faible, on peut utiliser la méthode des opérateurs équivalents fonctions de $\widehat{L}^x$, $\widehat{L}^y$ et $\widehat{L}^z$ pour déterminer l'effet de $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}$ sur les fonctions d'ondes des termes spectroscopiques de l'ion libre.

4. On peut en réalité étendre le formalisme de manière phénoménologique à des systèmes covalents pour lesquels les notions d'orbitales moléculaires sont plus adaptées, ou même à des métaux où les électrons sont totalement délocalisés.

Champ cristallin fort. Le champ cristallin est ici plus fort que les termes d'interaction résiduelle électrostatique et que le couplage spin-orbite : $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{cf}} \gg \widehat{\mathcal{H}}_{\text{res}} \gg \widehat{\mathcal{H}}_{\text{so}}$. Ce cas se produit pour certains éléments de transitions $4d$. Dans ce cas, L n'est plus un bon nombre quantique mais S reste par contre généralement un bon nombre quantique. Les orbitales atomiques sont fortement modifiées (avec souvent des liaisons covalentes). On revient généralement au calcul direct des éléments de matrice de A.21 puisque $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{cf}}$ agit directement sur les états monoélectroniques.

On développe dans la suite le formalisme associé aux opérateurs équivalents dans le cas d'un champ cristallin faible. Lorsqu'elle est possible, cette méthode simplifie considérablement les calculs. L'approximation du champ cristallin faible doit néanmoins être rigoureusement applicable : les opérateurs équivalents fonctions de $\widehat{J}^x$, $\widehat{J}^y$ et $\widehat{J}^z$ ne permettent pas de sortir d'un multiplet et donc d'obtenir des fonctions d'ondes mélangeant deux multiplets.

3.3 Méthode des opérateurs équivalents

Théorème de Wigner-Eckart. Soit un ensemble d'opérateurs $\widehat{T}_k^q$ formant un O.T.S.I de rang k noté $\widehat{T}_{(k)}$. Dans ce cas,

$$\langle \tilde{\gamma}' J' M'_J | \widehat{T}_k^q | \tilde{\gamma} J M_J \rangle = (-1)^{J'-M'_J} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M'_J & q & M_J \end{pmatrix} \langle \tilde{\gamma}' J' || \widehat{T}_{(k)} || \tilde{\gamma} J \rangle \tag{A.33}$$

où $\tilde{\gamma} = \gamma L S$ et ou $\langle \tilde{\gamma}' J' || \widehat{T}_{(k)} || \tilde{\gamma} J \rangle$ est une constante appelée élément de matrice réduit qui ne dépend pas de M_J, M'_J et q. Les éléments de matrice des composantes de deux O.T.S.I. de même rang k sont donc proportionnels avec un facteur de proportionnalité qui ne dépend que de k : soit un autre O.T.S.I. $\widehat{U}_{(k)}$, alors

$$\langle \tilde{\gamma}' J' M'_J | \widehat{U}_k^q | \tilde{\gamma} J M_J \rangle = (-1)^{J'-M'_J} \begin{pmatrix} J' & k & J \\ -M'_J & q & M_J \end{pmatrix} \langle \tilde{\gamma}' J' || \widehat{U}_{(k)} || \tilde{\gamma} J \rangle \tag{A.34}$$

d'où

$$\langle \tilde{\gamma}' J' M'_J | \widehat{T}_k^q | \tilde{\gamma} J M_J \rangle = \theta_k(\tilde{\gamma}, \tilde{\gamma}', J, J') \langle \tilde{\gamma}' J' M'_J | \widehat{U}_k^q | \tilde{\gamma} J M_J \rangle. \tag{A.35}$$

La constante de proportionnalité $\theta_k(\tilde{\gamma}, \tilde{\gamma}', J, J')$ est directement donnée par

$$\theta_k(\tilde{\gamma}, \tilde{\gamma}', J, J') = \frac{\langle \tilde{\gamma}' J' || \widehat{T}_{(k)} || \tilde{\gamma} J \rangle}{\langle \tilde{\gamma}' J' || \widehat{U}_{(k)} || \tilde{\gamma} J \rangle}. \tag{A.36}$$

Opérateurs équivalents. Le principe des opérateurs équivalents (introduits par Stevens [Ste52]) est d'utiliser cette propriété pour réécrire le hamiltonien de champ cristallin A.21 initialement exprimé avec les opérateurs $\widehat{\mathcal{Y}}_k^q(i)$ en fonction d'un autre ensemble d'opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}_k^q$, afin d'évaluer plus simplement les éléments de matrice. Si on se place dans le cas d'un couplage faible pour lequel on peut se restreindre à un multiplet J (on suppose donc $\tilde{\gamma} = \tilde{\gamma}'$ et $J = J'$ dans les équations A.33 à A.36), on peut construire des O.T.S.I. fonctions des opérateurs $\widehat{J}^{z,\pm}$ pour lesquels on sait calculer simplement les effets sur les états $|\tilde{\gamma} J M_J\rangle$.

Pour cela, on définit l'opérateur $\widehat{\mathcal{T}}_k^k$ par [5]

$$\widehat{\mathcal{T}}_k^k = \frac{(-1)^k}{2^k k!}\sqrt{(2k)!}\left(\widehat{J}^+\right)^k \tag{A.37}$$

tandis que l'expression des autres opérateurs $\widehat{\mathcal{T}}_k^{q\neq k}$ se déduit de celle-ci par les relations

$$\left[\widehat{J}^-, \widehat{\mathcal{T}}_k^q\right] = \sqrt{k(k+1)-q(q-1)}\widehat{\mathcal{T}}_k^{q-1} \qquad \& \qquad \widehat{\mathcal{T}}_k^{-q} = (-1)^q\left(\widehat{\mathcal{T}}_k^q\right)^\dagger \tag{A.38}$$

puisque l'opérateur $\widehat{\mathcal{T}}_{(k)}$ est nécessairement un O.T.S.I. Pour $k = 2$, on trouve par exemple

$$\begin{aligned}
\widehat{\mathcal{T}}_2^{\pm 2} &= \sqrt{\frac{3}{8}}\left(\widehat{J}^\pm\right)^2, \\
\widehat{\mathcal{T}}_2^{\pm 1} &= \mp\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}\left(\widehat{J}_\pm\widehat{J}_z + \widehat{J}_z\widehat{J}_\pm\right), \\
\widehat{\mathcal{T}}_2^{0} &= \frac{1}{2}\left[3\left(\widehat{J}^z\right)^2 - J(J+1)\widehat{\mathbb{1}}\right].
\end{aligned} \tag{A.39}$$

où $\widehat{\mathbb{1}}$ est l'opérateur identité. Ces opérateurs correspondent aux opérateurs de Racah lorsque l'on se restreint à un seul multiplet. Le hamiltonien de champ cristallin $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{cf}}$ se réécrit alors sous la forme

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{cf}} = \sum_{k\geq 0}\sum_{q=-k}^{k}\theta_k(\tilde{\gamma}, J)A_k^q\langle\hat{r}^k\rangle\widehat{\mathcal{T}}_k^q(\widehat{J}_z, \widehat{J}_\pm) \tag{A.40}$$

où les facteurs $\theta_k(\tilde{\gamma}, J)$ sont tabulés dans les références [Ste52 ; Hut64] pour les terres rares $4f^n$. Dans cette expression, la sommation sur i a été absorbée dans les coefficients $\theta_k(\tilde{\gamma}, J)$ tandis que les quantités $\langle\hat{r}^k\rangle$ proviennent de l'équation A.30. Si la configuration électronique ne fait intervenir que des électrons équivalents (par exemple $4f$), cette quantité s'interprète comme la moyenne quantique de la partie radiale à la puissance k de la fonction d'onde des électrons. Celles-ci sont également tabulées pour certaines valeurs de k, par exemple dans la référence [FD79].

D'autres expressions du hamiltonien de champ cristallin sont couramment utilisées dans la littérature. Celles-ci utilisent les opérateurs de Wybourne $\widehat{\mathcal{C}}_k^q$ [Wyb65] ou les opérateurs de Stevens $\widehat{\mathcal{O}}_k^q$ [Ste52]. Les opérateurs de Wybourne sont directement définis par $\widehat{\mathcal{C}}_k^q = \theta_k\widehat{\mathcal{T}}_k^q$ tandis que les opérateurs de Stevens sont obtenus par les relations

$$\widehat{\mathcal{O}}_k^q = \begin{cases} \dfrac{1}{\lambda_k^q}\left(\widehat{\mathcal{T}}_k^{-|q|} + (-1)^q\widehat{\mathcal{T}}_k^{|q|}\right) \text{ si } q > 0, \\ \dfrac{1}{\lambda_k^0}\widehat{\mathcal{T}}_k^0 \text{ si } q = 0, \\ \dfrac{\mathrm{i}}{\lambda_k^q}\left(\widehat{\mathcal{T}}_k^{-|q|} - (-1)^q\widehat{\mathcal{T}}_k^{|q|}\right) \text{ si } q < 0. \end{cases} \tag{A.41}$$

où les λ_k^q sont des coefficients tabulés, par exemple dans les références [Kas70 ; DL72].

5. Cette expression vient de la forme cartésienne de $Y_k^k(\theta, \phi)$:

$$Y_k^k(\theta, \phi) = (-1)^k\sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}}\frac{1}{2^k k!}\left(\frac{x+\mathrm{i}y}{r}\right)^k.$$

L'expression de $\widehat{\mathcal{T}}_k^k$ est obtenue en remplaçant $(x+\mathrm{i}y)/r$ par $\widehat{J}^+$ et en multipliant le résultat par $\sqrt{4\pi/2l+1}$.

Annexe B

Couplage champ cristallin - phonon

On propose dans cette annexe de discuter du hamiltonien magnéto-élastique et du couplage champ cristallin - phonon provenant du mouvement des atomes environnants d'un ion magnétique dans un solide cristallin. L'origine de cet effet sera brièvement rappelée puis la dérivation du hamiltonien sera effectuée à l'aide de la théorie des représentations des groupes en prenant pour exemple les oxydes pyrochlores $R_2M_2O_7$. Le cas de $Tb_2Ti_2O_7$ pour lequel de tels états et excitations hybrides champ cristallin - phonon ont pu être mis en évidence dans le chapitre V sera ensuite discuté.

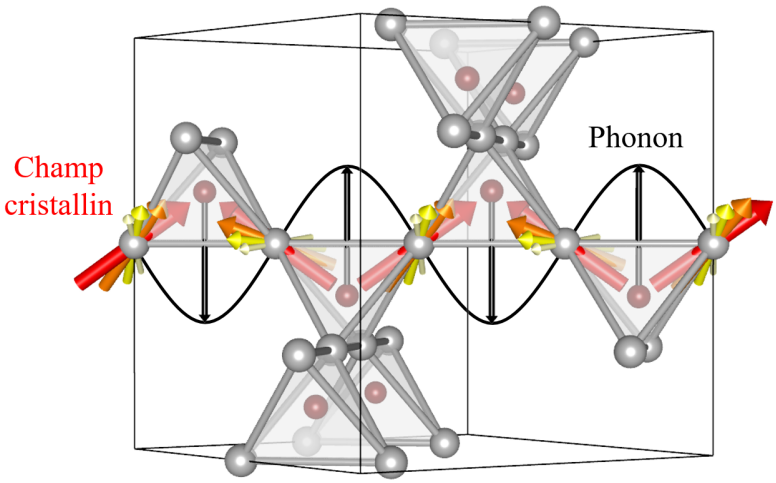


FIGURE B.1 – **Illustration de l'effet d'un couplage champ cristallin - phonon.**

Plan de l'annexe B.
Couplage champ cristallin - phonon

1 Origine **227**

2 Analyse de symétrie **227**

2.1 Le groupe de symétrie locale 227

2.2 Principe général 228

2.3 Simplifications 230

3 L'exemple de $Tb_2Ti_2O_7$ **231**

1 Origine

Les oxides pyrochlores $R_2M_2O_7$ cristallisent dans le groupe d'espace Fd$\bar{3}$m (numéro 227 dans les tables Internationales de Cristallographie). Les éléments R^{3+} et M^{4+} occupent les sites 16c et 16d de symétrie locale $\bar{3}$m. Le spectre de champ cristallin des ions R^{3+} est donc protégé des levées de dégénérescence par la symétrie locale $\bar{3}$m de son environnement électrostatique. Cet environnement, supposé fixe, crée un potentiel électrostatique qui se traduit par le hamiltonien de champ cristallin $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}$ comportant des termes du type $A_k^q\langle\widehat{r}^{\,k}\rangle\widehat{\mathcal{C}}_q^k$ où les A_k^q sont des coefficients, les $\langle\widehat{r}^{\,k}\rangle$ les moyennes quantiques de la partie radiale à la puissance k de la fonction d'onde des électrons $4f$ et les $\widehat{\mathcal{C}}_q^{\,k}$ les opérateurs de Wybourne. On pourra trouver plus de précisions sur $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}$ dans l'annexe A. Les vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre déforment dynamiquement la cage formée par les atomes autour des ions R^{3+} et un développement limité au premier ordre fait apparaître un hamiltonien magnéto-élastique $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{me}}$ comportant des contributions du type

$$\sum_j \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{R}_j} A_k^q(j)\cdot\delta\boldsymbol{R}_j\langle\widehat{r}^{\,k}\rangle\widehat{\mathcal{C}}_k^{\,q}. \tag{B.1}$$

Dans cette expression, $\delta\boldsymbol{R}_j$ traduit le déplacement des ions j voisins des R^{3+} (principalement les oxygènes O^{2-}) et, conformément aux équations A.16 et A.17 de l'annexe A, $A_k^q=\sum_j A_k^q(j)$. Les opérateurs de Wybourne $\widehat{\mathcal{C}}_k^{\,q}$ impliqués ici ne sont pas forcément ceux initialement présents dans $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{cf}}$: la brisure de symétrie (dynamique) de la cage électrostatique liée aux déplacements $\delta\boldsymbol{R}_j$ des ions peut faire émerger de nouveaux termes auparavant interdits par symétrie. Afin de déterminer ces opérateurs, il est utile d'écrire le hamiltonien magnéto-élastique sous la forme de combinaisons linéaires des déplacements $\delta\boldsymbol{R}_j$ en terme d'opérateurs création $\widehat{a}_b^{\boldsymbol{h}\,\dagger}$ et annhilation $\widehat{a}_b^{\boldsymbol{h}}$ de phonons de la branche b et de vecteur d'onde $\boldsymbol{h}$ représentants les modes normaux de déplacement. Dans ce cas,

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{me}}=\sum_{k,q,b,\boldsymbol{h}}\zeta_{k,q}^{b,\boldsymbol{h}}\left(\widehat{a}_b^{\boldsymbol{h}\,\dagger}+\widehat{a}_b^{\boldsymbol{h}}\right)\langle\widehat{r}^{\,k}\rangle\widehat{\mathcal{C}}_k^{\,q} \tag{B.2}$$

où les coefficients magnéto-élastiques $\zeta_{k,q}^{b,\boldsymbol{h}}$ sont des combinaisons linéaires des quantités $\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{R}_j}A_{k,q}^{(j)}$. Ce hamiltonien agit à la fois sur les phonons (par les opérateurs $\widehat{a}_b^{\boldsymbol{h}\,\dagger}$ et $\widehat{a}_b^{\boldsymbol{h}}$) et sur les niveaux de champ cristallin (par les opérateurs $\widehat{\mathcal{C}}_k^{\,q}$) : des hybridations entre phonons et niveaux de champ cristallin pourront ainsi émerger. Une analyse de symétrie, basée sur la théorie des représentations des groupes, permet alors de déterminer les opérateurs de Wybourne $\widehat{\mathcal{C}}_k^{\,q}$ impliqués dans le hamiltonien et les hybridations champ cristallin - phonon possibles. On suivra pour cela le raisonnement de la référence [Con+17].

2 Analyse de symétrie

2.1 Le groupe de symétrie locale

Le groupe $\bar{3}$m de symétrie locale des ions R^{3+} possède trois générateurs : une symétrie ternaire associée aux rotations $2n\pi/3$ ($n\in\mathbb{N}$) autour de l'axe $\boldsymbol{z}$, une symétrie binaire associée aux rotations $n\pi$ ($n\in\mathbb{N}$) autour de l'axe $\boldsymbol{y}$ et la symétrie d'inversion. Pour les pyrochlores, la symétrie locale des ions R et M conduit à prendre $\boldsymbol{z}\propto\langle 111\rangle$ et $\boldsymbol{y}\propto\langle 1\bar{1}0\rangle$ dans le repère cubique. Les 12 éléments du groupe, répartis en 6 classes de conjugaison $n\mathcal{C}_k$, sont :

$\bar{3}$m	$\mathcal{C}_1$	$3\mathcal{C}_2$	$2\mathcal{C}_3$	$\mathcal{C}_{\bar{1}}$	$3\mathcal{C}_{\bar{2}}$	$2\mathcal{C}_{\bar{3}}$	Invariants
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	-1	1	1	-1	1	J_z
E_g	2	0	-1	2	0	-1	(J_x, J_y)
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	Z
E_u	2	0	-1	-2	0	1	(X, Y)

TABLEAU B.1 – **Table de caractère du groupe ponctuel $\bar{3}$m.**

$\bar{3}$m	A_{1g}	A_{2g}	E_g	A_{1u}	A_{2u}	E_u
A_{1g}	A_{1g}	A_{2g}	E_g	A_{1u}	A_{2u}	E_u
A_{2g}	A_{2g}	A_{1g}	E_g	A_{2u}	A_{1u}	E_u
E_g	E_g	E_g	$A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g$	E_u	E_u	$A_{1u} \oplus A_{2u} \oplus E_u$
A_{1u}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	A_{1g}	A_{2g}	E_g
A_{2u}	A_{2u}	A_{1u}	E_u	A_{2g}	A_{1g}	E_g
E_u	E_u	E_u	$A_{1u} \oplus A_{2u} \oplus E_u$	E_g	E_g	$A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g$

TABLEAU B.2 – **Table de multiplication des représentations du groupe $\bar{3}$m.**

— 1 l'élément neutre du groupe (classe $\mathcal{C}_1$,) ;
— $3^{\pm}_{111}$ les rotations autour de l'axe ternaire $\boldsymbol{z}$ (classe $2\mathcal{C}_3$) ;
— $2_{1\bar{1}0}$, $2_{01\bar{1}}$ et $2_{\bar{1}01}$ les rotations autour des 3 axes binaires $\boldsymbol{y}$, $3^{+}_{111}\boldsymbol{y}$ et $3^{-}_{111}\boldsymbol{y}$ (classe $3\mathcal{C}_2$) ;
— $\bar{1}$ l'inversion spatiale (classe $\mathcal{C}_{\bar{1}}$) ;
— $\bar{3}^{\pm}_{111}$ les rototinversions autour de l'axe ternaire $\boldsymbol{z}$ (classe $2\mathcal{C}_{\bar{3}}$) ;
— $m_{1\bar{1}0}$, $m_{01\bar{1}}$ et $m_{\bar{1}01}$ les miroirs perpendiculaires aux axes binaires $\boldsymbol{y}$, $3^{+}_{111}\boldsymbol{y}$ et $3^{-}_{111}\boldsymbol{y}$ (classe $3\mathcal{C}_{\bar{2}}$).

La table de caractère du groupe est donnée dans le tableau B.1 avec quelques invariants. La table de multiplication du groupe est reportée dans le tableau B.2.

2.2 Principe général

Un hamiltonien représente une énergie qui est une quantité invariante par l'ensemble des opérations du groupe de symétrie du système. La représentation $\Gamma_{\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{me}}}$ du hamiltonien magnéto-élastique $\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{me}}$ de l'équation B.2 s'identifie donc à la représentation triviale A_{1g} qui, par définition, rend compte de ce type de transformation. Les termes autorisés dans ce hamiltonien seront donc ceux pour lesquels le produit direct des représentations irréductibles Γ_x associées à chaque entité x composant l'expression du hamiltonien (où x désigne donc $\zeta^{b,\boldsymbol{h}}_{k,q}$, $\widehat{a}^{\boldsymbol{h}\,\dagger}_b + \widehat{a}^{\boldsymbol{h}}_b$, $\langle \widehat{r}^{\,k} \rangle$ ou $\widehat{\mathcal{C}}^q_k$) contient la représentation A_{1g}, c'est à dire

$$\Gamma_{\zeta^{b,\boldsymbol{h}}_{k,q}} \otimes \Gamma_{\widehat{u}^{\boldsymbol{h}}_b} \otimes \Gamma_{\langle \widehat{r}^{\,k} \rangle} \otimes \Gamma_{\widehat{\mathcal{C}}^q_k} \supseteq A_{1g} \tag{B.3}$$

où la notation $\Gamma_{\widehat{u}^{\boldsymbol{h}}_b} \equiv \Gamma_{(\widehat{a}^{\boldsymbol{h}\,\dagger}_b + \widehat{a}^{\boldsymbol{h}}_b)}$ a été adoptée pour simplifier l'expression. Pour calculer ce produit direct de représentations, on est amené dans un premier temps à déterminer la

décomposition en représentations irréductibles de chaque représentation x de l'équation B.3. Notons que les représentations irréductibles exprimées dans le groupe de symétrie du système (ici $\bar{3}$m) sont parfois obtenues en deux temps : (i) expression de la représentation irréductible associée à l'entité x dans un groupe de symétrie adapté (ii) *subduction* (ou *induction*) de la représentation irréductible de l'entité dans le groupe de symétrie du système.

1. $\Gamma_{\zeta_{k,q}^{b,\boldsymbol{h}}}$: un coefficient se transforme toujours comme un scalaire (symétrie $\mathrm{A_{1g}}$, invariance par toutes les opérations de symétrie du groupe) ou comme un pseudo-scalaire (symétrie $\mathrm{A_{1u}}$, invariance par toutes les opérations de symétrie du groupe hormis l'inversion produisant un changement de signe). Les grandeurs A_k^q du modèle électrostatique étant de symétrie $\mathrm{A_{1g}}$ (respectivement $\mathrm{A_{1u}}$) pour k pair (respectivement k impair) et les coefficients magnéto-élastiques $\zeta_{k,q}^{b,\boldsymbol{h}}$ étant des combinaisons linéaires des composantes des vecteurs $\boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{R}_j} A_{k,q}^j$, ils sont de symétrie $\mathrm{A_{1u}}$ si k est pair et de symétrie $\mathrm{A_{1g}}$ si k est impair.
2. $\Gamma_{\widehat{u}_b^{\boldsymbol{h}}}$: la symétrie des modes phonons s'exprime naturellement dans le groupe du vecteur d'onde $\boldsymbol{h}$ du mode phonon. Pour $\boldsymbol{h} = \boldsymbol{0}$, il s'agit du groupe facteur qui contient l'ensemble des symétries ponctuelles du cristal et s'identifie à m$\bar{3}$m. Chaque apparition d'une représentation irréductible dans la décomposition de la représentation mécanique [1] Γ_m donnée par

$$\Gamma_m = \mathrm{A_{1g}} \oplus \mathrm{E_g} \oplus 2\mathrm{T_{1g}} \oplus 4\mathrm{T_{2g}} \oplus 3\mathrm{A_{2u}} \oplus 3\mathrm{E_u} \oplus 8\mathrm{T_{1u}} \oplus 4\mathrm{T_{2u}} \tag{B.4}$$

   correspond alors à la symétrie d'un mode phonon b de vecteur d'onde $\boldsymbol{h} = \boldsymbol{0}$ et donc à une représentation composante de $\Gamma_{\widehat{u}_b^{\boldsymbol{h}}}$.
3. $\Gamma_{\langle \widehat{r}^k \rangle}$: cette quantité représente la valeur moyenne de la partie radiale à la puissance k de la fonction d'onde $4f$ et est donc de symétrie $\mathrm{A_{1g}}$ (invariance sous l'effet de toutes les opérations de symétrie de $\bar{3}$m y compris l'inversion).
4. $\Gamma_{\widehat{\mathcal{C}}_k^q}$: les représentations associées aux opérateurs $\widehat{\mathcal{C}}_q^k$ sont les mêmes que celles des harmoniques sphériques Y_k^q à partir desquelles ils ont été construits. Il s'agit des représentations irréductibles D_k^+ (si k est pair) ou D_k^- (si k est impair) du groupe O(3) comprenant l'ensemble des rotations et roto-inversions de l'espace à trois dimensions [2].

Etant donné que $\bar{3}$m $\subset$ m$\bar{3}$m et $\bar{3}$m $\subset$ O(3), il s'agit ensuite de déterminer les *subductions* des représentations irréductibles $\mathrm{D}_k^{\pm}$ du groupe O(3) (opérateurs $\widehat{\mathcal{C}}_k^q$) et celles du groupe m$\bar{3}$m (opérateurs $\widehat{a}_b^{\boldsymbol{h}\,\dagger} + \widehat{a}_b^{\boldsymbol{h}}$) vers le groupe $\bar{3}$m. Celles-ci sont tabulées, par exemple dans la référence [AH94]. La dernière étape consiste à utiliser la table B.2 de multiplication des représentations irréductibles du groupe $\bar{3}$m qui permet de décomposer les produits directs de représentations irréductibles en somme directe de représentations irréductibles pour obtenir les termes du hamiltonien respectant la condition B.3 et donc autorisés par symétrie.

1. Il s'agit de la représentation qui exprime comment sont transformés les déplacements $\boldsymbol{R}_n$ des différents atomes n de la maille primitive par les éléments de symétrie du groupe. Celle-ci se décompose en $\Gamma_m = \Gamma_v \otimes \Gamma_p$ où Γ_v est la représentation d'un vecteur déplacement (polaire) et Γ_p la représentation des permutations des positions d'atomes équivalents dans la maille primitive.

2. On rappelle que toutes les représentations irréductibles de O(3) sont de dimensions impaires et qu'il n'existe que deux représentations irréductibles de même dimension $2k+1$: D_k^+ (représentation paire) et D_k^- (représentation impaire). Les $2k+1$ harmoniques sphériques Y_k^q (k fixé) sont des invariants orthogonaux de D_k^+ si k est pair ou de D_k^- si k est impair.

2.3 Simplifications

La procédure précédente est grandement simplifiée en déterminant en amont les termes du hamiltonien dont l'effet sera nul (par les règles de sélection) ou négligeable (à cause d'ordres de grandeur trop faibles). On examine successivement ces deux simplifications.

Règles de sélection. L'élément de matrice $\langle\psi|\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{me}}|\psi'\rangle$ avec $|\psi\rangle = |\psi_{\mathrm{cf}}\rangle \otimes |\psi_{\mathrm{ph}}\rangle$ et $|\psi'\rangle = |\psi'_{\mathrm{cf}}\rangle \otimes |\psi'_{\mathrm{ph}}\rangle$ et où $|\psi_{\mathrm{cf}}\rangle$, $|\psi'_{\mathrm{cf}}\rangle$ sont deux états de champ cristallin et $|\psi_{\mathrm{ph}}\rangle$, $|\psi'_{\mathrm{ph}}\rangle$ deux états de Fock d'occupation de modes de phonons doit se transformer comme un scalaire : le produit direct de représentation $\Gamma_{\langle\psi|} \otimes \mathrm{A}_{1\mathrm{g}} \otimes \Gamma_{|\psi'\rangle}$ doit contenir la représentation triviale $\mathrm{A}_{1\mathrm{g}}$. Comme les opérateurs $\widehat{\mathcal{C}}_k^q$ et $\left(\widehat{a}_b^{\boldsymbol{h}\,\dagger} + \widehat{a}_b^{\boldsymbol{h}}\right)$ agissent uniquement sur les états de champ cristallin et de phonons respectivement, cet élément de matrice peut être réécrit sous la forme développée

$$\langle\psi|\widehat{\mathcal{H}}_{\mathrm{me}}|\psi'\rangle = \sum_{k,q,b,\boldsymbol{h}} \zeta_{k,q}^{b,\boldsymbol{h}} \langle\widehat{r}^{\,k}\rangle \langle\psi_{\mathrm{cf}}|\widehat{\mathcal{C}}_k^q|\psi'_{\mathrm{cf}}\rangle \langle\psi_{\mathrm{ph}}|(\widehat{a}_b^{\boldsymbol{h}\,\dagger} + \widehat{a}_b^{\boldsymbol{h}})|\psi'_{\mathrm{ph}}\rangle. \tag{B.5}$$

La complexité de l'équation B.5 rend difficile la détermination de règles de selection dans le cas général. On peut néanmoins tirer profit de la parité puisqu'au sein d'un même multiplet (et plus généralement d'une même configuration électronique), la parité des états est fixée. Les deux états $|\psi_{\mathrm{cf}}\rangle$ et $|\psi_{\mathrm{cf}'}\rangle$ ont donc la même parité. Pour que l'élément de matrice $\langle\psi_{\mathrm{cf}}|\widehat{\mathcal{C}}_k^q|\psi'_{\mathrm{cf}}\rangle$ soit non nul, il faut donc que les opérateurs $\widehat{\mathcal{C}}_q^k$ appartiennent aux représentations paires D_k^+ de O(3) : les entiers k doivent donc être pairs.

Ordres de grandeur. L'effet le plus important sera donné par l'ordre de grandeur du coefficient magnéto-élastique $\zeta_{k,q}^{b,\boldsymbol{h}}$. En dérivant la relation A.13 donnant les coefficients A_k^q (au facteur $\mathrm{e}/4\pi\varepsilon_0$ près) dans le modèle électrostatique et pour des oxygènes O^{2-}, il vient

$$\frac{\partial A_k^q(j)}{\partial R_j} = \frac{2\mathrm{e}^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{k+1}{R_j^{k+2}} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^{q*}(\theta_j, \phi_j) \tag{B.6}$$

où (R_j, θ_j, ϕ_j) rend compte de la position de l'oxygène j en fonction de celle de l'ion R^{3+} placé à l'origine. Dans les pyrochlores on aura $R_j \sim 2.4\,\text{Å}$ (distance typique entre les oxygènes O^{2-} et les R^{3+}). En prenant un déplacement typique $\delta R_j \sim 0.01\,\text{Å}$ [Rum+16c], l'exemple de $R^{3+} = \mathrm{Tb}^{3+}$ pour lequel $\langle\widehat{r}^{\,2}\rangle \approx 0.822\,\text{Å}^2$, $\langle\widehat{r}^{\,4}\rangle \approx 1.651\,\text{Å}^4$ et $\langle\widehat{r}^{\,6}\rangle \approx 6.852\,\text{Å}^6$ et en supposant $\sqrt{4\pi/(2k+1)}Y_k^{q*} \sim 1$, on obtient les ordres de grandeur suivants : $\zeta_{k,q}^{b,\boldsymbol{h}}\langle\widehat{r}^{\,k}\rangle\delta R_j \sim 0.02\,\mathrm{eV}$ $(k=2)$ et $\zeta_{k,q}^{b,\boldsymbol{h}}\langle\widehat{r}^{\,k}\rangle\delta R_j \sim 0.01\,\mathrm{eV}$ $(k=4,6)$. En reprenant les coefficients $\theta_k(J=6)$ intervenant dans les opérateurs de Wybourne $\widehat{\mathcal{C}}_k^q$ pour le Tb^{3+} tels que $\theta_2 = -1/99 \gg \theta_4 = 2/16\,335 \gg \theta_6 = -1/891\,891$, on voit que les termes autres que quadrupolaires $(k=2)$ pourront être négligés en première approximation [3].

3. On pourrait avancer que le même argument (utilisant la valeur des coefficients θ_k) n'est généralement pas applicable au champ cristallin puisqu'on ne néglige pas les termes avec $k=4$ et $k=6$ (bien que les paramètres A_k^q déterminés par le modèle électrostatique donnent des ordres de grandeurs similaires pour $k=2,4$ et 6). Il faut cependant noter que les coefficients magnéto-élastiques correspondent à des corrections des paramètres de champ cristallin. Les effets magnéto-élastiques, même pour $k=2$, seront donc à priori plus faibles que ceux de tous les termes de champ cristallin y compris avec $k=6$. Il est donc tout à fait pertinent, en première approximation, de ne garder que le premier ordre dans le hamiltonien magnéto-élastique.

3 L'exemple de $Tb_2Ti_2O_7$

Les phonons et les niveaux de champ cristallin impliqués dans le couplage doivent être proches en énergie. Dans $Tb_2Ti_2O_7$, les niveaux de champ cristallin impliqués sont le doublet fondamental $|\psi_0^{\pm}\rangle$ et le premier doublet excité $|\psi_1^{\pm}\rangle$ de symétrie E_g tandis que les phonons impliqués dans les hybridations sont les phonons acoustiques de symétrie T_{1u} (avec les deux doublets) et un phonon optique de symétrie T_{2u} (avec le doublet excité) [Con+17]. Les subductions pertinentes sont alors les suivantes :

$$\begin{aligned} D^{+}_{2\downarrow\bar{3}m} &= A_{1g} \oplus 2E_g, \\ T_{1u\downarrow\bar{3}m} &= A_{2u} \oplus E_u, \\ T_{2u\downarrow\bar{3}m} &= A_{1u} \oplus E_u. \end{aligned} \tag{B.7}$$

Dans le groupe $\bar{3}$m, les opérateurs quadrupolaires sont séparés en deux groupes ($\widehat{\mathcal{C}}_2^0$ pour A_{1g} et $\widehat{\mathcal{C}}_2^1$, $\widehat{\mathcal{C}}_2^{-1}$ ainsi que $\widehat{\mathcal{C}}_2^2$, $\widehat{\mathcal{C}}_2^{-2}$ pour les deux apparitions E_g) tandis que les phonons triplement dégénérés T_{1u} (respectivement T_{2u}) dans m$\bar{3}$m sont séparés en une composante longitudinale A_{2u} (respectivement A_{2u}) et deux composantes transverses doublement dégénérées E_u. En calculant les produits $A_{1u} \otimes T_{1u\downarrow\bar{3}m} \otimes D^{+}_{2\downarrow\bar{3}m}$ et $A_{1u} \otimes T_{2u\downarrow\bar{3}m} \otimes D^{+}_{2\downarrow\bar{3}m}$ (où A_{1u} est la représentation du produit $\Gamma_{\zeta^{b,\boldsymbol{h}}_{k,q}} \otimes \Gamma_{\langle \widehat{r}^k \rangle}$ pour k pair), on voit que les phonons acoustiques et optiques transverses E_u peuvent se coupler aux états de champ cristallin via les opérateurs $\widehat{\mathcal{C}}_2^{\pm 1,2}$ et le phonon optique longitudinale via l'opérateur $\widehat{\mathcal{C}}_2^0$ puisque la représentation A_{1g} est contenue dans le produit direct des représentations dans ce cas. En introduisant les projecteurs

$$\widehat{\mathcal{P}}_n = \sum_n \sum_{s=\pm} |\psi_n^s\rangle\langle\psi_n^s| \tag{B.8}$$

sur les états considérés et en omettant les opérateurs de phonons qui n'agissent pas sur les états de champ cristallin[4], le hamiltonien magnéto-élastique de $Tb_2Ti_2O_7$ s'écrit :

$$\widehat{\mathcal{H}}_{\text{me}} = \sum_{q=\pm1,\pm2} \left(\sum_{at=1,2} \zeta^{at}_{2,q} \langle \widehat{r}^2 \rangle \widehat{\mathcal{P}}^{-1}_{0,1} \widehat{\mathcal{C}}^q_2 \widehat{\mathcal{P}}_{0,1} + \sum_{ot=1,2} \zeta^{ot}_{2,q} \langle \widehat{r}^2 \rangle \widehat{\mathcal{P}}^{-1}_{1} \widehat{\mathcal{C}}^q_2 \widehat{\mathcal{P}}_{1} \right) + \zeta^{ol}_{2,0} \langle \widehat{r}^2 \rangle \widehat{\mathcal{P}}^{-1}_{1} \widehat{\mathcal{C}}^0_2 \widehat{\mathcal{P}}_{1}. \tag{B.9}$$

Dans cette expression, *at* distingue les 2 phonons acoustiques transverses, *ot* les deux phonons optiques transverses et *ol* correspond au phonon optique longitudinal. Ces coefficients rendent compte de l'hybridation des excitations champ cristallin - phonon.

Par définition, le hamiltonien est un opérateur hermitien : $\widehat{\mathcal{H}}^{\dagger}_{\text{me}} = \widehat{\mathcal{H}}_{\text{me}}$. Cette condition impose la relation $\zeta_{k,q} = (-1)^q \zeta^*_{k,-q}$ puisque $\widehat{\mathcal{C}}^{q\dagger}_k = (-1)^q \widehat{\mathcal{C}}^{-q}_k$. Il est alors judicieux d'introduire les opérateurs de Stevens $\widehat{\mathcal{O}}^q_k$ tels que

$$\begin{aligned} \zeta_{k,q}\widehat{\mathcal{C}}^q_k + \zeta_{k,-q}\widehat{\mathcal{C}}^{-q}_k &= \zeta_{k,-q}\widehat{\mathcal{C}}^{-q}_k + (-1)^q \zeta^*_{k,-q}\widehat{\mathcal{C}}^{-q}_k \\ &= \text{Re}(\zeta_{k,-q})\Big(\widehat{\mathcal{C}}^{-q}_k + (-1)^q \widehat{\mathcal{C}}^q_k\Big) + \text{iIm}(\zeta_{k,-q})\Big(\widehat{\mathcal{C}}^{-q}_k - (-1)^q \widehat{\mathcal{C}}^{-q}_k\Big) \\ &= \theta_k \lambda^q_k \text{Re}(\zeta_{k,-q})\widehat{\mathcal{O}}^q_k + \theta_k \lambda^q_k \text{Im}(\zeta_{k,-q})\widehat{\mathcal{O}}^{-q}_k \end{aligned} \tag{B.10}$$

qui permettent de réécrire $\widehat{\mathcal{H}}_{\text{me}}$ avec des coefficients $D^q_k \equiv \text{Re}(\zeta_{k,-q})$ et $D^{-q}_k \equiv \text{Im}(\zeta_{k,-q})$ réels.

4. Cette approximation suppose que les états de champ cristallin gardent leur nature initiale et donc que l'hybridation entre les états de champ cristallin et de phonon est négligeable : en toute rigueur, la diagonalisation du hamiltonien magnéto-élastique va intriquer les états de champ cristallin et les états de phonons initialement distincts pour former des états hybrides.

Bibliographie

[AH94] S. L. Altmann et P. Herzig, *Point-group theory tables* (Clarendon Press, 1994).

[AIL01] *Ligne AILES, Exp Station B,* sur *synchrotron-soleil.fr*.

[Aiz70] K. Aizu, Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals, Physical Review B **2**, 754 (1970).

[Ake+07] B. B. V. Aken, J.-P. Rivera, H. Schmid et M. Fiebig, Observation of ferrotoroidic domains, Nature **449**, 702 (2007).

[Ale+85] I. V. Aleksandrov, B. V. Lidski, L. G. Mamsurova, M. G. Negauz, K. S. Pigal'ski, K. K. Pukhov, N. G. Trusevich et L. G. Shcherbakova, Crystal field effects and the nature of the giant magnetostriction in terbium dititanate, Journal of Experimental and Theoretical Physics **62**, 1287 (1985).

[Ame+20] K. Amelin, Y. Alexanian, U. Nagel, T. Rõõm, J. Robert, J. Debray, V. Simonet, C. Decorse, Z. Wang, R. Ballou, E. Constable et S. de Brion, Terahertz magneto-optical investigation of quadrupolar spin-lattice effects in magnetically frustrated $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **102**, 134428 (2020).

[Ana+16] V. K. Anand, L. Opherden, J. Xu, D. T. Adroja, A. T. M. N. Islam, T. Herrmannsdörfer, J. Hornung, R. Schönemann, M. Uhlarz, H. C. Walker, N. Casati et B. Lake, Physical properties of the candidate quantum spin-ice system $Pr_2Hf_2O_7$, Physical Review B **94**, 144415 (2016).

[And+06] I. S. Anderson, P. J. Brown, J. M. Carpenter, G. Lander, R. Pynn, J. M. Rowe, O. Schärpf, V. F. Sears et B. T. M. Willis, Neutron techniques. Dans E. Prince (dir.), *International Tables for Crystallography*, volume C: *Mathematical, physical and chemical tables* (International Union of Crystallography, 2006).

[And56] P. W. Anderson, Ordering and Antiferromagnetism in Ferrites, Physical Review **102**, 1008 (1956).

[Bat78] J. B. Bates, Fourier transform spectroscopy, Computers & Mathematics with Applications **4**, 73 (1978).

[BB67] E. F. Bertaut et P. Burlet, Ordre magnetique a courte distance dans les solutions solides $Mn_xCr_{1-x}S$, Solid State Communications **5**, 279 (1967).

[Bel72] R. J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy* (Elsevier, 1972).

[Ber+12] A. Bertin, Y. Chapuis, P. Dalmas de Réotier et A. Yaouanc, Crystal electric field in the $R_2Ti_2O_7$ pyrochlore compounds, Journal of Physics: Condensed Matter **24**, 256003 (2012).

[BF33] J. D. Bernal et R. H. Fowler, A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions, The Journal of Chemical Physics **1**, 515 (1933).

[BG01] S. T. Bramwell et M. J. P. Gingras, Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials, Science **294**, 1495 (2001).

[BG73] L. D. Barron et C. G. Gray, The multipole interaction Hamiltonian for time dependent fields, Journal of Physics A: Mathematical, Nuclear and General **6**, 59 (1973).

[BGK13] A. S. Borovik-Romanov, H. Grimmer et M. Kenzelmann, Magnetic properties. Dans A. Authier (dir.), *International Tables for Crystallography*, volume D: *Physical properties of crystals* (International Union of Crystallography, 2013).

[BH20] S. T. Bramwell et M. J. Harris, The history of spin ice, Journal of Physics: Condensed Matter **32**, 374010 (2020).

[BH98] S. T. Bramwell et M. J. Harris, Frustration in Ising-type spin models on the pyrochlore lattice, Journal of Physics: Condensed Matter **10**, L215 (1998).

[BL83] M. Babiker et R. Loudon, Derivation of the Power-Zienau-Woolley Hamiltonian in quantum electrodynamics by gauge transformation, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences **385**, 439 (1983).

[Bla+13] P. E. R. Blanchard, S. Liu, B. J. Kennedy, C. D. Ling, M. Avdeev, J. B. Aitken, B. C. C. Cowie et A. Tadich, Investigating the Local Structure of Lanthanoid Hafnates $Ln_2Hf_2O_7$ via Diffraction and Spectroscopy, The Journal of Physical Chemistry C **117**, 2266 (2013).

[Bla02] J. Bland, A Mössbauer Spectroscopy and Magnetometry Study of Magnetic Multilayers and Oxides (thèse de doctorat, University of Liverpool, 2002).

[Bon+11] P. Bonville, I. Mirebeau, A. Gukasov, S. Petit et J. Robert, Tetragonal distortion yielding a two-singlet spin liquid in pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **84**, 184409 (2011).

[Bon+14] P. Bonville, A. Gukasov, I. Mirebeau et S. Petit, Towards a model of a dynamical Jahn-Teller coupling at very low temperatures in $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **89**, 085115 (2014).

[Bon+16] P. Bonville, S. Guitteny, A. Gukasov, I. Mirebeau, S. Petit, C. Decorse, M. Ciomaga Hatnean et G. Balakrishnan, Magnetic properties and crystal field in $Pr_2Zr_2O_7$, Physical Review B **94**, 134428 (2016).

[Bra+01] S. T. Bramwell, M. J. Harris, B. C. den Hertog, M. J. P. Gingras, J. S. Gardner, D. F. McMorrow, A. R. Wildes, A. L. Cornelius, J. D. M. Champion, R. G. Melko et T. Fennell, Spin Correlations in $Ho_2Ti_2O_7$: A Dipolar Spin Ice System, Physical Review Letters **87**, 047205 (2001).

[Bro+20] C. Broholm, R. J. Cava, S. A. Kivelson, D. G. Nocera, M. R. Norman et T. Senthil, Quantum spin liquids, Science **367**, 6475 (2020).

[Bro63] W. F. Brown, Jr., Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle, Physical Review **130**, 1677 (1963).

[BSS12] O. Benton, O. Sikora et N. Shannon, Seeing the light: Experimental signatures of emergent electromagnetism in a quantum spin ice, Physical Review B **86**, 075154 (2012).

[Bul+08] L. N. Bulaevskii, C. D. Batista, M. V. Mostovoy et D. I. Khomskii, Electronic orbital currents and polarization in Mott insulators, Physical Review B **78**, 024402 (2008).

[Cal60] H. B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics* (John Wiley & Sons, Inc., 1960).

[Cao+09] H. Cao, A. Gukasov, I. Mirebeau, P. Bonville, C. Decorse et G. Dhalenne, Ising versus XY Anisotropy in Frustrated $R_2Ti_2O_7$ Compounds as "Seen" by Polarized Neutrons, Physical Review Letters **103**, 056402 (2009).

[Cat+20] V. Cathelin, E. Lefrançois, J. Robert, P. C. Guruciaga, C. Paulsen, D. Prabhakaran, P. Lejay, F. Damay, J. Ollivier, B. Fåk, L. C. Chapon, R. Ballou, V. Simonet, P. C. W. Holdsworth et E. Lhotel, Fragmented monopole crystal, dimer entropy, and Coulomb interactions in $Dy_2Ir_2O_7$, Physical Review Research **2**, 032073(R) (2020).

[CDG87] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc et G. Grynberg, *Photons et atomes : introduction à l'électrodynamique quantique* (EDP Sciences - CNRS Editions, 1987).

[Cha+10] Y. Chapuis, A. Yaouanc, P. Dalmas de Réotier, C. Marin, S. Vanishri, S. H. Curnoe, C. Vâju et A. Forget, Evidence from thermodynamic measurements for a singlet crystal-field ground state in pyrochlore $Tb_2Sn_2O_7$ and $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **82**, 100402(R) (2010).

[Cha+12] L.-J. Chang, S. Onoda, Y. Su, Y.-J. Kao, K.-D. Tsuei, Y. Yasui, K. Kakurai et M. R. Lees, Higgs transition from a magnetic Coulomb liquid to a ferromagnet in $Yb_2Ti_2O_7$, Nature Communications **3**, 992 (2012).

[Cha11] J. T. Chalker, Geometrically Frustrated Antiferromagnets: Statistical Mechanics and Dynamics. Dans C. Lacroix, P. Mendels et F. Mila (dir.), *Introduction to frustrated magnetism: materials, experiments, theory* (Springer, 2011).

[Cha14] L. Chaix, Couplage magnéto-électrique dynamique dans les composés multiferroïques : langasites de fer et manganites hexagonaux (thèse de doctorat, Universite de Grenoble, 2014).

[Cha32] J. Chadwick, Possible Existence of a Neutron, Nature **129**, 312 (1932).

[Cla+09] J. P. Clancy, J. P. C. Ruff, S. R. Dunsiger, Y. Zhao, H. A. Dabkowska, J. S. Gardner, Y. Qiu, J. R. D. Copley, T. Jenkins et B. D. Gaulin, Revisiting static and dynamic spin-ice correlations in $Ho_2Ti_2O_7$ with neutron scattering, Physical Review B **79**, 014408 (2009).

[CM07] S.-W. Cheong et M. Mostovoy, Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity, Nature Materials **6**, 13 (2007).

[CMS08] C. Castelnovo, R. Moessner et S. L. Sondhi, Magnetic monopoles in spin ice, Nature **451**, 42 (2008).

[Con+17] E. Constable, R. Ballou, J. Robert, C. Decorse, J.-B. Brubach, P. Roy, E. Lhotel, L. Del-Rey, V. Simonet, S. Petit et S. deBrion, Double vibronic process in the quantum spin ice candidate $Tb_2Ti_2O_7$ revealed by terahertz spectroscopy, Physical Review B **95**, 020415(R) (2017).

[Cur07] S. H. Curnoe, Quantum spin configurations in $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **75**, 212404 (2007).

[Cur08] S. H. Curnoe, Structural distortion and the spin liquid state in $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **78**, 094418 (2008).

[Cur18] S. H. Curnoe, Exchange interactions in two-state systems: rare earth pyrochlores, Journal of Physics: Condensed Matter **30**, 235803 (2018).

[D1B01] *D1B,* sur *ill.eu.*

[Dah+11] M. L. Dahlberg, M. J. Matthews, P. Jiramongkolchai, R. J. Cava et P. Schiffer, Low-temperature dynamic freezing and the fragility of ordering in $Tb_2Sn_2O_7$, Physical Review B **83**, 140410(R) (2011).

[Dir31] P. A. M. Dirac, Quantised singularities in the electromagnetic field, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character **133**, 60 (1931).

[Dis+12] S. M. Disseler, C. Dhital, A. Amato, S. R. Giblin, C. de la Cruz, S. D. Wilson et M. J. Graf, Magnetic order in the pyrochlore iridates $A_2Ir_2O_7$ (A = Y, Yb), Physical Review B **86**, 014428 (2012).

[Dis14] S. M. Disseler, Direct evidence for the all-in/all-out magnetic structure in the pyrochlore iridates from muon spin relaxation, Physical Review B **89**, 140413(R) (2014).

[DL72] O. Danielsen et P.-A. Lindgård, *Quantum mechanical operator equivalents used in the theory of magnetism* (Risø National Laboratory, 1972).

[Don+09] X. W. Dong, K. F. Wang, S. J. Luo, J. G. Wan et J.-M. Liu, Coexistence of magnetic and ferroelectric behaviors of pyrochlore $Ho_2Ti_2O_7$, Journal of Applied Physics **106**, 104101 (2009).

[EG04] M. Enjalran et M. J. P. Gingras, Theory of paramagnetic scattering in highly frustrated magnets with long-range dipole-dipole interactions: The case of the $Tb_2Ti_2O_7$ pyrochlore antiferromagnet, Physical Review B **70**, 174426 (2004).

[Eld+47] F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir et H. C. Pollock, Radiation from Electrons in a Synchrotron, Physical Review **71**, 829 (1947).

[ELP48] F. R. Elder, R. V. Langmuir et H. C. Pollock, Radiation from Electrons Accelerated in a Synchrotron, Physical Review **74**, 52 (1948).

[EMS06] W. Eerenstein, N. D. Mathur et J. F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, Nature **442**, 759 (2006).

[FD79] A. J. Freeman et J. P. Desclaux, Dirac-Fock studies of some electronic properties of rare-earth ions, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **12**, 11 (1979).

[Fen+09] T. Fennell, P. P. Deen, A. R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, R. J. Aldus, D. F. McMorrow et S. T. Bramwell, Magnetic Coulomb Phase in the Spin Ice $Ho_2Ti_2O_7$, Science **326**, 415 (2009).

[Fen+12] T. Fennell, M. Kenzelmann, B. Roessli, M. K. Haas et R. J. Cava, Power-Law Spin Correlations in the Pyrochlore Antiferromagnet $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review Letters **109**, 017201 (2012).

[Fen+14] T. Fennell, M. Kenzelmann, B. Roessli, H. Mutka, J. Ollivier, M. Ruminy, U. Stuhr, O. Zaharko, L. Bovo, A. Cervellino, M. K. Haas et R. J. Cava, Magnetoelastic Excitations in the Pyrochlore Spin Liquid $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review Letters **112**, 017203 (2014).

[Fie05] M. Fiebig, Revival of the magnetoelectric effect, Journal of Physics D: Applied Physics **38**, R123 (2005).

[Fri+13] K. Fritsch, K. A. Ross, Y. Qiu, J. R. D. Copley, T. Guidi, R. I. Bewley, H. A. Dabkowska et B. D. Gaulin, Antiferromagnetic spin ice correlations at $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ in the ground state of the pyrochlore magnet $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **87**, 094410 (2013).

[Fri+14] K. Fritsch, E. Kermarrec, K. A. Ross, Y. Qiu, J. R. D. Copley, D. Pomaranski, J. B. Kycia, H. A. Dabkowska et B. D. Gaulin, Temperature and magnetic field dependence of spin-ice correlations in the pyrochlore magnet $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **90**, 014429 (2014).

[Gal+19] S. V. Gallego, J. Etxebarria, L. Elcoro, E. S. Tasci et J. M. Perez-Mato, Automatic calculation of symmetry-adapted tensors in magnetic and non-magnetic materials: a new tool of the Bilbao Crystallographic Server, Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances **75**, 438 (2019).

[Gar+01] J. S. Gardner, B. D. Gaulin, A. J. Berlinsky, P. Waldron, S. R. Dunsiger, N. P. Raju et J. E. Greedan, Neutron scattering studies of the cooperative paramagnet pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **64**, 224416 (2001).

[Gar+03] J. S. Gardner, A. Keren, G. Ehlers, C. Stock, E. Segal, J. M. Roper, B. Fåk, M. B. Stone, P. R. Hammar, D. H. Reich et B. D. Gaulin, Dynamic frustrated magnetism in $Tb_2Ti_2O_7$ at 50 mK, Physical Review B **68**, 180401(R) (2003).

[Gar+04] J. S. Gardner, G. Ehlers, N. Rosov, R. W. Erwin et C. Petrovic, Spin-spin correlations in $Yb_2Ti_2O_7$: A polarized neutron scattering study, Physical Review B **70**, 180404(R) (2004).

[Gar+99] J. S. Gardner, S. R. Dunsiger, B. D. Gaulin, M. J. P. Gingras, J. E. Greedan, R. F. Kiefl, M. D. Lumsden, W. A. MacFarlane, N. P. Raju, J. E. Sonier, I. Swainson et Z. Tun, Cooperative Paramagnetism in the Geometrically Frustrated Pyrochlore Antiferromagnet $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review Letters **82**, 1012 (1999).

[Gau+11] B. D. Gaulin, J. S. Gardner, P. A. McClarty et M. J. P. Gingras, Lack of evidence for a singlet crystal-field ground state in the magnetic pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **84**, 140402(R) (2011).

[Gau+92] B. D. Gaulin, J. N. Reimers, T. E. Mason, J. E. Greedan et Z. Tun, Spin freezing in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet $Tb_2Mo_2O_7$, Physical Review Letters **69**, 3244 (1992).

[GC51] R. F. Greene et H. B. Callen, On the Formalism of Thermodynamic Fluctuation Theory, Physical Review **83**, 1231 (1951).

[GGG10] J. S. Gardner, M. J. P. Gingras et J. E. Greedan, Magnetic pyrochlore oxides, Reviews of Modern Physics **82**, 53 (2010).

[Gin+00] M. J. P. Gingras, B. C. den Hertog, M. Faucher, J. S. Gardner, S. R. Dunsiger, L. J. Chang, B. D. Gaulin, N. P. Raju et J. E. Greedan, Thermodynamic and single-ion properties of Tb^{3+} within the collective paramagnetic-spin liquid state of the frustrated pyrochlore antiferromagnet $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **62**, 6496 (2000).

[GM14] M. J. P. Gingras et P. A. McClarty, Quantum spin ice: a search for gapless quantum spin liquids in pyrochlore magnets, Reports on Progress in Physics **77**, 056501 (2014).

[Go+12] A. Go, W. Witczak-Krempa, G. S. Jeon, K. Park et Y. B. Kim, Correlation Effects on 3D Topological Phases: From Bulk to Boundary, Physical Review Letters **109**, 066401 (2012).

[Got+12] K. Goto, H. Takatsu, T. Taniguchi et H. Kadowaki, Absence of Anomalous Negative Lattice-Expansion for Polycrystalline Sample of $Tb_2Ti_2O_7$, Journal of the Physical Society of Japan **81**, 015001 (2012).

[Gra+14] C. P. Grams, M. Valldor, M. Garst et J. Hemberger, Critical speeding-up in the magnetoelectric response of spin-ice near its monopole liquid-gas transition, Nature Communications **5**, 4853 (2014).

[Gre+90] J. E. Greedan, J. N. Reimers, S. L. Penny et C. V. Stager, Short-range ordering in a three-dimensionally frustrated magnet, $Tb_2Mo_2O_7$, by wide- and small-angle neutron diffraction, Journal of Applied Physics **67**, 5967 (1990).

[Gri+20] Y. Gritsenko, S. Mombetsu, P. T. Cong, T. Stöter, E. L. Green, C. Salazar Mejia, J. Wosnitza, M. Ruminy, T. Fennell, A. A. Zvyagin, S. Zherlitsyn et M. Kenzelmann, Changes in elastic moduli as evidence for quadrupolar ordering in the rare-earth frustrated magnet $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **102**, 060403(R) (2020).

[GRK16] H. Guo, C. Ritter et A. C. Komarek, Direct determination of the spin structure of $Nd_2Ir_2O_7$ by means of neutron diffraction, Physical Review B **94**, 161102(R) (2016).

[GRK17] H. Guo, C. Ritter et A. C. Komarek, Magnetic structure of $Tb_2Ir_2O_7$ determined by powder neutron diffraction, Physical Review B **96**, 144415 (2017).

[GS36] W. F. Giauque et J. W. Stout, The Entropy of Water and the Third Law of Thermodynamics. The Heat Capacity of Ice from 15 to 273 °K, Journal of the American Chemical Society **58**, 1144 (1936).

[Gui+13] S. Guitteny, J. Robert, P. Bonville, J. Ollivier, C. Decorse, P. Steffens, M. Boehm, H. Mutka, I. Mirebeau et S. Petit, Anisotropic Propagating Excitations and Quadrupolar Effects in $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review Letters **111**, 087201 (2013).

[Gui+15] S. Guitteny, I. Mirebeau, P. Dalmas de Réotier, C. V. Colin, P. Bonville, F. Porcher, B. Grenier, C. Decorse et S. Petit, Mesoscopic correlations in $Tb_2Ti_2O_7$ spin liquid, Physical Review B **92**, 144412 (2015).

[Hal+14] A. M. Hallas, J. G. Cheng, A. M. Arevalo-Lopez, H. J. Silverstein, Y. Su, P. M. Sarte, H. D. Zhou, E. S. Choi, J. P. Attfield, G. M. Luke et C. R. Wiebe, Incipient Ferromagnetism in $Tb_2Ge_2O_7$: Application of Chemical Pressure to the Enigmatic Spin-Liquid Compound $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review Letters **113**, 267205 (2014).

[Hal+16] A. M. Hallas, J. Gaudet, N. P. Butch, M. Tachibana, R. S. Freitas, G. M. Luke, C. R. Wiebe et B. D. Gaulin, Universal dynamic magnetism in Yb pyrochlores with disparate ground states, Physical Review B **93**, 100403(R) (2016).

[Hal+20] A. M. Hallas, W. Jin, J. Gaudet, E. M. Tonita, D. Pomaranski, C. R. C. Buhariwalla, M. Tachibana, N. P. Butch, S. Calder, M. B. Stone, G. M. Luke, C. R. Wiebe, J. B. Kycia, M. J. P. Gingras et B. D. Gaulin, Intertwined Magnetic Dipolar and Electric Quadrupolar Correlations in the Pyrochlore $Tb_2Ge_2O_7$, arXiv:2009.05036 `[cond-mat.str-el]` (2020).

[Ham+04] N. Hamaguchi, T. Matsushita, N. Wada, Y. Yasui et M. Sato, Low-temperature phases of the pyrochlore compound $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **69**, 132413 (2004).

[Har+97] M. J. Harris, S. T. Bramwell, D. F. McMorrow, T. Zeiske et K. W. Godfrey, Geometrical Frustration in the Ferromagnetic Pyrochlore $Ho_2Ti_2O_7$, Physical Review Letters **79**, 2554 (1997).

[Har+98] M. J. Harris, S. T. Bramwell, T. Zeiske, D. F. McMorrow et P. J. C. King, Magnetic structures of highly frustrated pyrochlores, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **177-181**, 757 (1998).

[HCH14] Y.-P. Huang, G. Chen et M. Hermele, Quantum Spin Ices and Topological Phases from Dipolar-Octupolar Doublets on the Pyrochlore Lattice, Physical Review Letters **112**, 167203 (2014).

[Hen10] C. L. Henley, The "Coulomb Phase" in Frustrated Systems, Annual Review of Condensed Matter Physics **1**, 179 (2010).

[Hen87] C. L. Henley, Ordering by disorder: Ground-state selection in fcc vector antiferromagnets, Journal of Applied Physics **61**, 3962 (1987).

[Hen89] C. L. Henley, Ordering due to disorder in a frustrated vector antiferromagnet, Physical Review Letters **62**, 2056 (1989).

[HFB04] M. Hermele, M. P. A. Fisher et L. Balents, Pyrochlore photons: The U(1) spin liquid in a $S = 1/2$ three-dimensional frustrated magnet, Physical Review B **69**, 064404 (2004).

[HG00] B. C. den Hertog et M. J. P. Gingras, Dipolar Interactions and Origin of Spin Ice in Ising Pyrochlore Magnets, Physical Review Letters **84**, 3430 (2000).

[HGB04] S.-W. Han, J. S. Gardner et C. H. Booth, Structural properties of the geometrically frustrated pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **69**, 024416 (2004).

[Hut64] M. T. Hutchings, Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields, Solid State Physics **16**, 227 (1964).

[ILL01] *Grenoble - ILL site,* sur *glassdoor.fr.*

[ILL02] *Institut Laue Langevin,* sur *recherche.fr.*

[ILL03] *Institut Laue Langevin,* sur *in2p3.fr.*

[IN501] *IN5,* sur *ill.eu.*

[Jac+20] H. Jacobsen, C. D. Dashwood, E. Lhotel, D. Khalyavin, P. Manuel, R. Stewart, D. Prabhakaran, D. F. McMorrow et A. T. Boothroyd, Strong quantum fluctuations from competition between magnetic phases in a pyrochlore iridate, Physical Review B **101**, 104404 (2020).

[Jau+15] L. D. C. Jaubert, O. Benton, J. G. Rau, J. Oitmaa, R. R. P. Singh, N. Shannon et M. J. P. Gingras, Are Multiphase Competition and Order by Disorder the Keys to Understanding $Yb_2Ti_2O_7$?, Physical Review Letters **115**, 267208 (2015).

[JG00] Y. M. Jana et D. Ghosh, Crystal-field studies of magnetic susceptibility, hyperfine, and specific heat properties of a $Ho_2Ti_2O_7$ single crystal, Physical Review B **61**, 9657 (2000).

[JH09] L. D. C. Jaubert et P. C. W. Holdsworth, Signature of magnetic monopole and Dirac string dynamics in spin ice, Nature Physics **5**, 258 (2009).

[JH11] L. D. C. Jaubert et P. C. W. Holdsworth, Magnetic monopole dynamics in spin ice, Journal of Physics: Condensed Matter **23**, 164222 (2011).

[Jia+11] Y. Jiang, A. Huq, C. H. Booth, G. Ehlers, J. E. Greedan et J. S. Gardner, Order and disorder in the local and long-range structure of the spin-glass pyrochlore, $Tb_2Mo_2O_7$, Journal of Physics: Condensed Matter **23**, 164214 (2011).

[Jin+20] F. Jin, C. Liu, Y. Chang, A. Zhang, Y. Wang, W. Liu, X. Wang, Y. Sun, G. Chen, X. Sun et Q. Zhang, Experimental Identification of Electric Dipoles

Induced by Magnetic Monopoles in $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review Letters **124**, 087601 (2020).

[JM15] L. D. C. Jaubert et R. Moessner, Multiferroicity in spin ice: Towards magnetic crystallography of $Tb_2Ti_2O_7$ in a field, Physical Review B **91**, 214422 (2015).

[JM91] J. Jensen et A. R. Mackintosh, *Rare earth magnetism : structures and excitations* (Clarendon Press, 1991).

[Jud98] B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy* (Princeton University Press, 1998).

[Kad+15] H. Kadowaki, H. Takatsu, T. Taniguchi, B. Fåk et J. Ollivier, Composite Spin and Quadrupole Wave in the Ordered Phase of $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$, SPIN **05**, 1540003 (2015).

[Kad+18] H. Kadowaki, M. Wakita, B. Fåk, J. Ollivier, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima, H. Takatsu et M. Tamai, Continuum Excitation and Pseudospin Wave in Quantum Spin-Liquid and Quadrupole Ordered States of $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$, Journal of the Physical Society of Japan **87**, 064704 (2018).

[Kad+19] H. Kadowaki, M. Wakita, B. Fåk, J. Ollivier, S. Ohira-Kawamura, K. Nakajima et J. W. Lynn, Spin correlations of quantum spin liquid and quadrupole-ordered states of $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$, Physical Review B **99**, 014406 (2019).

[Kah+72] T. Kahan, R. Jancel, R. Lacroix et H. Poulet, *Théorie des groupes en physique classique et quantique,* tome III : *Applications en physique quantique* (Dunod, 1972).

[Kam+02] S. Kamba, V. Porokhonskyy, A. Pashkin, V. Bovtun, J. Petzelt, J. C. Nino, S. Trolier-McKinstry, M. T. Lanagan et C. A. Randall, Anomalous broad dielectric relaxation in $Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O_7$ pyrochlore, Physical Review B **66**, 054106 (2002).

[Kao+03] Y.-J. Kao, M. Enjalran, A. D. Maestro, H. R. Molavian et M. J. P. Gingras, Understanding paramagnetic spin correlations in the spin-liquid pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **68**, 172407 (2003).

[Kar+12] C. Karthik, T. J. Anderson, D. Gout et R. Ubic, Transmission electron microscopic study of pyrochlore to defect-fluorite transition in rare-earth pyrohafnates, Journal of Solid State Chemistry **194**, 168 (2012).

[Kas70] A. J. Kassman, Relationship between the Coefficients of the Tensor Operator and Operator Equivalent Methods, The Journal of Chemical Physics **53**, 4118 (1970).

[Ker+04] A. Keren, J. S. Gardner, G. Ehlers, A. Fukaya, E. Segal et Y. J. Uemura, Dynamic Properties of a Diluted Pyrochlore Cooperative Paramagnet $(Tb_pY_{1-p})_2Ti_2O_7$, Physical Review Letters **92**, 107204 (2004).

[Ker+15] E. Kermarrec, D. D. Maharaj, J. Gaudet, K. Fritsch, D. Pomaranski, J. B. Kycia, Y. Qiu, J. R. D. Copley, M. M. P. Couchman, A. O. R. Morningstar, H. A. Dabkowska et B. D. Gaulin, Gapped and gapless short-range-ordered magnetic states with $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ wave vectors in the pyrochlore magnet $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+\delta}$, Physical Review B **92**, 245114 (2015).

[Kho10] D. I. Khomskii, Spin chirality and nontrivial charge dynamics in frustrated Mott insulators: spontaneous currents and charge redistribution, Journal of Physics: Condensed Matter **22**, 164209 (2010).

[Kho12] D. I. Khomskii, Electric dipoles on magnetic monopoles in spin ice, Nature Communications **3**, 904 (2012).

[Kim+03] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima et Y. Tokura, Magnetic control of ferroelectric polarization, Nature **426**, 55 (2003).

[Kim+08] B. J. Kim, H. Jin, S. J. Moon, J.-Y. Kim, B.-G. Park, C. S. Leem, J. Yu, T. W. Noh, C. Kim, S.-J. Oh, J.-H. Park, V. Durairaj, G. Cao et E. Rotenberg, Novel $J_{\text{eff}} = 1/2$ Mott State Induced by Relativistic Spin-Orbit Coupling in Sr_2IrO_4, Physical Review Letters **101**, 076402 (2008).

[Kim+13] K. Kimura, S. Nakatsuji, J.-J. Wen, C. Broholm, M. B. Stone, E. Nishibori et H. Sawa, Quantum fluctuations in spin-ice-like $Pr_2Zr_2O_7$, Nature Communications **4**, 1934 (2013).

[KM14] V. V. Klekovkina et B. Z. Malkin, Crystal field and magnetoelastic interactions in $Tb_2Ti_2O_7$, Optics and Spectroscopy **116**, 849 (2014).

[KN53] K. Kano et S. Naya, Antiferromagnetism. The Kagome Ising Net, Progress of Theoretical Physics **10**, 158 (1953).

[KNB05] H. Katsura, N. Nagaosa et A. V. Balatsky, Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets, Physical Review Letters **95**, 057205 (2005).

[Koc12] E. Koch, Exchange Mechanisms. Dans E. Pavarini, E. Koch, F. Anders et M. Jarrell (dir.), *Correlated electrons: from models to materials* (Forschungszentrum Jülich, 2012).

[Kra06] W. Krauth, *Statistical mechanics: algorithms and computations* (Oxford University Press, 2006).

[Kra30] H. A. Kramers, Théorie générale de la rotation paramagnétique dans les cristaux, Proceedings of the section of sciences **33**, 959 (1930).

[KT04] T. Katsufuji et H. Takagi, Magnetocapacitance and spin fluctuations in the geometrically frustrated magnets $R_2Ti_2O_7$ (R = rare earth), Physical Review B **69**, 064422 (2004).

[Kub57] R. Kubo, Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems, Journal of the Physical Society of Japan **12**, 570 (1957).

[KYI11] M. Kurita, Y. Yamaji et M. Imada, Topological Insulators from Spontaneous Symmetry Breaking Induced by Electron Correlation on Pyrochlore Lattices, Journal of the Physical Society of Japan **80**, 044708 (2011).

[Lan19] B. Langerome, Spectroscopie infrarouge de matériaux supraconducteurs dans des conditions extrêmes de haute pression ou basse température (thèse de doctorat, Universite Paris-Saclay, 2019).

[Las+03] J. C. Lashley, M. F. Hundley, A. Migliori, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, T. W. Darling, M. Jaime, J. C. Cooley, W. L. Hults, L. Morales, D. J. Thoma, J. L. Smith, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, G. R. Stewart, R. A. Fisher et N. E. Phillips, Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system, Cryogenics **43**, 369 (2003).

[Leb+07] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco et S. Fusil, Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in $BiFeO_3$ single crystals, Physical Review B **76**, 024116 (2007).

[Lef+15] E. Lefrançois, V. Simonet, R. Ballou, E. Lhotel, A. Hadj-Azzem, S. Kodjikian, P. Lejay, P. Manuel, D. Khalyavin et L. C. Chapon, Anisotropy-Tuned Magnetic Order in Pyrochlore Iridates, Physical Review Letters **114**, 247202 (2015).

[Lef+17] E. Lefrançois, V. Cathelin, E. Lhotel, J. Robert, P. Lejay, C. V. Colin, B. Canals, F. Damay, J. Ollivier, B. Fåk, L. C. Chapon, R. Ballou et V. Simonet, Fragmentation in spin ice from magnetic charge injection, Nature Communications **8**, 209 (2017).

[Lef+19] E. Lefrançois, L. Mangin-Thro, E. Lhotel, J. Robert, S. Petit, V. Cathelin, H. E. Fischer, C. V. Colin, F. Damay, J. Ollivier, P. Lejay, L. C. Chapon, V. Simonet et R. Ballou, Spin decoupling under a staggered field in the $Gd_2Ir_2O_7$ pyrochlore, Physical Review B **99**, 060401(R) (2019).

[Lef16] E. Lefrançois, Synthesis and study of iridium oxide compounds for entangled spin-orbit physics (thèse de doctorat, Communauté Université Grenoble Alpes, 2016).

[Leg+12] S. Legl, C. Krey, S. R. Dunsiger, H. A. Dabkowska, J. A. Rodriguez, G. M. Luke et C. Pfleiderer, Vibrating-Coil Magnetometry of the Spin Liquid Properties of $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review Letters **109**, 047201 (2012).

[LG01] M. E. Lines et A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials* (Clarendon Press, 2001).

[LHB21] C. Liu, G. B. Halász et L. Balents, Symmetric U(1) and $\mathbb{Z}_2$ spin liquids on the pyrochlore lattice, Physical Review B **104**, 054401 (2021).

[LHC01] G. Luo, S. T. Hess et L. Corruccini, Low temperature magnetic properties of the geometrically frustrated pyrochlores $Tb_2Ti_2O_7$, $Gd_2Ti_2O_7$, and $Gd_2Sn_2O_7$, Physics Letters A **291**, 306 (2001).

[Lho+12] E. Lhotel, C. Paulsen, P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc, C. Marin et S. Vanishri, Low-temperature magnetization in geometrically frustrated $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **86**, 020410(R) (2012).

[Lié98] A. M. Liénard, Champ électrique et magnétique, L'Éclairage Électrique **16**, 5 (1898).

[Lin+15] L. Lin, Y. L. Xie, J.-J. Wen, S. Dong, Z. B. Yan et J.-M. Liu, Experimental observation of magnetoelectricity in spin ice $Dy_2Ti_2O_7$, New Journal of Physics **17**, 123018 (2015).

[Liu+13] D. Liu, L. Lin, M. F. Liu, Z. B. Yan, S. Dong et J.-M. Liu, Multiferroicity in spin ice $Ho_2Ti_2O_7$: An investigation on single crystals, Journal of Applied Physics **113**, 17D901 (2013).

[LL67] L. D. Landau et E. M. Lifchitz, *Cours de physique théorique,* volume 5 : Physique statistique (Mir, 1967).

[LM11] C. Lhuillier et G. Misguich, Introduction to Quantum Spin Liquids. Dans C. Lacroix, P. Mendels et F. Mila (dir.), *Introduction to frustrated magnetism: materials, experiments, theory* (Springer, 2011).

[LMM11] C. Lacroix, P. Mendels et F. Mila (dir.), *Introduction to frustrated magnetism: materials, experiments, theory* (Springer, 2011).

[LOB12] S. Lee, S. Onoda et L. Balents, Generic quantum spin ice, Physical Review B **86**, 104412 (2012).

[Loi+08] A. Loidl, S. Krohns, J. Hemberger et P. Lunkenheimer, Bananas go paraelectric, Journal of Physics: Condensed Matter **20**, 191001 (2008).

[Lov84a] S. W. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter,* volume I: *Nuclear scattering* (Clarendon Press, 1984).

[Lov84b] S. W. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter,* volume II: *Polarization effects and magnetic scattering* (Clarendon Press, 1984).

[Lum+08] T. T. A. Lummen, I. P. Handayani, M. C. Donker, D. Fausti, G. Dhalenne, P. Berthet, A. Revcolevschi et P. H. M. van Loosdrecht, Phonon and crystal field excitations in geometrically frustrated rare earth titanates, Physical Review B **77**, 214310 (2008).

[Mat+00] K. Matsuhira, Y. Hinatsu, K. Tenya et T. Sakakibara, Low temperature magnetic properties of frustrated pyrochlore ferromagnets $Ho_2Sn_2O_7$ and $Ho_2Ti_2O_7$, Journal of Physics: Condensed Matter **12**, L649 (2000).

[Mat+02] K. Matsuhira, Y. Hinatsu, K. Tenya, H. Amitsuka et T. Sakakibara, Low-Temperature Magnetic Properties of Pyrochlore Stannates, Journal of the Physical Society of Japan **71**, 1576 (2002).

[Mat+07] K. Matsuhira, M. Wakeshima, R. Nakanishi, T. Yamada, A. Nakamura, W. Kawano, S. Takagi et Y. Hinatsu, Metal Insulator Transition in Pyrochlore Iridates $Ln_2Ir_2O_7$ (Ln = Nd, Sm, and Eu), Journal of the Physical Society of Japan **76**, 043706 (2007).

[Mat+11] K. Matsuhira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu et S. Takagi, Metal Insulator Transitions in Pyrochlore Oxides $Ln_2Ir_2O_7$, Journal of the Physical Society of Japan **80**, 094701 (2011).

[Mau+21] C. Mauws, N. Hiebert, M. L. Rutherford, H. D. Zhou, Q. Huang, M. B. Stone, N. P. Butch, Y. Su, E. S. Choi, Z. Yamani et C. R. Wiebe, Magnetic ordering in the Ising antiferromagnetic pyrochlore Nd_2ScNbO_7, Journal of Physics: Condensed Matter **33**, 245802 (2021).

[MB16] P. Mendels et F. Bert, Quantum kagome frustrated antiferromagnets: One route to quantum spin liquids, Comptes Rendus Physique **17**, 455 (2016).

[MBH07] I. Mirebeau, P. Bonville et M. Hennion, Magnetic excitations in $Tb_2Sn_2O_7$ and $Tb_2Ti_2O_7$ as measured by inelastic neutron scattering, Physical Review B **76**, 184436 (2007).

[McM84] W. L. McMillan, Scaling theory of Ising spin glasses, Journal of Physics C: Solid State Physics **17**, 3179 (1984).

[Met+53] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller et E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, The Journal of Chemical Physics **21**, 1087 (1953).

[MG04] R. G. Melko et M. J. P. Gingras, Monte Carlo studies of the dipolar spin ice model, Journal of Physics: Condensed Matter **16**, R1277 (2004).

[MG09] H. R. Molavian et M. J. P. Gingras, Proposal for a [111] magnetization plateau in the spin liquid state of $Tb_2Ti_2O_7$, Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 172201 (2009).

[MGC07] H. R. Molavian, M. J. P. Gingras et B. Canals, Dynamically Induced Frustration as a Route to a Quantum Spin Ice State in $Tb_2Ti_2O_7$ via Virtual Crystal Field Excitations and Quantum Many-Body Effects, Physical Review Letters **98**, 157204 (2007).

[MHG01] R. G. Melko, B. C. den Hertog et M. J. P. Gingras, Long-Range Order at Low Temperatures in Dipolar Spin Ice, Physical Review Letters **87**, 067203 (2001).

[MHS01] K. Matsuhira, Y. Hinatsu et T. Sakakibara, Novel dynamical magnetic properties in the spin ice compound $Dy_2Ti_2O_7$, Journal of Physics: Condensed Matter **13**, L737 (2001).

[Mir+02] I. Mirebeau, I. N. Goncharenko, P. Cadavez-Peres, S. T. Bramwell, M. J. P. Gingras et J. S. Gardner, Pressure-induced crystallization of a spin liquid, Nature **420**, 54 (2002).

[Mir+04] I. Mirebeau, I. N. Goncharenko, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Pressure and Field Induced Magnetic Order in the Spin Liquid $Tb_2Ti_2O_7$ as Studied by Single Crystal Neutron Diffraction, Physical Review Letters **93**, 187204 (2004).

[Mir+05] I. Mirebeau, A. Apetrei, J. Rodríguez-Carvajal, P. Bonville, A. Forget, D. Colson, V. Glazkov, J. P. Sanchez, O. Isnard et E. Suard, Ordered Spin Ice State and Magnetic Fluctuations in $Tb_2Sn_2O_7$, Physical Review Letters **94**, 246402 (2005).

[Moe98] R. Moessner, Relief and generation of frustration in pyrochlore magnets by single-ion anisotropy, Physical Review B **57**, R5587(R) (1998).

[MP10] F. Moussa et S. Petit, Contribution magnetique a la fonction de diffusion des neutrons. Dans S. Rols, S. Petit, J. Combet et F. Leclercq-Hugeux (dir.), *JDN*, volume 16 - *Diffusion Inélastique des Neutrons pour l'Étude des Excitations dans la Matière Condensée* (EDP Sciences, 2010).

[MPP86] L. G. Mamsurova, K. S. Pigal'ski et K. K. Pukhov, Low-temperature anomaly of the elastic modulus in $Tb_2Ti_2O_7$, Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters **43**, 584 (1986).

[MU49] N. Metropolis et S. Ulam, The Monte Carlo Method, Journal of the American Statistical Association **44**, 335 (1949).

[Myd93] J. A. Mydosh, *Spin glasses: an experimental introduction* (Taylor & Francis, 1993).

[Nak+11] Y. Nakanishi, T. Kumagai, M. Yoshizawa, K. Matsuhira, S. Takagi et Z. Hiroi, Elastic properties of the rare-earth dititanates $R_2Ti_2O_7$ ($R =$ Tb, Dy, and Ho), Physical Review B **83**, 184434 (2011).

[ODe62] T. H. O'Dell, The electrodynamics of magneto-electric media, Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics **7**, 1653 (1962).

[OKB07] O. Ofer, A. Keren et C. Baines, Lack of static lattice distortion in $Tb_2Ti_2O_7$, Journal of Physics: Condensed Matter **19**, 145270 (2007).

[Pau01] C. Paulsen, DC Magnetic Measurements. Dans F. Palacio, E. Ressouche et J. Schweizer (dir.), *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism: Structural and Macroscopic Techniques* (Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza, 2001).

[Pau35] L. Pauling, The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement, Journal of the American Chemical Society **57**, 2680 (1935).

[PB10] D. Pesin et L. Balents, Mott physics and band topology in materials with strong spin-orbit interaction, Nature Physics **6**, 376 (2010).

[PCF96] J.-P. Pérez, R. Carles et R. Fleckinger, *Electromagnétisme fondements et applications* (Dunod, 1996).

[Pet+12] S. Petit, P. Bonville, J. Robert, C. Decorse et I. Mirebeau, Spin liquid correlations, anisotropic exchange, and symmetry breaking in $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **86**, 174403 (2012).

[Pet+16] S. Petit, E. Lhotel, S. Guitteny, O. Florea, J. Robert, P. Bonville, I. Mirebeau, J. Ollivier, H. Mutka, E. Ressouche, C. Decorse, M. Ciomaga Hatnean et G. Balakrishnan, Antiferroquadrupolar correlations in the quantum spin ice candidate $Pr_2Zr_2O_7$, Physical Review B **94**, 165153 (2016).

[PG09] J. C. Peuzin et D. Gignoux, *Physique des diélectriques - Avec problèmes et exercices corrigés* (EDP Sciences, 2009).

[PG99] V. K. Pecharsky et K. A. Gschneidner, Jr., Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**, 44 (1999).

[PLB03] O. A. Petrenko, M. R. Lees et G. Balakrishnan, Magnetization process in the spin-ice compound $Ho_2Ti_2O_7$, Physical Review B **68**, 012406 (2003).

[Pri+13] A. J. Princep, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd et D. T. Adroja, Crystal-field states of Pr^{3+} in the candidate quantum spin ice $Pr_2Sn_2O_7$, Physical Review B **88**, 104421 (2013).

[Pri+15] A. J. Princep, H. C. Walker, D. T. Adroja, D. Prabhakaran et A. T. Boothroyd, Crystal field states of Tb^{3+} in the pyrochlore spin liquid $Tb_2Ti_2O_7$ from neutron spectroscopy, Physical Review B **91**, 224430 (2015).

[PZ59] E. A. Power et S. Zienau, Coulomb gauge in non-relativistic quantum electrodynamics and the shape of spectral lines, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences **251**, 427 (1959).

[Rac42] G. Racah, Theory of Complex Spectra. II, Physical Review **62**, 438 (1942).

[Ram+99] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan et B. S. Shastry, Zero-point entropy in 'spin ice', Nature **399**, 333 (1999).

[Ray14] S. Raymond, Magnetic excitations. Dans V. Simonet, B. Canals, J. Robert, S. Petit et H. Mutka (dir.), *JDN*, volume 20 - *Neutrons et Magnétisme* (EDP Sciences, 2014).

[RCC93] I. Ritchey, P. Chandra et P. Coleman, Spin folding in the two-dimensional Heisenberg *kagomé* antiferromagnet, Physical Review B **47**, 15342(R) (1993).

[Res14] E. Ressouche, Reminder: Magnetic structures description and determination by neutron diffraction. Dans V. Simonet, B. Canals, J. Robert, S. Petit et H. Mutka (dir.), *JDN*, volume 20 - *Neutrons et Magnétisme* (EDP Sciences, 2014).

[RG19] J. G. Rau et M. J. P. Gingras, Frustrated Quantum Rare-Earth Pyrochlores, Annual Review of Condensed Matter Physics **10**, 357 (2019).

[Rie67] H. M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, Acta Crystallographica **22**, 151 (1967).

[Rie69] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, Journal of Applied Crystallography **2**, 65 (1969).

[Rob+15] J. Robert, E. Lhotel, G. Remenyi, S. Sahling, I. Mirebeau, C. Decorse, B. Canals et S. Petit, Spin dynamics in the presence of competing ferromagnetic and antiferromagnetic correlations in $Yb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **92**, 064425 (2015).

[Rod01] J. Rodrìguez-Carvajal, An introduction to the program FullProf 2000 (2001).

[Rod93] J. Rodrìguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, Physica B: Condensed Matter **192**, 55 (1993).

[Ros+00] S. Rosenkranz, A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan et B. S. Shastry, Crystal-field interaction in the pyrochlore magnet $Ho_2Ti_2O_7$, Journal of Applied Physics **87**, 5914 (2000).

[Ros+11] K. A. Ross, L. Savary, B. D. Gaulin et L. Balents, Quantum Excitations in Quantum Spin Ice, Physical Review X **1**, 021002 (2011).

[RSM17] J. Rehn, A. Sen et R. Moessner, Fractionalized $\mathbb{Z}_2$ Classical Heisenberg Spin Liquids, Physical Review Letters **118**, 047201 (2017).

[Ruf+10a] J. P. C. Ruff, B. D. Gaulin, K. C. Rule et J. S. Gardner, Superlattice correlations in $Tb_2Ti_2O_7$ under the application of [110] magnetic field, Physical Review B **82**, 100401(R) (2010).

[Ruf+10b] J. P. C. Ruff, Z. Islam, J. P. Clancy, K. A. Ross, H. Nojiri, Y. H. Matsuda, H. A. Dabkowska, A. D. Dabkowski et B. D. Gaulin, Magnetoelastics of a Spin Liquid: X-Ray Diffraction Studies of $Tb_2Ti_2O_7$ in Pulsed Magnetic Fields, Physical Review Letters **105**, 077203 (2010).

[Rul+06] K. C. Rule, J. P. C. Ruff, B. D. Gaulin, S. R. Dunsiger, J. S. Gardner, J. P. Clancy, M. J. Lewis, H. A. Dabkowska, I. Mirebeau, P. Manuel, Y. Qiu et J. R. D. Copley, Field-Induced Order and Spin Waves in the Pyrochlore Antiferromagnet $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review Letters **96**, 177201 (2006).

[Rum+16a] M. Ruminy, L. Bovo, E. Pomjakushina, M. K. Haas, U. Stuhr, A. Cervellino, R. J. Cava, M. Kenzelmann et T. Fennell, Sample independence of magnetoelastic excitations in the rare-earth pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **93**, 144407 (2016).

[Rum+16b] M. Ruminy, F. Groitl, T. Keller et T. Fennell, Neutron Larmor diffraction investigation of the rare-earth pyrochlores $R_2Ti_2O_7$ (R = Tb, Dy, Ho), Physical Review B **94**, 174406 (2016).

[Rum+16c] M. Ruminy, M. Núñez Valdez, B. Wehinger, A. Bosak, D. T. Adroja, U. Stuhr, K. Iida, K. Kamazawa, E. Pomjakushina, D. Prabakharan, M. K. Haas, L. Bovo, D. Sheptyakov, A. Cervellino, R. J. Cava, M. Kenzelmann, N. A. Spaldin et T. Fennell, First-principles calculation and experimental investigation of lattice dynamics in the rare-earth pyrochlores $R_2Ti_2O_7$ (R =Tb, Dy, Ho), Physical Review B **93**, 214308 (2016).

[Rum+16d] M. Ruminy, E. Pomjakushina, K. Iida, K. Kamazawa, D. T. Adroja, U. Stuhr et T. Fennell, Crystal-field parameters of the rare-earth pyrochlores $R_2Ti_2O_7$ (R = Tb, Dy, and Ho), Physical Review B **94**, 024430 (2016).

[Rum+19] M. Ruminy, S. Guitteny, J. Robert, L.-P. Regnault, M. Boehm, P. Steffens, H. Mutka, J. Ollivier, U. Stuhr, J. S. White, B. Roessli, L. Bovo, C. Decorse, M. K. Haas, R. J. Cava, I. Mirebeau, M. Kenzelmann, S. Petit et T. Fennell, Magnetoelastic excitation spectrum in the rare-earth pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **99**, 224431 (2019).

[Ryz05] I. A. Ryzhkin, Magnetic relaxation in rare-earth oxide pyrochlores, Journal of Experimental and Theoretical Physics **101**, 481 (2005).

[Sag+13] H. Sagayama, D. Uematsu, T. Arima, K. Sugimoto, J. J. Ishikawa, E. O'Farrell et S. Nakatsuji, Determination of long-range all-in-all-out ordering of Ir^{4+} mo-

ments in a pyrochlore iridate $Eu_2Ir_2O_7$ by resonant x-ray diffraction, Physical Review B **87**, 100403 (2013).

[Sak+03] T. Sakakibara, T. Tayama, Z. Hiroi, K. Matsuhira et S. Takagi, Observation of a Liquid-Gas-Type Transition in the Pyrochlore Spin Ice Compound $Dy_2Ti_2O_7$ in a Magnetic Field, Physical Review Letters **90**, 207205 (2003).

[San+09] P. Santini, S. Carretta, G. Amoretti, R. Caciuffo, N. Magnani et G. H. Lander, Multipolar interactions in f-electron systems: The paradigm of actinide dioxides, Reviews of Modern Physics **81**, 807 (2009).

[San02] *Synchrotron SOLEIL : schéma de principe,* sur *wikipedia.org*.

[SAS83] M. A. Subramanian, G. Aravamudan et G. V. Subba Rao, Oxide pyrochlores − A review, Progress in Solid State Chemistry **15**, 55 (1983).

[Saz+10] A. P. Sazonov, A. Gukasov, I. Mirebeau, H. Cao, P. Bonville, B. Grenier et G. Dhalenne, Field-induced magnetic structures in $Tb_2Ti_2O_7$ at low temperatures: From spin-ice to spin-flip structures, Physical Review B **82**, 174406 (2010).

[Saz+12] A. P. Sazonov, A. Gukasov, I. Mirebeau et P. Bonville, Double-layered monopolar order in the $Tb_2Ti_2O_7$ spin liquid, Physical Review B **85**, 214420 (2012).

[Saz+13] A. P. Sazonov, A. Gukasov, H. B. Cao, P. Bonville, E. Ressouche, C. Decorse et I. Mirebeau, Magnetic structure in the spin liquid $Tb_2Ti_2O_7$ induced by a [111] magnetic field: Search for a magnetization plateau, Physical Review B **88**, 184428 (2013).

[SB12] L. Savary et L. Balents, Coulombic Quantum Liquids in Spin-1/2 Pyrochlores, Physical Review Letters **108**, 037202 (2012).

[SB13] L. Savary et L. Balents, Spin liquid regimes at nonzero temperature in quantum spin ice, Physical Review B **87**, 205130 (2013).

[SB16] L. Savary et L. Balents, Quantum spin liquids: a review, Reports on Progress in Physics **80**, 016502 (2016).

[SB17] L. Savary et L. Balents, Disorder-Induced Quantum Spin Liquid in Spin Ice Pyrochlores, Physical Review Letters **118**, 087203 (2017).

[Sch+21] A. Scheie, M. Sanders, X. Gui, Y. Qiu, T. R. Prisk, R. J. Cava et C. Broholm, Beyond magnons in Nd_2ScNbO_7: An Ising pyrochlore antiferromagnet with all-in−all-out order and random fields, Physical Review B **104**, 134418 (2021).

[Sch10] H. Schober, Diffusion des neutrons par la matière cristalline ou amorphe non-magnétique. Dans S. Rols, S. Petit, J. Combet et F. Leclercq-Hugeux (dir.), *JDN*, volume 16 - *Diffusion Inélastique des Neutrons pour l'Étude des Excitations dans la Matière Condensée* (EDP Sciences, 2010).

[Sch73] H. Schmid, On a magnetoelectric classification of materials, International Journal of Magnetism **4**, 337 (1973).

[Sch94] H. Schmid, Introduction to the proceedings of the 2nd international conference on magnetoelectric interaction phenomena in crystals, MEIPIC-2, Ferroelectrics **161**, 1 (1994).

[Sco07] J. F. Scott, Ferroelectrics go bananas, Journal of Physics: Condensed Matter **20**, 021001 (2007).

[Sea92] V. F. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, Neutron News **3**, 26 (1992).

[Sha76] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances **32**, 751 (1976).

[SHM05] M. Saito, R. Higashinaka et Y. Maeno, Magnetodielectric response of the spin-ice $Dy_2Ti_2O_7$, Physical Review B **72**, 144422 (2005).

[Sib+16] R. Sibille, E. Lhotel, M. Ciomaga Hatnean, G. Balakrishnan, B. Fåk, N. Gauthier, T. Fennell et M. Kenzelmann, Candidate quantum spin ice in the pyrochlore $Pr_2Hf_2O_7$, Physical Review B **94**, 024436 (2016).

[Sib+17] R. Sibille, E. Lhotel, M. Ciomaga Hatnean, G. J. Nilsen, G. Ehlers, A. Cervellino, E. Ressouche, M. Frontzek, O. Zaharko, V. Pomjakushin, U. Stuhr, H. C. Walker, D. T. Adroja, H. Luetkens, C. Baines, A. Amato, G. Balakrishnan, T. Fennell et M. Kenzelmann, Coulomb spin liquid in anion-disordered pyrochlore $Tb_2Hf_2O_7$, Nature Communications **8**, 892 (2017).

[Sib+18] R. Sibille, N. Gauthier, H. Yan, M. Ciomaga Hatnean, J. Ollivier, B. Winn, U. Filges, G. Balakrishnan, M. Kenzelmann, N. Shannon et T. Fennell, Experimental signatures of emergent quantum electrodynamics in $Pr_2Hf_2O_7$, Nature Physics **14**, 711 (2018).

[Sid+99] R. Siddharthan, B. S. Shastry, A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava et S. Rosenkranz, Ising Pyrochlore Magnets: Low-Temperature Properties, "Ice Rules," and Beyond, Physical Review Letters **83**, 1854 (1999).

[SM14] A. Sarkar et S. Mukhopadhyay, Dynamics of electrically polarized magnetic monopoles in spin ice, Physical Review B **90**, 165129 (2014).

[SNV21] B. Santhosh Kumar, R. Narayana Perumal et C. Venkateswaran, Concurrence of ferroelectric, dielectric and magnetic behaviour in $Tb_2Ti_2O_7$ pyrochlore, Physics Letters A **389**, 127085 (2021).

[Sny+01] J. Snyder, J. S. Slusky, R. J. Cava et P. Schiffer, How 'spin ice' freezes, Nature **413**, 48 (2001).

[Sny+04] J. Snyder, B. G. Ueland, J. S. Slusky, H. Karunadasa, R. J. Cava et P. Schiffer, Low-temperature spin freezing in the $Dy_2Ti_2O_7$ spin ice, Physical Review B **69**, 064414 (2004).

[SOL01] *SOLEIL Synchrotron Tour,* sur *destination-paris-saclay.com.*

[SOL03] *Lignes de lumières,* sur *synchrotron-soleil.fr.*

[Sol97] F. J. P. Soler, Multiple reflections in an approximately parallel plate, Optics Communications **139**, 165 (1997).

[Squ78] G. Squires, *Introduction to the theory of thermal neutron scattering* (Cambridge University Press, 1978).

[SS93] M. A. Subramanian et A. W. Sleight, Rare earth pyrochlores. Dans K. A. Gschneidner, Jr. et L. Eyring (dir.), *Handbook on The Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 16 (Elsevier, 1993).

[ST91] B. E. A. Saleh et M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics* (John Wiley & Sons, Inc., 1991).

[Ste52] K. W. H. Stevens, Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions, Proceedings of the Physical Society. Section A **65**, 209 (1952).

[Sto38] E. C. Stoner, Collective electron ferronmagnetism, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences **165**, 372 (1938).

[Tak+16] H. Takatsu, S. Onoda, S. Kittaka, A. Kasahara, Y. Kono, T. Sakakibara, Y. Kato, B. Fåk, J. Ollivier, J. W. Lynn, T. Taniguchi, M. Wakita et H. Kadowaki, Quadrupole Order in the Frustrated Pyrochlore $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$, Physical Review Letters **116**, 217201 (2016).

[Tan+13] T. Taniguchi, H. Kadowaki, H. Takatsu, B. Fåk, J. Ollivier, T. Yamazaki, T. J. Sato, H. Yoshizawa, Y. Shimura, T. Sakakibara, T. Hong, K. Goto, L. R. Yaraskavitch et J. B. Kycia, Long-range order and spin-liquid states of polycrystalline $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$, Physical Review B **87**, 060408(R) (2013).

[TB18] C. V. Topping et S. J. Blundell, A.C. susceptibility as a probe of low-frequency magnetic dynamics, Journal of Physics: Condensed Matter **31**, 013001 (2018).

[Tho+17] J. D. Thompson, P. A. McClarty, D. Prabhakaran, I. Cabrera, T. Guidi et R. Coldea, Quasiparticle Breakdown and Spin Hamiltonian of the Frustrated Quantum Pyrochlore $Yb_2Ti_2O_7$ in a Magnetic Field, Physical Review Letters **119**, 057203 (2017).

[Tia+15] Z. Tian, Y. Kohama, T. Tomita, H. Ishizuka, T. H. Hsieh, J. J. Ishikawa, K. Kindo, L. Balents et S. Nakatsuji, Field-induced quantum metal − insulator transition in the pyrochlore iridate $Nd_2Ir_2O_7$, Nature Physics **12**, 134 (2015).

[TMS02] O. Tchernyshyov, R. Moessner et S. L. Sondhi, Order by Distortion and String Modes in Pyrochlore Antiferromagnets, Physical Review Letters **88**, 067203 (2002).

[Tok+14] Y. Tokiwa, J. J. Ishikawa, S. Nakatsuji et P. Gegenwart, Quantum criticality in a metallic spin liquid, Nature Materials **13**, 356 (2014).

[Tou77] G. Toulouse, Theory of the frustration effect in spin glasses : I, Communications on Physics **15**, 115 (1977).

[Tru+18] B. A. Trump, S. M. Koohpayeh, K. J. T. Livi, J.-J. Wen, K. E. Arpino, Q. M. Ramasse, R. Brydson, M. Feygenson, H. Takeda, M. Takigawa, K. Kimura, S. Nakatsuji, C. L. Broholm et T. M. McQueen, Universal geometric frustration in pyrochlores, Nature Communications **9**, 2619 (2018).

[TWH01] N. Taira, M. Wakeshima et Y. Hinatsu, Magnetic properties of iridium pyrochlores $R_2Ir_2O_7$ (R = Y, Sm, Eu and Lu), Journal of Physics: Condensed Matter **13**, 5527 (2001).

[Vil+80] J. Villain, R. Bidaux, J.-P. Carton et R. Conte, Order as an effect of disorder, Journal de Physique **41**, 1263 (1980).

[Vil77] J. Villain, Two-level systems in a spin-glass model. I. General formalism and two-dimensional model, Journal of Physics C: Solid State Physics **10**, 4793 (1977).

[Vil78] J. Villain, Two-level systems in a spin-glass model: II. Three-dimensional model and effect of a magnetic field, Journal of Physics C: Solid State Physics **11**, 745 (1978).

[Vil79] J. Villain, Insulating spin glasses, Zeitschrift for Physik B Condensed Matter and Quanta **33**, 31 (1979).

[VT77] J. Vannimenus et G. Toulouse, Theory of the frustration effect. II. Ising spins on a square lattice, Journal of Physics C: Solid State Physics **10**, L537 (1977).

[Wak+16] M. Wakita, T. Taniguchi, H. Edamoto, H. Takatsu et H. Kadowaki, Quantum spin liquid and electric quadrupolar states of single crystal $Tb_{2+x}Ti_{2-x}O_{7+y}$, Journal of Physics: Conference Series **683**, 012023 (2016).

[Wan+11] X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath et S. Y. Savrasov, Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates, Physical Review B **83**, 205101 (2011).

[Wan50] G. H. Wannier, Antiferromagnetism. The Triangular Ising Net, Physical Review **79**, 357 (1950).

[Wen+17] J.-J. Wen, S. M. Koohpayeh, K. A. Ross, B. A. Trump, T. M. McQueen, K. Kimura, S. Nakatsuji, Y. Qiu, D. M. Pajerowski, J. R. D. Copley et C. L. Broholm, Disordered Route to the Coulomb Quantum Spin Liquid: Random Transverse Fields on Spin Ice in $Pr_2Zr_2O_7$, Physical Review Letters **118**, 107206 (2017).

[WGK13] W. Witczak-Krempa, A. Go et Y. B. Kim, Pyrochlore electrons under pressure, heat, and field: Shedding light on the iridates, Physical Review B **87**, 155101 (2013).

[Whi59] G. K. White, *Experimental Techniques in Low Temperature Physics* (Clarendon Press, 1959).

[Win65] J. Winter, Généralités sur la notion de champ cristallin, Journal de Physique **26**, 41 (1965).

[Wit+14] W. Witczak-Krempa, G. Chen, Y. B. Kim et L. Balents, Correlated Quantum Phenomena in the Strong Spin-Orbit Regime, Annual Review of Condensed Matter Physics **5**, 57 (2014).

[WK12] W. Witczak-Krempa et Y. B. Kim, Topological and magnetic phases of interacting electrons in the pyrochlore iridates, Physical Review B **85**, 045124 (2012).

[Woo71] R. G. Woolley, Molecular quantum electrodynamics, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences **321**, 557 (1971).

[Wyb65] B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (Interscience Publishers, 1965).

[Yan+17] H. Yan, O. Benton, L. Jaubert et N. Shannon, Theory of multiple-phase competition in pyrochlore magnets with anisotropic exchange with application to $Yb_2Ti_2O_7$, $Er_2Ti_2O_7$, and $Er_2Sn_2O_7$, Physical Review B **95**, 094422 (2017).

[Yao+11] A. Yaouanc, P. Dalmas de Réotier, Y. Chapuis, C. Marin, S. Vanishri, D. Aoki, B. Fåk, L.-P. Regnault, C. Buisson, A. Amato, C. Baines et A. D. Hillier, Exotic transition in the three-dimensional spin-liquid candidate $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review B **84**, 184403 (2011).

[Yas+02] Y. Yasui, M. Kanada, M. Ito, H. Harashina, M. Sato, H. Okumura, K. Kakurai et H. Kadowaki, Static Correlation and Dynamical Properties of Tb^{3+} -moments in $Tb_2Ti_2O_7$ − Neutron Scattering Study −, Journal of the Physical Society of Japan **71**, 599 (2002).

[Yas+03] Y. Yasui, M. Soda, S. Iikubo, M. Ito, M. Sato, N. Hamaguchi, T. Matsushita, N. Wada, T. Takeuchi, N. Aso et K. Kakurai, Ferromagnetic Transition of Pyrochlore Compound $Yb_2Ti_2O_7$, Journal of the Physical Society of Japan **72**, 3014 (2003).

[Yin+13] L. Yin, J. S. Xia, Y. Takano, N. S. Sullivan, Q. J. Li et X. F. Sun, Low-Temperature Low-Field Phases of the Pyrochlore Quantum Magnet $Tb_2Ti_2O_7$, Physical Review Letters **110**, 137201 (2013).

[YM01] D. Yanagishima et Y. Maeno, Metal-Nonmetal Changeover in Pyrochlore Iridates, Journal of the Physical Society of Japan **70**, 2880 (2001).

[You83] A. P. Young, Statics and Dynamics of a Two-Dimensional Ising Spin-Glass Model, Physical Review Letters **50**, 917 (1983).

[YTU19] P. K. Yadav, M. Tolkiehn et C. Upadhyay, Dielectric relaxations in $Ho_2Ti_2O_7$ and $Dy_2Ti_2O_7$ pyrochlores, Journal of Physics and Chemistry of Solids **134**, 201 (2019).

[Zha+11] S. Zhao, J. M. Mackie, D. E. MacLaughlin, O. O. Bernal, J. J. Ishikawa, Y. Ohta et S. Nakatsuji, Magnetic transition, long-range order, and moment fluctuations in the pyrochlore iridate $Eu_2Ir_2O_7$, Physical Review B **83**, 180402(R) (2011).

[Zha+14] J. Zhang, K. Fritsch, Z. Hao, B. V. Bagheri, M. J. P. Gingras, G. E. Granroth, P. Jiramongkolchai, R. J. Cava et B. D. Gaulin, Neutron spectroscopic study of crystal field excitations in $Tb_2Ti_2O_7$ and $Tb_2Sn_2O_7$, Physical Review B **89**, 134410 (2014).

[Zha+21] X. Zhang, Y. Luo, T. Halloran, J. Gaudet, H. Man, S. M. Koohpayeh et N. P. Armitage, Low-energy magneto-optics of $Tb_2Ti_2O_7$ in a [111] magnetic field, Physical Review B **103**, L140403 (2021).

[Zou+08] S. Zouari, R. Ballou, A. Cheikh-Rouhou et P. Strobel, Synthesis and structure of new pyrochlore-type oxides Ln_2ScNbO_7 (Ln = Pr, Nd, Eu, Gd, Dy), Materials Letters **62**, 3767 (2008).

Résumé

Dans les oxydes pyrochlores magnétiques $R_2M_2O_7$ où R^{3+} est une terre rare (Tb^{3+}, Ho^{3+}) et M^{4+} un métal de transition (Ti^{4+}, Ir^{4+}, Sc^{3+}/Nb^{5+}), le réseau pyrochlore associé au principal élément magnétique R est un réseau composé de tétraèdres connectés par leur sommet induisant des comportements complexes dues à de forts effets de frustration magnétique. Cette thèse porte sur l'influence des couplages entre différents degrés de libertés sur les états fondamentaux, les excitations et les propriétés de ces composés. Plusieurs techniques complémentaires sont employées pour cela : chaleur spécifique, magnétométrie, électrométrie, spectroscopie THz sur synchrotron, diffusion de neutrons et simulations numériques. La première étude se concentre sur les effets diélectriques et magnéto-électriques dans $R_2Ti_2O_7$ ($R^{3+} = Tb^{3+}, Ho^{3+}$. Plusieurs contributions sont observées et confrontées au modèle proposé par Khomskii où une polarisation électrique locale est associée aux monopoles magnétiques dans la glace de spin. Des simulations Monte-Carlo suggèrent la nécessité d'aller au-delà de cette interprétation pour comprendre l'ensemble des observations. La seconde étude s'intéresse aux interactions magnéto-élastiques dans $Tb_2Ti_2O_7$, un composé dont la nature et l'origine de l'état fondamental sont toujours incomprises. Des mesures de spectroscopie THz haute résolution sur synchrotron et sous fort champ magnétique ont mis en évidence l'importance fondamentale de ces interactions dans la physique basse température de ce composé. Un lien entre l'amplitude des hybridations spin-réseau et l'état fondamental liquide spin ou ordre quadrupolaire a été établi en comparant des échantillons de stchiométrie légèrement différente et en modélisant numériquement ces couplages. L'étude suivante est consacrée à $Tb_2Ir_2O_7$ qui, à la différence des autres pyrochlores étudiés, possède un ion magnétique Ir^{4+} sur le site du métal de transition. Ses propriétés magnétiques sont étudiées par diffraction et diffusion inélastique de neutrons mais aussi par une approche numérique. Il est montré que les interactions complexes entre et à l'intérieur des deux sous réseaux magnétiques du système sont responsables de l'ordre magnétique non conventionnel observé à basse température. Le rôle des interactions quadrupolaires est spécifiquement discuté. La dernière étude est préliminaire et est dédiée à Tb_2ScNbO_7. Des mesures magnétiques macroscopiques et de diffusion neutronique ont permis d'étudier l'influence du désordre de charge Sc^{3+}/Nb^{5+} sur les propriétés magnétiques et l'état fondamental du système.

Abstract

In the magnetic pyrochlore oxides $R_2M_2O_7$ where R^{3+} is a rare earth (Tb^{3+}, Ho^{3+}) and M^{4+} a transition metal (Ti^{4+}, Ir^{4+}, Sc^{3+}/Nb^{5+}), the pyrochlore lattice associated with R, the main magnetic element, is a corner sharing tetrahedra network which induces complex behaviors due to strong magnetic frustration effects. This thesis is focused on the couplings between different degrees of freedom and their influence on the ground states, excitations and physical properties of these compounds. Several complementary techniques are used: specific heat, magnetometry, electrometry, synchrotron based THz spectroscopy, neutron scattering and numerical simulations. The first study is devoted to dielectric and magnetoelectric effects in $R_2Ti_2O_7$ ($R^{3+} = Tb^{3+}, Ho^{3+}$). Several contributions are observed and compared to the model proposed by Khomskii where a local electrical polarization is associated to magnetic monopoles in spin ices. Monte-Carlo simulations suggest the importance to go beyond this interpretation to understand all the observations. The second study examines the magneto-elastic interactions in $Tb_2Ti_2O_7$, a compound where the nature and origin of the ground state are still not understood. High-resolution THz spectroscopy measurements on synchrotron and under strong magnetic field have been performed and revealed the fundamental importance of these interactions in the low-temperature physics of this compound. A link between the amplitude of spin-lattice hybridizations and the nature of the ground state, spin liquid or quadrupolar, has been established by comparing samples of slightly different stoichiometry and numerically modeling of these couplings. The following study is devoted to $Tb_2Ir_2O_7$ which, unlike the other studied pyrochlores, has an Ir^{4+} magnetic ion at the site of the transition metal. Its magnetic properties are studied by elastic and inelastic neutron scattering but also by a numerical approach. It is shown that the complex interactions between and within the two magnetic sub-lattices of the system are responsible for the unconventional magnetic order observed at low temperature. The role of quadrupolar interactions is specifically discussed. The last study is preliminary and is dedicated to Tb_2ScNbO_7. Macroscopic magnetic measurement and neutron scattering are used to study the influence of the Sc^{3+}/Nb^{5+} charge disorder on the magnetic properties and the ground state.