

Université de Montréal

Étude du champ magnétique interne de deux matériaux magnétiques et d'un supraconducteur sans symétrie d'inversion.

par
Alexandre Desilets-Benoit

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en Physique

31 Août, 2014

© Alexandre Desilets-Benoit, 2014.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

Étude du champ magnétique interne de deux matériaux magnétiques et d'un supraconducteur sans symétrie d'inversion.

présentée par:

Alexandre Desilets-Benoit

a été évaluée à un jury composé des personnes suivantes:

Prof. Sjoerd Roorda,	président-rapporteur
Prof. Andrea D. Bianchi,	directeur de recherche
Prof. Michel Côté,	membre du jury
Prof. Hans-Henning Klauss,	examineur externe
Prof. Christian Reber,	représentant du doyen de la FES

Thèse acceptée le:

RÉSUMÉ

Cette thèse est divisée en trois parties. Une première section présente les résultats de l'étude de la formation de polarons magnétiques liés (BMP) dans le ferroaimant EuB_6 par diffusion de neutrons à petits angles (SANS). La nature magnétique du système ferromagnétique est observée sous une température critique de 15K. La signature des BMP n'apparaît pas dans la diffusion de neutrons, mais ces mesures permettent de confirmer une limite inférieure de 100\AA à la longueur de cohérence des BMP (ξ_{Lower}).

Dans un second temps, l'étude du LaRhSi_3 , un supraconducteur sans symétrie d'inversion, par μSR et $\text{ZF-}\mu\text{SR}$ nous permet de sonder le comportement magnétique du système dans la phase supraconductrice. Aucun champ magnétique interne n'a été détecté en $\text{ZF-}\mu\text{SR}$ sous la température critique ($T_c = 2.2\text{K}$). Cela indique que la phase supraconductrice ne porte pas de moment cinétique intrinsèque. L'analyse du spectre d'asymétrie sous l'application d'un champ magnétique externe nous apprend que le système est faiblement type II par l'apparition de la signature de domaines magnétiques typique d'un réseau de vortex entre $H_{c1}(0)$ et $H_{c2}(0)$, respectivement de 80 ± 5 et 169.0 ± 0.5 G.

Finalement, la troisième section porte sur l'étude du champ magnétique interne dans l'antiferroaimant organique NIT-2Py. L'observation d'une dépendance en température des champs magnétiques internes aux sites d'implantation muonique par $\text{ZF-}\mu\text{SR}$ confirme la présence d'une interaction à longue portée entre les moments cinétiques moléculaires. Ces valeurs de champs internes, comparées aux calculs basés sur la densité de spins obtenue par calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité, indiquent que la moitié des molécules se dimérisent et ne contribuent pas à l'ordre antiferromagnétique. La fraction des molécules contribuant à l'ordre antiferromagnétique sous la température critique ($T_c = 1.33 \pm 0.01\text{K}$) forme des chaînes uniformément polarisées selon l'axe $(1\ 0\ \bar{2})$. Ces chaînes interagissent antiferromagnétiquement entre elles le long de l'axe $(0\ 1\ 0)$ et ferromagnétiquement entre les plan $[\bar{1}\ 0\ 2]$.

Mots-clés: supraconductivité non conventionnelle, μSR , $\text{ZF-}\mu\text{SR}$, absence de symétrie d'inversion, aimant organique, aimant quantique, antiferromagnétisme, ferromagnétisme, diffusion de neutrons, LaRhSi_3 , NIT-2Py, EuB_6 .

ABSTRACT

This thesis is divided in three sections. The first section presents the results from a small angle neutron scattering (SANS) investigation of the formation of bound magnetic polarons in the ferromagnet EuB_6 . While the magnetic nature of the system was observed below 15K, we could not resolve the q dependent signature of the polarons, thus putting a lower limit of 100\AA to the coherence length of the phenomenon (ξ_{Lower}).

Secondly, we investigated the non-centrosymmetric superconductor LaRhSi_3 by μSR . The absence of an internal field below $T_c = 2.2$ K in ZF- μSR , indicates that the superconducting wave function does not carry an intrinsic magnetic moment. The asymmetry spectrum taken under external magnetic field shows the magnetic signature associated with vortices between $H_{c1}(0)$ and $H_{c2}(0)$, respectively 80 ± 5 and 169.0 ± 0.5 G, suggesting the system is weakly type-II.

Finally, the third section presents the zero field μSR study of internal magnetic fields in the organic antiferromagnet NIT-2Py. The temperature dependent oscillating signal in the ZF- μSR spectrum confirms the presence of a long-range magnetic interaction between the molecules. By comparing the measured internal magnetic fields to calculated values based on density functional theory calculations, we confirm that half the molecules dimerizes while the other half forms the antiferromagnetic order under the critical temperature ($T_c = 1.33 \pm 0.01\text{K}$). In this antiferromagnetic order, the moments on the magnetic molecules are uniformly aligned along the $(1\ 0\ \bar{2})$ axis. They interact antiferromagnetically along the $(0\ 1\ 0)$ axis and ferromagnetically between the $[\bar{1}\ 0\ 2]$ planes.

Keywords: Unconventional superconductivity, ZF- μSR , μSR , Non-centrosymmetric, Quantum magnet, Organic magnetism, Neutron diffraction, Ferromagnetism, Antiferromagnetism, LaRhSi_3 , NIT-2Py, EuB_6 .

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES ANNEXES	xiv
LISTE DES SIGLES	xv
NOTATION	xvii
DÉDICACE	xx
REMERCIEMENTS	xxi
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 Contenu de ce document	2
CHAPITRE 2 : APPARITION DE L'ORDRE MAGNÉTIQUE DANS LE EuB₆	4
2.1 La transition isolant / métal dans le EuB ₆	4
2.1.1 étude de la transition FM du EuB ₆ par résonance de spin muonique	8
2.1.2 Brisure de la symétrie cubique	10
2.1.3 Propriétés des polarons magnétiques	12
2.2 Méthodes expérimentales	15
2.2.1 Diffusion de neutrons à petits angles (« SANS »)	15
2.2.2 Temps de vol (« TOF »)	18
2.3 Mesures SANS sur l'échantillon de EuB ₆	19
2.3.1 Analyse de l'ensemble de la gamme de $ \vec{q} $	21
2.3.2 Analyse de la contribution purement magnétique	24
2.4 Conclusion	26

2.5 Contributions de l'auteur	26
---	----

CHAPITRE 3 : SUPRACONDUCTIVITÉ DANS LE CRISTAL SANS SYMÉTRIE

D'INVERSION : LaRhSi₃	28
3.1 Introduction	28
3.1.1 Historique de la supraconductivité	28
3.1.2 La théorie de Ginzburg-Landau	30
3.1.3 Types de supraconducteurs	31
3.1.4 Théorie BCS	33
3.1.5 Supraconductivité non conventionnelle	35
3.1.6 Symétrie de <i>gap</i>	36
3.1.7 Symétrie du couplage électron-phonon	37
3.2 Méthodes expérimentales	38
3.2.1 Survol historique et détails théoriques	38
3.2.2 Muons de surface	39
3.2.3 Muons dans un champ magnétique et désintégration	40
3.2.4 Résonance de spin muonique sans champ magnétique externe (ZF- μ SR)	42
3.2.5 Résonance de spin muonique en champ transverse faible (LTF- μ SR)	44
3.3 Le cristal de LaRhSi ₃	47
3.3.1 Étude du groupe I4mm	47
3.3.2 Croissance	49
3.3.3 Caractérisation	51
3.4 Étude μ SR du LaRhSi ₃	53
3.4.1 En champ magnétique nul	53
3.4.2 En champs magnétiques transverses	55
3.5 Conclusion	61
3.6 Contributions de l'auteur	62

CHAPITRE 4 : ÉTUDE DES CHAMPS MAGNÉTIQUES INTERNES DANS LA

PHASE AFM DU NIT-2Py EN CHAMP MAGNÉTIQUE NUL	63
4.1 L'aimantation dans les cristaux de molécules organiques	63
4.1.1 La famille des nitroxydes de nitronyle	66
4.2 Le NIT-2Py	69
4.2.1 Les propriétés du NIT-2Py	70

4.2.2	L'organisation interne des spins dans le NIT-2Py	74
4.2.3	Le calcul des champs magnétiques internes dans le NIT-2Py	74
4.2.4	Calcul de la direction préférentielle du spin moléculaire	77
4.3	Étude du champ magnétique interne par μ SR	77
4.3.1	ZF- μ SR dans le NIT-2Py	77
4.4	Conclusion	83
4.5	Contributions de l'auteur	84
CHAPITRE 5 : CONCLUSION		85
BIBLIOGRAPHIE		87

LISTE DES TABLEAUX

3.I	Table des caractères du groupe $I4mm$	48
4.I	Champs magnétiques internes calculés	76
4.II	Champs magnétiques internes calculés comparés aux résultats μ SR	82
I.I	Paramètres de la structure cristalline du EuB_6 à température de la pièce	xxiii
II.I	Paramètres de la structure cristalline du LaRhSi_3 à température de la pièce	xxiv
II.II	Symétries du groupe $I4mm$ (n° 107)	xxv
III.I	Données cristallographiques de la phase α du NIT-2Py	xxvii
III.II	Symétries du groupe $P2_{1/c}$ (n° 14)	xxviii
V.I	Exemple de format des fichiers ASCII des données utilisés pour l'analyse de μ SR dans <i>Mathematica</i> avec la routine <i>LoadAndPlotMusr</i>	xxxv

LISTE DES FIGURES

2.1 Maille élémentaire du EuB_6	4
2.2 Comportement de l'ordre FM du EuB_6 en fonction de la température	5
2.3 Comportement à basse température de la chaleur spécifique et de la reflectivité . .	6
2.4 Magnétorésistivité du EuB_6	7
2.5 évolution en température des composantes du spectre de μSR dans le EuB_6 . . .	9
2.6 Spectre Raman du EuB_6 illustrant la brisure de symétrie cubique	11
2.7 Dépendance en champ magnétique du décalage Raman ω_{o2}	11
2.8 Comportement près de la transition magnétique des spectres de diffusion de neu- trons et de la longueur de cohérence dans le $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$	14
2.9 Montage D33 à l'ILL	16
2.10 Géométrie des mesures et de la détection d'une expérience SANS	17
2.11 Exemple de spectre de faisceau de neutrons incident sans diffusion dans une ex- périence SANS	18
2.12 échantillon de EuB_6 utilisé à PSI et l'ILL	20
2.13 échantillon de spectres SANS pris à 15K pour différentes collimations à PSI et l'ILL	22
2.14 Exposant τ_A de la loi de puissance d'étalement du faisceau de neutrons incident en fonction de la collimation	22
2.15 Comportement de l'intensité de diffusion dans le EuB_6 pour différentes températures	23
2.16 Résultats de l'ajustement du modèle lorentzien aux spectres de diffusion de neutrons	24
2.17 Dépendances en $ \vec{q} $ et en température du signal magnétique	25
3.1 Chute dans la résistivité dans le mercure	28
3.2 Chaleur spécifique en fonction de la température pour un supraconducteur	29
3.3 Structure magnétique des vortex dans un supraconducteur du type II	32
3.4 Aimantation en fonction du champ magnétique pour un supraconducteur	33
3.5 Structure de la surface de Fermi : métaux versus supraconducteurs	35
3.6 Anisotropie du <i>gap</i> supraconducteur dans un supraconducteur <i>d-wave</i>	36
3.7 Désintégration du pion π^+	39
3.8 Schéma de la création de muons de surface	40
3.9 Distribution angulaire de la probabilité de création d'un positron lors de la décom- position d'un μ^+	41

3.10	Montage et résultat typique d'expérience de μ SR en champ nul	43
3.11	Spectre produit par une expérience de μ SR en champ magnétique transverse. . .	45
3.12	Distribution du champ magnétique interne des vortex dans un supraconducteur de type II	46
3.13	Présence d'un ordre AFM dans le CeRhSi ₃ : diagramme de phase et spectre μ SR	48
3.14	Croissance et caractérisation cristallographique du LaRhSi ₃	50
3.15	Échantillon de LaRhSi ₃ sur le support d'échantillon en argent pour une expérience de μ SR	51
3.16	Chaleur spécifique du LaRhSi ₃	51
3.17	Contribution électronique à la chaleur spécifique du LaRhSi ₃ en fonction de la température	52
3.18	Contribution électronique à la chaleur spécifique du LaRhSi ₃ en fonction du champ magnétique appliqué	52
3.19	Aimantation du LaRhSi ₃ pour un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe cristallin c	53
3.20	Diagramme de phase de la supraconductivité dans le LaRhSi ₃ issu des mesures d'aimantation	54
3.21	Asymétrie corrigée du signal μ SR en champ magnétique nul du LaRhSi ₃ au-dessus et en dessous de T_c	54
3.22	Asymétrie corrigée du signal μ SR typique en champ magnétique du LaRhSi ₃ à 0.25K	55
3.23	Asymétrie corrigée du signal μ SR et ajustement de l'asymétrie à 250mK pour différents champs magnétiques le long de l'axe c	57
3.24	Transformée de Fourier de l'asymétrie corrigée à 0.25K en champ magnétique . .	58
3.25	Champs magnétiques internes aux sites des μ^+ pour différentes températures . .	59
3.26	Diagramme de phase de la supraconductivité dans le LaRhSi ₃ issu de l'aimantation et de l'analyse du signal μ SR	60
4.1	Configurations de deux spins électroniques provenant de deux atomes d'hydrogène	64
4.2	Configurations liante et antiliante d'orbitale moléculaire	64
4.3	Schémas du modèle de McConnell pour des orbitales moléculaires liantes et antiliantes	65
4.4	Radical p-NPNN et distribution de densité de spins	67

4.5	Spectre d'asymétrie μ SR et comportement du champ magnétique interne dans le p-NPNN	68
4.6	La molécule de NIT-2Py et la densité de spins calculée par <i>Gaussian</i>	69
4.7	Structure cristalline du α -NIT-2Py	71
4.8	Inverse de la susceptibilité magnétique du NIT-2Py	72
4.9	Caractérisation et diagramme de phase magnétique du NIT-2Py	72
4.10	Diagramme de phase magnétique en fonction des configurations magnétiques moléculaires	73
4.11	Schémas de l'interaction intermoléculaire dans le plan $(\bar{1} 0 2)$	75
4.12	Géométrie des sites d'implantation muonique dans le cristal de NIT-2Py	76
4.13	Exemple de ZF- μ SR dans le NIT-2Py	78
4.14	Asymétrie réduite du signal magnétique pour plusieurs températures	79
4.15	Spectre FT des asymétries réduites du signal magnétique pour plusieurs températures	80
4.16	Superposition de la somme du signal de fond et de la FT inverse du modèle lorentzien à trois contributions aux spectres d'asymétries corrigées	81
4.17	Dépendance en température des champs magnétiques internes aux sites d'implantation muonique dans le NIT-2Py	82
I.1	Maille élémentaire du EuB_6	xxiii
II.1	Maille élémentaire du LaRhSi_3	xxvi
III.1	Structure cristalline du NIT-2Py	xxviii
IV.1	Exemple de spectre 2D brut de diffusion de neutrons à petits angles	xxix
IV.2	Profil du faisceau de neutrons intégré sur l'ensemble du détecteur en fonction de la longueur d'onde	xxx
IV.3	Dépendance en q du faisceau de neutrons mesurée en l'absence d'échantillon	xxxii
IV.4	Facteur de correction $A(\lambda)$ de chaque spectre TOF	xxxiii
IV.5	Spectre du faisceau de neutrons sans échantillon après la juxtaposition de tous les spectres TOF	xxxiii
IV.6	Exemple de spectres de diffusion de neutrons en fonction de $ q $ corrigé et juxtaposé	xxxiv
V.1	Sortie typique de la routine <i>LoadAndPotMuSR</i> dans <i>Mathematica</i>	xl
VI.1	Positions des minima de potentiel électrostatique	xli

VI.2 Molécules de NIT-2Py et leur densité de spins	xlii
VI.3 Plans cristallins de la cellule magnétique du NIT-2Py après la dimérisation et sites d'implantation des muons	xliii
VI.4 Configuration du plan ($\bar{1} 0 2$) avec et sans la formation des dimères	xliv
VI.5 Environnements magnétiques centrés sur les sites d'implantation des muons . . .	xliv
VI.6 Exemple de convergence dans un calcul de champ magnétique en fonction du nombre de molécules magnétiques considérées	xlvi

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Structure du EuB₆xxiii
Annexe II :	Structure du LaRhSi₃xxiv
Annexe III :	Structure du NIT-2Pyxxvii
Annexe IV :	Analyse des données de temps de vol (TOF) prises à l'ILL sur l'instrument D33 dans le EuB₆xxix
Annexe V :	E - Méthode d'analyse du signal oscillatoire en μSRxxxv
Annexe VI :	F - Méthode de calcul du champ magnétique interne dans le NIT-2Py	xli

LISTE DES SIGLES

2D	Deux dimensions
3D	Trois dimensions
ABINIT	Programme de calcul de densité électronique par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)
AFM	Antiferromagnétique
BCS	Théorie proposée par Bardeen, Cooper et Schreiffer en 1957 expliquant la supraconductivité par l'interactions électroniques
BMP	Polarons magnétiques liés (<i>Bound magnetic polarons</i>)
D33	Troisième montage expérimental de diffusion de neutrons à petits angles à l'ILL
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
FM	Ferromagnétique
fRm(ω)	Mode Raman interdit en fonction (<i>forbidden Raman Mode</i>)
FT	Transformée de Fourier
<i>gap</i>	Plage d'énergie électronique interdite en périphérie de l'énergie de Fermi dans la phase supraconductrice
GRAS _{ans} P	Routine MatLab d'analyse de spectres de diffraction et diffusion de neutrons à petits angles
ILL	Institut Laue Langevin, Grenoble, France
irrep	Représentation irréductible d'un groupe G
μ SR	Résonance de spin muonique
ORNL	Oak Ridge National Laboratory
PM	Paramagnétique
PSI	Paul Scherrer Institute, Villigen, Suisse
SANS	Small Angle Neutron Scattering (diffusion de neutrons à petits angles)
SANS-I	Premier montage expérimental de diffusion de neutrons à petits angles à PSI
SC	Supraconducteur

SCnc	Supraconducteur non conventionnel
SRMO	Ordre magnétique à courte portée (<i>Short range magnetic order</i>)
TF- μ SR	Résonance de spin muonique en champ magnétique transverse
TOF	Mesure de temps de vol des neutrons(<i>TOF</i>)
TRIUMF	TRI University Mezon Facility, Vancouver, Canada
TUM	Université Technique de Munich
ZF- μ SR	Résonance de spin muonique en champ magnétique nul

NOTATION

$4f^n$	Quatrième orbitale f électronique ($L = 3$) contenant n électrons
^{11}B	Isotope 11 du Bore
$(h\ k\ l)$	Indices de Miller décrivant un plan cristallin
$[h\ k\ l]$	Indices de Miller décrivant une famille de plans cristallins
\AA	Angstrom (10^{-10}m)
c	Vitesse de la lumière (294 792 458 m/s)
C_{1h}	Symétrie selon un plan de réflexion uniquement
$\chi^{(i)}$	Trace de la représentation irréductible d'un groupe $Tr(irrep)$
C_p	Chaleur spécifique à pression constante
$\chi(T)$	Susceptibilité magnétique
$C_i(g_n)$	Classe d'équivalence à laquelle appartient un élément g_n d'un groupe G tel que $g_n \in C_i$ ssi $C_i = \{g_m(g_n)g_m^{-1} : g_m \in G\}$
β	$(k_B T)^{-1}$
B_{Local}	Champ magnétique local perçu par les muons aux différents sites d'im- plantation
C	Carbone
d	Orbitale de moment cinétique $L = 2$
D_{coll}	Longueur de collimation du faisceau de neutron
$\Delta(k)$	Plage d'énergie électronique interdite en périphérie de l'énergie de Fermi dans la phase supraconductrice (<i>gap</i>)
Δ_m	Plage d'énergie interdite dans la dispersion des magnons
$d\text{-wave}$	Fonction d'onde supraconductrice de symétrie rappelant les orbitales atomique d
e^*	Charge efficace électronique
ε_F	Température de Fermi
EuB_6	Hexaborure d'euporium
f	Orbitale de moment cinétique $L = 3$
γ	Facteur de Sommerfeld de la contribution électronique à la chaleur spé- cifique

g_J	Facteur de Landé ($\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right]$)
γ_μ	Moment gyromagnétique du muon (13.5 kHz/G)
$\Gamma(T)$	Diffusion des porteurs de charges
\mathcal{H}	Hamiltonien quantique
H_c	Champ magnétique critique de transition supraconductrice
H_{c1}	Premier champ magnétique critique de transition supraconductrice dans les supraconducteurs de type-II
H_{c2}	Deuxième champ magnétique critique de transition supraconductrice dans les supraconducteurs de type-II
Hz	Hertz (secondes ⁻¹)
$I4mm$	Groupe de symétrie n° 107 selon les <i>International Tables for Crystallography, Volume A : Space Group Symmetry</i>
\vec{J}	Moment cinétique total
κ	Paramètre de Ginzburg-Landau
\vec{k}	Vecteur d'onde électronique
$\kappa(T)$	Conductivité thermique
k_B	Constante de Boltzmann (8.617×10^{-21} meV/K)
\vec{L}	Moment cinétique orbitale
LaRhSi ₃	Cristal de lanthane-rhodium-silicium
λ_L	Longueur de pénétration de London
μ^+	Muon positif
m^*	Masse efficace électronique
μ_B	Magnéton de Bohr (9.2741×10^{-21} erg·G ⁻¹)
μ_{eff}	Moment magnétique efficace ($g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$)
MeV	Méga électronVolts
N	Azote
ν	Neutrino
N_A	Nombre d'Avogadro (6.023×10^{23})
NIT-2Py	2-(2-pyridyle)-4,4,5,5,-tétraméthyle-4,5-dihydro-1,H-imidazole-3-oxyde-1-oxyle
O	Oxygène

O_h	Groupe de symétrie de point d'un cube
ω_p	Fréquence plasma
p	Orbitale de moment cinétique $L = 1$
ϕ_0	Quanta de flux magnétique ($2.07 \times 10^{-7} \text{ G}\cdot\text{cm}^2$)
\vec{p}	Moment cinétique (impulsion)
π^+	Pion de charge positive
Pm3m	Groupe de symétrie $n^\circ 221$ selon les <i>International Tables for Crystallography, Volume A : Space Group Symmetry</i>
p-NPNN	p-nitrophényle nitroxyle nitroxyde
p -wave	Fonction d'onde supraconductrice de symétrie rappelant les orbitales atomiques p
\vec{q}	Différence des vecteurs d'ondes finaux et incidents des neutrons
$\rho(T)$	Résistivité électronique
s	Orbitale de moment cinétique $L = 0$
\vec{S}	Moment cinétique quantique intrinsèque (spin)
s -wave	Fonction d'onde supraconductrice de symétrie radiale
T_{2g}, E_g et A_{2g}	Représentations du groupe de point O_h
T_c	Température critique
θ_{CW}	Température de Curie-Weiss
T_N	Température de Néel
τ_n	Taux de relaxation
ξ	Longueur caractéristique
ξ_0	Longueur de cohérence du supraconducteur

« Mon avis là-dessus, je te le répète. Si tu y crois, tu arrêteras quand tu crèveras de faim et que tu ne pourras plus continuer. Si tu n'y crois plus, arrête maintenant. Si tu ne t'amuses plus, arrête maintenant. »

- Édouard « Dan de la Montagne » Poirier

REMERCIEMENTS

Merci aux gens du département de physique et aux anciens. Merci à Anne, Lynda, Louis et à tous les autres qui vivent dans les coins sombres du département. Merci de m'avoir permis d'être TPiste et chargé de cours. Merci d'avoir réglé tous mes problèmes administratifs et d'avoir géré mes remboursements.

Merci aux Prof. Michel Côté, Prof. Carlos Silva et Prof. Richard Leonelli pour les cours du niveau doctorat qui m'ont donné le goût d'en connaître plus. Merci à Prof. Andrea Bianchi pour la confiance et la chance d'entreprendre, poursuivre et ultimement finir un Ph. D. en physique.

Merci aux collaborateurs en Suisse, en Allemagne, en France, dans le reste du Canada, en Angleterre et dans le reste du monde ; Prof. Balakrishnan, Prof. Gaulin, Jim Garrett, Dr. Dabkowska et Dr. Dabkowski, Prof. Kenzelmann, Dr. Gerber, Dr. Egetenmeyer, Dr. Dewhurst, Dr. Gavilano, Dr. Schneidewind, Dr. White, Dr. Nicklas, Dr. Gabriel Seyfarth, Dr. Janoschek, Dr. Poole, Dr. Morris, Dr. Arsenault, Prof. Kiefl et tous les étudiants avec qui j'ai pris bières et cafés !

Merci aux membres de mon groupe de recherche qui m'ont aidé à prendre des mesures, analyser des données et boire de l'alcool : Bobby, Dino, Luc, Roger et même Reza.

Merci à mes collègues de bureau qui m'ont empêché de travailler efficacement et qui ont répondu à mes questions sur les autres domaines de la science : Francis et sa mère, Benoit pour les rares fois où il daignait venir, Mathieu « MathieuRobert » Robert, Gélinas Guillaume, Françoise, Olivier, Colin et les jeunes qui se ressemblent tous parce qu'à mon âge je ne les distingue plus : Laura-Isabelle, Félix, Mme l'ex-présidente et Karine. Merci à ceux qui ont fait des stages sous ma supervision et qui m'ont permis d'enseigner.

Merci à mes amis d'université qui m'ont rencontré quand j'avais encore des cheveux et qui ont eux aussi souffert le calvaire des études en physique : Françoise (encore), 2π , Seb Von Paquette le premier du nom, Édouard « Dan » Poirier, Myriam, Kim, Julien, Laurent « Karine » Béland et les autres qui partageaient mon heure de dîner jusqu'à 13h30.

Un merci encore plus gros aux amis en dehors du département parce que vous avez eu la patience de m'endurer en me faisant confiance que les études en physique étaient un calvaire sans jamais le vivre : Jean-François, Véronique, Marc-André, Frédéric, Anne-

Laurie et les autres que je ne vois vraiment pas assez souvent.

Un immense merci à Johanne et Alain sans qui tout ceci serait impossible. Merci à Laurence de me montrer qu'être myope et un peu dyslexique n'est vraiment pas un si gros handicap en réussissant infiniment mieux que moi tout ce qu'il entreprend. Merci à Marjorie d'avoir fini l'université 3 ans avant moi, même si je suis 6 ans plus vieux. Ça ne me met pas de pression, mais...

Merci à ma meilleure amie, ma copine, mon épouse et la femme de ma vie, Mélody. Tu es dans ma vie depuis le début de mon périple universitaire et ce n'est que naturel que tu y sois quand j'en sors douze ans plus tard. Je t'aime !

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

L'étude de la physique de l'état solide, ou matière condensée, est une entreprise passionnante. Des cellules photovoltaïques aux supraconducteurs, en passant par les nanotubes de carbone et les semi-conducteurs, sans oublier les aimants, les ferroaimants, les matériaux frustrés, les métaux, les semi-métaux, les fermions lourds et j'en passe, ce domaine permet l'épanouissement de la curiosité humaine sous sa forme la plus pure. Se lancer dans l'étude de ce domaine dans son ensemble est une entreprise impossible qui prendrait plusieurs vies. Pour moi, la matière condensée est un sous-ensemble de la connaissance humaine qui permet l'avancement de la technologie moderne et qui ferme la brèche de connaissance entre nous et l'infiniment petit. Malheureusement, ce document ne couvre qu'une petite facette de ce grand domaine de la science si passionnant.

Cette thèse s'attarde à des problèmes dans un sous-domaine de la matière condensée nommé spintronique.

Qu'est-ce que la spintronique ? De la même façon que sont utilisés les électrons pour faire fonctionner nos machines dites électroniques, la spintronique propose d'utiliser les propriétés du moment cinétique intrinsèque de l'électron, *spin*, pour transporter l'information. Il s'agit donc de comprendre la nature de l'interaction entre les spins et les charges, ou l'interaction entre les spins eux-mêmes, afin de pouvoir altérer leurs comportements. Par exemple, il est possible de changer la façon dont les domaines de polarisation de spin se forment, de changer les températures auxquelles ces processus se produisent ou de changer l'intensité d'interaction dans un système. Quelques technologies basées sur ces principes existent déjà. Les disques durs dont la tête de lecture exploite la magnéto-résistance géante ainsi que les disques SSD en sont de bons exemples. L'avenir de ces technologies alimente déjà les oeuvres de science-fiction depuis Asimov, Banks et Herbert. Ils font rêver et laissent entrevoir l'existence d'ordinateurs surpuissants à base de supraconducteur à température de la pièce.

Ma recherche se penche particulièrement sur les propriétés magnétiques de la matière. Ce phénomène est souvent l'une des manifestations les plus flagrantes de la présence de

spins dans la matière. Leurs comportements sont bien décrits par la mécanique quantique, mais les phénomènes d'interaction à plusieurs spins sont souvent si intriqués que les théories simples ne permettent pas de décrire ces phénomènes.

Dans cette thèse, je n'ai pas la prétention d'affirmer l'existence du Saint-Graal de la science. Ce document se veut plutôt une contribution du savoir acquis au cours des quatre dernières années à la science. Mes résultats sont modestes et probablement sans impact direct sur la science populaire, mais le domaine de la spintronique est encore jeune et chaque petit pas est potentiellement le premier pas sur une nouvelle voie novatrice.

1.1 Contenu de ce document

Cette thèse porte sur trois sujets qui diffèrent grandement entre eux et qui apportent, tour à tour, des réponses à des questions ouvertes.

Le premier chapitre porte sur le EuB_6 , un cristal ferromagnétique à base d'euporium. Dans ce projet, je tente d'observer la formation de l'ordre magnétique au-dessus de la température critique. La communauté scientifique rapporte des phénomènes atypiques à proximité de la température critique dans les mesures de résistivité, indiquant une transition isolant/métal. Un modèle suggère que la formation de domaines magnétiques microscopiques, ou polarons magnétiques liés, seraient impliquée dans la formation même de cette transition. Je rapporte les résultats de diffusion de neutrons à petits angles dans le but de confirmer ou d'infirmer la présence de tels domaines magnétiques.

Le second chapitre porte sur la supraconductivité dans le LaRhSi_3 . Dans ce projet, j'observe les propriétés de la phase supraconductrice du cristal ; en particulier, les implications de la symétrie cristalline sur le couplage électronique des paires de Cooper. Ce système présente une symétrie atypique qui laisse présager la présence d'un ordre supraconducteur exotique et peut-être même d'un moment magnétique non nul induit par la phase supraconductrice elle-même. De plus, la littérature ne s'accorde pas sur le type de supraconductivité présente dans ce système. Je tente donc de répondre à cette question ouverte par la résonance de spin muonique. La compréhension de la supraconductivité dans ce système permettrait de raffiner notre compréhension des mécanismes de couplage dans les cas limites de la théorie BCS.

Finalement, le troisième chapitre porte sur une phase cristalline de l'antiferroaimant

organique, NIT-2Py. Ce projet étudie la dépendance en température de l'ordre antiferromagnétique découlant de l'interaction entre les molécules organiques en champ magnétique nul. Je tente ainsi de confirmer la configuration magnétique proposée dans la littérature. La configuration magnétique et la nature de l'interaction entre les moments magnétiques moléculaires en champ nul permettraient d'expliquer le comportement du système à hauts champs magnétiques. La compréhension de ce système magnétique contribuerait grandement à la science de cette famille de matériaux.

Chaque chapitre contient un bref survol de la littérature pertinente au cas étudié, une explication succincte de la méthode expérimentale employée et l'ensemble des résultats de ma recherche. Les annexes complètent l'ensemble du travail en explicitant les outils d'analyse utilisés dans chaque projet et rendent disponibles les codes sources.

CHAPITRE 2

APPARITION DE L'ORDRE MAGNÉTIQUE DANS LE EuB_6

Ce chapitre porte sur la formation de l'ordre ferromagnétique (FM) dans le EuB_6 . Il est séparé en trois sections. La première section se veut une revue de la caractérisation de l'ordre ferromagnétique du cristal, de la transition isolant/métal et des polarons magnétiques liés (BMP). La seconde section traite des méthodes de diffusion de neutrons à petits angles (SANS) et de temps de vol (TOF) employées pour sonder la formation de l'ordre magnétique. La section finale couvre l'analyse des résultats récoltés au Paul Scherrer Institut (PSI) en Suisse ainsi qu'à l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble dans le cadre de cette étude ayant pour but d'observer le comportement et la taille des domaines magnétiques.

2.1 La transition isolant / métal dans le EuB_6

Le système EuB_6 se cristallise en structure cubique dont le paramètre de maille est 4.185 \AA [1] (fig. 2.1). Le système subit une transition vers un ordre FM aux environs de 15 K (fig. 2.2) [2–5].

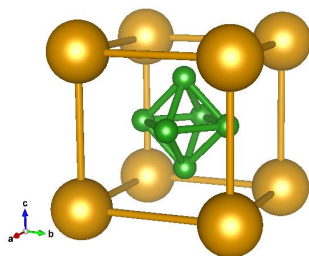
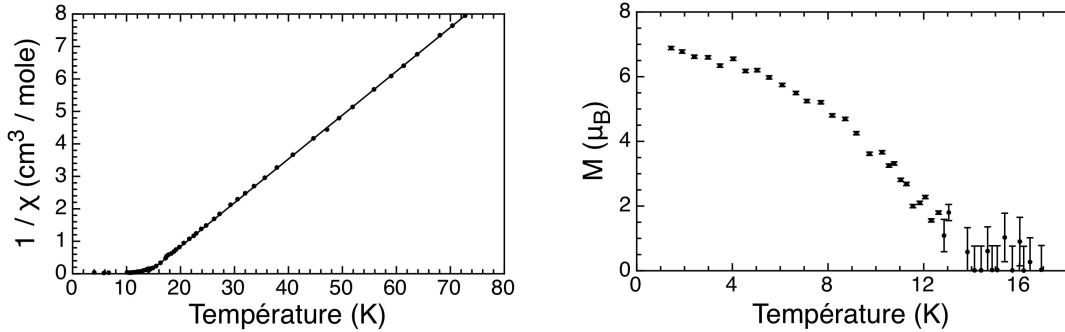


Figure 2.1 – Maille du EuB_6 . L'euporium est orange et le bore, vert. La structure est cubique avec un paramètre de maille de 4.185 \AA [1].

La figure 2.2 illustre bien le comportement magnétique du système, mais ne présente initialement pas d'anomalies. Le moment magnétique publié, $7.05 \mu_B / \text{atome}$, correspond à un état divalent Eu^{2+} , tel que calculé grâce aux règles de Hund dans un système $4f^7$ sans contribution notable des électrons itinérants. Contrairement aux autres terres rares

trivalentes, ce genre de système divalent ambipolaire ne présente habituellement pas de comportement particulièrement intéressant.



(a) Inverse de la susceptibilité magnétique du EuB_6 . Le comportement linéaire à haute température s'ajuste à la loi de Curie-Weiss pour une température de transition de 13.7K et un moment magnétique de $7 \mu_B/\text{atome}$ [3].

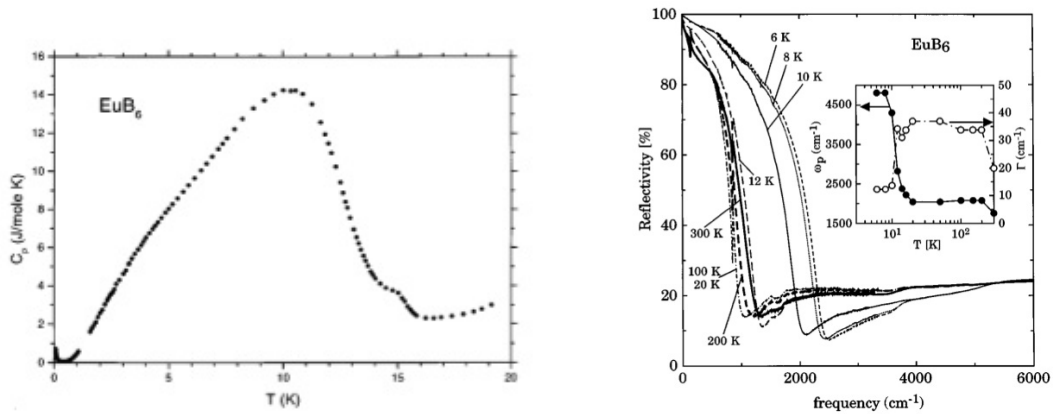
(b) L'amplitude du moment magnétique mesurée par diffraction de neutrons des plans (1 0 0) et (0 1 0) en fonction de la température [5]. Le moment de saturation à basse température est aussi de $7 \mu_B/\text{atome}$.

Figure 2.2 – Comportement de l'ordre FM du EuB_6 en fonction de la température.

En 1997, Degiorgi *et al.* [6] publient une étude des anomalies mesurées dans le spectre de chaleur spécifique de ce système. La figure 2.3a présente la chaleur spécifique du système. On y note une première anomalie à 16K, au-dessus de la température critique où le système devient FM. Une seconde transition, beaucoup plus importante, à 14K est associée à T_c . Finalement, une dernière transition aux environs de 100mK provenant des niveaux nucléaires de l'ions Eu^{2+} . Ils rapportent que l'entropie en cause dans ces transitions correspond bien à celle d'un système Eu^{2+} .

En contrepartie, leurs résultats des mesures de réflectivité, $R(\omega)$, montrés à la figure 2.3b, n'ont pas de signature aussi évidente de la transition, qui semble se produire aux environs de 16K dans les mesures de chaleur spécifique. L'importante chute de $R(\omega)$ sous T_c rappelle le phénomène semblable se produisant dans le système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [8] au moment de la transition isolant / métal. L'encadré de la figure 2.4a montre un plateau de la diffusion électronique, $\Gamma(T)$, et de la fréquence plasma, ω_p , sous 100K. Degiorgi *et al.* expliquent que ces paramètres semblent varier aussi tôt que 20K tandis que la variation produite par la formation de l'ordre magnétique n'apparaît clairement qu'à la seconde transition à 14K.

Les mesures de résistivité électrique apportent le premier gros défi dans la compréhens-



(a) Chaleur spécifique du EuB_6 entre 19K et 70mK. On note une première anomalie en dessous de 16K et une seconde, beaucoup plus importante sous 14K associée à T_c . Une troisième anomalie est visible à 100mK [6, 7]. Ces anomalies sont identifiables par une augmentation de la chaleur spécifique.

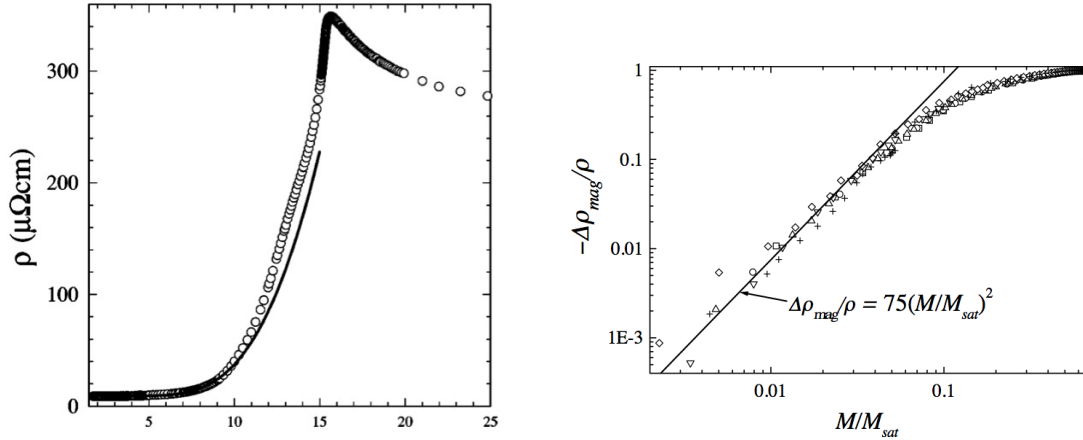
(b) Réflectivité du EuB_6 entre 300K et 6K [6]. On ne remarque aucune variation notable entre 300 et 20K. Encadré : la diffusion électronique, Γ , présente un plateau jusqu'à la transition et la fréquence plasma, ω_p , demeure constante jusqu'à la transition FM.

Figure 2.3 – Comportement à basse température de la chaleur spécifique et de la réflectivité

sion de ce système et suscitent de nombreuses questions (fig. 2.4a) [9]. Le cristal de EuB_6 est isolant au-dessus de 15K et devient soudainement métallique sous T_c . Cette transition est caractérisée par une chute abrupte de la résistivité ρ . Süllo *et al.* proposent d'ajuster cette chute de la résistivité à un modèle médié par une plage d'énergie interdite, Δ_m , dans le spectre des magnons [10]. Cependant, ce modèle ne tient pas en compte les changements de la structure électronique qui semblent être critiques dans ce cas-ci étant donné l'ampleur du changement de résistivité.

Ils notent toutefois que le changement en magnétorésistivité, $\Delta\rho_{mag}$, peut être corrélé à l'aimantation, M (fig. 2.4b) [11]. Ce type de corrélation, bien connu dans les perovskites à base de manganèse et autres matériaux magnétorésistifs [12–14], est découlé souvent d'une transition Jahn-Teller qui réduit légèrement la symétrie de l'ordre cristallin et permet la transition magnétique [15].

Le EuB_6 se comporte toutefois très différemment des cristaux perovskites à base de manganèse. Le facteur reliant la variation de magnétorésistivité à l'aimantation dans le cas du EuB_6 est de 75 (fig. 2.4b), soit environ deux ordres de grandeur plus grands que la valeur attendue et un ordre de grandeur plus grand que dans les manganites [12, 13].



(a) Dépendance en température de la résistivité électrique pour un courant le long d'un axe cristallin entre 1.5K et 25K (la température à l'abscisse) [9]. On y note une transition très prononcée à 15.3K d'un système isolant à métallique. Une seconde contribution, point d'inflexion, est observable à 12.7K. Süllow *et al.* ajustent le comportement à un modèle médié par les magnons.

(b) Magnétorésistivité $\Delta\rho_{mag}$ du EuB_6 versus l'aimantation normale entre 15.5K à 20K. La ligne pleine représente l'ajustement de la fonction écrite sur la figure elle-même [11]. Le facteur de corrélation entre $\Delta\rho_{mag}$ et M est de 75, soit un ordre de grandeur plus grand que dans les manganites et deux ordres de grandeur plus grand qu'attendu.

Figure 2.4 – Magnétorésistivité du EuB_6 .

Süllow *et al.* argumentent que cette différence importante démontre la différence de nature entre les processus magnétiques dans les manganites et le EuB_6 .

Si la transition isolant/métal est accompagnée d'une déformation Jahn-Teller dans les manganites [15], tel n'est pas le cas pour le EuB_6 . Une étude de spectroscopie d'absorption de rayons x, XAFS, effectuée par Booth *et al.* [16] prouve qu'aucune déformation du réseau cristallin n'est associée à la transition vers l'état FM. La transition isolant/métal est donc plutôt magnétique. L'étude Raman montre en effet que la symétrie est potentiellement déjà assez basse [17, 18].

Dans la discussion des résultats publiés, Süllow *et al.* suggèrent que la formation de l'ordre magnétique doit être le résultat d'une brisure de symétrie puisque le groupe d'espace cubique du EuB_6 ne permet pas l'ordre FM, mais que cette brisure peut se trouver dans le système avant la transition. Ils proposent ainsi que la chute radicale de la résistivité est uniquement le produit direct de l'apparition de l'ordre magnétique. Ils avancent l'explication suivante : la formation de polarons magnétiques liés (*bound magnetic polarons* ou BMP) [19].

Ce modèle se base sur la transition isolant/métal au travers de l'ordre FM. Au-dessus

de la température critique, alors qu'il n'est pas encore ordonné, le système forme des domaines magnétiques locaux dans le volume isolant de l'échantillon. Ces domaines magnétiques de taille caractéristique $\xi(T)$ changent la densité électronique locale et réduisent la diffusion électronique en formant des « bulles » conductrices. Lorsque ces bulles percolent dans le matériau, elles forment un trajet par lequel les électrons peuvent circuler et la résistivité du matériau en est ainsi dramatiquement réduite. Ces bulles sont les BMP. Quand les BMP finissent par remplir le volume de l'échantillon, ce dernier est complètement ordonné magnétiquement et métallique. Ces BMP sont totalement découplés des modifications du réseau cristallin qui peuvent avoir lieu à haute température.

Süllow *et al.* posent une limite supérieure raisonnable à la taille des domaines, $1\mu\text{m}$, et argumentent que l'élargissement atypique des transitions visibles dans les mesures de chaleur spécifique à la figure 2.3a [6, 20] n'est pas issu d'interactions à courte portée. Ils spéculent donc qu'une limite inférieure à $\xi(T)$ serait de l'ordre de 100\AA .

2.1.1 étude de la transition FM du EuB_6 par résonance de spin muonique

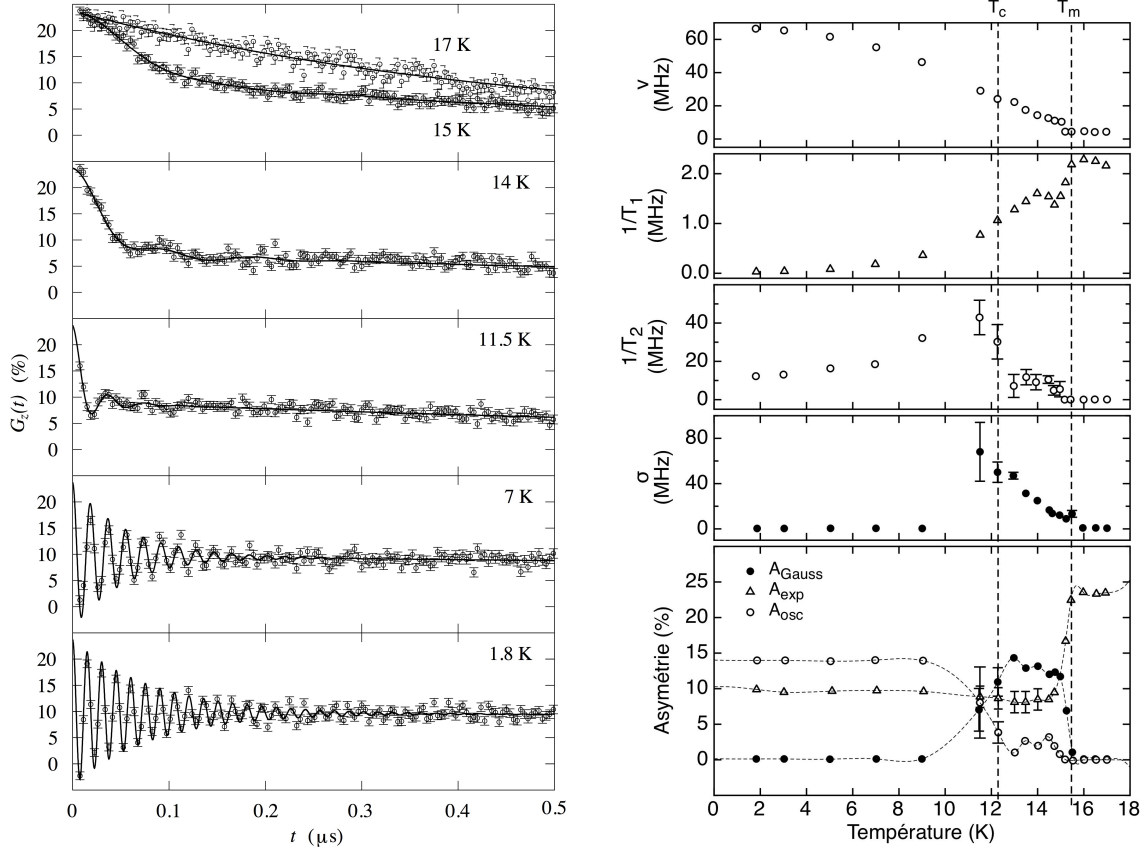
En 2004, Brooks *et al.* [21] sondent eux aussi le EuB_6 , mais cette fois-ci par la résonance de spin muonique (μSR). Ils observent plusieurs contributions au signal $A(t)$ pour un temps inférieur à $0.5\mu\text{s}$ (fig. 2.5a). L'équation 2.1 explicite le modèle qu'ils ont choisi pour analyser les spectres. La contribution qui subit une relaxation exponentielle (A_{exp}) en un temps caractéristique T_1 domine le signal à haute température. Cette contribution chute à partir d'une première température T_m de l'ordre de 16K et disparaît complètement sous T_c .

La contribution oscillante, A_{osc} , domine sous T_c et relaxe en un temps caractéristique T_2 . Cette seconde contribution n'existe pas au-dessus de T_m et est très faible entre T_m et T_c . La contribution constante, A_{BG} , est la contribution du signal de fond.

$$A(t) = A_{exp} e^{-t/T_1} + A_{osc} e^{-t/T_2} \cos(\omega t) + A_{Gauss} e^{-\sigma^2 t^2} + A_{BG} \quad (2.1)$$

La dernière contribution au signal est une relaxation de forme gaussienne sans oscillation notable, A_{Gauss} . Cette contribution n'existe exclusivement qu'entre T_m et T_c . Ce signal, dont la relaxation gaussienne est d'étalement temporel $1/\sigma$, apparaît subitement à

T_m et disparaît rapidement sous T_c . Brooks *et al.* identifient ainsi deux températures critiques comparables aux températures observées dans les mesures de chaleur spécifique : T_c à 12.5K et T_m à 15.5K.



(a) Asymétrie du signal μSR dans le EuB_6 pour différentes températures. à 17 et 15K le signal relaxe exponentiellement. à 14K on note une relaxation gaussienne rapide du signal. à 11.5K le signal commence à montrer une oscillation. à 7 et 1.8K le signal oscille et relaxe exponentiellement [21].

(b) Valeurs des paramètres de l'équation 2.1 ajustées aux spectres de μSR produit par Brooks *et al.* [21]. Les taux de relaxation, $1/T_i$ et σ , changent radicalement entre les deux températures critiques, T_c et T_m . σ et A_{Gauss} n'existent qu'entre les deux températures critiques. Le signal oscillant, A_{osc} n'apparaît que sous T_c .

Figure 2.5 – évolution en température des composantes du spectre de μSR dans le EuB_6 [21]

La première température, T_m , est quelques degrés au-dessus de la température où l'ordre magnétique se forme. La relaxation gaussienne du signal qui s'y produit pourrait être associée à une distribution de domaine magnétique formant des BMP.

La seconde température est marquée par une prédominance d'un signal oscillant, lais-

sant supposer que le système est complètement ordonné et que les muons perçoivent un champ relativement uniforme les forçant à entrer en précession.

La figure 2.5b présente le comportement des amplitudes de chaque composante (A_{exp} , A_{osc} et A_{Gauss}), des taux de relaxation ($1/T_1$, $1/T_2$ et σ) ainsi que de la fréquence (ν) de précession du signal oscillant.

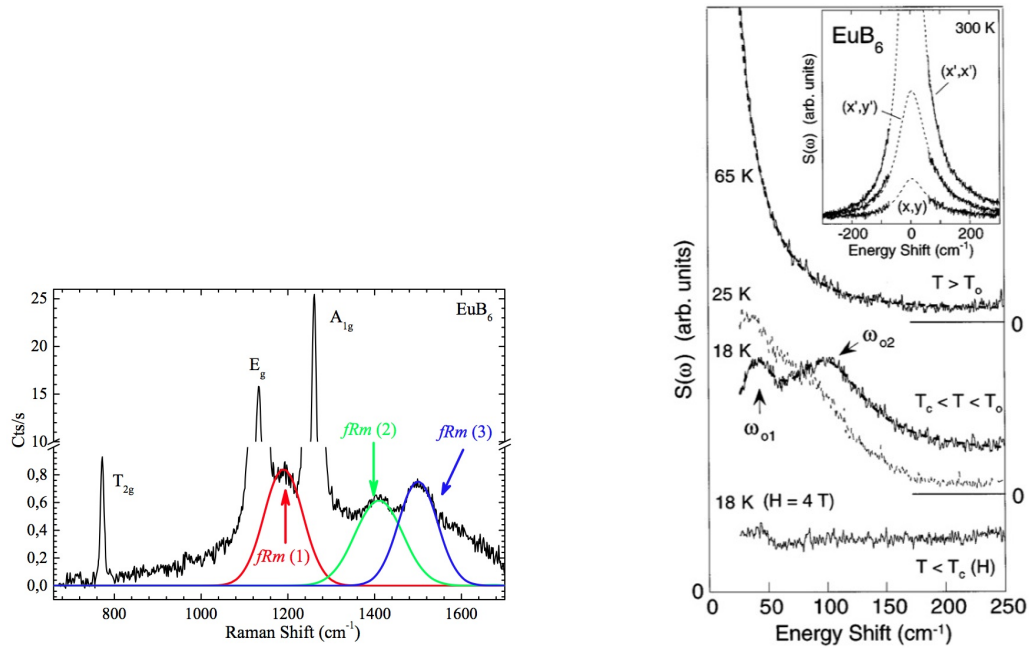
Le comportement des différentes contributions observées par Brooks *et al.* s'ajoute aux arguments apportés par Süllo *et al.* sur la présence de domaines magnétiques et leurs interdépendances dans la formation de l'ordre FM.

2.1.2 Brisure de la symétrie cubique

La théorie des groupes explique que l'ordre FM est impossible dans le groupe d'espace cubique Pm3m en particulier pour le sous-groupe de point O_h . Le groupe O_h est associé aux symétries d'un octaèdre et ne peut supporter qu'un ordre antiferromagnétique (AFM). Les opérations de symétrie du groupe O_h forcent l'inversion des spins forçant ainsi une structure AFM. Au moins une symétrie doit être brisée pour respecter cette limitation. En 1997, Nyhus *et al.* [17], puis Martinho *et al.* [18] en 2009, observent cette brisure de symétrie grâce à la spectroscopie Raman.

Martinho *et al.* identifient trois modes Raman interdits, « fRm » (forbidden Raman modes), à 300K ne respectant pas les règles de sélection associées aux représentations du groupe cubique O_h . La présence de ces pics à haute température montre bien que la symétrie du système cristallin est fondamentalement plus basse que cubique, permettant la formation d'un ordre FM.

Nyhus *et al.* proposent une image plus étrange du phénomène. Non seulement ils observent des fRm, mais ces derniers dépendent du champ magnétique appliqué. Ils introduisent une température de transition aux environs de 30K en champ magnétique nul qu'ils nomment T_o . Cette température marque le passage d'un système paramagnétique (PM) vers ce qu'ils identifient comme étant un ordre magnétique à courte portée (*Short Range Magnetic Order*, ou SRMO) en champ magnétique nul. C'est à cette température qu'apparaissent deux pics inélastiques (ω_{o1} et ω_{o2}). En l'absence de champ magnétique externe, ces pics ne sont présents qu'entre T_o et T_c . La figure 2.6a montre le spectre Raman mesuré par Martinho *et al.* et la figure 2.6b celui de Nyhus *et al.*



(a) Spectre Raman non polarisé du EuB_6 à 300K. Les pics T_{2g} , E_g et A_{1g} sont des sous-groupes de la symétrie O_h cubique. Les fRm ne respectent pas les règles de sélection attendues du groupe O_h et dénotent une brisure de la symétrie cubique [18].

(b) Spectre Raman polarisé du EuB_6 à différentes températures. Au centre : deux pics inélastiques, ω_{o1} et ω_{o2} , apparaissent entre la première température critique, T_o , et T_c . Au bas : l'application d'un champ magnétique de 4T détruit les deux pics inélastiques ω_{oi} . [17]

Figure 2.6 – Spectre Raman du EuB_6 illustrant la brisure de symétrie O_h et l'apparition de la structure magnétique dépendante en température.

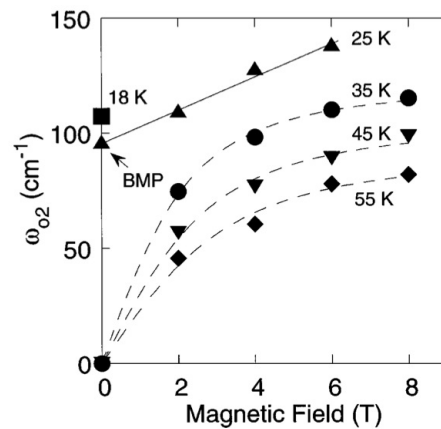


Figure 2.7 – Dépendance en champ magnétique du décalage Raman ω_{o2} [17]. Le fRm ω_{o2} apparaît en champ magnétique nul, laissant supposer une saturation locale complète.

Les fRm présentés par Nyhus *et al.* sortent substantiellement de la gamme de température attendue pour l'ordre FM. Ils les identifient comme des BMP.

La figure 2.7 présente la dépendance en champ magnétique et en température de la position du pic ω_{o2} . Ce pic apparaît à haute température sous l'application d'un champ magnétique externe nous informant sur sa nature magnétique. Encore plus important, sa présence en champ nul à 25K (sous T_o) dans le spectre Raman est possible seulement si la structure magnétique locale est déjà couplée par l'interaction à courte portée. Ces observations solidifient elles aussi le modèle des BMP puisqu'il existe maintenant une mesure directe de la formation de domaines magnétiques au-dessus de T_c .

2.1.3 Propriétés des polarons magnétiques

Les polarons magnétiques, déjà proposés en 1968 par Matthias [22], et la longueur caractéristique $\xi(T)$ d'environ $1\mu\text{m}$ proposée par Süllo *et al.*, rendent ce système idéal pour une expérience de diffusion de neutrons à petits angles (*Small Angle Neutron Scattering* ou SANS). Les aspects pratiques de cette technique sont couverte en de plus amples détails à la section 2.2.1. Pour les structures périodiques, comme dans la plus grande partie des expériences de diffusion, l'expérience consiste à observer la diffraction décrite par la loi de Bragg (eq. 2.2).

$$\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.2)$$

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (2.3)$$

Cette équation exprime l'angle de sortie (θ) des neutrons de longueur d'onde λ après avoir interagi avec des lons séparées périodiquement d'une distance d .

Il est plus pratique de représenter cette même équation en fonction de la différence de vecteur d'onde \vec{q} (eq. 2.3 et 2.4). L'équation 2.2, présentant la condition de Bragg pour un réseau périodique cristallin, devient alors l'équation 2.4 dans le cas d'un échantillon polycristallin. Cette équation est utilisée pour décrire la diffraction produit par un cristal pulvériser en poudre.

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta) \quad (2.4)$$

Dans le cas de la diffusion sur des sphères magnétiques de différentes tailles, le patron de diffusion devient une distribution en $|q|$ de ce patron de poudre directement reliée à la distribution de tailles des sphères en question.

En traversant le cristal, les neutrons interagissent avec les sphères magnétiques qu'ils croisent. Chaque sphère peut diffuser les neutrons et altérer leurs directions de propagation. La distribution de tailles et d'orientations des sphères magnétiques produit un patron de diffusion qu'il sera possible d'analyser. Dans le cas d'un système de sphère comme celui-ci, la distribution en $|q|$ ainsi produit est de la forme lorentzienne [23]. La distribution de longueur de corrélation composant ce système est décrite par une taille caractéristique $\xi(T)$ et le patron de diffusion est défini par l'équation 2.5.

$$I(q, T) = I_0 / (q^2 + \kappa(T)^2) \quad (2.5)$$

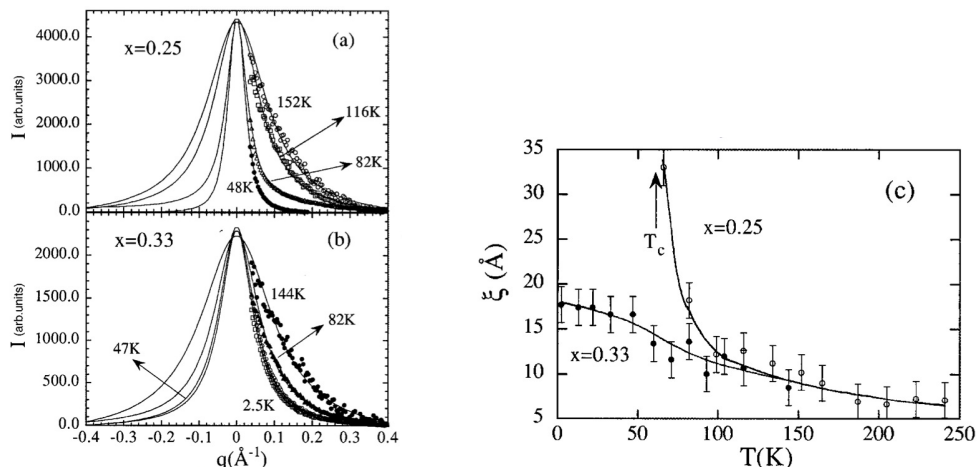
$$\kappa(T) = 1/\xi(T) \quad (2.6)$$

L'équation 2.5 est typiquement utilisée [24, 25] pour modéliser le comportement attendu de l'intensité $I(q, T)$ de diffusion des neutrons traversant un système de polarons magnétiques. L'élargissement de cette forme lorentzienne est inversement proportionnel au carré de la taille $\xi(T)$ des domaines magnétiques (eq. 2.6).

Note : L'expression anglaise, *diffuse scattering*, exprime bien ce type de mesure, mais l'expression française *diffusion diffuse* est redondante et sera donc abrégée à *diffusion* pour alléger le texte.

Ce type de mesure effectué sur des systèmes de polarons magnétiques est déjà bien connu dans les perovskites magnétiques de la famille LaMnO_3 . De Teresa *et al.* rapportent un changement d'étalement du spectre diffus dans le $(\text{La-Tb-Y})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ [24, 25]. Ils présentent le comportement lorentzien (eq. 2.5) du signal SANS sondant l'étalement spatial de ces polarons (fig. 2.8) .

À la figure 2.8a, on observe une diminution évidente de l'élargissement, $\kappa(T)$, du signal lorentzien avec la diminution en température. Comme l'étalement caractéristique, $\xi(T)$, des domaines magnétiques est inversement proportionnel à l'élargissement du si-



(a) étalement lorentzien de la diffusion de neutrons dans le $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ [24]. L'élargissement des domaines magnétiques réduit l'étalement de la diffusion. à haute température, le signal $I(q)$ est plus étalé qu'à basse température.

(b) Augmentation de $\xi(T)$ avec une diminution de la température. On observe une divergence de la longueur de cohérence dans le $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ pour $x = 0.25$ à T_c quand le système s'ordonne magnétiquement.

Figure 2.8 – Comportement près de la transition magnétique des spectres de diffusion de neutrons et de la longueur de cohérence dans le $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ [24].

gnal lorentzien de diffusion, $\kappa(T)$ (eq. 2.6), la diminution de ce dernier est interprétée comme un grossissement des polarons magnétiques. La figure 2.8b illustre bien ce comportement de $\xi(T)$ dans le $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. Pour $x = 0.25$, on note une divergence de $\xi(T)$ à la température critique lorsque le système s'ordonne.

Si l'hypothèse de Süllo *et al* [9] sur l'existence de polarons magnétique s'avère être vraie et que $\xi(T)$ est suffisamment petit aux environs de T_o [17], il nous serait possible de sonder la percolation. Une faible valeur de $\xi(T)$ produit un pic lorentzien très large en fonction de $|\vec{q}|$ identifiable dans le signal de diffusion. Selon les résultats de De Teresa *et al.*, il faut s'attendre à ce que $\xi(T)$ augmente jusqu'aux environs de T_c . Le signal lorentzien deviendrait alors de plus en plus étroit et finirait par être perdu dans le faisceau incident au détecteur. Un système dont $\xi(T)$ se situe entre 100\AA et $1\mu\text{m}$ [9] produit un étalement lorentzien entre 10^{-2}\AA^{-1} et 10^{-4}\AA^{-1} , c'est à dire une diffusion entre 0.02° et 2° d'arc à partir du centre du faisceau incident.

Si $\xi(T)$ était déjà de l'ordre du micron à T_o , le signal ne serait pas accessible et serait totalement perdu dans l'intensité du faisceau incident. L'éventualité où $\xi(T)$ est de l'ordre

de 100\AA est beaucoup plus favorable pour des mesures de SANS.

2.2 Méthodes expérimentales

Cette section survole la diffusion de neutrons à petits angles (SANS) et la méthode de temps de vol (TOF) utilisées pour sonder une plus grande gamme de longueurs d'onde.

2.2.1 Diffusion de neutrons à petits angles (« SANS »)

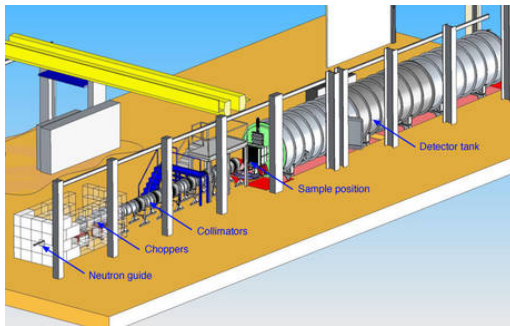
Les neutrons utilisés en SANS peuvent provenir de différentes sources telles que les réacteurs nucléaires (Chalk River, ILL ou TUM) ou les centres de spallation (ORNL et PSI). Hormis la gamme de longueurs d'onde accessibles et la quantité de flux de neutrons produit par chaque source, les détails techniques d'une expérience SANS ne changent pas.

La figure 2.9, tirée du site de l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble [26, 27], illustre un montage typique de SANS. Les neutrons produits à la source sont dirigés vers le montage expérimental par le guide de neutrons. La théorie de la technique SANS est basée sur la loi de Bragg (eq. 2.2), tel qu'illustrée à la figure 2.10a.

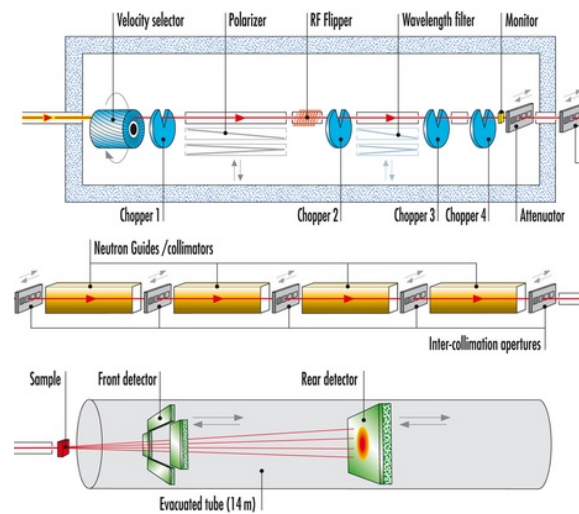
La première section de l'infrastructure filtre les neutrons en fonction de ce qui est désiré pour l'expérience (fig. 2.9b). Un sélecteur de vitesse limite la gamme de longueurs d'onde à une plage de valeurs. Le polariseur permet de filtrer les neutrons en fonction de l'orientation de leurs spins. L'option d'utiliser le polariseur permet de sonder la dynamique des spins de l'échantillon au détriment de l'intensité du signal puisqu'une fraction importante des neutrons est exclue. Certaines machines SANS permettent même de fonctionner en faisceau continu ou intermittent grâce aux secteurs tournants, ou *choppers*.

La seconde section sur le trajet du faisceau de neutrons est le système de collimateurs permettant de le focaliser. Plusieurs sections du guide de neutrons permettent de changer la longueur de collimation. Il est typique pour les expériences SANS d'avoir une collimation de plus de 10m puisque le détecteur est souvent au-delà de 10m lui-même.

Les neutrons frappent ensuite l'échantillon, sont diffusés et parviennent au détecteur. Le détecteur consiste en un réseau de fils haute tension dans un milieu d'hélium-3 gazeux. L'hélium-3, hautement ionisé par les neutrons incidents, émet des charges qui sont récol-



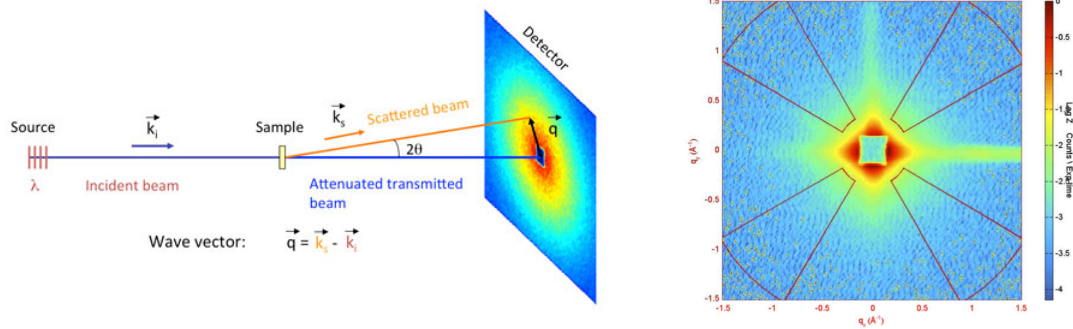
(a) Schématisation du montage D33 à l'ILL [26]. Le guide de neutrons (à gauche) apporte les neutrons jusqu'à l'échantillon (au centre). Ce dernier diffuse les neutrons le long du tube sous vide (à droite) jusqu'au détecteur au fond du grand tube gris.



(b) Vue de coupe de la ligne D33 à l'ILL [26]. Image du haut : ligne de guidage dans laquelle les sélecteurs de vitesse et les secteurs tournants sélectionnent les longueurs d'onde et les résolutions temporelles désirées. Image centrale : ligne de collimateurs raffinant la taille du faisceau incident et formant la première partie du focus. Image du bas : échantillon et détection 2D permettant de bouger le détecteur jusqu'à 14m de l'échantillon.

Figure 2.9 – Montage D33 à l'ILL

tées par les fils haute tension. Le signal enregistré est la triangulation 2D d'entrée des neutrons dans le détecteur. Cette méthode permet une bonne résolution du signal à des faibles angles de diffusion. La grande distance entre l'échantillon et le détecteur permet de bien séparer les neutrons diffusés des neutrons du faisceau incident.



(a) Schématisation de la diffusion des neutrons de vecteur d'onde incident \vec{k}_i sur un échantillon vers un vecteur d'onde diffusé \vec{k}_s [26]. Le spectre récolté sur le détecteur 2D en fonction de la différence de vecteur d'onde, \vec{q} , permet de caractériser l'espace réciproque de l'échantillon

(b) Spectre de diffusion sur l'échantillon de EuB_6 effectué dans le cadre de la recherche présentée dans cette thèse. Les axes représentent les vecteurs \vec{q}_x et \vec{q}_y et la zone de haute intensité au centre provient du faisceau incident.

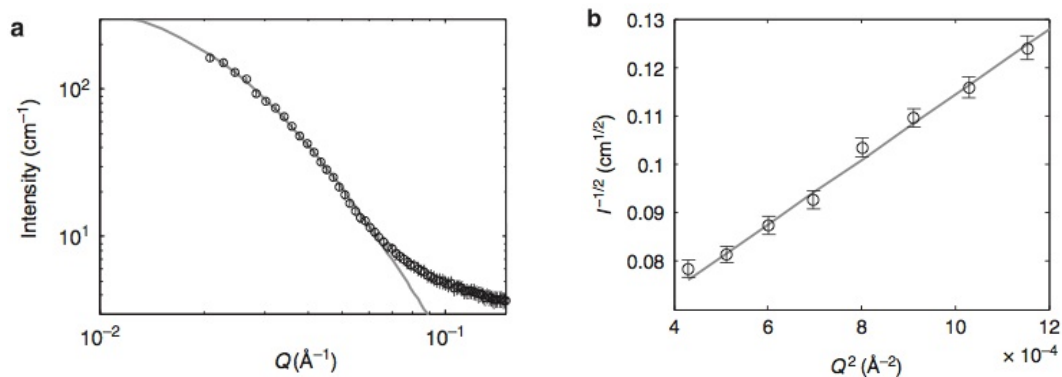
Figure 2.10 – Géométrie des mesures et de la détection d'une expérience SANS

La figure 2.10 présente les subtilités de la géométrie de la diffusion ainsi qu'un patron brut tiré de la diffusion sur le EuB_6 . Les vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_f sont les vecteurs d'onde initiaux et finaux des neutrons, avant et après la diffusion. Le vecteur \vec{q} représente la différence des deux vecteurs précédents. Il mesure directement l'angle de diffusion θ (eq. 2.4). Il est typique dans les expériences SANS de sonder des valeurs de $|\vec{q}|$ entre 0.25\AA^{-1} et 0.005\AA^{-1} , donc des angles inférieurs à quelques degrés par rapport à l'axe du faisceau incident. On note que les axes du signal, illustrés à la sous-figure 2.10b, sont notés q_x et q_y . Il s'agit de la norme du vecteur \vec{q} pour chacune des deux directions de détection.

La figure 2.10b est issue d'une mesure effectuée sur le EuB_6 . On remarque les franges de haute intensité le long des axes $|\vec{q}|$. Ces franges sont produites par la réflexion spéculaire des neutrons sur les petits cristaux de la mosaïque d'échantillon utilisée. Il est important lors de mesures de SANS de bien identifier le signal d'intérêt afin d'analyser adéquatement les données. Les arcs de cercles rouges délimitent les zones d'intérêts dans ce cas-ci. Elles excluent la zone de haute intensité du faisceau incident au centre ainsi que

les franges en q_x et q_y .

Le faisceau de neutrons incidents n'étant pas infiniment étroit, il impose une limite sur la valeur minimale des angles accessibles au détecteur. Afin de contourner ce problème, le détecteur est souvent placé aussi loin que 30m de l'échantillon dans un immense tube sous vide. La figure 2.11 [28] propose un exemple issu de la caractérisation d'un faisceau de neutrons au centre de recherche Oak Ridge aux états-Unis en l'absence d'un échantillon et pour une longueur d'onde fixe.



(a) Exemple d'étalement d'un faisceau de neutrons typique sur un détecteur SANS. Tiré de la caractérisation d'un montage de ORNL [28]

(b) Exemple de comportement en loi de puissance versus $|\vec{q}|$ du faisceau de neutrons tiré de la caractérisation d'un montage de Oak Ridge National Laboratory, ORNL [28]

Figure 2.11 – Exemple de spectre de faisceau de neutrons incident sans diffusion dans une expérience SANS [28]

On remarque que l'intensité des neutrons du faisceau incident évolue comme une loi de puissance de $q^{-\tau}$, où τ est une mesure de l'élargissement du faisceau. L'analyse de la section 2.3 dépend de ce comportement en loi de puissance afin de pouvoir découpler le signal du faisceau incident du signal lorentzien produit par le système polaronique. Ce signal en loi de puissance est donc traité comme un signal de fond et devra, autant que possible, être soustrait afin d'analyser le signal magnétique.

2.2.2 Temps de vol (« TOF »)

Certaines machines SANS permettent d'activer l'option de temps de vol (TOF). Le montage D33 à l'Institut Laue Langevin (ILL) en France en fait partie [27]. Dans ce mode, le sélecteur de vitesse (fig. 2.9b) est retiré et les secteurs tournants 3 et 4 sont activés. Les

neutrons entrant dans le collimateur sont donc divisés en petits paquets distincts et bien séparés spatialement.

$$v = \frac{h}{m\lambda} \quad (2.7)$$

$$TOF(\lambda, D) = (D m \lambda)/h \quad (2.8)$$

Ces paquets sont composés de neutrons possédant une grande gamme de longueurs d'onde. Chaque neutron de masse m et de longueur d'onde λ différente possède une vitesse de déplacement (v) propre le long du montage (eq. 2.7). Le temps de vol, ou plus précisément le temps que prend un neutron pour traverser la distance D entre l'échantillon et le détecteur ($TOF(\lambda, D)$), est donc directement proportionnel à sa longueur d'onde (eq. 2.8).

Le détecteur enregistre une centaine de clichés entre l'arrivée des premier et dernier neutrons du paquet. Comme les neutrons de même longueur d'onde arrivent en même temps, chaque cliché sonde une seule longueur d'onde. Les clichés sont d'exposition assez courte pour justifier l'approximation qu'une seule longueur d'onde ait été sondée. Le signal ainsi récolté est équivalent à une centaine de spectres SANS classique, tous à des longueurs d'onde distinctes.

Comme la gamme d'angles sondés, θ , est fixée par la position et la taille du détecteur, chaque longueur d'onde sonde une certaine gamme de $|\vec{q}|$ (eq. 2.4). L'ensemble des clichés produits par cette méthode couvre donc une plus grande plage de \vec{q} qu'un spectre SANS classique. Les neutrons à courtes longueurs d'onde sondent les hautes valeurs de $|\vec{q}|$ alors que ceux à grandes longueurs d'onde sondent les faibles valeurs de $|\vec{q}|$.

Une fois les multiples spectres TOF-SANS normalisés pour chaque intensité et combinés en un spectre final, l'image de l'espace réciproque qui en résulte est plus large que si elle provenait d'un spectre obtenu à une longueur d'onde fixe en SANS classique.

2.3 Mesures SANS sur l'échantillon de EuB_6

Les mesures SANS et TOF-SANS effectuées dans le cadre de ce projet ont été réalisées sur une mosaïque de cristaux de EuB_6 coalignés tel que présenté à la figure 2.12. La mosaïque a été alignée et collée sur une plaque d'aluminium pur à 99.99% par Dr. S.

Gerber au Paul Scherrer Institut (PSI) en Suisse. Le centre de l'échantillon est tel qu'un maximum du faisceau frappe les cristaux, le reste du faisceau ayant été bloqué par un blindage de cadmium. Le taux d'absorption de neutrons par l'euporium étant très élevé, un échantillon de moins d'un demi-millimètre d'épaisseur a été utilisé. Afin de minimiser davantage l'absorption, le bore utilisé dans la synthèse est uniquement l'isotope ^{11}B qui absorbe beaucoup moins que l'isotope ^{10}B .



Figure 2.12 – échantillon en mosaïque de EuB_6 utilisé à PSI et l'ILL tel qu'aligné par S. Gerber.

La figure 2.10b présente un spectre brut typique de diffusion de neutrons pris lors de ces expériences.

Tel qu'expliqué à la section 2.2.1, les zones délimitées par des arcs de cercles rouges ont été choisies pour produire les spectres d'intensité en fonction de $|\vec{q}|$ étudiés dans le reste de ce document. Ces zones évitent les franges et un maximum de l'intensité du faisceau incident.

Les mesures ont été effectuées sur les montages SANS-I à PSI pour les mesures SANS classiques et sur D33 à l'ILL pour les mesures TOF-SANS et pour certaines mesures SANS classiques.

L'analyse complète des spectres SANS classiques a été effectuée grâce au programme Gras_{ansp} [29]. Par contre, seule l'analyse préliminaire des spectres TOF-SANS a été effectuée sur Gras_{ansp} . L'analyse détaillée a été réalisée sur une routine produite par l'auteur de

cette thèse. La méthode d'analyse du spectre TOF-SANS est couverte en de plus amples détails à l'annexe IV et le code *Mathematica* peut être fourni sur demande. Au moment d'effectuer cette analyse, seul un sous-module prototype dans `Grassansp` permet d'observer les spectres TOF-SANS, mais ce sous-module produit des aberrations statistiques rendant impossible un analyse rigoureuse. La méthode détaillée à l'annexe IV produit des spectres physiquement valides se superposant parfaitement aux spectres déjà publiés issus d'expériences SANS classiques.

2.3.1 Analyse de l'ensemble de la gamme de $|\vec{q}|$

La figure 2.13 présente les spectres totaux pris à 15K en mode SANS et en mode TOF-SANS pour différentes collimations et positions de détecteurs. On y note deux régimes d'intensité distincts : une contribution en loi de puissance à faibles valeurs de $|\vec{q}|$ ainsi qu'une contribution lorentzienne à hautes valeurs de $|\vec{q}|$ (eq. 2.9).

La contribution en loi de puissance émule la forme attendue du spectre du faisceau à faibles valeurs de $|\vec{q}|$ tel qu'illustré à la figure 2.11 de la section 2.2.1. La partie lorentzienne reprend le modèle rapporté par De Teresa *et al.* [24] afin de modéliser le spectre de diffusion produit par les polarons magnétiques à plus grandes valeurs de $|\vec{q}|$ (eq. 2.5).

$$I(|\vec{q}|) = \frac{A}{|\vec{q}|^{\tau_A}} + \frac{B\tau_B}{\pi(|\vec{q}|^2 + \tau_B^2)} \quad (2.9)$$

Les paramètres A et B sont les amplitudes respectives de chaque contribution alors que les paramètres τ_A et τ_B sont les étalements respectifs. Dans ce modèle, l'étalement lorentzien τ_B est l'équivalent de $\kappa(T)$ utilisé à l'équation 2.5. Il s'agit donc de l'inverse de la longueur caractéristique $\xi(T)$ des BMP (eq. 2.6).

La figure 2.13 montre les ajustements de la fonction 2.9 aux spectres pris pour différents ajustements des montages expérimentaux. On voit ici la puissance de la méthode de raccordement des spectres en mode TOF-SANS puisque les deux types de spectre sont ultimement équivalents. Les spectres TOF-SANS permettent toutefois de sonder une plus grande gamme de valeurs de $|\vec{q}|$.

Le modèle lorentzien s'accorde bien aux spectres de diffusion pour les hautes valeurs de $|\vec{q}|$, mais les contributions en loi de puissance changent de comportement en fonction

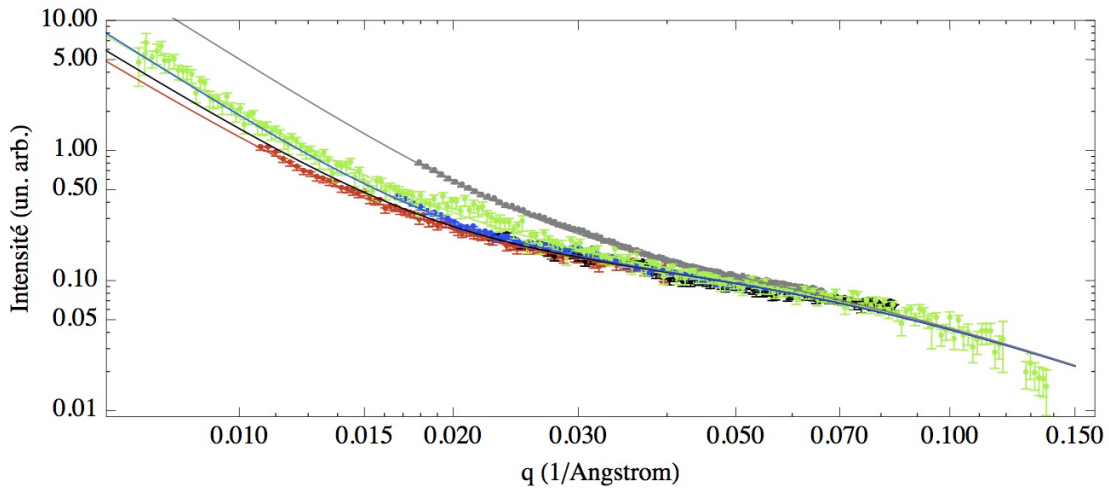


Figure 2.13 – échantillon de spectres SANS et TOF-SANS pris à 15K pour différentes collimations. Points verts : TOF-SANS pour une collimation et une position de détecteur de 12.8m. Points noirs : SANS pour un détecteur à 6m et une collimation de 5.3m. Points gris : SANS pour un détecteur à 7m et une collimation à 5.3m. Points rouges : D33 en mode SANS pour un détecteur à 12.8m et une collimation également de 12.8m. Points bleus : SANS pour un détecteur à 7.5m et une collimation de 5.3m. Les lignes pleines suivent le même code de couleur et représentent les ajustements de la fonction 2.9 pour chacun des spectres.

des différents rapports entre la position du détecteur et la longueur de collimation.

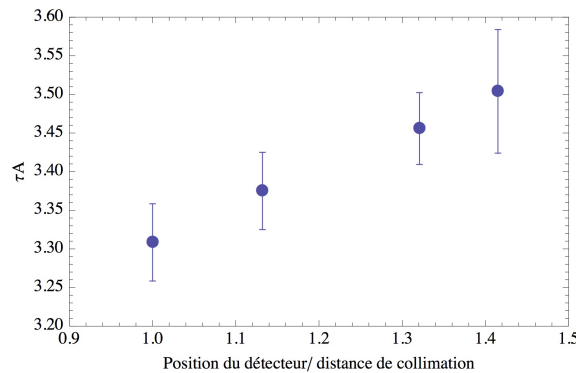
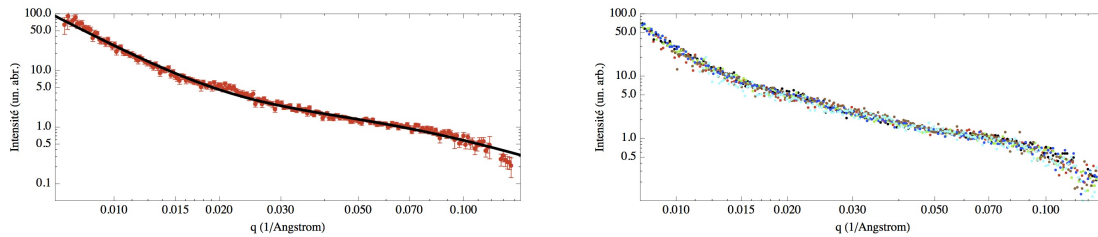


Figure 2.14 – Exposant τ_A de la loi de puissance (eq. 2.9) ajusté à la contribution du faisceau incident en fonction du rapport entre la position du détecteur et la collimation. Le faisceau de neutrons incident est plus diffus si la collimation ne correspond pas à la position du détecteur : le faisceau est hors-focus.

La figure 2.14 présente l'exposant de la loi de puissance, τ_A , ajusté aux spectres de la figure 2.9. On remarque évidemment une corrélation directe entre la largeur du faisceau

et la qualité de la collimation. Un montage dont la longueur de collimation n'est pas la même que la distance entre l'échantillon et le détecteur est hors-focus. Il est important de pouvoir estimer cet effet expérimental pour analyser les phénomènes physiques sous-jacents.



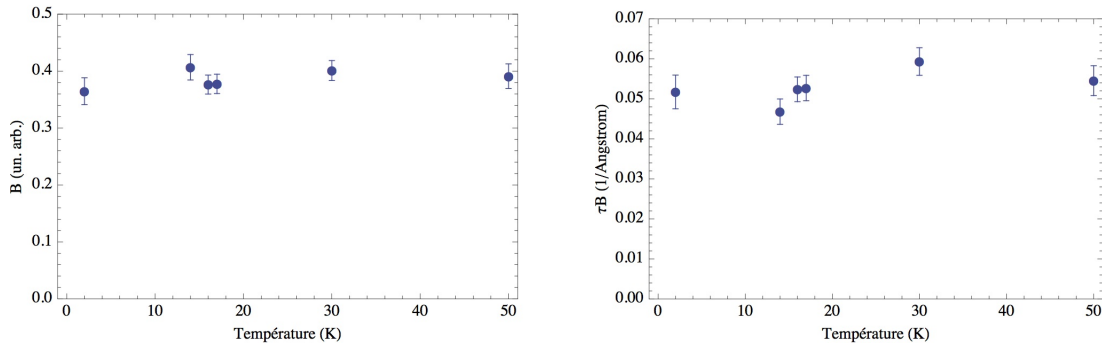
(a) Intensité de neutrons diffusés par le EuB_6 à 30K . La contribution à $I(q)$ sous 0.02\AA^{-1} est dominée par une loi de puissance alors que le régime à hautes valeurs de $|\vec{q}|$ est du type lorentzien.

(b) Intensité de neutrons diffusés par le EuB_6 à 1.8K , 14K , 15K , 17.5K , 30K et 50K . On ne note aucune différence importante entre les spectres. La structure aux environs de 0.02\AA est présente à toutes les températures.

Figure 2.15 – Comportement de l'intensité de diffusion dans le EuB_6 pour différentes températures

Afin de maximiser les chances de voir le signal caractéristique des polarons magnétiques, il est important de sonder la plus grande plage possible de $|\vec{q}|$ et de minimiser la contribution du faisceau de neutrons incident. étant donné ces contraintes, il est préférable de ne considérer que les données récoltées pour une collimation optimale et une grande gamme de $|\vec{q}|$. La figure 2.15a présente un spectre TOF résultant d'une telle collimation à 30K et l'ajustement du modèle de l'équation 2.9.

Selon Nyhus *et al.* [17] un changement d'étalement de la contribution lorentzienne devrait être observable dans le régime de température $T_o > T > T_c$ (entre 30K et 14K). Malheureusement, comme le montre la figure 2.15b, aucun changement important ne survient dans ce régime de température. La figure 2.16 présente les résultats de l'ajustement de l'équation 2.9 aux spectres expérimentaux de la figure 2.15b et exhibent des comportements clairement constants sur toute la gamme de températures sondées. Un ajustement direct ne permet donc pas d'identifier le signal purement magnétique. Une analyse plus détaillée est donc nécessaire.



(a) Valeurs ajustées de l'amplitude, B , de la contribution lorentzienne au spectre de diffusion de neutrons en fonction de la température.

(b) Valeurs ajustées de l'étalement, τ_B , de la contribution lorentzienne au spectre de diffusion de neutrons en fonction de la température.

Figure 2.16 – Résultats de l'ajustement du modèle lorentzien aux spectres de diffusion de neutrons. Aucun changement n'est observable dans cette plage de température.

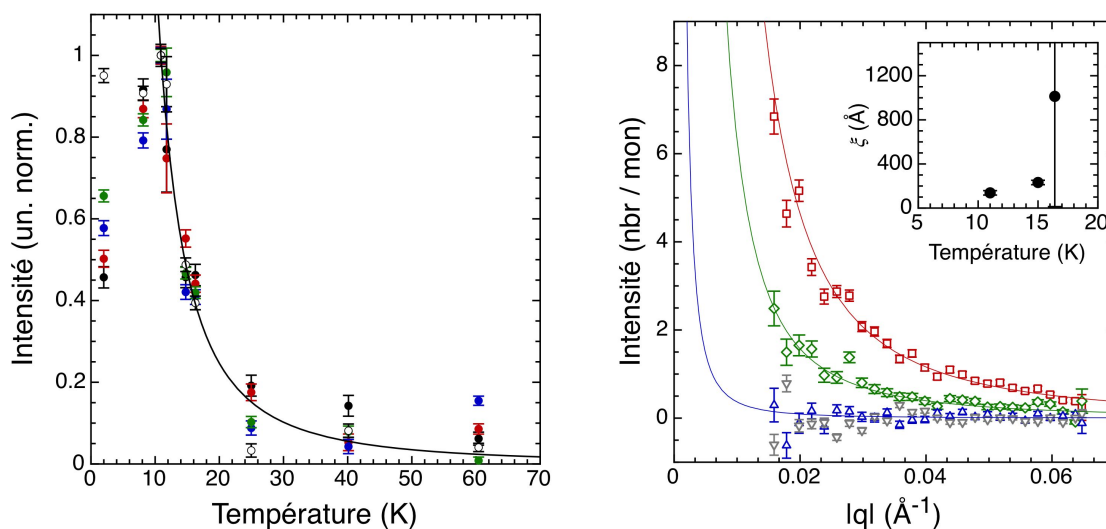
2.3.2 Analyse de la contribution purement magnétique

Note : Afin de maximiser l'échantillon statistique, seules les données issues de SANS-1 de PSI sont présentées.

En supposant que le signal obtenu au-dessus de 60K ne contient aucune contribution magnétique, il a été soustrait à tous les autres spectres. Cette différence ne devrait contenir que la contribution magnétique et nous permet d'observer l'apparition du signal magnétique. La figure 2.17 rapporte la dépendance en température et en $|\vec{q}|$ de cette soustraction de spectres.

La figure 2.17a rapporte la dépendance en température de l'intensité normalisée de diffusion pour différentes gammes de $|\vec{q}|$. Elle montre clairement une augmentation du signal magnétique un peu avant T_c . Cependant, ce signal normalisé est identique pour chaque gamme de $|\vec{q}|$. Une percolation de BMP produirait un changement beaucoup plus important sur l'intensité en fonction de $|\vec{q}|$ puisque l'intensité à hautes valeurs de $|\vec{q}|$ devrait chuter bien avant l'intensité à faibles valeurs de $|\vec{q}|$.

La figure 2.17b présente la dépendance en $|\vec{q}|$ de la contribution magnétique à la diffusion et l'ajustement du modèle lorentzien (eq. 2.5) aux données. En présence de percolation de polarons magnétiques, la largeur du spectre, $\kappa(T)$, devrait réduire en fonction de la température au fur et à mesure que la longueur de corrélation des polarons, $\xi(T)$, augmente. On remarque plutôt une augmentation de $\kappa(T)$.



(a) Contribution magnétique au signal SANS en fonction de la température pour différentes plages de $|\vec{q}|$. En noir : 0.015 à 0.025 \AA^{-1} . En rouge : 0.025 à 0.035 \AA^{-1} . En bleu : 0.035 à 0.045 \AA^{-1} . En vert : 0.045 à 0.055 \AA^{-1} . Ronds vides : 0.055 à 0.065 \AA^{-1} . Chaque spectre a été normalisé à 1 pour mieux illustrer la dépendance en température de l'intensité. La courbe noire illustre l'ajustement d'une fonction lorentzienne et joue le rôle de guide visuel.

(b) Dépendance en $|\vec{q}|$ de la contribution magnétique du signal SANS pour différentes températures. Carrés rouges : 11K. Ronds verts : 15K. Triangles bleus : 16.4K. Triangles gris inversés : 40K. Les lignes illustrent un ajustement lorentzien dont la longueur de cohérence est tracé dans l'encadré. Seul l'étalement de la fonction est ajusté dans chaque cas et on note un élargissement très prononcé du signal sous la température à laquelle le système devient FM.

Figure 2.17 – Dépendances en $|\vec{q}|$ et en température du signal purement magnétique.

En fonction de ce qui est observé ici, il est possible d'affirmer que le système ne présente pas de signal de percolation de BMP dans le régime de $|\vec{q}|$ sondé par la technique SANS et TOF-SANS sur les montages SANS-1 de PSI et D33 de l'ILL.

Ces mesures nous permettent néanmoins de fixer une limite inférieure à la taille des BMP. En présence de polarons magnétiques, la largeur des pics lorentziens $\kappa(T)$ est équivalente à l'inverse de la longueur de cohérence, $\xi(T)$ (eq.2.5 et 2.6) [24]. étant donné l'absence de variation de l'étalement dans le régime sondé, $\kappa(T)$ doit être plus petite que la plus petite valeur de $|\vec{q}|$ sondée par les neutrons. La limite inférieure de $|\vec{q}|$ sondée à la figure 2.15 est de 0.01\AA^{-1} ; ce qui implique une limite inférieure, $\xi_{Lower} = 100\text{\AA}$, telle que suggéré par Süllo *et al*[9].

2.4 Conclusion

Cette expérience confirme que s'il existe bel et bien un mécanisme de percolation de polarons magnétiques dans le système EuB_6 , leur longueur de cohérence est supérieure à $\xi_{Lower} = 100\text{\AA}$, tel que proposée par Süllo *et al* [9].

La nature hautement absorbante de l'euporium étant une immense limitation dans le cas de la diffraction de neutrons, la plage de longueurs d'onde accessibles limite le registre de $|\vec{q}|$ atteignable. Un échantillon plus fin pourrait aider à minimiser l'absorption, mais une diminution de masse d'échantillon réduirait d'autant l'intensité de la diffusion. Une mosaïque plus serrée ou un échantillon unique maximiserait mieux le signal. L'étude de la percolation des polarons magnétiques dans ce système est probablement impossible étant donné ces limitations.

2.5 Contributions de l'auteur

Dans le cadre de ce projet, j'ai participé aux campagnes de cueillette de données effectuées aux centres de recherche PSI et l'ILL en Suisse et en France avec Dr. Gavilano et Dr. Gerber du groupe du Prof. Kenzelmann de PSI.

J'ai effectué l'analyse des spectres de diffusion de neutrons présentée dans la troisième partie de ce chapitre et confirmé la limite inférieure de la longueur de cohérence des polarons magnétiques. Pour ce faire, j'ai produit le premier algorithme d'analyse des résultats

TOF-SANS et comparé les résultats ainsi obtenus à ceux publiés dans la littérature afin d'optimiser son efficacité. Cet algorithme est détaillé à l'annexe IV.

CHAPITRE 3

SUPRACONDUCTIVITÉ DANS LE CRISTAL SANS SYMÉTRIE D'INVERSION : LaRhSi_3

Ce chapitre porte sur l'étude de la phase supraconductrice du LaRhSi_3 au moyen de la résonance de spins muoniques. L'objectif est de vérifier l'effet de l'absence de symétrie d'inversion spatiale de la structure cristalline sur la nature de la supraconductivité. Le chapitre est séparé en trois sections portant sur la théorie de la supraconductivité, les techniques de résonance de spins muoniques et les résultats de l'étude du LaRhSi_3 accumulés par l'auteur de cette thèse.

3.1 Introduction

Cette section porte sur la théorie fondamentale décrivant la supraconductivité, l'histoire de sa découverte et les types de phénomènes associés à cet état de la matière.

3.1.1 Historique de la supraconductivité

En 1911, trois ans seulement après avoir réussi à liquéfier l'hélium, le Dr H. K. Onnes observe un nouveau phénomène dans un échantillon de mercure [30]. En deçà de 4.2K, la résistance électrique du mercure disparaît brusquement (voir figure 3.1). Cet état est nommé supraconductivité.

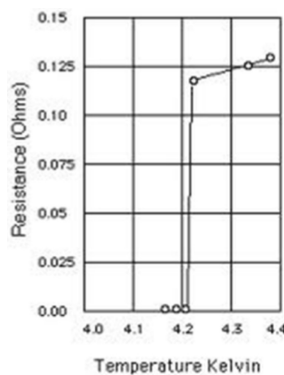


Figure 3.1 – Chute de la résistivité lors de la formation de la supraconductivité dans le mercure tel qu'observée par Kamerlingh Onnes en 1911 [30].

La température à laquelle s’observe la chute de la résistivité est nommée température critique, T_c . Dans la phase supraconductrice, il est possible de former un courant de charges voyageant dans l’échantillon sans perte d’énergie. Ce supercourant engendre une autre caractéristique du supraconducteur (SC) : lors de l’application d’un champ magnétique sur un échantillon SC, des boucles de supercourant se forment à la surface de ce dernier, blindant parfaitement l’échantillon du champ magnétique appliqué. Ce comportement diamagnétique, où tout le champ magnétique est expulsé de l’échantillon, est nommé état Meissner [31]. Toutefois, un champ magnétique dont la valeur est égale ou supérieure à la valeur critique, H_c , détruit la phase supraconductrice et l’échantillon redevient normal.

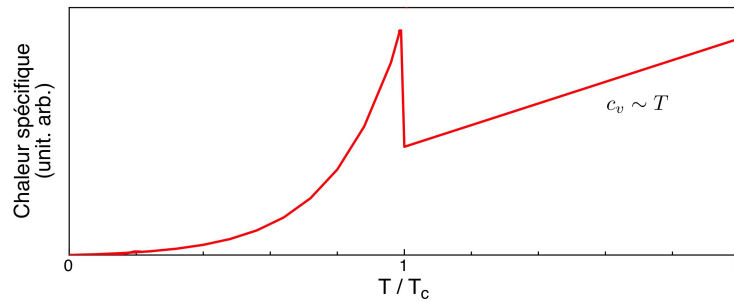


Figure 3.2 – Chaleur spécifique en fonction de la température pour un supraconducteur. La contribution électronique linéaire en température disparaît sous la température critique.

La figure 3.2 illustre l’effet de la transition supraconductrice sur la chaleur spécifique en champ magnétique nul. À la température critique, le saut illustre clairement un changement dans la configuration interne du matériau, mais la nature de ce changement demeura obscure pendant plusieurs dizaines d’années après sa découverte.

Il faut attendre jusqu’en 1935 pour que les frères London proposent un modèle phénoménologique décrivant l’état Meissner [32][33]. Ils définissent l’énergie libre du supraconducteur (F_s) à partir des équations de Maxwell (eq. 3.1), de l’énergie magnétique (E_{mag}) et de l’énergie libre (F) (eq. 3.2). Ils expliquent que le blindage de l’état Meissner se fait au coût de l’énergie cinétique E_{kin} des électrons formant le supercourant \vec{j}_s . Ici, n_s correspond à la densité supraconductrice, \vec{h} au champ magnétique, e est la charge de l’électron et c à la vitesse de la lumière. Dans ce contexte, la densité supraconductrice est la densité d’électrons prenant part à cette transition de phase.

$$\nabla \times \vec{h} = \frac{4\pi \vec{j}}{c}, \text{ tel que } \vec{j}_s = n_s e \vec{v} \quad (3.1)$$

$$F = F_s + E_{kin} + E_{mag} = F_s + \frac{1}{8\pi} \int \left[h^2 + \lambda_L |\nabla \times \vec{h}|^2 \right] d\vec{r} \quad (3.2)$$

$$\vec{h} + \lambda_L^2 \nabla \times \nabla \times \vec{h} = 0 \quad (3.3)$$

$$\lambda_L^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \quad (3.4)$$

En minimisant l'équation 3.2, les frères London arrivent à exprimer λ_L , la longueur de pénétration dans le matériau SC, en fonction des paramètres exprimés plus tôt et de m la masse de l'électron. Le volume SC dans l'état Meissner minimise son énergie libre en expulsant le champ magnétique graduellement sur une longueur λ_L évitant ainsi une singularité à l'interface de l'échantillon.

L'équation 3.4 est de la plus haute importance puisqu'elle décrit le comportement du champ magnétique, mais aussi parce qu'elle dépend de la densité supraconductrice, n_s , au travers de la longueur de pénétration. Cette densité supraconductrice est en fait le paramètre d'ordre de la transition de l'état normal à l'état SC.

3.1.2 La théorie de Ginzburg-Landau

Un pas de géant a été accompli dans la compréhension des SC en 1950 par Ginzburg et Landau (GL) [34] lorsqu'ils posent que la densité d'électrons SC est égale au carré de la fonction d'onde supraconductrice, $|\psi(r)|^2$. Pour réussir ce tour de force, ils affirment que l'énergie libre peut être exprimée comme une expansion de puissance en fonction de $|\psi(r)|$. L'équation 3.5 présente la forme de l'énergie libre qu'ils proposent.

$$F = F_n + \alpha(T) |\psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2} |\psi|^4 + \dots \quad (3.5)$$

Éventuellement, à partir de principes variationnels, de l'expansion polynomiale de l'énergie libre de GL et de grands efforts, Gor'Kov [35] exprime $|\psi(r)|$ par l'équation 3.6. Il obtient par le fait même que les quasi-particules en cause dans la transition de phase sont de masses et de charges efficaces, m^* et e^* , équivalentes à deux électrons libres. La théorie BCS confirmera plus tard que ces valeurs sont en fait celles de deux électrons

formant des paires de Cooper (discuté plus tard dans ce chapitre). Les paramètres $\alpha(T)$ et $\beta(T)$ sont issus de l'expansion de l'énergie libre de GL alors que \vec{A} est le potentiel vecteur du champ magnétique.

$$\frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right)^2 \psi + \beta |\psi|^2 \psi = -\alpha(T) \psi \quad (3.6)$$

Il est ainsi possible de calculer la dépendance en température de la longueur de pénétration $\lambda(T)$ en posant la continuité du champ magnétique dans l'équation 3.6. De cette équation découle aussi l'équation 3.7 exprimant la longueur de cohérence $\xi(T)$ de la fonction d'onde. Elle représente aussi la longueur sur laquelle chute l'amplitude de la fonction d'onde à la frontière d'un domaine dans un échantillon SC. La dépendance en température des deux longueurs caractéristiques est vérifiée empiriquement.

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{|2m^* \alpha(T)|^{1/2}} \propto \frac{1}{(T - T_c)^{1/2}} \quad (3.7)$$

Avec la dépendance en température de ces deux longueurs caractéristiques, il est finalement possible d'écrire la densité supraconductrice qui, tel que mentionné plus tôt, est aussi le paramètre d'ordre.

Afin de caractériser les types de SC, la théorie de GL introduit le paramètre de GL κ , à l'équation 3.8, qui est indépendant de la température. Les supraconducteurs où $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ sont du type I alors que ceux où $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ sont du type II.

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (3.8)$$

3.1.3 Types de supraconducteurs

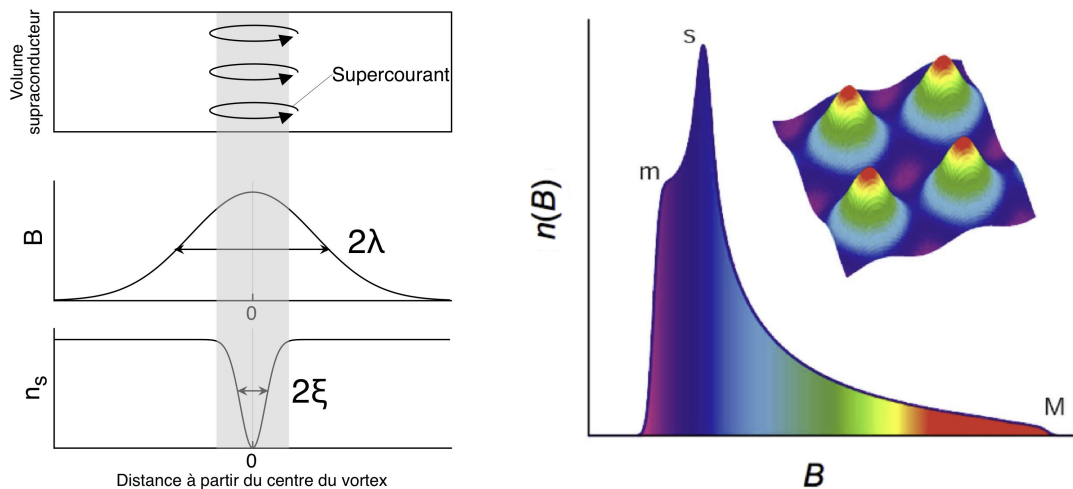
Dans le cas où $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$, la phase SC est stable dans un domaine d'exclusion magnétique, soit l'état Meissner. L'augmentation du champ magnétique engendre une réduction de la zone d'exclusion jusqu'à la destruction de la phase supraconductrice à H_c . Ces SC sont nommés type I ou SC de Pippard[36].

Dans le cas où $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$, quelques lignes de champ magnétique sont en mesure de traverser le volume SC à partir d'un premier champ critique H_{c1} , ayant pour effet de former des vortex magnétiques non supraconducteurs au sein de la phase supraconductrice. Ce

type de SC se nomme type II ou SC d'Abrikosov[37].

Dans un SC de type II, l'état Meissner disparaît à H_{c1} , mais l'échantillon demeure SC. Ce premier champ critique voit apparaître des zones normales dans l'échantillon où les lignes de champ magnétique s'y accumulent sans briser l'ordre SC dans le reste du volume. Abrikosov [37] décrit ce phénomène en 1957 et détermine que ces zones normales sont formées par des vortex de supercourant contenant exactement un quanta de flux magnétique, ϕ_0 (eq. 3.9). Lorsque l'échantillon est complètement recouvert par ces vortex il retourne à l'état normal. Le champ magnétique où cette transition survient est nommée H_{c2} .

$$\phi_0 = \frac{\pi \hbar c}{e} = 2.07 \times 10^{-7} G \cdot cm^2 \quad (3.9)$$



(a) Schéma d'un réseau de vortex vu en coupe. En haut : intérieur de l'échantillon où le champ magnétique pénètre et forme un courant de blindage. Milieu : Distribution spatiale du champ dans l'échantillon. Bas : Forme spatiale de la densité supraconductrice n_s .

(b) Densité de distribution du champ magnétique, $n(B)$, dans l'échantillon. En encadré : structure typique d'un réseau carré de vortex. Le code de couleur associe les zones de la structure du réseau à la densité de distribution [38]. En rouge : le coeur des vortex. En bleu : les point-selles. En mauve : les minima.

Figure 3.3 – Structure magnétique des vortex dans un SC de type II.

La phase entre H_{c1} et H_{c2} se nomme phase d'Abrikosov et est caractérisée par la formation d'un réseau de ces vortex (figure 3.3). Le rayon de ces derniers est environ $\lambda(T)$. Le supercourant qui blinde le reste du volume forme une boucle dont le rayon est environ

$\xi(T)$. Chaque vortex influençant ses voisins, il se forme un réseau régulier de vortex minimisant l'interaction entre chacun d'entre eux. Le réseau suit habituellement une structure 2D et se propage de façon constante dans la direction d'application du champ magnétique. Il est possible d'observer ces réseaux de vortex grâce à la diffraction de neutrons à petit angles (SANS). Il est nécessaire d'utiliser un montage SANS puisque la distance entre les vortex est telle que les pics de diffraction se trouvent en deçà de 2° .

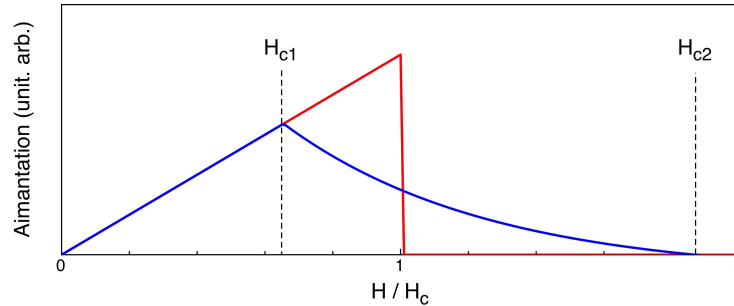


Figure 3.4 – Aimantation en fonction du champ magnétique pour un supraconducteur. La courbe en rouge correspond à un SC type I tandis que la courbe en bleu représente l'aimantation d'un SC type II. Dans un type I, la contribution linéaire du diamagnétisme parfait de l'état Meissner disparaît au champ critique (H_c). Dans le type II, le système quitte l'état Meissner au premier champ critique (H_{c1}). Entre les deux champs critiques, dans l'état Abrikosov, le système perd de sa contribution diamagnétique au fur et à mesure que le réseau de vortex croît. Au-delà du deuxième champ critique (H_{c2}) le SC retourne à l'état normal.

La figure 3.4 illustre clairement les différentes aimantations entre les deux types de SC. Dans le cas d'un type I, l'aimantation montre un comportement diamagnétique parfait jusqu'au champ magnétique critique où elle redevient soit paramagnétique ou autre en fonction du matériau. Dans le cas du type II, l'aimantation n'est parfaitement diamagnétique que jusqu'à H_{c1} où le champ magnétique produit des vortex et réduit l'aimantation jusqu'à H_{c2} . Au-delà de H_{c2} le volume redevient normal.

3.1.4 Théorie BCS

Un troisième concept important à la compréhension de la supraconductivité a été suggéré en 1946 par Daunt et Mendelssohn [39]. Le *gap* supraconducteur, $\Delta(\vec{k})$, est défini comme étant la plage d'énergie interdite qui apparaît aux environs de l'énergie de Fermi, ϵ_F , lors de la formation de la phase supraconductrice. La présence de $\Delta(\vec{k})$ n'a été expli-

quée qu'en 1957 par Bardeen, Cooper et Schrieffer [40] par la théorie BCS ; ce qui leur a d'ailleurs valu le prix Nobel de Physique en 1972.

La théorie BCS explique que les électrons aux environs de ε_F forment des paires de type $e_{\vec{k}} - e_{-\vec{k}}$ et d'état de spin singulet. Ces quasi-particules se nomment paires de Cooper. Elles sont formées par des électrons de part et d'autre de la sphère de Fermi (figure 3.5a), de vecteur d'onde $(\pm\vec{k})$, sous l'effet d'un potentiel attractif médié par les phonons. Cette attraction a pour effet de réduire l'énergie du système. Les quasi-particules formées sont d'énergie Δ au-dessus de l'énergie de Fermi (figure 3.5c) et on observe l'ouverture du *gap*. Le paramètre d'ordre demeure n_s et ce dernier exprime maintenant la densité de quasi-particules dans le système. En augmentant la température, la densité d'états couplés à $\varepsilon_F + \Delta$ chute et l'amplitude de la phase supraconductrice diminue (figure 3.5d). Finalement, à la température critique, la densité n_s devient nulle et le volume redevient normal.

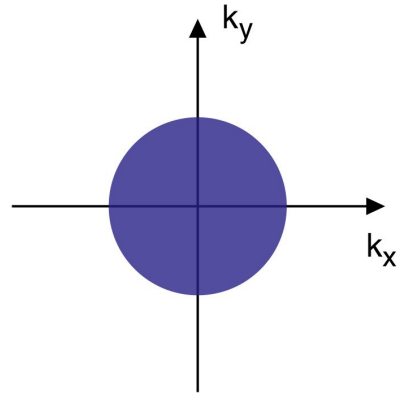
Sous l'application d'un champ magnétique, la dégénérescence des bandes électroniques est graduellement levée par l'effet Zeeman. Quand la population électronique des bandes n'est plus suffisante pour former les paires de Cooper, le système ne peut plus supporter la phase SC. Ce champ magnétique limitatif de la phase supraconductrice se nomme champ de Pauli[41].

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi_0| e^{i\theta(\vec{r})} \quad (3.10)$$

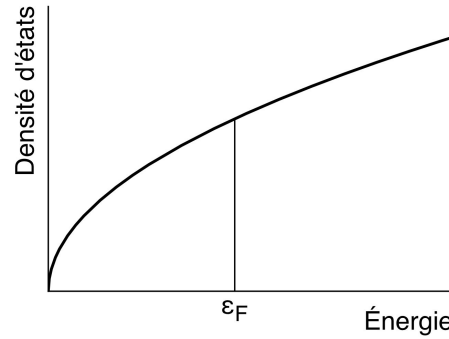
$$|\Psi_0\rangle = \left[\prod_{\vec{k}} \left(u_{\vec{k}} + v_{\vec{k}} c_{\vec{k}}^\dagger c_{-\vec{k}}^\dagger \right) \right] |0\rangle \quad (3.11)$$

Bardeen, Cooper et Schrieffer proposent la mécanique de la formation des quasi-particules et expriment la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ (eq. 3.10) comme étant une combinaison complexe d'une phase θ et d'une amplitude $|\Psi_0|$. Le couplage interélectronique apparaît clairement en exprimant cette fonction d'onde dans la notation de la seconde quantification (eq. 3.11). Les paires d'opérateurs $c_{\vec{k}}^\dagger c_{-\vec{k}}^\dagger$ appliqués sur l'état vide $|0\rangle$ créent les quasi-particules, c'est-à-dire des paires d'électrons de moment cinétique $\pm\vec{k}$. L'équation est construite de façon à produire ces paires sur toute la plage de valeurs de \vec{k} . Les coefficients $u_{\vec{k}}$ et $v_{\vec{k}}$ sont une paramétrisation du couplage électrons/phonons. Le *gap* ouvert par cette interaction est complètement isotrope (figure 3.5) et présente une symétrie *s* (*s-wave* en anglais).

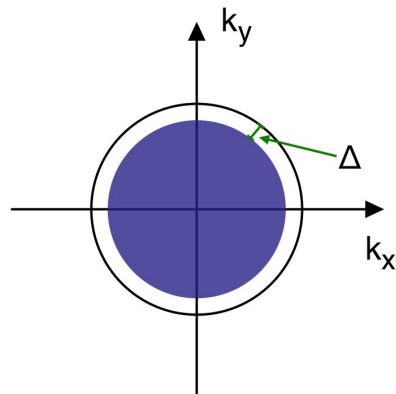
En 1959, Gor'Kov [35] prouve que la solution à la minimisation de l'énergie libre du modèle de GL est fondamentalement identique aux résultats de calcul de l'amplitude de la phase SC de la théorie BCS.



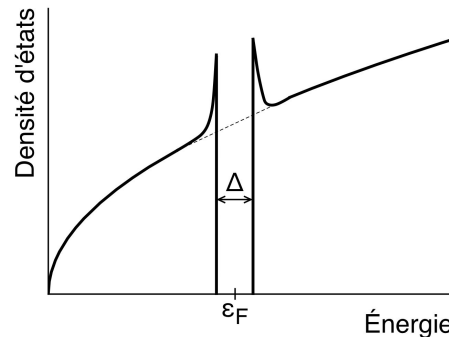
(a) États électroniques accessible jusqu'à la surface de Fermi d'un métal normal.



(b) Densité d'états électroniques proportionnel à $\sqrt{\epsilon}$ dans un métal normal à basse température.



(c) Ouverture du *gap* SC. Le cercle noir représente l'énergie des paires de Cooper. Cette symétrie du *gap* se nomme *s* puisqu'elle rappelle les orbitales *s*



(d) Augmentation de la densité d'états électroniques de part et d'autre du *gap*. Il n'y a plus d'état énergétique accessible dans la gamme d'énergie autour de ϵ_F .

Figure 3.5 – Schéma de la structures de la surface de Fermi et densité d'états électroniques d'un métal en comparaison à un SC.

3.1.5 Supraconductivité non conventionnelle

Il existe plusieurs façons de définir les SC non conventionnels, deux des plus simples étant par la symétrie de leur *gap* et par l'origine du couplage électronique. Un exemple de

couplage non conventionnel pourrait être celui des cuprates où l'interaction $e - e$ serait le produit des fluctuations de spins tel que proposé par Moriya *at al.* [42].

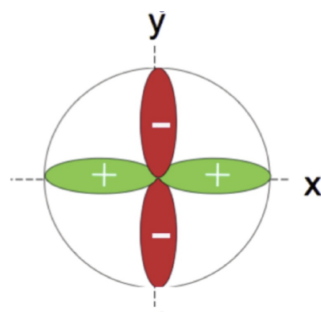
Le Sr_2RuO_4 [43] et certains SC à haute température critique sont de bons exemples de symétrie de gap SC non conventionnel ; le Sr_2RuO_4 est un p -wave et certains haut- T_c sont d -wave.

Il est aussi possible d'avoir un supraconducteur non conventionnel (SCnc) dans lequel les paires de Cooper sont formées par l'interaction phononique [44]. Dans ce cas, le gap ouvert ne sera pas de symétrie s .

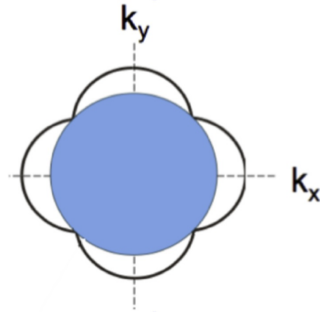
3.1.6 Symétrie de gap

Il a été avancé dans la revue de MacKenzie *et al.* [45] que tout gap dans les SCnc respecterait l'équation 3.12. Pour les SC de symétrie d , telle la majorité des haut- T_c , le gap respecte bel et bien cette règle puisqu'il est de la forme $\Delta(\vec{k}) = \Delta_d(k_x^2 - k_y^2)$, illustré à la figure 3.6.

$$\sum_{\vec{k}} \Delta(\vec{k}) = 0 \quad (3.12)$$



(a) Structure de la fonction d'onde supraconductrice pour un SC de symétrie d dans l'espace réel. Les sections sont séparées par des noeuds où les électrons ne sont pas couplés et leurs phases alternent en signe.



(b) Structure de $\Delta(\vec{k})$ pour un SC de symétrie d dans l'espace de phase. Le disque bleu représente ce qui reste de la sphère de Fermi après l'ouverture du gap et le trait noir représente l'énergie des quasi-particules

Figure 3.6 – Structure de la phase supraconductrice et du gap dans un supraconducteur de symétrie d .

Hormis les *s-wave*, on retrouve des noeuds dans la phase supraconductrice. Les électrons qui s'y trouvent ne participent jamais à la phase supraconductrice. Comme ces derniers restent normaux, ils annulent $n_s(\vec{k})$ pour les valeurs \vec{k} des noeuds. La dépendance en température et en champ des valeurs critiques du SC est évidemment affectée. La chaleur spécifique, par exemple, ne sera pas exponentielle sous T_c , mais suivra plutôt une loi de puissance.

3.1.7 Symétrie du couplage électron-phonon

La symétrie du *gap* est importante, mais la symétrie de l'état fondamental de la phase supraconductrice l'est aussi. La théorie BCS, telle que présentée précédemment, suppose la formation de quasi-particules grâce aux phonons. La symétrie de la quasi-particule découle donc naturellement de la symétrie de l'interaction électron-phonon. Les électrons qui forment les paires de Cooper sont dans l'état singulet et donc antisymétriques. Les phonons partagent la symétrie du cristal et des orbitales spatiales ; ils sont donc habituellement symétriques. Les paires de Cooper sont le produit direct de ces deux espaces et sont antisymétriques tel qu'illustré dans l'équation 3.13.

$$\begin{aligned} |Spatial\rangle \otimes |Spin\rangle &= |\Phi_0\rangle \\ |Symétrique\rangle \otimes |Antisymétrique\rangle &= |Antisymétrique\rangle \end{aligned} \quad (3.13)$$

Au-delà de l'argument du produit direct de la symétrie spatiale et de la symétrie de l'espace des spins, il est fondamental que la fonction d'onde $|\Phi_0\rangle$ soit antisymétrique. Le système forme des quasi-particules pour minimiser l'énergie. On s'attend naturellement à ce que le nouvel état fondamental ne soit pas dégénéré et qu'il minimise réellement l'énergie et donc l'entropie du système.

Si la symétrie spatiale est antisymétrique ou mixte, la symétrie des paires de Cooper (espace des spins) doit être telle que la symétrie de la fonction supraconductrice soit antisymétrique. L'état fondamental peut potentiellement posséder un moment magnétique causé par une composante triplet de l'espace des spins.

Le SrRu_2O_4 [43] est un bon exemple de SC qui forment des paires de Cooper du type

triplet. Puisque le couplage ne se fait plus nécessairement entre des électrons de spins opposés, l'état SC possède un moment cinétique intrinsèque non nul. La transition vers l'état SC est accompagnée de l'apparition d'un moment magnétique porté par la phase SC. Balian et Werthamer [46] ont noté, à partir de la symétrie de l'état triplet, qu'une forme potentielle du *gap* serait de symétrie p ($L = 1$) (eq. 3.14).

$$\Delta(\vec{k}) = \begin{bmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow} & \Delta_{\uparrow\downarrow} \\ \Delta_{\downarrow\uparrow} & \Delta_{\downarrow\downarrow} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -d_x + id_y & dz \\ dz & d_x + id_y \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

Il est aussi possible de construire une phase supraconductrice mixte [47, 48] dans laquelle la fonction d'onde du niveau fondamental n'est ni singulet ni triplet. Le LaRhSi₃ étudié dans ce chapitre est un exemple de système ayant les symétries nécessaires pour accommoder des quasi-particules de symétrie mixte. La section 3.3 donne plus de détails sur ce système.

3.2 Méthodes expérimentales

Cette section porte sur la résonance de spin muonique (μ SR) et ses applications aux supraconducteurs. Il contient un bref survol historique de l'évolution de la technique et des détails des techniques de μ SR en champ magnétique nul et transverse.

3.2.1 Survol historique et détails théoriques

En 1936, Anderson et Neddermeyer [49] découvrent les premiers indices de l'existence du muon, alors nommé mu-méson, dans la radiation cosmique. Puis en 1944, Rasetti [50], alors professeur invité à l'Université Laval à Québec, propose une expérience de diffraction de mezotrons (muons) et devient le premier à utiliser le muon dans le domaine de la matière condensée. Finalement, en 1957, la première expérience de μ SR a lieu et ouvre la porte à l'étude de multiples milieux magnétiques [51].

Le muon (μ^-) est un lepton, une particule élémentaire de spin 1/2 et de charge $-e$ alors que le μ^+ est son antiparticule de charge $+e$. Il est le produit de la décomposition du pion, π^\pm (voir équation 3.15 pour la création du μ^+).



Le μ possède une masse de $105.7 \text{ MeV}/c^2$, soit environ $1/9^e$ de la masse du proton et 200 fois la masse de l'électron. Il est aussi caractérisé par un temps de vie de $2.2 \mu\text{sec}$ [52].

Comme le montre l'équation 3.15, le π^+ se décompose en un μ^+ et un neutrino muonique, ν_μ . Le neutrino est une particule ultrarelativiste d'hélicité gauche, c'est-à-dire de spin antiparallèle à sa direction de propagation ($\hat{S} = -\hat{p}$, ou « left-handed » en anglais). Le π^+ est une particule sans spin alors que le μ^+ et le ν_μ sont de spin $\pm 1/2$. Ces deux propriétés forcent le μ^+ à être lui aussi d'hélicité gauche et fixent par le fait même la polarisation d'un faisceau de μ^+ . Cette polarisation constitue la base de la technique de résonance de spin muonique.

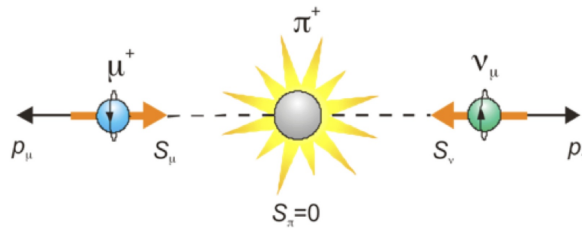


Figure 3.7 – Désintégration du pion π^+ . Le pion, particule sans spin, produit un neutrino, ν_μ , d'hélicité gauche et un muon, μ^+ . Le muon produit est 100% polarisé antiparallèlement à son impulsion par conservation du moment cinétique. Figure utilisée avec l'accord de Prof. Brewer de TRIUMF [53].

3.2.2 Muons de surface

La technique de production de μ^+ la plus commune dans l'étude des supraconducteurs est nommée muons de surface, ou « Arizona muons » [54]. En 1976, Pifer *et al.* de l'Université de l'Arizona proposent une technique de production de μ^+ 100% polarisés et d'impulsion $|\vec{p}|$ pratiquement constante. Les désintégrations décrites aux équations 3.16 et 3.17 régissent la création des π^+ lorsqu'un faisceau de protons percute une cible de production.



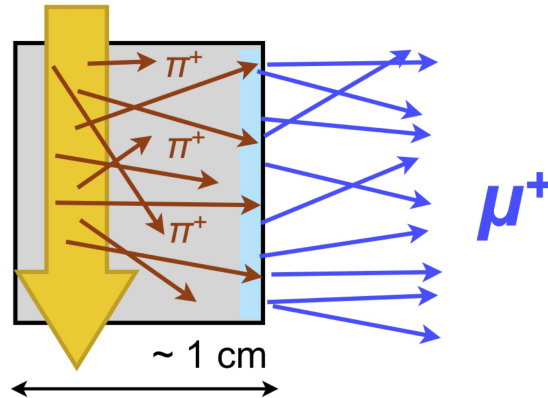


Figure 3.8 – Les protons (en jaune) projetés dans la cible (en gris) produisent des pions (flèches rouges). Une fraction de ces π^+ s'arrête dans une fine couche à la surface (en bleu pâle). Ces π^+ se désintègrent et produisent des muons (flèches bleues foncées). Comme les π^+ étaient complètement arrêtés, la désintégration produit systématiquement des muons de 4MeV 100% polarisés. Figure utilisée avec l'accord de Prof. Brewer de TRIUMF [53].

Comme l'illustre la figure 3.8, une fraction des pions créés s'arrêtent à la surface de la cible avant de se désintégrer. Ces π^+ se décomposent en μ^+ qui sont ensuite dirigés vers l'échantillon au moyen de guides. Les μ^+ possèdent une énergie d'exactly 4MeV et leur vitesse peut être modérée par absorption le long de la ligne de guidage afin de modifier leurs profondeurs de pénétration dans l'échantillon. Cette technique est plus avantageuse car l'énergie constante des muons fixe la longueur de pénétration dans l'échantillon. Il est donc possible d'optimiser le signal pour des échantillons beaucoup plus minces.

3.2.3 Muons dans un champ magnétique et désintégration

Sous l'effet du champ magnétique local (B_{Local}) le muon entre en précession à une fréquence ω_B (eq. 3.18 [55]). Cette dernière peut être calculée grâce au moment gyromagnétique des muons (γ_μ), d'une valeur de 135.5 MHz/T. Il est impératif de réaliser que ce champ est différent pour chaque site d'implantation de μ^+ et peut varier dans le temps.

$$\omega(B) = \gamma_\mu \cdot B_{\text{Local}} \quad (3.18)$$

La désintégration du μ^+ produit un positron e^+ , un neutrino électronique ν_e , et un

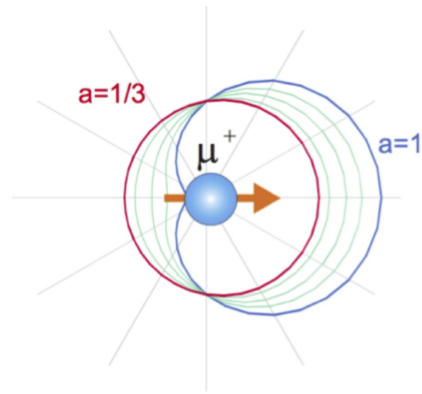


Figure 3.9 – Distribution angulaire de la probabilité de création d'un positron par rapport à la direction du spin du muon (flèche). La distribution pour un e^+ d'énergie maximale ($a = 1$) est asymétrique, ce qui favorise une direction colinéaire au spin du μ^+ . La probabilité de création pour un e^+ peu énergétique ($a = 1/3$) est radiale. Figure utilisée avec l'accord de Prof. Brewer de TRIUMF [53].

antineutrino muonique $\bar{\nu}_\mu$. La prise de mesures lors d'expériences de μ SR est basée sur la détection des e^+ . La figure 3.9 illustre la probabilité d'émission du e^+ en fonction de l'angle entre la direction du spin du μ^+ et l'impulsion du e^+ . Le contour antisymétrique représente la probabilité angulaire de création des positrons les plus énergétiques. Le contour circulaire représente la probabilité angulaire de création des positrons les moins énergétiques. La désintégration produisant un positron d'énergie maximale est beaucoup plus probable que toutes les autres énergies. Par contre, le détecteur n'est pas sensible à l'énergie des positrons, il produit un spectre proportionnel à la somme pondérée de toutes les distributions de probabilités de désintégration. La probabilité de création d'un positron demeure plus grande dans la direction du spin du muon, mais n'est pas 100%.

Le μ^+ implanté dans l'échantillon ressent un champ local et entre en précession. Après quelques microsecondes, le μ^+ se désintègre et émet un e^+ qui est détecté dans un scintillateur. Il est possible de déduire la distribution du champ magnétique dans le cristal en observant le comportement de l'asymétrie spatiale du signal en fonction du temps. Comme chaque muon ne se désintègre qu'une seule fois, il est nécessaire d'échantillonner la dépendance temporelle avec un grand nombre de muons. Les détails du comportement de l'asymétrie en champ magnétique nul et transverse est couvert dans les prochaines sections.

3.2.4 Résonance de spin muonique sans champ magnétique externe (ZF- μ SR)

En champ magnétique appliqué nul, le muon ressent le champ magnétique local produit [56] par les atomes voisins au site d'implantation ou par la composante triplet magnétique non nulle de l'état supraconducteur. La figure 3.10a [53] illustre le montage utilisé pour réaliser une expérience de résonance muonique. Le muon, créé totalement polarisé en surface de la cible, est dirigé vers l'échantillon. À la sortie du guide, le muon active une horloge ultrarapide. Il est ensuite implanté dans l'échantillon où il entre en précession sous l'effet du champ magnétique local. Après un certain temps, il se désintègre en positron qui est à son tour détecté par un des deux détecteurs de part et d'autre de l'échantillon. L'horloge est arrêtée et cet évènement est comptabilisé dans un histogramme associé au détecteur en question. Chaque spectre de μ SR se compose de plusieurs millions de ces évènements.

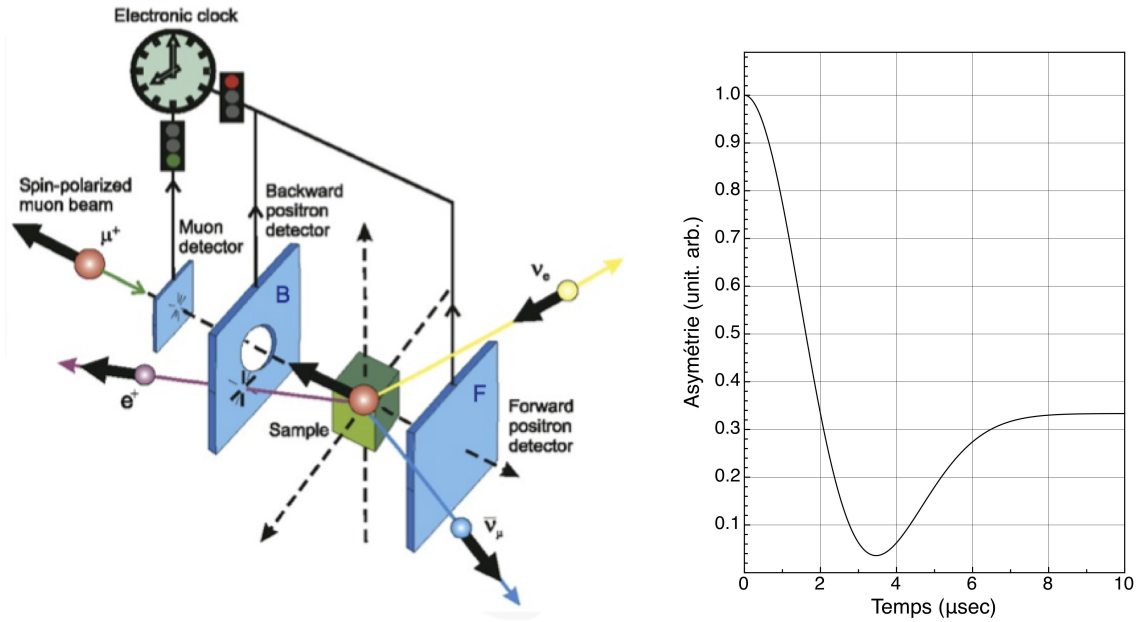
Le spectre enregistré par un seul détecteur, $N_i(t)$ (eq. 3.19), est la superposition du comportement de désintégration du muon de temps de vie τ_μ , de la polarisation angulaire dépendante en temps du spin du muon, $P_i(t)$, et du signal de fond, B_i . L'amplitude maximale, N_i^0 , est le signal maximal par détecteur alors que A_i^0 est la contribution maximale à l'asymétrie par détecteur i . La polarisation $P_i(t)$ (équation 3.20) dépend de la fréquence de précession, ω_μ , produite par le champ magnétique local et de θ_i , le déphasage que le muon subit potentiellement durant son trajet jusqu'au site muonique. La différence normalisée des signaux obtenus à l'avant et à l'arrière de l'échantillon produit une mesure de l'asymétrie en fonction du temps (eq. 3.21). Lors de mesures en champ magnétique, on utilise plutôt les détecteurs de droite et de gauche.

$$N_i(t) = N_i^0 e^{-t/\tau_\mu} [1 + A_i^0 P_i(t)] + B_i \quad | \quad i = 1, 2 \quad (3.19)$$

$$P_i(t) = \cos(\omega_\mu t + \theta_i) \quad | \quad i = 1, 2 \quad (3.20)$$

$$A_{brute}(t) = \frac{[N_1(t) - B_1] - [N_2(t) - B_2]}{[N_1(t) - B_1] + [N_2(t) - B_2]} \quad (3.21)$$

L'équation 3.21 ne tient pas en compte la forme, la position ou l'efficacité des détecteurs. L'équation 3.22 décrit l'asymétrie corrigée en fonction du rapport des intensités maximales de chaque détecteur (α) et du rapport de leur contribution maximale à l'asy-



(a) Schéma du montage de μ SR en champ nul. Le muon (cercle orange) traverse un détecteur et active un chronomètre ultrarapide. Il entre en précession sous l'effet du champ magnétique intrinsèque dans l'échantillon. Quand il se désintègre, il produit un positron (cercle mauve) qui est détecté par un des scintillateurs de part et d'autre de l'échantillon et arrête le chronomètre pour ajouter un événement à un histogramme.[53]

(b) Exemple de courbe Kubo-Toyabe[57] d'asymétrie du signal des muons. L'asymétrie est maximale à $t = 0$. La polarisation des muons diminue avec le temps sous l'effet des différents champs locaux. Après un certain temps les muons sont complètement décorrélés et l'asymétrie globale est statistiquement de $1/3$.

Figure 3.10 – Montage et résultat expérimental typique de μ SR en champ nul

métrie (β). Cette asymétrie corrigée permet d'identifier plus facilement la contribution réelle de chaque source dans le signal total. Elle est donc utilisée dans le reste de l'analyse effectuée dans ce document et sera simplement notée comme $A(t)$.

$$A_{corr}(t) = \frac{(1 - \alpha) + A_{brute}(t)(1 + \alpha\beta)}{(1 + \alpha) + A_{brute}(t)(\alpha\beta - 1)} \quad (3.22)$$

$$\alpha = \frac{N_1^o}{N_2^o} \quad \beta = \frac{|A_1^o|}{|A_2^o|} \quad (3.23)$$

Cette asymétrie, représentée à la figure 3.10b sous la forme normalisée, est modélisée par l'équation de Kubo-Toyabe [57] (eq. 3.24). Afin d'arriver à cette équation, il faut résoudre la valeur moyenne de la polarisation pour une distribution de champ magné-

tique, $D(\omega)$, d'étalement $\Delta\omega$. L'équation 3.25 explicite une solution pour une distribution gaussienne de champs magnétiques locaux.

$$A(t) = \langle P(t, \theta, \omega) \rangle_{\omega, \theta, \phi} = \frac{1}{3} + \int \sin(\theta)^2 \cos(\omega \cdot t) D(\omega) \omega^2 \sin(\theta) d\omega d\theta d\phi \quad (3.24)$$

$$A(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} (1 - (\Delta\omega \cdot t)^2) e^{-0.5(\Delta\omega \cdot t)^2} \quad (3.25)$$

L'équation 3.25 exprime clairement l'effet de la distribution de fréquence de précession, $\Delta\omega$. Pour un champ uniforme, $\Delta\omega$ devient nul et l'asymétrie, $A(t)$, est simplement 1. Avec l'augmentation de la distribution de fréquence, la contribution dépendante en temps acquiert une modulation de type $e^{-(\Delta t)^2}$ et chute inexorablement vers zero en fonction du temps.

Le phénomène est sensiblement le même en présence d'un champ longitudinal faible, mais la composante de $A(t)$ subissant la relaxation est découplée du signal puisque la distribution statistique du champ magnétique interne est dominé par le champ appliqué. Il est plus facile d'identifier un faible signal magnétique interne issu d'un ordre statique sans l'effet de la relaxation de l'asymétrie. L'application d'un champ longitudinal nous informe aussi sur la force de l'interaction entre les spins contribuant à la distribution statistique dans l'échantillon [56]. En effet, il est possible de détruire l'ordre magnétique par l'application d'un grand champ magnétique longitudinal. La valeur du champ à laquelle se produit ce phénomène indique la force de l'interaction entre les spins dans le cristal.

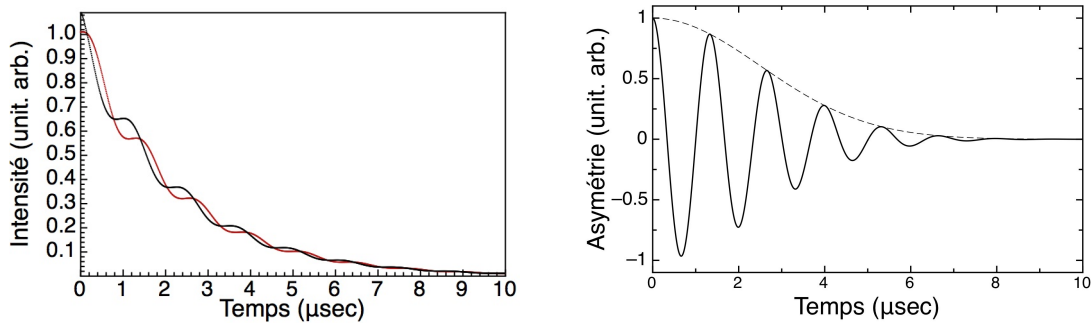
3.2.5 Résonance de spin muonique en champ transverse faible (LTF- μ SR)

En champ transverse, la technique est un peu différente. Le champ magnétique est appliqué longitudinalement au faisceau de muons, mais le spin des muons doit donc être a priori pivoté vers le haut afin qu'il soit perpendiculaire au champ magnétique appliqué. Les détecteurs sont positionnés latéralement, plutôt que devant et derrière, et le signal d'asymétrie contient une oscillation (voir figure 3.11).

La fréquence d'oscillation dominante est donnée par le moment gyromagnétique du muon (eq. 3.18). L'amplitude de cette oscillation relaxe en un temps caractéristique τ

(taux de relaxation $\sigma = 1/\tau$) régie par $\Delta\omega$ dans l'échantillon. La figure 3.11b présente la relaxation typique de l'asymétrie dans un SC, soit la relaxation gaussienne associée à une distribution statique du champ magnétique interne relativement dense et une diffusion des muons dans le cristal très faible [58].

L'enveloppe prendra une forme exponentielle pour les échantillons présentant une faible densité de sites magnétiques dilués dans un milieu non magnétique, ou encore une grande uniformité du champ magnétique appliqué sans contribution nucléaire notable [59]. La transformée de Fourier (FT) du spectre μ SR permet de visualiser directement la distribution de champs locaux perçus par les muons. Une distribution lorentzienne d'étalement $\Delta\omega$ est caractéristique de l'absence de fluctuation des moments locaux, ou alors d'un milieu uniforme sous l'application d'un champ magnétique externe.



(a) Spectre de désintégration issu de chaque détecteur en champ magnétique transverse. Les courbes rouge et noire montrent respectivement les spectres des détecteurs gauche et droit.

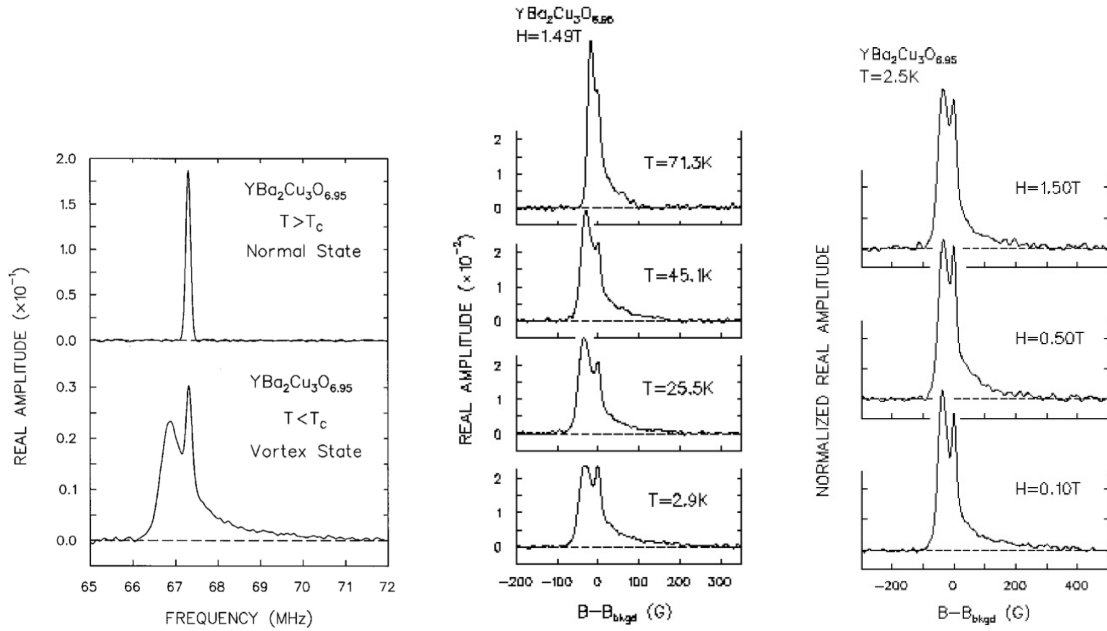
(b) Asymétrie avec une relaxation gaussienne caractéristique d'un système de moment statique et d'un temps de diffusion du muon très grand.

Figure 3.11 – Spectre produit par une expérience de μ SR en champ magnétique transverse.

Comme les supraconducteurs changent complètement de comportement en fonction du champ magnétique à la température critique, la possibilité d'observer l'effet local du champ magnétique est très pertinente à leur étude. Il est aussi possible d'étudier l'évolution de la forme d'exclusion du champ magnétique en fonction de la température.

Dans l'état Meissner, tout le champ magnétique est expulsé du volume SC. En calculant judicieusement l'asymétrie corrigée, il est possible de déterminer la fraction du signal qui disparaît à T_c . La transition à la limite de l'état Meissner est aussi accessible

aux muons. Ces derniers n'affectent pas la phase supraconductrice.



(a) Distribution de fréquence dans l'échantillon dans la phase normale et dans la phase où se forme un réseau de vortex.[58] (b) Dépendance en température du spectre FT des signaux des vortex [60] tel que B_{bkgd} est le champ magnétique appliqué. (c) Dépendance en champ magnétique du spectre FT [60] tel que B_{bkgd} est le champ magnétique appliqué.

Figure 3.12 – Distribution du champ magnétique interne dans le réseau de vortex du SC de type II : YBa₂Cu₃O_{6.95} [60]. Pour les figures b et c, la fréquence a été remplacée par le champ magnétique pour plus facilement identifier la fraction provenant du signal de fond.

Dans la phase des vortex d'Abrikosov, la distribution du champ suit un réseau de vortex. Ce réseau est habituellement beaucoup plus espacé que le réseau cristallin, avec des distances intervortex allant jusqu'à 100Å. Les muons, implantés dans des sites bien déterminés au sein des mailles atomiques, échantillonnent les variations du champ de façon quasi uniforme et produisent un spectre d'asymétrie représentatif. La transformée de Fourier de ce signal d'asymétrie nous informe sur la distribution du champ dans l'échantillon. Cette information est souvent complétée par un spectre de diffraction de neutron SANS afin de déterminer précisément la structure magnétique du réseau de vortex. La figure 3.12 illustre bien le type de spectre attendu suite à la transformée de Fourier du signal d'asymétrie [58, 60]. On y note la présence d'un signal bien prononcé produit par le champ magnétique appliqué lorsque l'échantillon est au-dessus de T_c et l'apparition d'un

signal asymétrique caractéristique du réseau de vortex en dessous de T_c . La structure du signal du réseau de vortex évolue en fonction de la température et du champ magnétique appliqué, mais est toujours asymétrique, tel qu'illustré à la figure 3.3.

3.3 Le cristal de LaRhSi₃

Comme les cristaux de la famille du CePt₃Si [47], le LaRhSi₃ est un matériau métallique sans symétrie d'inversion. Il subit une transition vers l'état supraconducteur à une température critique d'environ 2.2K. Cet état supraconducteur est caractérisé par une longueur de cohérence, $\xi(0)$, de 175nm et une longueur de pénétration, $\lambda(0)$, de 45nm [61, 62]. Ces paramètres définissent un paramètre de GL, κ , de 0.25 plaçant ce système proche de la limite entre les deux types de SC.

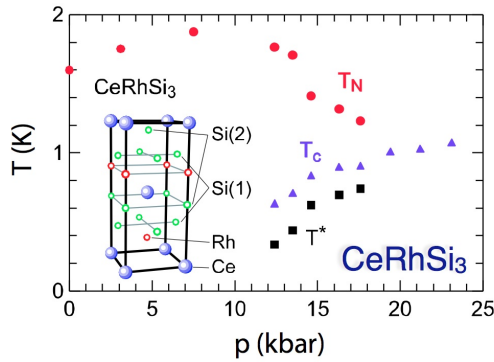
Il se cristallise en structure tétragonale de groupe d'espace I4mm, soit le groupe n°107 (voir figure II.1 à l'annexe II).

Cette famille de matériaux présente une grande gamme de propriétés intéressantes. Le CeRhSi₃, par exemple, est antiferromagnétique (AFM) à pression ambiante, mais subit une transition vers un état supraconducteur sous l'application d'une pression d'environ 11kbar [63]. Nous avons effectué des études μ SR de ce cristal à haute pression [64] avec le groupe de Prof. Kenzelmann du Paul Scherrer Institute en Suisse afin de déterminer la nature de la transition AFM vers SC. Un exemple de résultat est présenté à la figure 3.13.

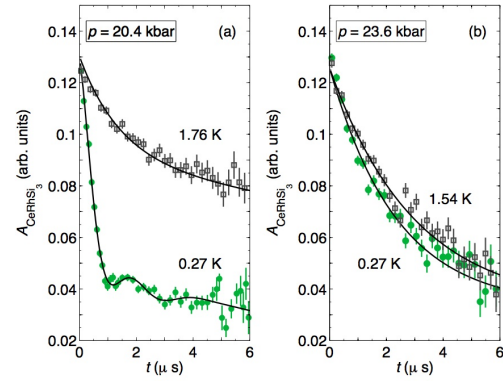
Le cristal de LaRhSi₃ ne présente pas de propriété magnétique comme certains cristaux de cette famille, mais l'absence de symétrie d'inversion spatiale est tout de même caractéristique du système. Cette condition a le potentiel de former un état supraconducteur non conventionnel.

3.3.1 Étude du groupe I4mm

La table des caractères du groupe I4mm (tableau 3.I) nous informe sur les traces des éléments des classes d'équivalence (C_i) dans les représentations irréductibles (irreps ou $\chi^{(i)}$). Avec cette information, il est possible de déterminer quelles irreps composent l'espace tridimensionnel (3D) de \mathbb{R}^3 dans lequel existent les phonons. L'équation 3.26 exprime l'espace spatial comme étant une combinaison d'une irrep 1D symétrique (direc-



(a) Diagramme de phase du CeRhSi_3 [63]. Sous T_N en rouge, le système est antiferromagnétique. À haute pression, sous T_c en mauve, le système est SC.



(b) Asymétrie μSR du CeRhSi_3 pour différentes pressions et températures [64]. À 20.4 kbar, la relaxation et l'oscillation de l'ordre magnétique est visible sous T_c . À 23.6 kbar, aucune oscillation n'est visible dans la phase supraconductrice.

Figure 3.13 – Présence d'un ordre AFM dans le CeRhSi_3 : diagramme de phase et spectre μSR .

tion z) et d'une irrep 2D mixte (plan (a,b)). L'espace dans lequel existent les phonons n'est donc ni symétrique ni antisymétrique, mais plutôt globalement mixte. L'équation 3.13 force le sous-espace des spins participant à la formation des paires de Cooper à être également de symétrie mixte afin de conserver la propriété antisymétrique de la fonction d'onde supraconductrice (eq. 3.27) [65].

Tableau 3.I – Table des caractères du sous-groupe $I4mm$ sans la translation ($1/2$ $1/2$ $1/2$)

	$1C_1$	$1C_2$	$2C_3$	$2C_4$	$2C_5$
$\chi^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\chi^{(2)}$	1	1	-1	-1	1
$\chi^{(3)}$	1	1	1	-1	-1
$\chi^{(4)}$	1	1	-1	1	-1
$\chi^{(5)}$	2	-2	0	0	0

$$\mathbb{R}_{I4mm}^3 = \chi^{(1)} \oplus \chi^{(5)} \quad (3.26)$$

$$|\mathbb{R}_{I4mm}^3\rangle = |\text{symétrique}\rangle \oplus |\text{mixte}\rangle$$

$$|\Psi_0\rangle = |\mathbb{R}_{I4mm}^3\rangle \otimes |\text{Spin}\rangle \rightarrow |\text{Spin}\rangle = |\text{antisymétrique}\rangle \oplus |\text{mixte}\rangle \quad (3.27)$$

Cette propriété du LaRhSi₃ est à la base de la motivation qui nous a incités à étudier ce système. Compte tenu de la symétrie mixte du sous-ensemble de spins électroniques dans la supraconductivité, il est possible que la phase supraconductrice produise une brisure spontanée de symétrie temporelle. Le champ magnétique intrinsèque à la phase supraconductrice devient alors visible par les muons. De plus, compte tenu de la symétrie du plan (a,b), nous avons jugé pertinent de conserver cette symétrie dans l'expérience. Pour ce faire, le champ magnétique devra être appliqué uniquement de façon colinéaire à l'axe *c* du cristal pour conserver cette symétrie.

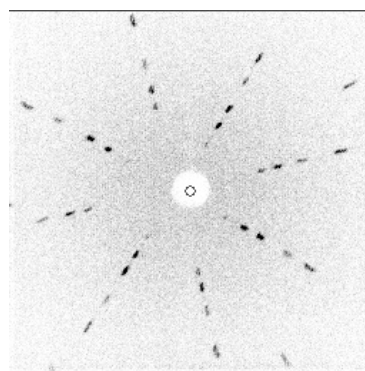
3.3.2 Croissance

L'étude du LaRhSi₃ a débuté suite à la croissance d'échantillons cristallins par la méthode du flux d'étain. Les résultats de cette étude sont publiés dans mon mémoire de maîtrise [66]. On y observe des inclusions d'étain qui subissent une transition SC au-dessus de la température critique du LaRhSi₃. Des résultats moins affectés par la présence d'étain montrent des comportements intéressants qui laissent présager que le LaRhSi₃ serait un SC de type II avec un faible champ critique H_{c1} [67]. Kurita *et al* rapportent aussi une anisotropie dans l'application du champ magnétique. Tel que mentionné à la section 3.3.1, l'application du champ magnétique le long de l'axe cristallin *c* ou dans le plan (*a, b*) change radicalement la nature de la transition SC. Nous avons donc repris cette expérience en 2010 avec pour but de vérifier la possibilité que le système soit un SC de type II.

Comme cette étude a déjà été effectuée pour le LaRhSi₃ polycristallin par Anand *et al.* [62], nous avons opté pour l'étude du cas monocristallin dans l'espoir d'observer un phénomène plus complet. Un échantillon polycristallin de LaRhSi₃ de plusieurs grammes a donc été produit à la stoechiométrie de 1 : 1 : 3.3 [68, 69] dans un four triarc à l'Université



(a) Croissance du LaRhSi_3 dans la fournaise optique du laboratoire de Prof. Balakrishnan. On remarque un étalement très long de la zone de chauffage étant donné la haute conductivité thermique du métal.

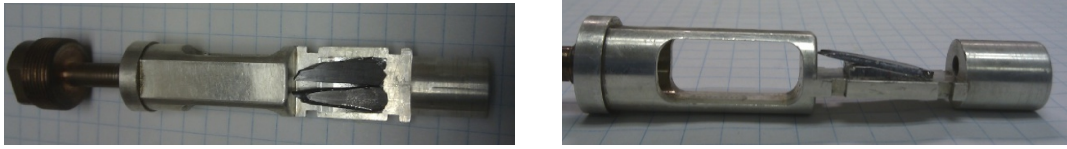


(b) Spectre Laue de l'axe C du cristal LaRhSi_3 , désaxé de 11° par rapport à la verticale. On n'observe aucune trace de dédoublement de cristallites.

Figure 3.14 – Croissance et caractérisation cristallographique de l'échantillon de LaRhSi_3 .

McMaster avec l'aide de M. Garrett. Ce polycristal a ensuite été utilisé comme base dans une fournaise optique au laboratoire du professeur Balakrishnan à l'Université Warwick à Coventry au Royaume-Uni. La stœchiométrie finale du cristal unique est de 1 : 1 : 3. La figure 3.14a montre une partie du processus de croissance dans la fournaise optique et illustre bien la difficulté à conserver la zone chaude localisée dans un matériau aussi bon conducteur thermique qu'un métal. La figure 3.14 présente le patron de diffraction de rayons X Laue produit par le cristal résultant.

On remarque dans la figure 3.14b que le cristal produit un patron présentant la signature typique de la symétrie quadruple de l'axe c de la structure tétragonale du LaRhSi_3 sans aucun dédoublement. Afin d'optimiser la surface d'exposition aux muons (figure 3.15b), le cristal a été coupé le long de l'axe de croissance. Cette coupe produit un patron pivoté de 11° dans le sens antihoraire par rapport à la verticale. Afin de conserver l'orientation désirée, le support à échantillon a été incliné (figure 3.15b). L'uniformité du grain cristallin résultant nous a permis de produire plusieurs tranches d'environ 3cm de longueur pour l'expérience de μSR (figure 3.15).



(a) Deux échantillons de LaRhSi_3 d'environ $3.8\text{cm} \times 1.5\text{m}$ coalignés sur un support d'échantillon en argent pour l'expérience de μSR .

(b) Vue de côté de l'échantillon de LaRh_3 incliné de 11° pour aligner l'axe cristallin c avec le faisceau de muon.

Figure 3.15 – Échantillon de LaRhSi_3 sur le support d'échantillon en argent pour une expérience de μSR . Le faisceau sur la ligne de muon M15 est perpendiculaire à la surface plane du support d'échantillon.

3.3.3 Caractérisation

Comme le rapporte la littérature [62], le LaRhSi_3 est métallique et subit une transition vers l'état supraconducteur à environ 2.2K. Les figures 3.16 et 3.17 montrent cette transition dans la chaleur spécifique ainsi que le comportement de T_c en fonction du champ magnétique appliqué.

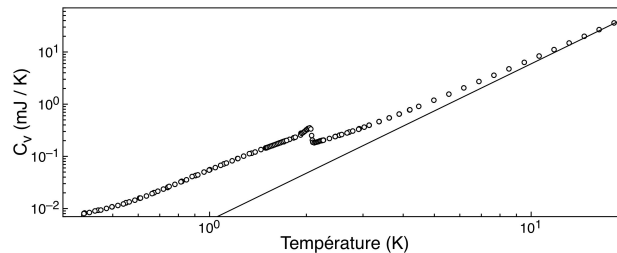


Figure 3.16 – Chaleur spécifique brute du LaRhSi_3 en fonction de la température sous un champ magnétique de 15G le long de l'axe cristallin c . La ligne noire correspond à la contribution brute des phonons, de la pastille de mesure et de la graisse Apiezo N.

Le coefficient de Sommerfeld, $\gamma = 5.45 \pm 0.05 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$, nous indique que les électrons ne sont pas particulièrement lourds. Le saut en chaleur spécifique, ΔC_v , de $7.45 \pm 0.05 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ est typique pour un SC suivant la loi BCS qui prédit $7.8 \text{ mJ}/(\text{mol K}^2)$ dans la limite propre cristalline. Le LaRhSi_3 se comporte donc comme un bon métal et subit une transition telle que le prédit la loi BCS.

La figure 3.18 présente la dépendance en champ magnétique de la même chaleur spécifique. On note que la signature de la supraconductivité disparaît complètement entre 2.2K et 2.25K, nous donnant ainsi une idée claire de $T_c(H = 0)$. La transition, quoique

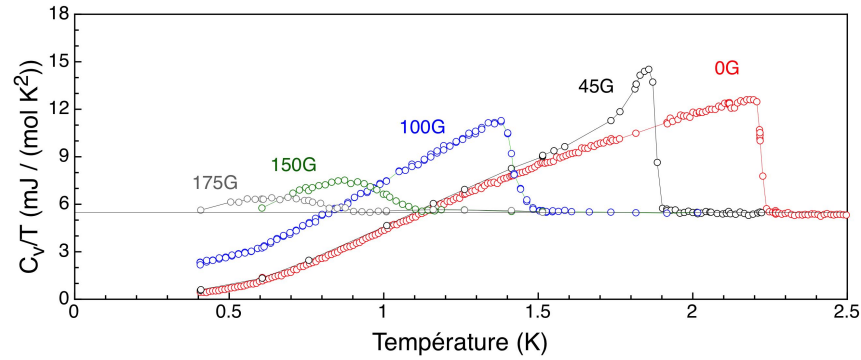


Figure 3.17 – Chaleur spécifique du LaRhSi_3 en fonction de la température pour différents champs magnétiques le long de l'axe cristallin c . En rouge à 0G, en noir à 45G, en bleu à 100G, en vert à 150G et en gris à 175G. On note une contribution électronique en γT pour les températures au-dessus de T_c et un saut caractéristique à la transition SC.

difficile à résoudre, reste visible jusqu'à 0.4K aux environs de 175G.

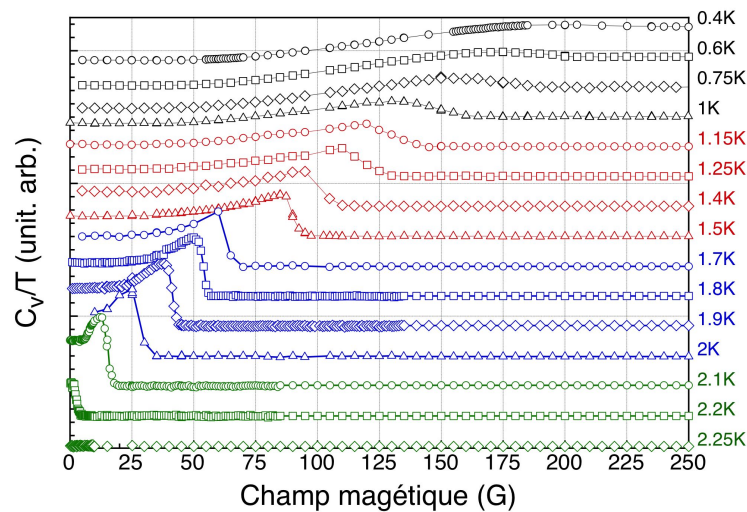
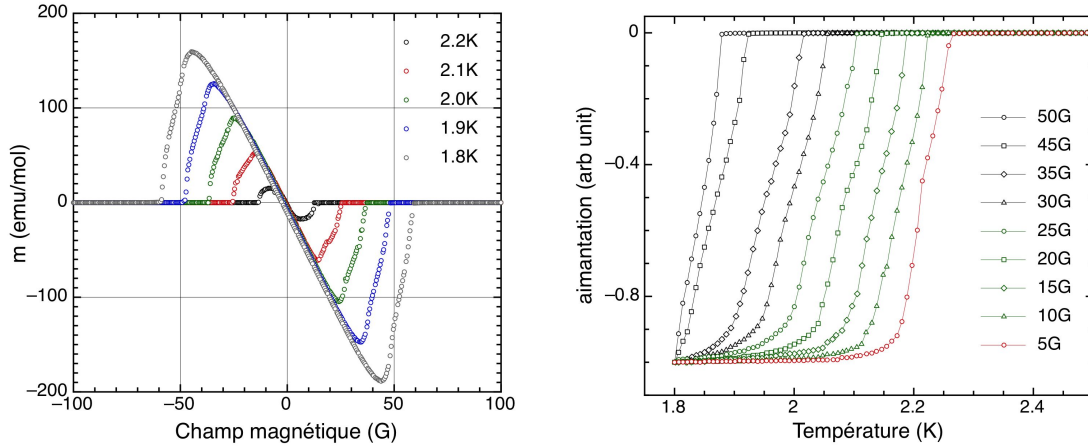


Figure 3.18 – Contribution électronique à la chaleur spécifique du LaRhSi_3 en fonction du champ magnétique appliqué le long de l'axe cristallin c . Les températures vont de 0.4K (en haut de la figure) à 2.25K (en bas de la figure). Le champ critique est inversement proportionnel à la température.

Selon Kurita *et al.* [67], le système LaRhSi_3 présente une signature de nature « faiblement » type II. La figure 3.19a montre effectivement un comportement parfaitement diamagnétique pour les faibles valeurs de champs magnétiques appliqués, mais la chute en aimantation jusqu'au champ magnétique critique est très abrupte pour un SC du type II. Cette chute en aimantation aux environs de $0.65H_c$, tel qu'identifiée par Kurita *et al.*,

semble plus caractéristique d'une phase transitoire où les lignes de champ magnétique forment des domaines normaux non cohérents, comme le décrit DeGennes [70].



(a) L'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. Le signal linéaire à faible champ est caractéristique du diamagnétisme dans l'état Meissner. La transition du régime linéaire vers le champ critique H_c est très abrupte pour un état de vortex.

(b) Aimantation normalisée en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués montrant l'évolution de la température critique T_c .

Figure 3.19 – Aimantation du LaRhSi_3 pour un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe cristallin c .

Avec l'hypothèse de deux régimes distincts dans l'état SC du LaRhSi_3 , nous pouvons identifier deux champs magnétiques critiques. Le premier champ critique est déterminé là où l'aimantation du système quitte le régime linéaire dans la figure 3.19a, alors que le second champ critique est le champ auquel le système n'est plus diamagnétique. La figure 3.20 illustre les valeurs de ces deux champs critiques issus de l'aimantation en fonction de la température.

3.4 Étude μSR du LaRhSi_3

3.4.1 En champ magnétique nul

L'étude μSR du LaRhSi_3 en champ nul a déjà été réalisée au *Tri-University Meson Facility* (TRIUMF) en 2010 et rapportée dans mon mémoire de maîtrise [66], puis confirmée par Anand *et al.* [62] en 2011. Comme le montre la figure 3.21 de mon mémoire,

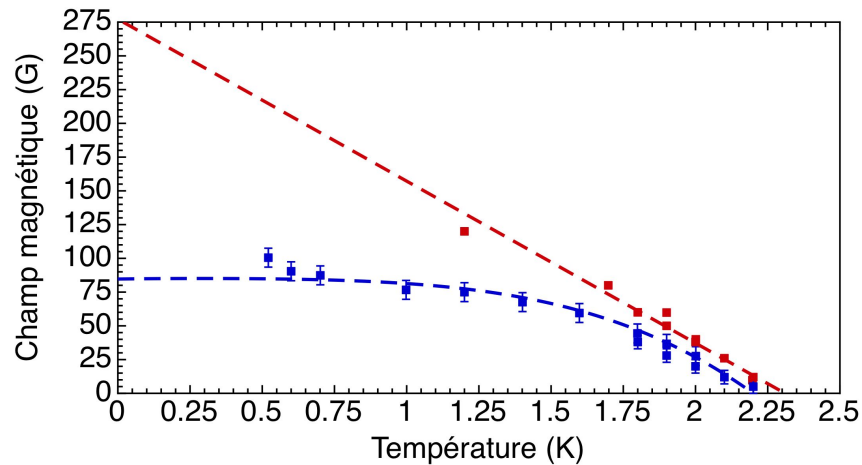


Figure 3.20 – Diagramme de la phase supraconductrice du LaRhSi_3 . Les points bleus représentent le champ magnétique auquel l'aimantation du système quitte le régime linéaire. Les points rouges représentent le champ magnétique auquel le système n'est plus diamagnétique. Les lignes tiretées sont des guides visuels.

il n'y a aucun changement du taux de relaxation de l'asymétrie de part et d'autre de T_c . Cette relaxation constante indique que la distribution de champ magnétique interne perçu par les muons aux sites d'implantation ne change pas sous la température critique.

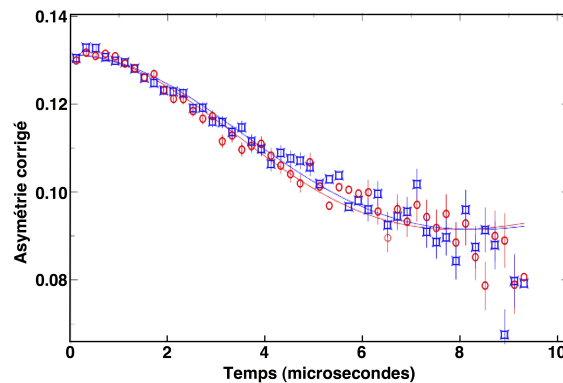


Figure 3.21 – Asymétrie en champ nul du LaRhSi_3 . $T > T_c$ en rouge et $T < T_c$ en bleu. L'absence de changement de relaxation à T_c signifie que la phase supraconductrice, malgré sa symétrie mixte, ne contient pas de moment magnétique intrinsèque. Figure issue de mon mémoire de maîtrise[66].

Cette observation, possible seulement grâce à la nature locale de la sonde, est essentielle à la compréhension du mélange d'états de spins singulet/triplet nécessaire à la formation de l'état fondamental antisymétrique dans les SC sans symétrie d'inversion. L'absence de champ magnétique interne indique l'absence de composante triplet (symé-

trique) dans le sous-espace des électrons participant à la phase supraconductrice, tel que discuté à la section 3.3.1. Ce résultat indique aussi que la composante de symétrie dite mixte de l'équation 3.27 produit des quasi-particules de moments cinétiques nuls.

3.4.2 En champs magnétiques transverses

Les mesures en champs magnétiques transverses le long de l'axe cristallin c ont été effectuées sur M15 à TRIUMF en août 2013. La figure 3.22 montre un spectre typique issu de cette expérience. Une première analyse visuelle nous informe sur les différentes contributions à l'asymétrie. Environ 50% du signal relaxe dans les premières quatre microsecondes, faisant passer l'asymétrie d'environ 0.16 à 0.08. Cette contribution est due aux μ^+ dans l'échantillon. Le signal demeure ensuite constant en asymétrie au-delà de quatre microsecondes. Cette asymétrie constante est attribuable aux μ^+ implantés dans l'argent du porte-échantillon qui ne produit pas de relaxation notable.

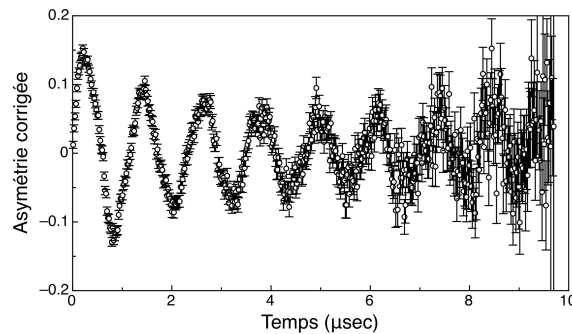


Figure 3.22 – Asymétrie corrigée du signal μ SR typique pour un champ magnétique appliqué transverse aux spins des muons. On note une relaxation de l'asymétrie des muons dans l'échantillon lors des premières $4\mu\text{s}$ alors que l'asymétrie des muons dans le porte-échantillon demeure constante sur toute la plage temporelle. Ce spectre a été mesuré à 250mK.

La relaxation des μ^+ dans les premières microsecondes, tel qu'expliqué à la section 3.2.5, est causée par la distribution non uniforme du champ magnétique interne. Dans le cas du LaRhSi_3 , cette distribution de champ magnétique interne provient du mécanisme d'expulsion du champ magnétique par le volume supraconducteur. Ce mécanisme donne naissance à une zone d'exclusion, état Meissner, et une zone de pénétration de profondeur λ . On remarque aussi un léger déphasage du signal au temps zéro. Ce déphasage, noté θ dans l'équation 3.20, est acquis par le muon lors du trajet vers l'échantillon.

L'évolution de l'amplitude du signal, présentée à la figure 3.23a pour une température de 250mK, nous a permise de vérifier qu'environ 50% des muons s'arrêtaient dans l'état SC. Tel qu'attendu, la fréquence perçue par la fraction des muons implantés à l'extérieur de l'échantillon est donnée par l'équation 3.18 pour le champ magnétique appliqué.

Une analyse de la transformée de Fourier (FT), à la figure 3.24, montre clairement l'évolution des champs magnétiques internes perçus par les muons. L'amplitude du signal, $P(B)$, représente la contribution au signal $A(t)$ produit par B_{Local} , le champ magnétique perçu par les muons à chaque site d'implantation.

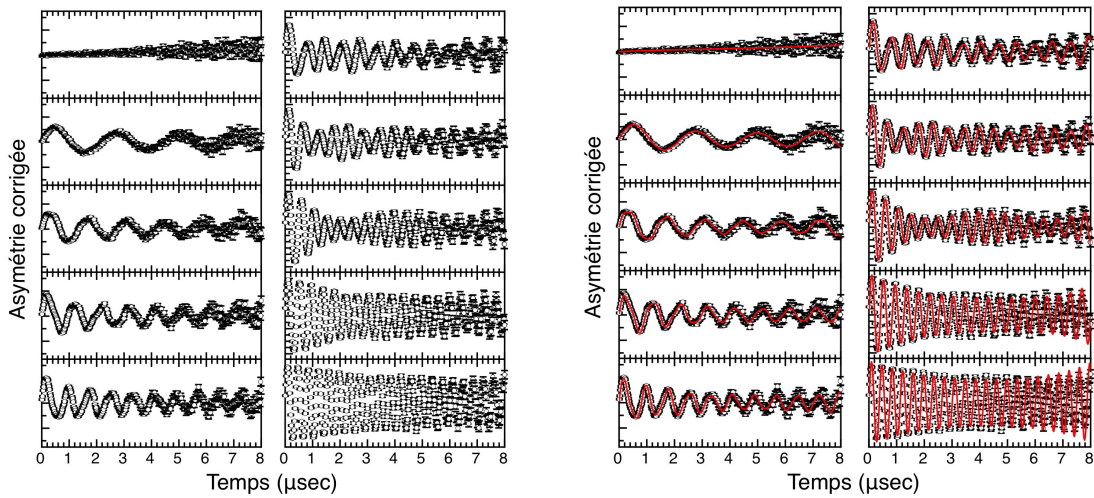
La forme lorentzienne des pics de la FT confirme que le système orbital du LaRhSi_3 est largement dilué dans un milieu non magnétique, comme on s'y attendait pour le La^{3+} non magnétique [59]. Un modèle de plusieurs contributions de fonctions de Lorentz (eq. 3.28) s'ajuste très bien au spectre de FT tel que présenté à la figure 3.24 et nous en apprend davantage sur les champs magnétiques perçus par les muons, B_i , et la distribution de chaque valeur de champs, ΔB_i .

$$P(B) = \sum_i \frac{A_i \Delta B_i}{\pi((B - B_i)^2 + (\Delta B_i)^2)} \quad (3.28)$$

Le signal FT est majoritairement composé d'un pic principal, mais on note l'apparition de deux pics secondaires avec l'augmentation du champ magnétique appliqué. Le pic principal provient vraisemblablement de l'environnement de l'échantillon, du porte-échantillon et du signal de fond. Cette contribution au signal est d'étalement magnétique, ΔB , constant et de position, B_{Local} , égale au champ magnétique appliqué. Cette fraction du signal est donc le bruit de fond.

Les pics secondaires exhibent deux comportements bien différents. Le premier est fixe en champ magnétique, à 169G pour l'échantillon à 250mK dans la figure 3.24. Il augmente en amplitude avec l'augmentation du champ magnétique appliqué. Le deuxième pic secondaire, moins important en amplitude que le précédent, apparaît seulement lorsque le champ magnétique appliqué est de l'ordre de $0.5H_c(T)$, soit environ 85G pour l'échantillon à 250mK dans la figure 3.24.

Le premier pic secondaire, fixe en champ magnétique observé, est la signature caractéristique de la zone de haute densité de flux magnétique en périphérie de l'état Meissner[70].



(a) Asymétrie corrigée du signal μ SR à 250mK pour un champ magnétique appliqué le long de l'axe c . Première colonne, de haut en bas : 0G, 30G, 50G, 60G et 75G. Deuxième colonne, de haut en bas : 115G, 135G, 155G et 195G.

(b) Asymétrie du signal μ SR en champ magnétique à 0.25K (en noir) et transformée de Fourier du modèle ajusté (en rouge) pour les mêmes champs magnétiques appliqués.

Figure 3.23 – Asymétrie corrigée du signal μ SR et ajustement de l'asymétrie à 250mK pour différents champs magnétiques le long de l'axe c .

Les lignes de champ magnétique exclues de l'état Meissner s'accumulent dans une couche d'épaisseur $\lambda(T)$, voir l'équation 3.3. Dans cette zone périphérique à l'échantillon, le champ magnétique atteint une valeur critique, $H_c(T)$ pour les types I et $H_{c2}(T)$ pour les types II. Cette partie de l'échantillon, maintenant normale, ne perçoit pas de changement de champ magnétique local avec l'augmentation du champ magnétique appliqué. En contrepartie, sa contribution au signal augmente en amplitude au fur et à mesure que $\lambda(T)$ augmente jusqu'à ce que l'échantillon retourne complètement à l'état normal. On remarque effectivement pour un échantillon à 250mK (fig. 3.24) que le pic à 169G augmente en amplitude jusqu'à un champ magnétique appliqué de l'ordre de 170G. Cependant, il est complètement absent dès que le champ magnétique appliqué franchit le champ critique. La valeur du champ magnétique local caractérisant ce pic pour différentes températures est une mesure directe du champ critique, $H_c(T)$.

Le second pic est caractérisé par un B_{Local} plus bas que le champ magnétique appliqué, mais systématiquement proche de ce dernier. Ce signal n'est pas sans rappeler la figure 3.12b où l'on observe la position de la structure de vortex relative à la valeur du champ

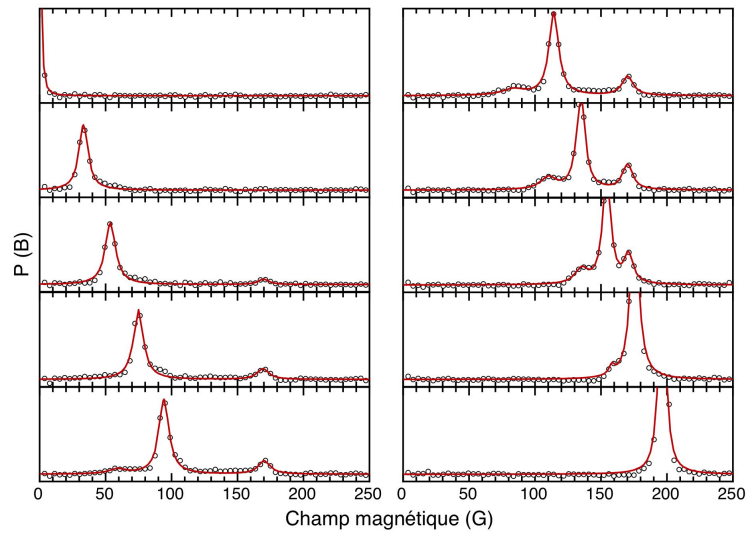


Figure 3.24 – Transformée de Fourier de l’asymétrie corrigée à 0.25K en champ magnétique. Première colonne, de haut en bas : 0G, 30G, 50G, 75G et 95G. Deuxième colonne, de haut en bas : 115G, 135G, 155G, 175G et 195G

appliqué [58]. Il est malheureusement impossible de résoudre la forme de cette structure précisément étant donné la faible intensité de ce pic par rapport au reste du signal. Cette contribution au signal disparaît lorsque le champ magnétique appliqué atteint H_c et que les trois pics du spectre FT se rejoignent en un seul. Ce pic, qui n’apparaît qu’entre $0.5H_c$ et H_c , est vraisemblablement attribuable à la formation d’un ensemble de domaine non SC dans le volume. Ces domaines ne peuvent pas être des zones d’inclusion magnétique puisque le champ magnétique local en périphérie de ces domaines serait H_c , comme dans le cas du premier pic secondaire. De plus, la position relative de ce pic par rapport au champ magnétique appliqué correspond au comportement des vortex présenté par J.E. Sonier[58]. Il est raisonnable de croire que ces domaines sont issus de la formation de vortex magnétiques.

La figure 3.23b montre la qualité de l’ajustement de l’équation 3.28 aux données expérimentales. La convolution des 3 pics en fonction du champ magnétique appliqué reproduit parfaitement les phénomènes d’oscillation, de battement et de recouvrement de l’asymétrie qu’exhibe le signal expérimental.

La figure 3.25 illustre bien le comportement des 3 contributions aux signaux pour différentes températures. On remarque que la position du plateau associé à $H_c(T)$ dimi-

nue avec l'augmentation de la température. La valeur du champ magnétique du bruit de fond est, quant à elle, égale aux champs magnétiques appliqués pour toutes les températures étudiées. Le deuxième pic secondaire, qui apparaît aux environs de $0.5H_c$, est lui aussi présent pour toutes les températures et demeure systématiquement sous la valeur du champ magnétique appliqué.

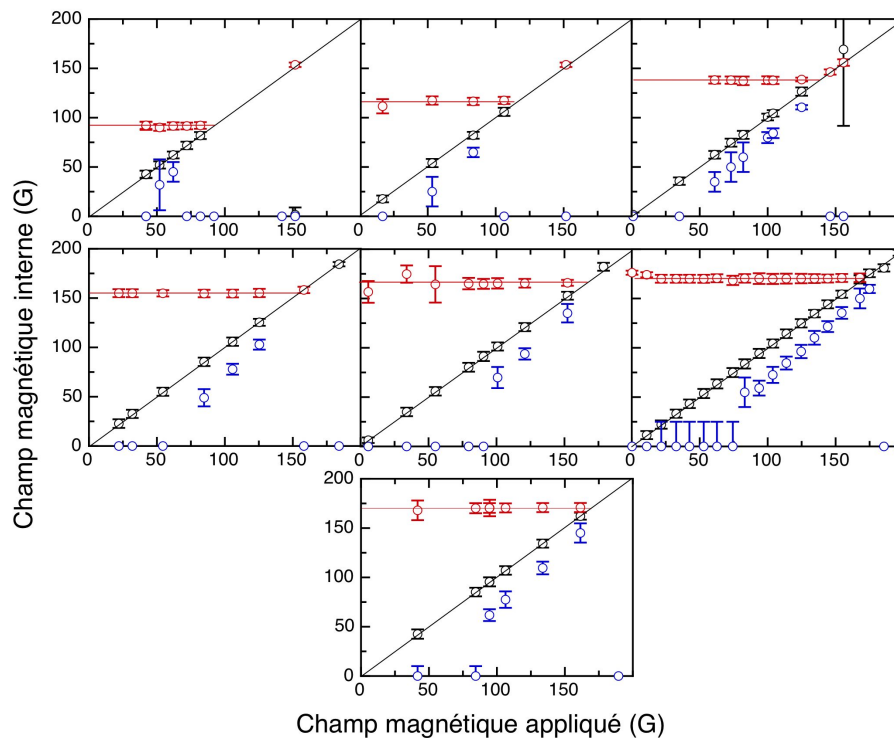


Figure 3.25 – Valeurs des champs magnétiques internes tirées du spectre FT pour différentes températures. Ligne du haut : 1.5 K, 1.25K et 1K. Ligne du centre : 750mK, 500mK et 250mK. Figure du bas : 15mK. En rouge : contribution des muons dans le volume à H_c . En noir : contribution des muons en dehors du volume de l'échantillon. En bleu : contribution des muons dans les vortex de l'échantillon. Les lignes pleines sont des guides visuels.

Un échantillon SC de type II dans la phase Abrikosov présente un signal asymétrique en champ magnétique tel qu'expliqué à la section 3.2.5 et illustré à la figure 3.12.

À la lumière du comportement du second pic secondaire à la figure 3.24 et du champ magnétique recensé à la figure 3.25, il n'est pas déraisonnable de faire un rapprochement entre les résultats publiés par Kurita *et al.* [67] et le comportement typique du type II (figure 3.12).

Une alternative à la formation de vortex serait la présence de domaines de démagnéti-

sation tel que proposé par DeGennes[70] et observé par Egorov *et al*[71]. Ce cas forcerait la formation de domaines de hauts champs magnétiques locaux comparables à ce qui est déjà observé dans le régime purement Meissner, plutôt qu'une contribution d'un champ magnétique inférieur au champ appliqué. Prozorov[72] propose alternativement une percolation de domaines normaux non cohérents localisés entre les domaines SC. Ce processus entraînerait par contre une distribution beaucoup plus large du champ magnétique interne. Ces domaines non cohérents peuvent contenir une quantité arbitraire de lignes de champ magnétique allant du champ appliqué à H_c . Seule la formation de domaines cohérents explique la présence systématique d'une contribution sous la valeur de champ magnétique appliqué.

La figure 3.26 reprend là où la figure 3.20 a été laissée et ajoute les valeurs mesurées de H_c issues de l'analyse du spectre de μ SR en fonction de la température. Les valeurs du plus grand des deux champs critiques, H_{c2} , proviennent ainsi de la zone de haute densité de champ magnétique en périphérie de la zone d'exclusion. Le plus petit des deux champs critiques, H_{c1} , est la valeur du champ magnétique appliqué où l'on observe l'apparition d'un deuxième pic secondaire, tel que répertorié à la figure 3.25.

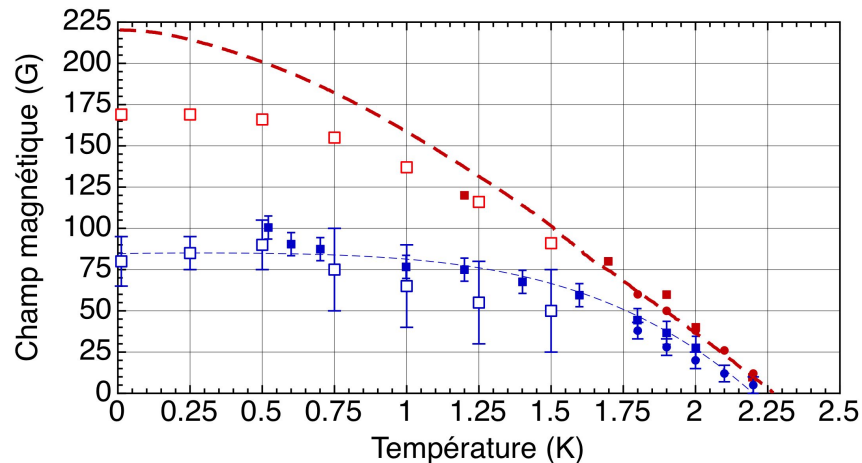


Figure 3.26 – Diagramme de la phase supraconductrice. En rouge : valeurs de $H_{c2}(T)$. En bleu : dépendance en température de H_{c1} où se forme la phase transitoire. Symboles pleins : valeurs issues des mesures d'aimantation. Symboles vides : valeurs issues de l'analyse du spectre μ SR. La courbe en traits pointillés bleus est un guide visuel. La courbe pointillée rouge est la valeur théorique du champ d'inclusion de vortex limitant dans la limite propre [41].

La formation d'un plateau en H_{c2} au sommet du dôme supraconducteur pour les basses

températures nous confirme que le *gap* SC ne forme pas de noeuds, tel que discuté à la sous-section 3.1.6, et est donc de symétrie *s*. L'extrapolation de la courbe nous informe aussi que $H_{c2}(T = 0)$ est de $(169.0 \pm 0.5 \text{ G})$ tel que rapporté dans la littérature [62]. Cette valeur de H_{c2} correspond à 77% de la valeur limite propre attendue pour le champ limitatif par les vortex [41], illustré par la ligne pointillée rouge à la figure 3.26.

L'ajustement des données d'aimantation et de μSR semble confirmer que le deuxième pic secondaire correspond bel et bien au début de la plage de champ magnétique où le SC débute la transition de l'état Meissner vers une phase d'Abrikosov. La présence de vortex explique le comportement du champ local perçu par les muons, mais la fraction du signal ayant ce comportement ne permet pas une analyse complète d'un réseau de vortex. La raison pour laquelle la contribution des vortex est aussi faible n'est pas claire. Comme Kurita *et al.* le proposent, le système semble n'être que faiblement type II.

3.5 Conclusion

En bref, le système LaRhSi_3 est un supraconducteur faiblement type II présentant une phase transitoire s'étalant sur près de la moitié du champ critique, contrairement à ce qui a été rapporté dans un échantillon polycristallin [62]. L'absence de symétrie d'inversion ne force pas le système à briser la symétrie d'inversion temporelle lors de la transition supraconductrice. La symétrie du *gap* semble être isotrope et forme un SC de symétrie *s*, comme l'illustre la formation du plateau dans le champ critique pour les faibles valeurs de température.

Une étude comparative pour un champ magnétique appliqué selon les différentes orientations cristallines révélera potentiellement l'anisotropie dans la phase SC du système. Cependant, comme l'application du champ magnétique dans le plan (a,b) briserait la symétrie mixte du groupe d'espace électronique, le phénomène qui en résulterait ne nous informerait pas sur l'absence de la symétrie d'inversion, mais plutôt sur l'effet d'une asymétrie complète.

3.6 Contributions de l'auteur

J'ai organisé et participé sur place à la croissance de l'échantillon de LaRhSi_3 avec l'expertise de M. Garrett de l'Université McMaster et du Prof. Balakrishnan de l'Université Warwick.

J'ai aligné et caractérisé le cristal grâce aux infrastructures du Prof. Gaulin au *Brockhouse Institute of Material Research* à Hamilton, en Ontario. Ces tâches ont été effectuées grâce à la machine de diffraction de rayons-X de type Laue sous la supervision du Dr. Dabkowski. J'ai mesuré la chaleur spécifique et l'aimantation dans le PPMS et le SQUID Quantum Design du Prof. Bianchi à l'Université de Montréal.

J'ai rédigé les demandes de temps expérimental et participé aux processus de validation des demandes par un comité d'expert. J'ai organisé et effectué la résonance de spin muonique sur la machine M15 au centre de recherche TRIUMF à Vancouver sur le campus de University of British Columbia. Toutes les mesures de μSR ont été prises avec l'aide de mon collègue B. Prévost.

Excluant la figure 3.21 issue de mon mémoire de maîtrise, tous les résultats de μSR sur le système LaRhSi_3 présentés dans ce document ont été analysés dans le cadre de mon doctorat grâce à un code de ma conception (voir annexe V). La conceptualisation et la compréhension des techniques expérimentales et analytiques de μSR ont été assistées par Dr. Morris, Prof. Kiefl et Prof. Brewer lors de l'école d'été TSI 2011 et lors des diverses expériences effectuées à TRIUMF.

CHAPITRE 4

ÉTUDE DES CHAMPS MAGNÉTIQUES INTERNES DANS LA PHASE AFM DU NIT-2Py EN CHAMP MAGNÉTIQUE NUL

Ce chapitre porte sur l'étude du champ magnétique interne dans l'aimant organique NIT-2Py. Une première section présente la nature du magnétisme dans les aimants moléculaires organiques. La seconde est une revue de la caractérisation et des propriétés déjà répertoriées du cristal de NIT-2Py. Finalement, une dernière section décrit la caractérisation du champ magnétique interne par μ SR.

4.1 L'aimantation dans les cristaux de molécules organiques

L'aimantation dans les systèmes magnétiques organiques est produit par les orbitales électroniques moléculaires non remplies. Comme l'aimantation des systèmes métalliques dans lesquels les orbitales atomiques d et f ne sont pas remplies, l'aimantation des systèmes organiques provient des électrons non couplés dans les orbitales moléculaires. Ces électrons conservent un moment cinétique intrinsèque (*spin*) de $1/2$, donc un moment magnétique non nul. D'un point de vue chimique, il est très intéressant que ces molécules demeurent stables malgré leurs orbitales non remplies. D'un point de vue physique, la possibilité de manipuler l'ordre magnétique dans les cristaux grâce aux configurations moléculaires est particulièrement fascinante.

Il n'existe que six configurations possibles dans le cas de l'interaction entre deux atomes portant chacun un électron de spin $1/2$. La figure 4.1 [73] schématise ces configurations dans le cas de deux atomes d'hydrogène formant une paire moléculaire H_2 . Si chacun des électrons demeurent sur un atome d'hydrogène, on observe quatre permutations regroupées en un état singulet de moment cinétique nul et un état triplet de moment cinétique total 1. Ces configurations minimisent l'interaction coulombienne entre les électrons.

Dans le cas où les électrons peuvent passer d'un atome à l'autre, ils pourront former les deux dernières configurations. Dans celles-ci, les spins des électrons doivent être antiparallèles afin de respecter le principe d'exclusion de Pauli.

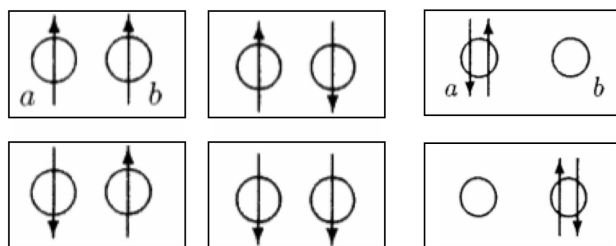


Figure 4.1 – Les six configurations possibles des spins électroniques sur deux atomes d'hydrogène [73]. Les quatre configurations de gauche sont formées pour minimiser l'interaction coulombienne. Elles forment un singulet et un état triplet. Pour les deux configurations de droite, où les électrons sont sur un seul atome, les spins doivent être antiparallèles pour minimiser l'énergie d'exclusion de Pauli.

Ces six états se forment en fonction de la dominance de l'énergie d'interaction coulombienne en comparaison à l'énergie cinétique plus large pour les états plus étalés. Dans le cas des molécules organiques, la mécanique est exactement la même. L'équilibre entre l'interaction coulombienne et le principe d'exclusion dicte la localisation des électrons.

La figure 4.2 [74] montre la distribution radiale des fonctions d'ondes électroniques pour deux électrons localisés sur deux atomes. Dans le cas où les deux électrons sont de spins antiparallèles, ils forment un système dit liant (« bonding »). Dans le cas où les électrons sont de spins parallèles, ils forment un état antiliant (« antibonding »).

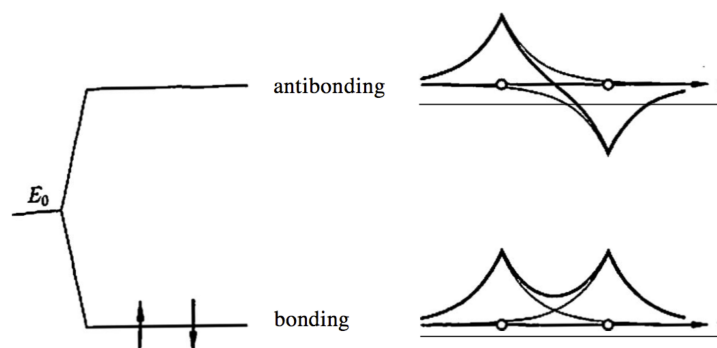


Figure 4.2 – Configurations liante et antiliante d'orbitale moléculaire [74]. Dans ce cas, l'état liant est plus bas en énergie que l'état antiliant. À gauche : séparation E_0 entre les deux configurations. À droite : recouvrement et évitement des fonctions d'ondes localisées sur les atomes illustrés en blanc.

La configuration énergétique de ces états dépend du système. En modifiant la géométrie du système ou en appliquant un champ magnétique, il est possible d'inverser cette

situation. La figure 4.2 présente un cas où l'état liant minimise l'énergie.

En 1963, H.M. McConnell [75] se base sur ces principes d'agencement liant / antiliant électronique et publie un mécanisme d'interaction magnétique entre les orbitales de molécules organiques. Il propose un modèle dans lequel l'interaction entre les orbitales moléculaires de deux molécules voisines dépend de l'orientation réciproque de ces dernières. La figure 4.3 présente une schématisation de ce modèle.

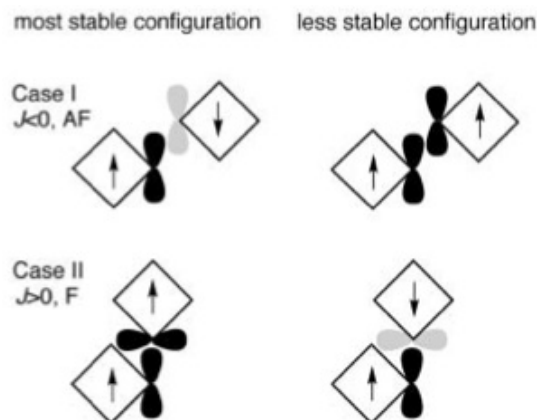


Figure 4.3 – Schémas du modèle de McConnell [75] pour des orbitales moléculaires. Les losanges représentent chaque molécule. Les flèches représentent la direction moyenne du spin de chaque molécule. La couleur des orbitales (grises ou noires) représente l'orientation du spin dans chacune des zones alors que leurs formes schématisent l'orthogonalité des orbitales moléculaires. Cas I : interaction antiferromagnétique causée par le principe d'exclusion de Pauli pour les orbitales liantes. Cas II : interaction ferromagnétique pour minimiser l'énergie d'interaction coulombienne du système antiliant.

Le modèle de McConnell explique que pour des orbitales voisines de même configuration géométrique (liante), le principe d'exclusion de Pauli force les spins de ces dernières à être antiparallèles afin de minimiser l'énergie d'interaction (cas I). Le système est donc antiferromagnétique (AFM). Pour les orbitales antiliantes, l'énergie d'interaction coulombienne est minimisée en alignant les spins (cas II) et le système est ferromagnétique (FM). Ce modèle suppose que chaque électron demeure localisé dans l'orbitale moléculaire qui lui est propre. Dans la majorité des cas, les molécules forment plutôt un dimère. En stabilisant les radicaux au moyen d'anneaux aromatiques [76], les molécules évitent la dimérisation et forcent les orbitales moléculaires à rester non remplies sur chacune des molécules.

La forme et l'orientation des orbitales moléculaires sont essentielles à la nature de l'ordre magnétique qui se produit dans les cristaux organiques. En altérant la forme, la taille, l'anneau aromatique attaché et la densité des molécules, les orbitales moléculaires changent et il est possible de « contrôler » l'interaction entre elles. Ce type de contrôle, impossible dans les aimants métalliques, permet d'altérer directement l'ordre magnétique [77].

L'ordre magnétique n'est pas la seule chose qu'il soit possible de contrôler grâce à la forme des orbitales moléculaires. Certains matériaux subissent une transition isolant / métal sous pression lorsque la configuration moléculaire déforme les dispositions des orbitales [78]. Ce genre de phénomène est produit par les changements de recouvrement des orbitales moléculaires et par des modifications importantes de la géométrie cristalline du système.

Après la publication du modèle de McConnell, quelques antiferroaimants organiques ont été découverts [76], mais le premier ferroaimant organique observé est la phase β du p-NPNN dont la température de transition est 0.6 K [79, 80]

4.1.1 La famille des nitroxydes de nitronyle

La famille des nitroxydes de nitronyle, dont le p-NPNN présenté à la figure 4.4b, est un groupe de radicaux dont la charge non couplée se trouve sur la branche O-N-C-N-O de l'anneau d'imidazole-oxyde-oxyde (fig. 4.4a). Sur cette figure, les signes + et - d'un côté du radical identifient la charge délocalisée non couplée. Même lorsque la molécule est stabilisée par un anneau aromatique, comme à la figure 4.4b, la charge délocalisée alterne entre les deux branches d'oxydation de l'azote de l'imidazole-oxyde-oxyde.

Cette charge non couplée porte un moment magnétique d'un magnéton de Bohr, $1 \mu_B$, associé à un spin 1/2. En 1995, Zheludev *et al.* effectuent une étude de diffraction de neutrons de l'ordre FM du p-NPNN [82]. Le raffinement du spectre obtenu grâce aux neutrons polarisés leur permet de reconstruire la densité de spins de cette molécule (fig. 4.4c). Cette densité de spins s'accorde parfaitement aux calculs *ab initio* [83] et présente une haute densité sur les branches N-O du radical.

La distribution de densité de spins est perpendiculaire au plan de l'imidazole-oxyde-oxyde et rappelle l'image du modèle de McConnell illustré à la figure 4.3. La structure ma-

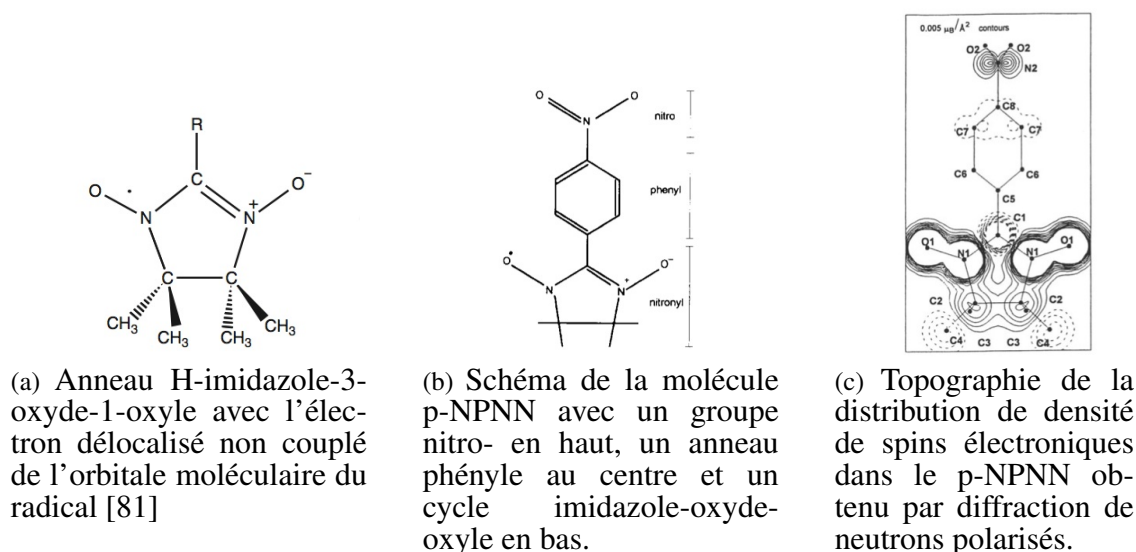
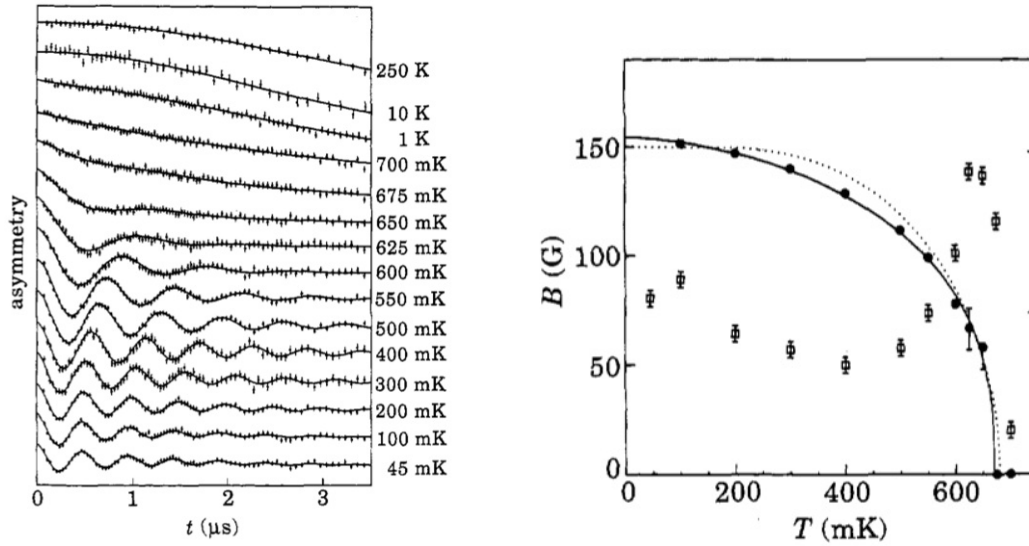


Figure 4.4 – Radical p-NPNN et distribution de densité de spins obtenue par diffraction de neutrons polarisés [82]. Les électrons sont localisés sur la branche O-N-C-N-O de l'imidazole-oxyle-oxyle.

gnétique du cristal composé de ces molécules dépend directement de l'orientation qu'elles prendront lors de la cristallisation. Le p-NPNN présente d'ailleurs plusieurs phases cristallines dont chacune possède une configuration magnétique différente [79, 84]. La phase β du p-NPNN qui présente l'ordre ferromagnétique change de configuration d'orbitale à 6.5 kbar [85] et devient antiferromagnétique.

Une des méthodes utilisées pour caractériser l'ordre magnétique, hormis la diffraction de neutrons, est la résonance de spin muonique (μ SR). Il est possible d'observer le champ magnétique interne apparaissant sous T_c par μ SR.

Tel qu'expliqué à la section 3.2, les muons sondent l'environnement magnétique local de leur site d'implantation. Dans la revue de littérature sur le sujet, Yaouanc et Dalmas De Réotier [59] notent que l'observation de la formation d'un champ magnétique interne sous T_c grâce aux techniques de μ SR est une preuve irréfutable de l'existence d'une corrélation à longue portée. L.P. Le *et al.* [87] et S.J. Blundell *et al.* [86, 88] effectuent des expériences de μ SR en champ nul (ZF- μ SR) sur le p-NPNN. Ils observent effectivement le signal caractéristique d'un champ magnétique interne (fig. 4.5). L'asymétrie du signal (fig. 4.5a) montre clairement l'oscillation produite par le champ interne dont la dépendance en température est explicitée à la figure 4.5b.



(a) Spectre d'asymétrie μ SR de la phase β du p-NPNN pour différentes températures. L'oscillation est produite par le champ magnétique interne au site d'implantation du muon suite à la formation de l'ordre FM sous T_c .

(b) Dépendance en température du champ magnétique interne tel qu'observé par les muons (points noirs). Le trait pointillé est l'ajustement d'un modèle « champ moyen » alors que le trait plein est le modèle phénoménologique de l'équation 4.1. Les carrés vides illustrent le comportement du taux de relaxation associé au signal oscillant qui disparaît à T_c .

Figure 4.5 – Spectre d'asymétrie μ SR et comportement du champ magnétique interne dans le p-NPNN [86].

$$B(T) = B_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\alpha} \right]^{\beta} \quad (4.1)$$

Le modèle phénoménologique présenté à l'équation 4.1 est une méthode succincte de décrire le comportement du champ magnétique interne à la fois proche de T_c et à basse température [76, 87, 88] (fig. 4.5b). L'exposant critique β décrit le comportement aux environs de T_c . Des valeurs de 0.325 ou 0.365 sont caractéristiques d'un système de spins 1D (Ising) ou 3D (Heisenberg). Une valeur de 0.5 est plutôt indicative d'un système « champ moyen » [73, 89]. Il est rare que la précision des mesures permette d'identifier la nature Ising, Heisenberg ou « champ moyen » d'un système magnétique.

Le paramètre α , quant à lui, décrit le comportement du champ interne pour les faibles températures. Les valeurs attendues de α sont habituellement de 1.7 ou 2, respectivement associées aux systèmes isotropes ferro- ou antiferromagnétiques [59]. Ce paramètre est

typiquement résolu avec beaucoup plus d'aisance compte tenu du comportement plus uniforme des champs magnétiques internes pour les faibles valeurs de T .

Nous avons pour but d'émuler ces mesures pour un cristal composé d'une molécule parente au p-NPNN, c'est à dire le NIT-2Py.

4.2 Le NIT-2Py

Le NIT-2Py ou 2-(2-pyridyle)-4,4,5,5,-tétraméthyle-4,5-dihydro-1,H-imidazole-3-oxyde-1-oxyde pour la nomenclature rigoureuse, est une molécule de la même famille que le p-NPNN. La figure 4.6a présente un schéma de celle-ci et illustre la densité de spins du radical hautement localisée sur la branche N-O de l'imidazole-oxyde-oxyde. Les calculs de structure de densité de spins (fig. 4.6b) ont été effectués par N. Gauthier [81] grâce au programme *Gaussian*. Les domaines en couleur schématisent la géométrie de la densité de spins. La couleur, rouge ou bleu, représente respectivement la polarisation *up* ou *down* de chaque domaine. On remarque que la densité de spins suit exactement la structure observée dans le p-NPNN par la diffraction de neutrons par Zheludev *et al.* [82].

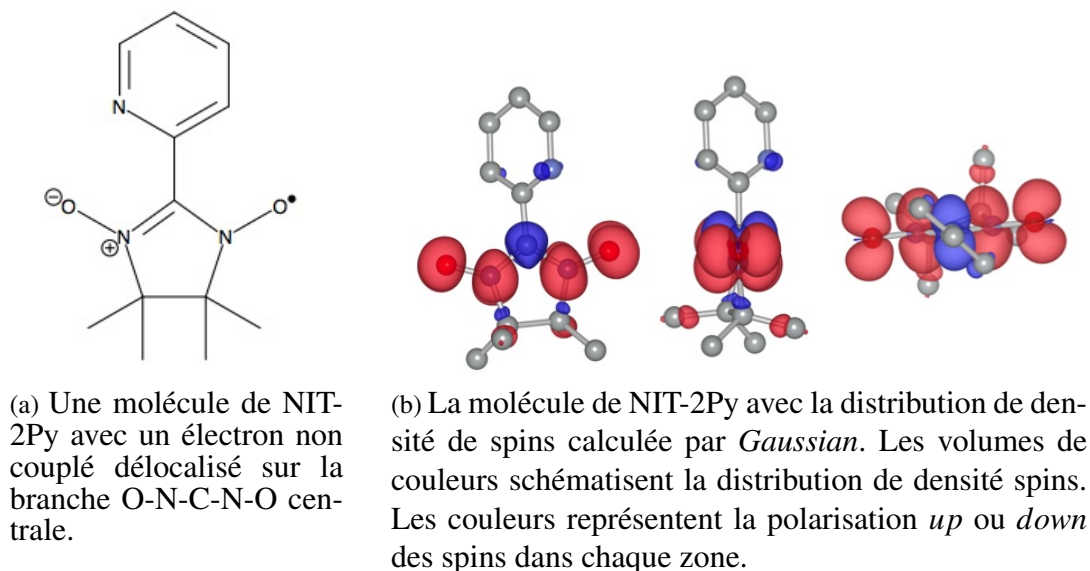


Figure 4.6 – La molécule de NIT-2Py et la densité de spins calculée par *Gaussian* [81]

Il est important de noter la présence exclusive des spins sur la branche O-N-C-N-O du cycle imidazole-oxyde-oxyde ainsi que la différence de polarisation des spins entre les branches O-N et le site central du carbone. L'ensemble des orbitales moléculaires d'une

seule molécule ne contient globalement que $1 \mu_B$ puisque ces domaines ne possèdent qu'un électron non couplé. Ce moment magnétique moléculaire forme la base de la structure magnétique du cristal magnétique organique.

Le NIT-2Py se cristallise sous plusieurs structures [81]. Ce chapitre porte seulement sur la phase α , tel que présentée à la figure 4.7a. Cette phase présente une structure de faible symétrie. Elle est détaillée davantage à l'annexe III. L'alignement moléculaire est tel que les groupes O-N-C-N-O des imidazole-oxyde-oxydes de chaque molécule s'alignent dans le plan $(\bar{1} 0 2)$. On remarque clairement ces plans à la figure 4.7a dans la sous-figure illustrant la direction \vec{b} . La cellule unitaire du NIT-2Py contient 8 molécules divisées en deux groupes de sites non équivalents.

La synthèse des molécules a été faite à l'Université Claude Bernard Lyon 1 par le Prof. Luneau et un étudiant au Ph.D., Anthony Lannes. La cristallisation de la phase α -NIT-2Py a été effectuée par Nicolas Gauthier et Reza Moosavi Askari à l'Université de Montréal. Pour les détails de synthèse, consultez le mémoire de maîtrise de N. Gauthier [81].

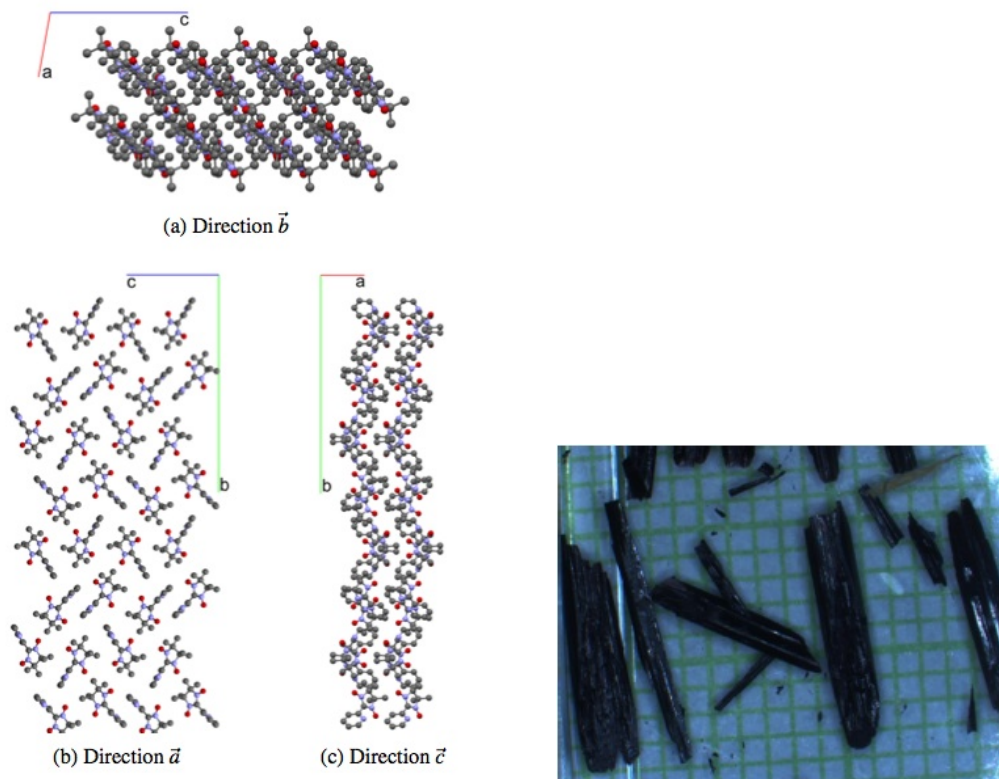
La figure 4.7b montre un exemple de cristaux obtenus par Gauthier *et al.* La synthèse des cristaux de NIT-2Py produit des aiguilles relativement fines, contrairement à l'échantillon atypiquement gros apparaissant ici. Ces aiguilles croissent typiquement le long de l'axe $(1 0 0)$, ce qui a permis de les coaligner pour l'expérience de μ SR présentée à la section 4.3.

4.2.1 Les propriétés du NIT-2Py

L'étude du NIT-2Py a débuté lorsque le groupe du Prof. Luneau, qui devait fournir un cristal d'un système de spin $1/2$ sur un réseau 2D (NIT-CN), n'a pas pu reproduire la synthèse. Ils ont donc offert une panoplie de cristaux de la famille NIT. Les mesures de l'aimantation du NIT-2Py (fig. 4.8) montraient un comportement intéressant. Nous étions curieux de voir ce qui se produirait à plus basse température.

$$1/\chi = \left[\frac{3k_B}{(\mu_{eff})^2 N_A} \right] (T - \theta_{CW}) \quad (4.2)$$

Afin de pouvoir analyser les données de susceptibilité magnétique dans le régime pa-



(a) Orientation cristalline \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . On note dans le schéma de la direction \vec{b} la formation des plans $(\bar{1} 0 2)$ selon lesquels les anneaux imidazole-oxyde-oxyde s'alignent.

(b) Cristaux typiques de α -NIT-2Py. Les cristaux de cette phase croissent en aiguilles ou en agglomérats d'aiguilles orientées le long de l'axe a .

Figure 4.7 – Structure cristalline du α -NIT-2Py [81, 90]

ramagnétique (χ_{para}) à haute température (fig. 4.8), nous avons corrigé le signal (χ) pour la contribution diamagnétique des orbitales moléculaires remplies (χ_{dia}), la constante de Pascal et autres contributions [92]. La sous-figure présentant le test statistique du chi-carré (fig. 4.8) montre la qualité de l'ajustement de la loi de Curie-Weiss (eq. 4.2) en fonction de la correction diamagnétique employée. Après toutes ces corrections, l'ajustement final produit une température de Curie-Weiss (θ_{CW}) de -1.38 ± 0.05 K, associée à une interaction antiferromagnétique, et un moment efficace (μ_{eff}) correspondant à un spin 1/2 [81].

En observant la dépendance en température et en champ magnétique de l'aimantation et de la chaleur spécifique, Gauthier a construit le diagramme de phase du NIT-2Py (fig. 4.8). Un détail important à noter : l'aimantation forme un plateau à $0.5\mu_B/molécule$ de 2

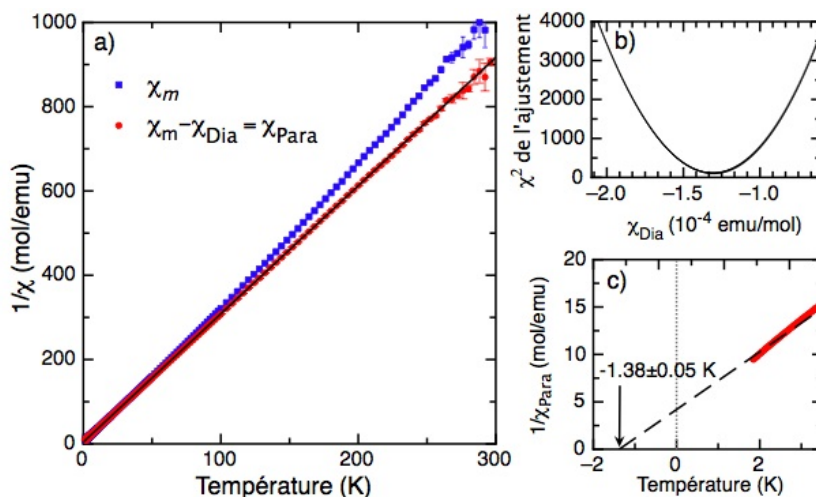


Figure 4.8 – Sous graphique (a) : Inverse de la susceptibilité magnétique (χ) du NIT-2Py. En bleu : données non corrigées pour la contribution diamagnétique du cristal (χ_m). En rouge : susceptibilité paramagnétique (χ_{Para}) corrigées pour la contribution diamagnétique (χ_{Dia}) et ajustées à la loi de Curie-Weiss [91]. Sous-graphique (b) : test statistique χ^2 de l'ajustement de la loi de Curie-Weiss en fonction de la correction diamagnétique. Sous graphique (c) : Température de Curie-Weiss d'environ -1.38K dénotant une interaction antiferromagnétique. [81, 92]

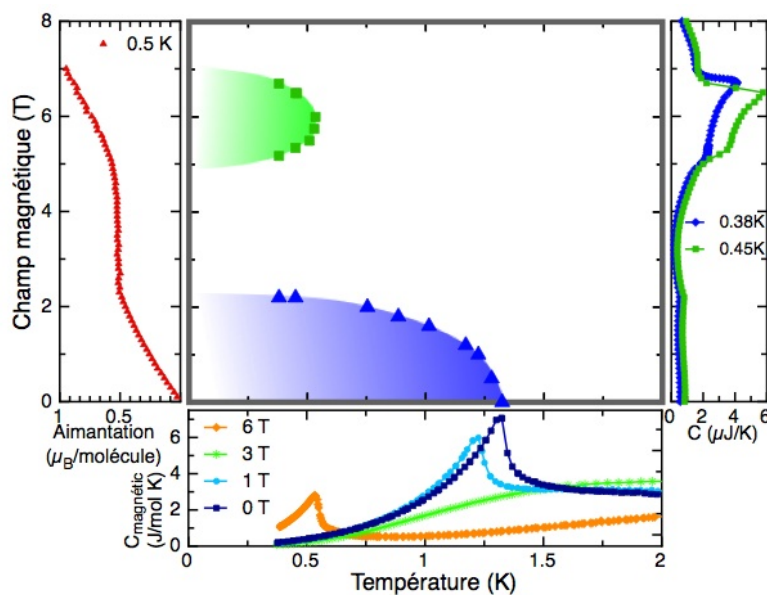
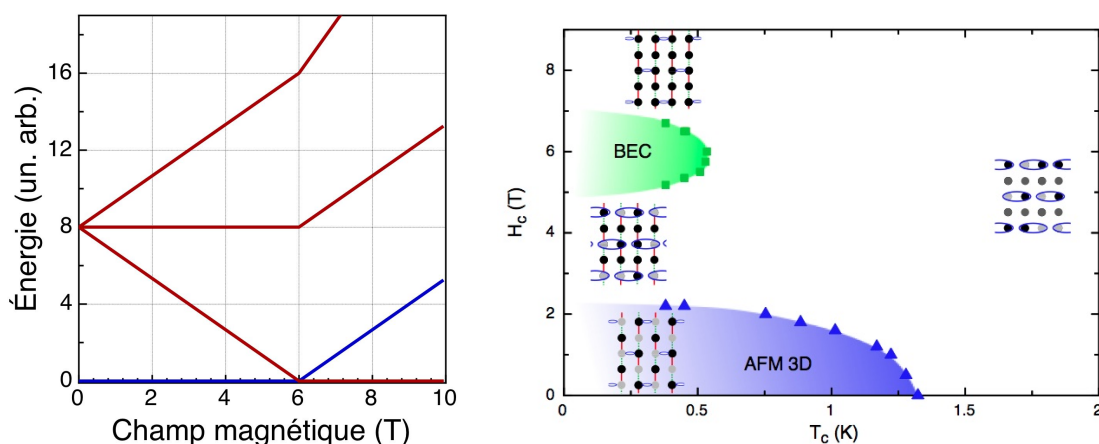


Figure 4.9 – Diagramme de phase du NIT-2Py en fonction des comportements de l'aimantation (à gauche), de la dépendance en température de la chaleur spécifique (en bas) et de la dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique (à droite). Le plateau en aimantation de 2 T à 5 T correspond au changement de régime en chaleur spécifique.[81]

à 5T avant d'atteindre $1\mu_B/molécule$ à 7T. Il est impossible d'obtenir un moment efficace de $0.5\mu_B/molécule$. Gauthier propose donc que les deux sites non équivalents de la cellule unitaire aient un comportement différent en fonction du champ magnétique, mais qu'un champ magnétique de 7T polarise la totalité de ces molécules.

En suivant le développement des anomalies de Schottky dans la chaleur spécifique, il propose que les molécules qui ne contribuent pas à l'aimantation sous 6T se dimérisent avec un voisin de même symétrie. La figure 4.10a illustre l'effet Zeeman sur les états singulet et triplet formés par les spins de deux molécules dimérisées dans le cristal de NIT-2Py en fonction du champ magnétique [93]. Si deux molécules forment effectivement un état singulet en se dimérisant, ils n'en sortiraient qu'au-delà du champ magnétique forçant le croisement de l'état triplet le plus bas en énergie et l'état singulet. Dans ce cas-ci, Gauthier détermine que ce processus se produit à 6T.



(a) Diagramme énergétique des états singulet et triplet de la dimérisation de deux molécules de NIT-2Py. En bleu : l'énergie de l'état singulet. En rouge : les niveaux d'énergie de l'état triplet. Le croisement à 6T provoque une inversion de l'état fondamental en passant de l'état singulet vers l'état le moins énergétique du triplet dont le moment magnétique est non nul.

(b) Diagramme de phase magnétique du NIT-2Py. Dans le dôme AFM en bleu, la moitié des molécules sont dans l'ordre AFM et l'autre moitié forme un état lié singulet (noté par des petites ellipses bleues). Entre 2 et 5 T, à basse température, le système est saturé pour les molécules qui étaient AFM et le reste est toujours dans l'état singulet. Au-dessus de 7 T tout le système est saturé par le champ magnétique appliqué.

Figure 4.10 – Diagramme de phase magnétique en fonction des configurations magnétiques moléculaires [81]

La présence de cet état dimérisé implique que seule la moitié des molécules participent

à l'ordre AFM sous 2T (fig. 4.10b). Les muons peuvent nous informer sur la présence de l'état dimérisé puisqu'une réduction de moitié du nombre de molécules contribuant au champ magnétique interne réduirait considérablement les champs magnétiques perçus par les muons implantés dans l'échantillon.

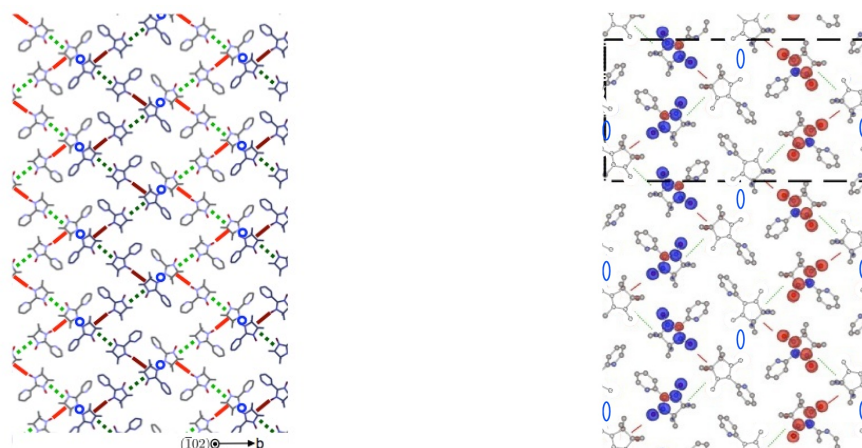
4.2.2 L'organisation interne des spins dans le NIT-2Py

En effectuant des calculs de structure électronique, Gauthier propose un modèle dans lequel les molécules de NIT-2Py interagissent de façon fortement antiferromagnétique dans le plan ($\bar{1} 0 2$), tel que présenté à la figure 4.11a, et faiblement ferromagnétique entre ces plans. Il propose que chaque molécule possède entre 2 et 3 proches voisins dans ce plan. Les liens entre chacune de ces molécules sont représentés par des lignes rouges, des lignes vertes ou des ellipses bleues à la figure 4.11a. Les liens rouges et verts forment des structures en zigzags dans le plan et identifient une interaction purement antiferromagnétique entre les molécules de NIT-2Py. Les cercles bleus forment un lien entre ces zigzags et relient les paires de molécules qui se dimérisent d'après le modèle proposé.

La figure 4.11b reprend le plan ($\bar{1} 0 2$) en illustrant la densité de spins électroniques localisée sur les molécules, *up* en rouge et *down* en bleu. Les molécules dimérisées, reliées par les ellipses bleues, ne portent plus de densité de spins dans cette figure. Leur contribution au moment magnétique global est nulle due à la formation d'états singulets. Le système ressemble donc à une série de chaînes ferromagnétiques où les molécules interagissent au travers d'un voisin commun qui ne possède pas lui-même de moment net puisqu'il est dimérisé avec un autre voisin. Ces chaînes se forment le long de l'axe $(1 0 \bar{2})$ et sont polarisées identiquement le long de cette direction. Elles alternent de polarisation de spins dans la direction $(0 1 0)$ et interagissent ferromagnétiquement le long de l'axe $(\bar{1} 0 2)$.

4.2.3 Le calcul des champs magnétiques internes dans le NIT-2Py

Les calculs de densité de spins électroniques par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) par *ABINIT* nous permettent aussi de connaître le potentiel électrostatique en tout point dans le cristal. Pour les détails des calculs, voir la maîtrise de N. Gauthier



(a) Schéma de l'interaction antiferromagnétique entre les molécules dans le plan $(\bar{1} 0 2)$. Les lignes vertes et rouges sont les interactions antiferromagnétique entre les molécules. Les cercles et les ellipses bleues identifient les paires de molécules qui forment un état singulet sous 5T.

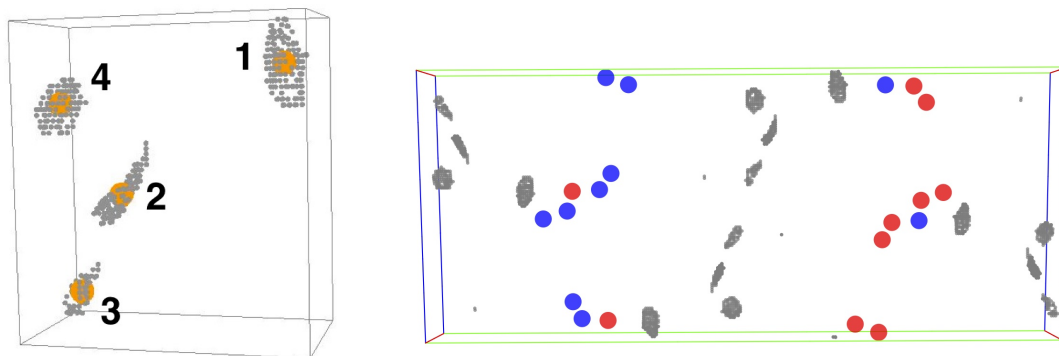
(b) Plan $(\bar{1} 0 2)$ du cristal avec les interactions des molécules et densité d'électrons portant un spin *up* ou *down*, rouge ou bleu. Le code de couleur est le même pour les interactions. La moitié des molécules ne porte pas de moment magnétique puisqu'elles se dimérisent avec une molécule voisine (cercles bleus).

Figure 4.11 – Schémas de l'interaction intermoléculaire dans le plan $(\bar{1} 0 2)$ [81]. Si le système se dimérise, il se forme des chaînes uniformément polarisées le long de l'axe $(1 0 \bar{2})$, alternant de polarisation entre elles dans la direction $(0 1 0)$ et interagissant ferromagnétiquement le long de l'axe $(\bar{1} 0 2)$.

[81]. Le potentiel électrostatique nous informe sur les points d'implantation des μ^+ . Les calculs DFT produisent quatre domaines minimum dans le potentiel où les muons positifs peuvent s'implanter. La figure 4.12 présente ces quatre domaines d'implantation des muons dans la cellule magnétique du NIT-2Py.

Avec l'information de la figure 4.11 illustrant la densité de spins et celle de la figure 4.12 identifiant les sites d'implantation des muons, il m'a été possible de calculer le champ magnétique local perçu par les muons. Les détails de mes calculs sont colligés à l'annexe VI. Il s'agit d'intégrer la contribution dipolaire produite par chaque élément de volume des orbitales moléculaires. Il est important de considérer la densité de spins en tout point de ces orbitales fournies par les calculs DFT, l'orientation de chaque molécule et la distance entre la molécule et le site d'implantation.

Afin de pouvoir vérifier la formation des dimères dans le cristal, les champs internes



(a) Disposition des minima de potentiel électrostatique les uns par rapport aux autres. En gris : étalement des minima calculés par DFT. En orange : position moyenne au centre des minima.

(b) Disposition des minima de potentiel électrostatique par rapport aux branches O-N-C-N-O dans un cristal de NIT-2Py. En gris : minima de potentiel électrostatique. En bleu et en rouge : Atomes O-N-C-N-O du NIT-2Py colorés pour représenter la polarisation dominante du spin sur chaque molécule (*up* ou *down*).

Figure 4.12 – Géométrie des sites d’implantation muonique dans le cristal de NIT-2Py. Un des sites se retrouve proche des molécules de NIT-2Py alors que les trois autres sont centrés entre les chaînes de molécules magnétiques.

Tableau 4.I – Résultats des simulations de champs magnétiques internes

Site	Champ magnétique (G) sans états singulets	Champ magnétique (G) avec états singulets
1	1300 ± 300	1300 ± 300
2	1700 ± 300	120 ± 30
3	1700 ± 300	90 ± 20
4	250 ± 150	85 ± 20

ont été calculés dans le cas où toutes les molécules contribuent aux champs magnétiques internes en plus du cas où la moitié d’entre elles forment des états dimérisés singulet sans moment magnétique. Ces valeurs moyennes calculées pour les quatre sites d’implantation muonique (tab. 4.I) pourront être comparées aux résultats de μ SR. Les champs magnétiques internes aux sites d’implantation sont nettement plus bas dans le cas où la moitié des molécules se dimérisent.

4.2.4 Calcul de la direction préférentielle du spin moléculaire

Compte tenu de la méthode numérique utilisée dans les calculs de la sous-section précédente, il était nécessaire de déterminer a priori une direction spatiale pour les directions *up* et *down* des spins. Cette information n'étant toutefois pas disponible dans les calculs DFT, il m'a fallu évaluer une grande gamme de directions. Les calculs détaillés à l'annexe VI produisent systématiquement les mêmes résultats pour toutes les directions testées avec un étalement à la moyenne d'environ 20%. Les résultats présentés dans le tableau 4.I sont donc les valeurs moyennes calculées pour des directions telles que (1 0 0), (0 1 0), (0 0 1), (1 1 1), ($\bar{1}$ 0 2), (2 0 1), etc. La tolérance de 20% sur les champs internes représente cet étalement statistique provenant de l'inconnu.

Il est possible d'observer directement la direction des spins dans l'ordre magnétique grâce au μ SR pour des systèmes magnétiques atomiques quand la contribution magnétique est simplement multipolaire [94, 95]. Malheureusement, compte tenu de l'étalement des orbitales moléculaires engendrant une contribution dipolaire complexe et de l'absence d'informations théoriques auxquelles comparer les résultats, il est impossible de déterminer avec certitude l'orientation des moments magnétiques moléculaires.

4.3 Étude du champ magnétique interne par μ SR

Comme il a été mentionné précédemment, le champ magnétique interne dans le NIT-2Py peut être observé grâce à la résonance de spin muonique, μ SR. Les détails de la technique sont expliqués à la section 3.2 du chapitre précédent, en particulier à la sous-section 3.2.4 portant sur le μ SR en champ magnétique externe nul (ZF- μ SR). Cette section porte sur l'étude effectuée à TRIUMF sur l'échantillon déjà présenté à la figure 4.7b de la section 4.2. Une collection d'aiguilles d'environ 1cm de longueur et de moins de 1mm de diamètre ont été coalignées sur une plaque d'argent de façon à ce que l'axe cristallin *a* soit perpendiculaire au faisceau de μ^+ incident.

4.3.1 ZF- μ SR dans le NIT-2Py

L'analyse préliminaire des résultats a été effectuée grâce au programme *musrfit* [96]. L'analyse détaillée du signal a ensuite été effectuée grâce au code présenté à l'annexe V.

La fraction du signal sans relaxation produit par l'argent du porte-échantillon a déjà été retirée. La figure 4.13 présente un exemple de l'asymétrie corrigée obtenue dans le cadre de cette étude, mesurée à 50mK. La dépendance temporelle de l'asymétrie présente deux comportements distincts.

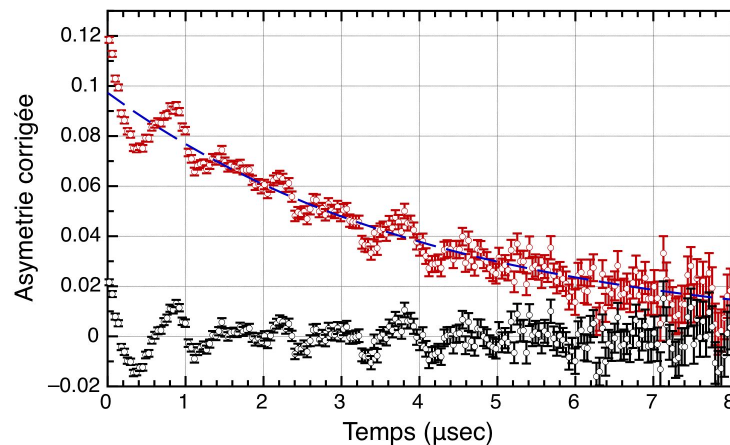


Figure 4.13 – Exemple de ZF- μ SR dans le NIT-2Py obtenu à 50mK. En rouge : spectre d'asymétrie corrigée. Ligne pointillée bleue : signal de fond de l'environnement de l'échantillon. En noir : fraction de l'asymétrie réduite oscillant dans le temps provenant des muons implantés dans l'échantillon.

Une première contribution à l'asymétrie relaxe exponentiellement sans aucune trace d'oscillation. Cette contribution représente le signal associé au cryostat, à la graisse ayant servi à fixer l'échantillon et autres matériaux causant une relaxation sans oscillation dans l'environnement de l'échantillon. Cette contribution est uniforme pour toutes les températures étudiées ici. Il ne s'agit donc pas du signal provenant de la composante magnétique de l'échantillon, mais bien d'un signal de fond.

La deuxième contribution présente un comportement oscillant dont l'amplitude relaxe en moins de 6 microsecondes. Tel que mentionné préalablement, l'observation de cette contribution est une mesure directe de l'apparition d'une interaction à longue portée dans le système [59]. Cette fraction du signal, en noir à la figure 4.13, provient des muons dans l'échantillon percevant un champ magnétique local. Cette oscillation montre une signature évidente de battement laissant présager la présence de plus d'un signal à des fréquences relativement rapprochées. Le reste de l'analyse présentée dans ce chapitre porte sur cette fraction du signal à différentes températures. Afin de simplifier la nomenclature, cette

contribution à l'asymétrie corrigée, sans la contribution du signal de fond, sera nommée « asymétrie réduite ».

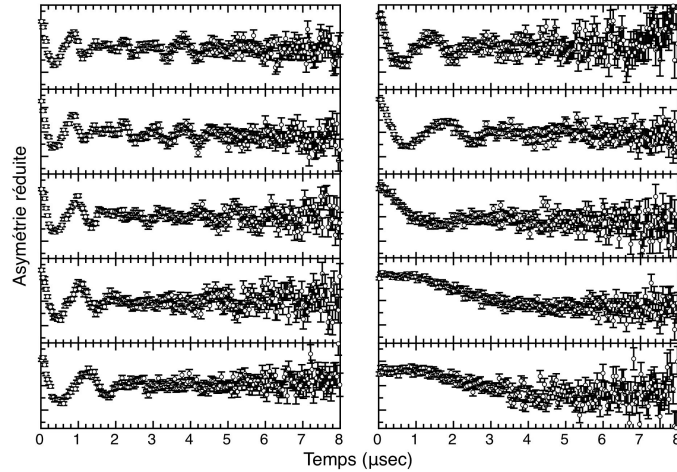


Figure 4.14 – Asymétrie réduite du signal magnétique pour plusieurs températures. Colonne de gauche, de haut en bas : 12mK, 250mK, 800mK, 950mK et 1.1K. Colonne de droite, de haut en bas : 1.15K, 1.25K, 1.32K, 1.5K et 1.8K

L'asymétrie réduite (fig. 4.14) pour les températures entre 15mK et 1.5K présente une période qui augmente jusqu'aux environs de 1.34K où l'oscillation cesse. La figure 4.15 présente la FT du spectre d'asymétrie réduite où trois contributions sont facilement identifiables.

$$P(B) = \sum_i \frac{A_i \Delta B_i}{\pi((B - B_i)^2 + (\Delta B_i)^2)} \quad (4.3)$$

Ces trois contributions suivent des formes lorentziennes $P(B)$ (eq. 4.3) dont les amplitudes individuelles (A_i) demeurent constantes en fonction de la température. Les amplitudes associées à chaque pic ne sont pas les mêmes. La contribution à l'asymétrie étant proportionnelle au nombre de muons sondant chaque site, cette différence de l'amplitude A_i de chaque contribution nous confirme que les sites ne sont pas électrostatiquement équivalents. La forme lorentzienne et l'étalement caractéristique (ΔB_i) d'environ 5 G observés indiquent une absence de fluctuation des spins moléculaires produisant une uniformité de la distribution du champ magnétique local aux différents sites d'implantation des muons et nous confirme aussi que le temps de diffusion des muons est beaucoup plus grand que le temps de désintégration [59]. Finalement, la position des pics (B_i) sous la

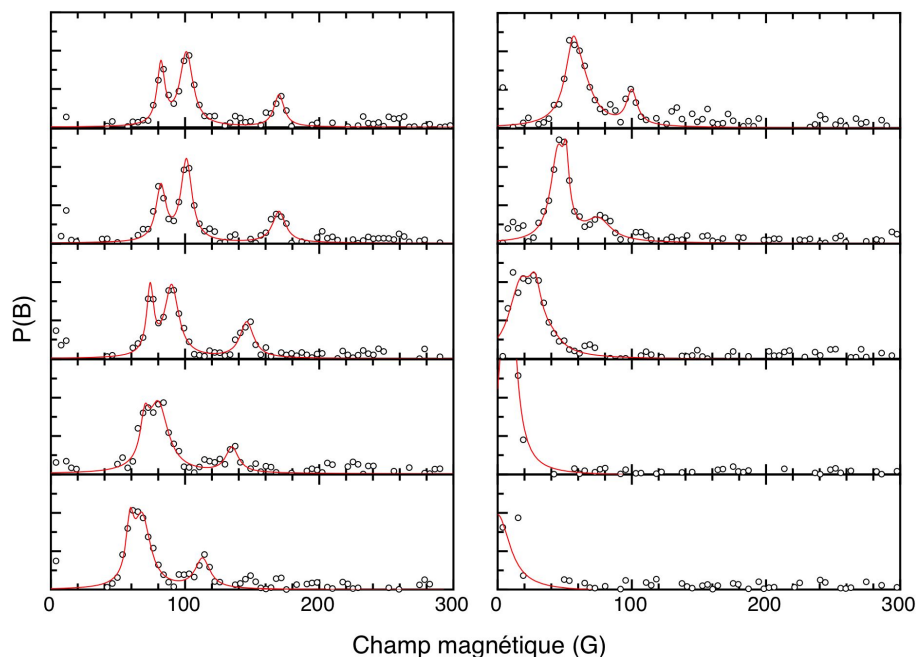


Figure 4.15 – Spectre FT des asymétries réduites de la figure 4.14 suivant la même disposition des températures. On observe trois signaux lorentziens disparaissant au-dessus de 1.34K. En noir : spectre FT expérimental. En rouge : ajustement d'un modèle à trois contributions lorentziennes. La position des pics est noté B_i , l'étalement des pics est noté ΔB_i et l'amplitude des pics est noté A_i .

barre des 200 G semble valider le modèle dans lequel la moitié des molécules se dimérise.

La superposition de la somme du signal de fond et de la FT inverse de $P(B)$ aux spectres d'asymétries corrigées (fig. 4.16) montre un ajustement exceptionnel. Le modèle ainsi produit s'accorde parfaitement avec le battement à basse température, recouvre toute l'asymétrie au-dessus de la température de transition et relaxe adéquatement sur toute la plage temporelle sondée.

Les résultats des calculs des champs magnétiques internes présentés au tableau 4.I prévoyaient quatre champs différents alors que seulement 3 signaux sont observés à la figure 4.15. Si un pic avait été à haut champ magnétique, il aurait convergé vers 0 G à la température critique. Dans ce cas-ci, aucun autre pic n'a été observé en dessous de 2000 G et ce pour toutes les températures sondées. Il est possible que la détection de ce signal à haut champ magnétique soit limité par la statistique si ce site est moins électronégatif que les trois autres.

La figure 4.12 présentait la distribution spatiale des sites d'implantation muonique

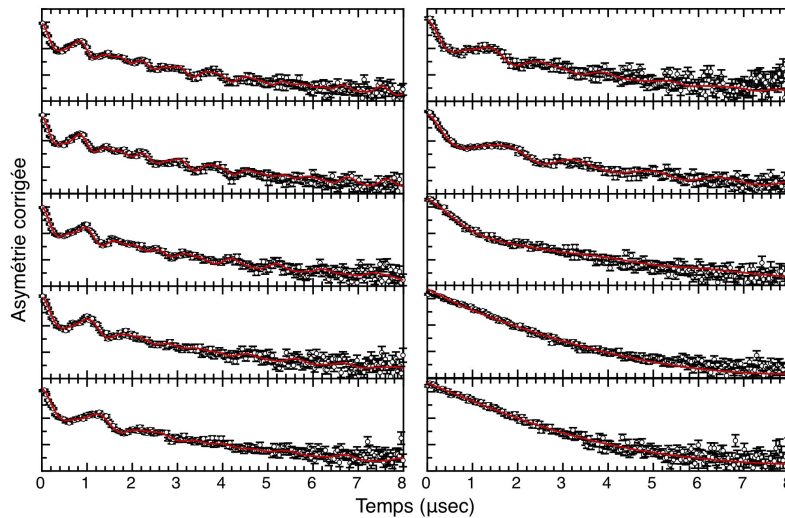


Figure 4.16 – Superposition de la somme du signal de fond et de la FT inverse du modèle lorentzien à trois contributions aux spectres d’asymétries corrigées. Colonne de gauche, de haut en bas : 12mK, 250mK, 800mK, 950mK et 1.1K. Colonne de droite, de haut en bas : 1.15K, 1.25K, 1.32K, 1.5K et 1.8K. En noir : asymétrie corrigée totale, y compris le signal de fond. En rouge : transformée de Fourier inverse du modèle à trois contributions lorentziennes additionnée au signal de fond.

tel que calculée par la DFT. On remarque que trois des quatre sites se trouvent entre les chaînes de molécules polarisées alors que le quatrième site est proche d’une des chaînes. Ce dernier site, qui produit un champ magnétique calculé plus haut que les trois autres, est absent de nos mesures μ SR. Selon les calculs DFT par Gauthier, ces quatre minima électrostatiques devraient être équivalents, mais compte tenu des différentes contributions observées à la figure 4.15, il est raisonnable de croire que ce quatrième site n’est peut-être pas statistiquement sondé par les muons. Dans ce cas, les μ^+ ne s’implantent que rarement en ce site et sa contribution à l’asymétrie devient négligeable, voire même nulle.

La dépendance en température des champs magnétiques internes (fig. 4.17) sous une température critique de 1.33 ± 0.01 K prouve la formation d’une interaction à longue portée dans le NIT-2Py. Les courbes pleines (fig. 4.17) montrent le comportement attendu pour un modèle « champ moyen » de spin d’Ising [97]. Un ajustement du modèle phénoménologique de l’équation 4.1 montre cependant que l’exposant critique β , à 0.4 ± 0.1 , s’ajuste aussi bien aux modèles d’Ising, que d’Heisenberg ou « champ moyen ». Il n’est donc pas possible de déterminer auquel des trois modèles le système correspond. L’expo-

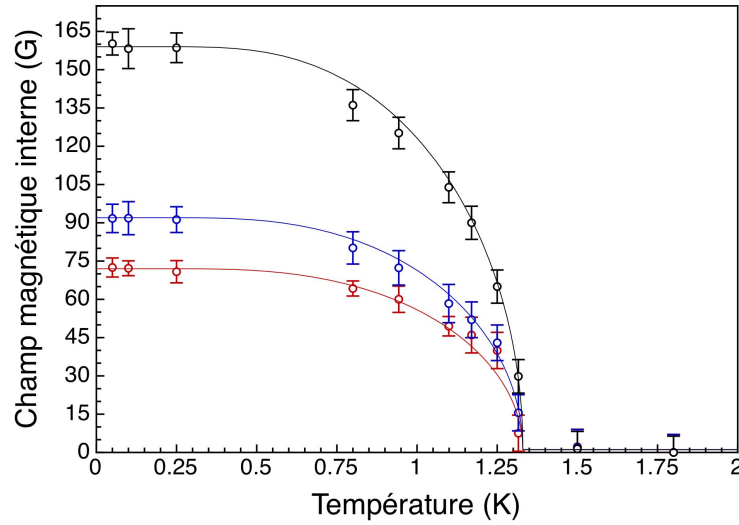


Figure 4.17 – Dépendance en température des champs magnétiques internes aux trois sites d’implantation muonique dans le NIT-2Py. Les lignes pleines illustrent l’ajustement d’un modèle d’aimantation « champ moyen » de spin d’Ising pour une température critique de 1.33 ± 0.01 K.

sant α de valeur 2.0 ± 0.1 , caractérisant le comportement du champ magnétique interne à basse température, est en accord avec la valeur attendue pour un antiferroaimant isotrope en 3D [59].

L’ajustement de l’équation 4.1 nous informe aussi sur les valeurs des champs magnétiques de saturation (B_0) perçus par les muons à basse température. Ces valeurs, comptabilisées dans le tableau 4.II, correspondent aux valeurs calculées à la section 4.2.3. Les faibles valeurs des champs magnétiques internes confirment vraisemblablement la présence de paires de molécules formant des états dimères singulets sans moment magnétique. Dans le cas contraire, les champs magnétiques internes auraient été près d’un ordre de grandeur plus grands.

Tableau 4.II – Résultats des simulations de champs magnétiques internes comparés aux résultats μ SR

Site	Champ magnétique (G) Avec états singulets	Champ magnétique (G) Mesuré μ SR
1	1300 ± 300	-
2	120 ± 30	158 ± 5
3	90 ± 20	91 ± 5
4	85 ± 20	71 ± 5

Ces mesure de μ SR permettent de confirmer que seule la moitié des molécules contribue aux champs magnétiques internes formés sous T_c en champ magnétique externe nul. Les valeurs mesurées semblent mieux s'accorder avec les valeurs calculées pour une direction de spin parallèle à l'axe b ou dans le plan $(\bar{1} 0 2)$ parallèlement à la molécule magnétique. Cependant, compte tenu de la grande quantité de résultats équivalents observés lors des calculs pour les différentes orientations, ces accords pourraient être purement fortuits. Il n'est malheureusement pas possible de déterminer avec précision la direction que prend le spin dans les orbitales moléculaires du NIT-2Py.

4.4 Conclusion

L'étude du champ magnétique interne dans le NIT-2Py par μ SR confirme la présence d'une interaction à longue portée donnant naissance à un ordre antiferromagnétique sous 1.33 ± 0.01 K. Le système s'ajuste à un modèle d'aimantation de « champ moyen » de spin d'Ising, mais compte tenu du comportement aux environs de la température critique, il n'est pas clair si le comportement des moments magnétiques moléculaires est réellement « champ moyen » ou plutôt Ising ou Heisenberg. À basse température, le système magnétique présente un comportement typique AFM 3D isotrope sans fluctuations.

Les valeurs de champ magnétique de saturation à basse température confirment qu'une partie des molécules forme des dimères, tel que proposé par Gauthier. Le reste des molécules forment des chaînes uniformément polarisées et alignées selon l'axe $(1 0 \bar{2})$. Ces chaînes interagissent de façon AFM entre elles le long de l'axe $(0 1 0)$ et FM entre les plans $[\bar{1} 0 2]$. Les composantes de ces chaînes interagissent entre elles au travers d'une molécule adjacente, elle-même dimérisée avec un autre voisin. Ces molécules dimérisées ne portent pas de moment magnétique net.

Il n'a pas été possible de déterminer l'orientation préférentielle des moments magnétiques dans le système grâce à l'intensité du champ magnétique interne. Les différentes tentatives de calcul des champs magnétiques internes pour différentes orientations ne produisent pas de changement suffisamment important pour affirmer que les valeurs calculées correspondent exactement aux valeurs observées.

4.5 Contributions de l'auteur

Je me suis joint à l'équipe déjà en place pour l'expérience de μ SR à TRIUMF durant l'été 2013. J'ai supervisé l'expérience et les détails techniques entourant cette expérience.

Les résultats de la DFT obtenus par N. Gauthier sur *ABINIT*, m'ont permis de produire un algorithme pour calculer numériquement les champs magnétiques internes aux sites d'implantation muonique. J'ai ensuite modifié l'algorithme du chapitre précédent pour effectuer l'analyse du signal μ SR. Cette analyse m'a permis de vérifier la formation de paires de molécules dimérisées et de confirmer la structure interne de l'ordre magnétique AFM en champ nul.

En dernier lieu, j'ai tenté, en vain, de déterminer la direction préférentielle du spin dans l'ordre magnétique.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

Comme les projets de cette thèse découlent directement de trois autres projets, ceux-ci ouvrent eux-mêmes la porte vers de nombreuses interrogations qui pourraient se transformer en projet à part entière. Par exemple, sachant que les polarons magnétiques dans le EuB_6 doivent avoir une longueur de cohérence supérieure à 100\AA , il serait intéressant de s'interroger sur les techniques qui permettraient de les détecter. De plus, advenant qu'il soit possible de les détecter, pourrait-on y observer des fluctuations limitant leurs tailles ? Une réussite dans cette direction confirmerait ou infirmerait une panoplie d'hypothèses concernant ce système. Cette recherche repousse la limite de ce qui est possible à ce jour et apporte une compréhension nouvelle de l'état présent de la science. Avec cette expérience nous avons été des pionniers puisque D33 à l'ILL n'avait jamais été utilisé en mode TOF et nous pensons qu'un nouvel échantillon assez mince et uniforme permettra de raffiner ces mesures pour les futures étudiants du groupe et les outils qui sont développés dans cette thèse seront vitaux.

L'intérêt pour les matériaux supraconducteurs sans symétrie d'inversion, tel le LaRhSi_3 , est toujours d'actualité. À une époque où les chercheurs essaient de comprendre le fonctionnement de chaque paramètre faisant de la supraconductivité ce qu'elle est, il est essentiel de chercher à comprendre l'effet de la symétrie cristalline sur la phase supraconductrice. On observe dans cette thèse les propriétés de la supraconductivité dans le LaRhSi_3 lors de l'application d'un champ magnétique le long de l'axe cristallin c , mais l'anisotropie géométrique du cristal doit avoir une implication fondamentale sur l'effet de la direction d'application du champ magnétique. Quel comportement aurait la phase supraconductrice pour un champ magnétique appliqué arbitrairement ou dans le plan (a,b) ? Peu de système présente les mêmes propriétés que ce système, la majorité des supraconducteur sont soit clairement type I ou type II. Cette étude présente clairement un système à mi-chemin entre les deux régimes. Si les phénomènes observés dans cette thèse sont fondamentaux, leur étude est incontournable et ce travail pave la voie.

L'étude des aimants organiques est de plus en plus effervescente et le NIT-2Py n'y

échappe pas. La malléabilité de l'interaction magnétique dans les matériaux à base de molécules organiques en fait un sujet particulièrement intéressant pour la recherche technologique. Et si le NIT-2Py présentait un comportement inédit lorsque les molécules dimérisées passent de l'état singulet vers l'état triplet ? Serait-il possible de modifier l'interaction entre les molécules pour que ce phénomène se produise à des champs magnétiques plus faibles que 6T ? La compréhension de l'interaction entre les molécules dans le NIT-2Py ouvre la porte à une manipulation directe des phénomènes qui en découlent. Cette thèse présente la nature de l'ordre en champ nul en confirmant que seulement la moitié des molécules s'ordonnent et dévoile l'intensité des couplages moléculaires à basse température. Ces informations ouvrent la porte à l'étude d'un système présentant potentiellement une condensation de Bose-Einstein de magnons en 2D, type de système inconnu à ce jour. Les technologies de demain seront peut-être basées sur l'avancement de la science des aimants organiques.

Comme tous les scientifiques, je souhaite que mon travail ait soulevé de nouvelles questions et qu'il ait répondu à quelques questions brûlante de l'heure. Ma contribution au domaine des spintroniques est peut-être de petite envergure, mais ma progression personnelle a été grandement influencé par le domaine.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. K. Blomberg, M. Merisalo, M. Korsukova, et V. Gurin, *Single-crystal X-ray diffraction study of NdB₆, EuB₆ and YB₆*, J. Alloy. Compd. , 123 (1995).
- [2] R. Bachmann, K. Lee, T. Geballe, et A. Menth, *Spin Scattering and Magnetic Ordering in EuB₆*, J. Appl. Phys. **41**, 1431 (1970).
- [3] Z. Fisk, D. Johnston, B. Cornut, S. von Molnar, S. Oseroff, et R. Calvo, *Magnetic, transport, and thermal properties of ferromagnetic EuB₆*, J. Appl. Phys. **50**, 1911 (1979).
- [4] S. Massidda, A. Continenza, T. de Pascale, et R. Monnier, *Electronic structure of divalent hexaborides*, Z. Phys. , 83 (1997).
- [5] W. Henggeler, H. Ott, D. Young, et Z. Fisk, *Magnetic ordering in EuB₆ investigated by neutron diffraction*, Solid State Commun. **108**, 929 (1998).
- [6] L. Degiorgi, E. Felder, H. Ott, J. Sarrao, et Z. Fisk, *Low-Temperature Anomalies and Ferromagnetism of EuB₆*, Phys. Rev. Lett. **79**, 5134 (1997).
- [7] T. Fujita, M. Suzuki, et Y. Ishikawa, *Specific heat of EuB₆*, Solid State Commun. **33**, 947 (1980).
- [8] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, et Y. Arima, T. anf Yokura, *Variation of electronic structure in La_{1-x}Sr_xMnO₃ (0 ≤ x ≤ 3) as investigated by optical conductivity spectra*, Phys. Rev. B **55**, 4206 (1997).
- [9] S. Süllo, I. Prasad, M. Aronson, J. Sarrao, Z. Fisk, D. Hristova, A. Lacerda, A. Hundley, M.F. Vigliante, et D. Gibbs, *Structure and magnetic order of EuB₆*, Phys. Rev. B **57**, 5860 (1998).
- [10] E. Jack (Ed.), *Crystalline Electric Field and Structural Effects in f-Electron Systems* (Springer, New-York, 1980).

- [11] S. Süllo, I. Prasad, S. Bogdanovich, M. Aronson, J. Sarrao, et Z. Fisk, *Magneto-transport in the low carrier density ferromagnet EuB_6* , Journal of Applied Physics **87**, 5591 (2000).
- [12] P. Majumdar et P. Littlewood, *Magneto-resistance in Mn Pyrochlore : Electrical Transport in a Low Carrier Density Ferromagnet*, Phys. Rev. Lett. **81**, 1314 (1998).
- [13] P. Majumdar et P. Littlewood, *Dependence of magneto-resistivity on charge-carrier density in metallic ferromagnets and doped magnetic semiconductors*, Nature **395**, 479 (1998).
- [14] A. Ramirez, *Colossal magneto-resistance*, Journal of Physics : Condensed Matter **9**, 8171 (1997).
- [15] A. J. Millis, B. Shraiman, et R. Mueller, *Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magneto-resistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$* , Phys. Rev. Lett. **77**, 175 (1996).
- [16] C. Booth, J. Sarrao, M. Hundley, A. Cornelius, G. Kwei, A. Bianchi, Z. Fisk, et J. Lawrence, *Local and average crystal structure and displacements of La^{11}B_6 and EuB_6 as a function of temperature*, Physical Review B **63**, 224302 (2001).
- [17] P. Nyhus, S. Yoon, M. Kauffman, S. Cooper, Z. Fisk, et J. Sarrao, *Spectroscopic study of bound magnetic polaron formation and the metal-semiconductor transition in EuB_6* , Phys. Rev. B **56**, 2717 (1997).
- [18] H. Martinho, C. Rettori, G. Dalpian, J. da Silva, Z. Fisk, et S. Oseroff, *Evidence for a subtle structural symmetry breaking in EuB_6* , Journal of Physics : Condensed Matter **21**, 456007 (2009).
- [19] U. Yu et B. Min, *Magnetic and Transport Properties of the Magnetic Polarons : Application to $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$* , Phys. Rev. Lett. **94**, 117202 (2005).
- [20] J. Wosnitzer et H. Löhneysen, *Specific Heat near the Ferromagnetic Phase Transition of $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$* , Europhys. Lett. **10**, 381 (1989).

- [21] M. L. Brooks, T. Lancaster, S. Blundell, W. Hayes, F. Pratt, et Z. Fisk, *Magnetic phase separation in EuB_6 detected by muon spin rotation*, Phys. Rev. B **70**, 020401 (2004).
- [22] B. T. Matthias, *Polaron ferromagnetism of EuB_6* , Phys. Lett. A **27**, 511 (1968).
- [23] L. Ornstein et F. Zernike, *Accidental derivations of density and opalescence at the critical point of a signal substance*, KNAW Proc. **17 II**, 793 (1914).
- [24] J. M. De Teresa, C. Ritter, M. Ibarra, P. Algarabel, J. Garcia-Munoz, J. Blasco, J. Garcia, et C. Marquina, *Charge localisation, magnetic order, structural behavior, and spin dynamics of $(\text{La-Tb})_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ manganese perovskites probed by neutron diffraction and muon spin relaxation*, Phys. Rev. B **56**, 3317 (1997).
- [25] J. M. De Teresa, M. Ibarra, P. Algarabel, C. Ritter, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, A. del Moral, et Z. Arnold, *Evidence for magnetic polarons in the magnetoresistive perovskites*, Nature **386**, 256 (1997).
- [26] <http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/instruments/d33/>, 2013.
- [27] C. D. Dewhurst, *D33 - a third small-angle neutron scattering instrument at the Institut Laue Langevin*, Measurement Science and Technology **19**, 034007 (2008).
- [28] D. Liu, B. Khaykovich, M. Gubarev, J. Røvertson, L. Crow, B. Ramsey, et D. Moncton, *Demonstration of a novel focusing small-angle neutron scattering instrument equipped with axisymmetric mirrors*, Nature Comm. **4**, 1 (2013).
- [29] "C. D. Dewhurst : GRASansP : Graphical Reduction and Analysis SANS Program", rapport annuel ILL (2001) .
- [30] H. K. Onnes, *The Superconductivity of Mercury*, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden , 122 (1911).
- [31] W. Meissner et R. Ochsenfeld, *Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit*, Naturwissenschaften **44**, 878 (1933).

- [32] F. London et H. London, *The Electromagnetic Equations of Superconductivity*, Proc. Roy. Soc. of London **149**, 71 (1935).
- [33] D. Saint-James, G. Sarma, et E. Thomas, *Type II Superconductivity* (Pergamon Press, Paris, 1969).
- [34] V. Ginzburg et L. Landau, Zh. Eksperim. i Theor. Fiz , 1064 (1950).
- [35] L. P. Gor'kov, *Microscopic Derivation of the Ginzburg-Landau Equations in the theory of superconductivity*, J. Exp. Theor. Phys. **36 (9)**, 037004 (1959).
- [36] A. Pippard, *An experimental and theoretical study of the relation between magnetic field and current in a superconductor*, Proc. Roy. Soc. of London **316**, 547 (1953).
- [37] A. Abrikosov, *On the magnetic properties of superconductors of the second group*, Sov. Phys. JETP **5**, 1174 (1957).
- [38] V. Mitrovic, E. Sigmund, M. Eschrig, H. Bachman, W. Halperin, A. Reyes, P. Kuhns, et W. Moulton, *Spatially resolved electronic structure inside and outside the vortex core of a high-temperature superconductor*, Nature **413**, 501 (2001).
- [39] J. G. Daunt et K. Mendelssohn, *An Experiment on the Mechanism of Superconductivity*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences **185**, 225 (1946).
- [40] J. Bardeen, L. Cooper, et J. Schrieffer, *Theory of superconductivity*, Physical Review **108**, 1175 (1957).
- [41] E. Helfand et N. R. Werthamer, *Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} . II*, Phys. Rev. **147**, 288 (1966).
- [42] T. Moriya, Y. Takahashi, et K. Ueda, *Antiferromagnetic Spin Fluctuations and Superconductivity in Two-Dimensional Metals -A Possible Model for High T_c Oxides*, Journal of the Physical Society of Japan **59**, 2905 (1990).
- [43] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. Kojima, M. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. Uemura, Y. Maeno, Z. Mao, Y. Mori, H. Nakamura, et M. Sigrist, *Time-reversal symmetry-breaking superconductivity in Sr_2RuO_4* , Nature **394**, 6 (1998).

- [44] J. Song et J. F. Annett, *Electron-phonon coupling and d-wave superconductivity in the cuprates*, Phys. Rev. B **51**, 3840 (1995).
- [45] A. MacKenzie et Y. Maeno, *The superconductivity of Sr₂RuO₄ and the physics of spin-triplet pairing*, Reviews of Modern Physics **75**, 657 (2003).
- [46] R. Balian et N. R. Werthamer, *Superconductivity with Pairs in a Relative p Wave*, Phys. Rev. **131**, 1553 (1963).
- [47] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, C. Paul, E. Scheidt, A. Griбанov, Y. Seropegin, H. Noël, M. Sigrist, et P. Rogl, *Heavy Fermion Superconductivity and Magnetic Order in Noncentrosymmetric CePt₃Si*, Phys. Rev. Lett. **92**, 027003 (2004).
- [48] S. Saxena et P. Monthoux, *Symmetry not required*, Nature **427**, 799 (2004).
- [49] S. H. Neddermeyer et C. D. Anderson, *Note on the Nature of Cosmic-Ray Particles*, Phys. Rev. **51**, 884 (1937).
- [50] F. Rasetti, *Deflection of Mesons in Magnetized Iron*, Physical Review **66**, 1 (1944).
- [51] T. Coffin, R. Garwin, S. Penman, L. Lederman, et A. Sachs, *Magnetic Moment of the Free Muon*, Phys. Rev. **109**, 973 (1958).
- [52] B. Martin et G. Shaw, *Particle Physics 2nd edition* (John Wiley & son., England, 1997).
- [53] Communication privée avec Prof. J.H. Brewer .
- [54] A. Pifer, T. Bowen, et K. Kendall, *A high stopping density μ^+ beam*, Nuclear Instruments and Methods **135**, 39 (1976).
- [55] J. Jackson, *Classical Electrodynamics*, troisième ed. (John Wiley & son., New-York, 1998).
- [56] R. S. Hayano, Y. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki, et R. Kubo, *Zero-and low-field spin relaxation studied by positive muons*, Phys. Rev. B **20**, 850 (1979).

- [57] R. Kubo et T. Toyabe, *A Stochastic model for low field resonance and relaxation*, Proceedings International Conference on Magnetic Resonance and Relaxation , 810 (1966).
- [58] J. E. Sonier, J. Brewer, et R. Kiefl, *μ SR studies of the vortex state in type-II superconductors*, Rev. Mod. Phys. **72**, 769 (2000).
- [59] A. Yaouanc et P. Dalmas De Réotier, *Muon Spin Rotation, Relaxation, and Resonance : Applications to Condensed Matter*, Première ed. (Oxford Science Publications, New-York, 2011).
- [60] J. Sonier, *The Magnetic Penetration Depth and the Vortex Core Radius in Type-II Superconductors*, Thèse de doctorat, University of British Columbia, Vancouver, 1998.
- [61] T. T. M. Palstra, A. Menovsky, et J. Mydosh, *Anisotropic electrical resistivity of the magnetic heavy-fermion superconductor URu₂Si₂*, Phys. Rev. B **33**, 6527 (1986).
- [62] V. K. Anand, A. Hilier, D. Adroja, A. Strydom, H. Michor, K. McEwen, et B. Rainford, *Specific heat and μ SR study on the noncentrosymmetric superconductor LaRhSi₃*, Phys. Rev. B **83**, 064522 (2011).
- [63] N. Kimura, K. Ito, K. Saitoh, Y. Umeda, A. Aoki, et T. Terashima, *Pressure-Induced Superconductivity in Noncentrosymmetric Heavy-Fermion CeRhSi₃*, Phys. Rev. Lett. **95**, 247004 (2005).
- [64] N. Egetenmeyer, J. Gavilano, A. Maisuradze, S. Gerber, D. MacLaughlin, G. Seyfarth, D. Andreica, A. Desilets-Benoit, A. Bianchi, C. Baines, R. Khasanov, Z. Fisk, et M. Kenzelmann, *Direct Observation of the Quantum Critical Point in Heavy Fermion CeRhSi₃*, Phys. Rev. Lett. **108**, 177204 (2012).
- [65] M. Sigrist et K. Ueda, *Phenomenological theory of unconventional superconductivity*, Rev. Mod. Phys. **63**, 239 (1991).
- [66] A. Désilets-Benoit, *Effet de la symétrie sur la supraconductivité du LaRhSi₃ et*

- la frustration magnétique du SrRE₂O₄ (RE = Dy ou Ho)*, Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, 2010.
- [67] N. Kurita, C. Miclea, C. Putzke, G. Seyfarth, C. Capan, A. Bianchi, Z. Fisk, J. Thompson, et R. Movshovich, *Low-temperature thermal conductivity of the non-centrosymmetric superconductor LaRhSi₃*, Journal of Physics : Conference Series **273**, 012077 (2011).
- [68] H. Iida, Y. Kaduto, M. Kogure, T. Sugawara, H. Aoki, et N. Kimura, *Fermi Surface Properties and Antisymmetric Spin–Orbit Coupling in Noncentrosymmetric CeCoSi₃*, Journal of the Physical Society of Japan **80**, 083701 (2011), <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.80.083701>.
- [69] M. Smidman, R. Singh, M. Lees, D. M. Paul, D. Adroja, et G. Balakrishnan, *Is CeCoSi₃ a superconductor ?*, Journal of Physics : Conference Series **391**, 012068 (2012).
- [70] P. DeGennes, *Superconductivity of Metals and Alloys* (W.A. Benjamin, Inc., New-York, 1965).
- [71] V. Egorov, G. Solt, C. Baines, D. Herlach, et U. Zimmermann, *Superconducting intermediate state of white tin studied by muon-spin-rotation spectroscopy*, Physical Review B **64**, 1 (2001).
- [72] R. Prozorov, *Equilibrium Topology of the Intermediate State in Type-I Superconductors of Different Shapes*, Phys. Rev. Lett. **98**, 257001 (2007).
- [73] P. Fazekas, *Lectures Notes on Electron Correlation and Magnetism* (World Scientific, Singapour, 1999).
- [74] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter* (Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford, 2001).
- [75] H. McConnell, *Ferromagnetism in Solid Free Radicals*, J. Chem. Phys. **39**, 1910 (1963).

- [76] S. Blundell et F. Pratt, *Organic and molecular magnets*, J. Phys. Cond. Matt. **16**, R771 (2004).
- [77] T. Lancaster *et al.*, *Controlling Magnetic Order and Quantum Disorder in Molecule-Based Magnets*, Phys. Rev. Lett. **112**, 207201 (2014).
- [78] J. W. L. Wong, A. Mailman, K. Lekin, S. Winter, W. Yong, J. Zhao, S. Garimella, J. Tse, R. Secco, S. Desgreniers, Y. Ohishi, F. Borondics, et R. Oakley, *Pressure Induced Phase Transitions and Metallization of a Neutral Radical Conductor*, Journal of the American Chemical Society **136**, 1070 (2014).
- [79] Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita, et M. Ishikawa, *Low-temperature magnetic properties of the ferromagnetic organic radical, p-nitrophenyl nitronyl nitroxide*, Phys. Rev. B **46**, 8906 (1992).
- [80] M. Kinoshita, *p-Nitrophenyl Nitronyl Nitroxide : the first organic ferromagnet*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **357**, 2855 (1999).
- [81] N. Gauthier, *Caractérisation et modélisation de l'aimant organique NIT-2Py*, Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, 2013.
- [82] A. Zheludev, E. Ressouche, J. Schweizer, P. Turek, M. Wan, et H. Wang, *Neutron diffraction studies of the first purely organic ferromagnetic crystal*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **140-144**, 1441 (1995), International Conference on Magnetism.
- [83] M. I. J. Probert et A. J. Fisher, *Ab initio studies of magnetism in the organic radical p-NPNN*, Journal of Physics : Condensed Matter **9**, 3635 (1997).
- [84] M. Tamura, Y. Hosokoshi, D. Shiomi, M. Kinoshita, Y. Nakasawa, M. Ishikawa, H. Sawa, T. Kitazawa, A. Eguchi, Y. Nishio, et K. Kajita, *Magnetic Properties and Structures of the α - and δ -Phases of p-NPNN*, Journal of the Physical Society of Japan **72**, 1735 (2003).

- [85] M. Kinoshita, *Ferromagnetic to Antiferromagnetic Transition of p-Nitrophenyl Nitronyl Nitroxide*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **334**, 229 (1999).
- [86] S. Blundell, P. Pattenden, F. Pratt, R. Valladares, T. Sugano, et W. Hayes, μ^+ SR of the Organic Ferromagnet p-NPNN : Diamagnetic and Paramagnetic States, Europhysics Letters **31**, 573 (1995).
- [87] L. Le, A. Keren, G. Luke, W. Wu, et Y. Uemura, *Searching for spontaneous magnetic order in an organic ferromagnet. μ SR studies of β -phase p-NPNN*, Chem. Phys. Lett. **206**, 405 (1993).
- [88] S. Blundell, F. Pratt, T. Lancaster, I. Marshall, C. Steer, W. Hayes, T. Sugano, J. Letard, A. Caneschi, D. Gatteschi, et S. Heath, μ SR study of organic systems : ferromagnetism, antiferromagnetism, the spin-crossover effect, and fluctuations in magnetic nanodiscs, Physica B : Condensed Matter **326**, 556 (2003).
- [89] R. Hohenemser, N. Rosov, et A. Kleinhammes, *Critical Phenomena Studied Via Nuclear Techniques*, Hyperfin Interactions **49**, 267 (1989).
- [90] V. Barone, A. Grand, D. Luneau, P. Rey, C. Minichino, et P. Subra, *Ab initio configuration-interaction calculation of isotropic spin densities in nitronyl and iminonitroxides*, New Jour. Chem. **17**, 545 (1993).
- [91] N. Ashcroft et N. Mermin, *Solid State Physics* (Brooks/Cole, Thomson Learning inc., New-York, 1976).
- [92] G. A. Bain et J. F. Berry, *Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants*, Journal of Chemical Education **85**, 532 (2008).
- [93] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, et F. Laloë, *Mécanique Quantique* (Collection Enseignement des Sciences, Paris, 1973).
- [94] A. Schenck, D. Andreica, F. Gygax, D. Aoki, et Y. Onuki, *Evidence for ordered moments on the Rh sites in CeRhIn₅*, Phys. Rev. B **66**, 144404 (2002).

- [95] A. Schenck, F. Gygax, T. Ueda, et Y. Onuki, *Magnetic structure of Ce₂RhIn₈ : Evidence for ordered moments on the Rh sites*, Phys. Rev. B **70**, 054415 (2004).
- [96] A. Suter et B. M. Wojek, *Musrfit : A Free Platform-Independent Framework for μ SR Data Analysis*, Physics Procedia **30**, 69 (2012), 1111.1569.
- [97] M. Plischke et B. Bergersen, *Equilibrium statistical physics*, Troisième ed. (World Scientific, Singapour, 2006).
- [98] T. Hahn, *International Tables for Crystallography, Volume A : Space Group Symmetry*, cinquième ed. (Springer-Verlag, Berlin, 2002).

Annexe I

Structure du EuB_6

Tableau I.I – Paramètres de la structure cristalline du EuB_6 à température de la pièce

		EuB_6
	a (Å)	4.185
	b (Å)	4.185
	c (Å)	4.185
Eu(1)	x	0
	y	0
	z	0
B(1)	x	0.5
	y	0.5
	z	0.2040

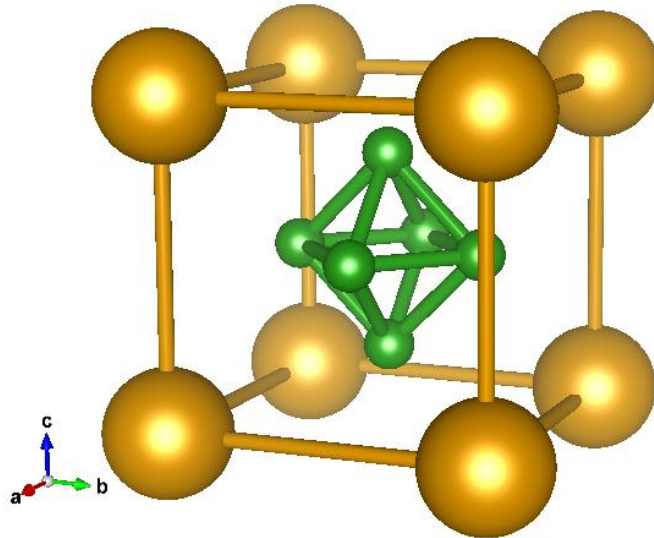


Figure I.1 – Maille élémentaire du EuB_6 . L'euprium est orange et le bore, vert.

Annexe II

Structure du LaRhSi₃

Tableau II.I – Paramètres de la structure cristalline du LaRhSi₃ à température de la pièce

		LaRhSi ₃
	a (Å)	4.272
	b (Å)	4.272
	c (Å)	9.83
Si(1)	x	0
	y	0.5
	z	0.3253
Si(2)	x	0
	y	0
	z	0
Rh	x	0
	y	0
	z	0.2313
La	x	0
	y	0
	z	0.5759

Tableau II.II – Groupe I4mm (n° 107) [98]

	Opérations de symétrie
1	x, y, z
2	\bar{x}, \bar{y}, z
3	\bar{y}, x, z
4	y, \bar{x}, z
5	\bar{x}, y, z
6	x, \bar{y}, z
7	y, x, z
8	\bar{y}, \bar{x}, z
9	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$
10	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
11	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z$
12	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z$
13	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$
14	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
15	$\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z$
16	$\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z$

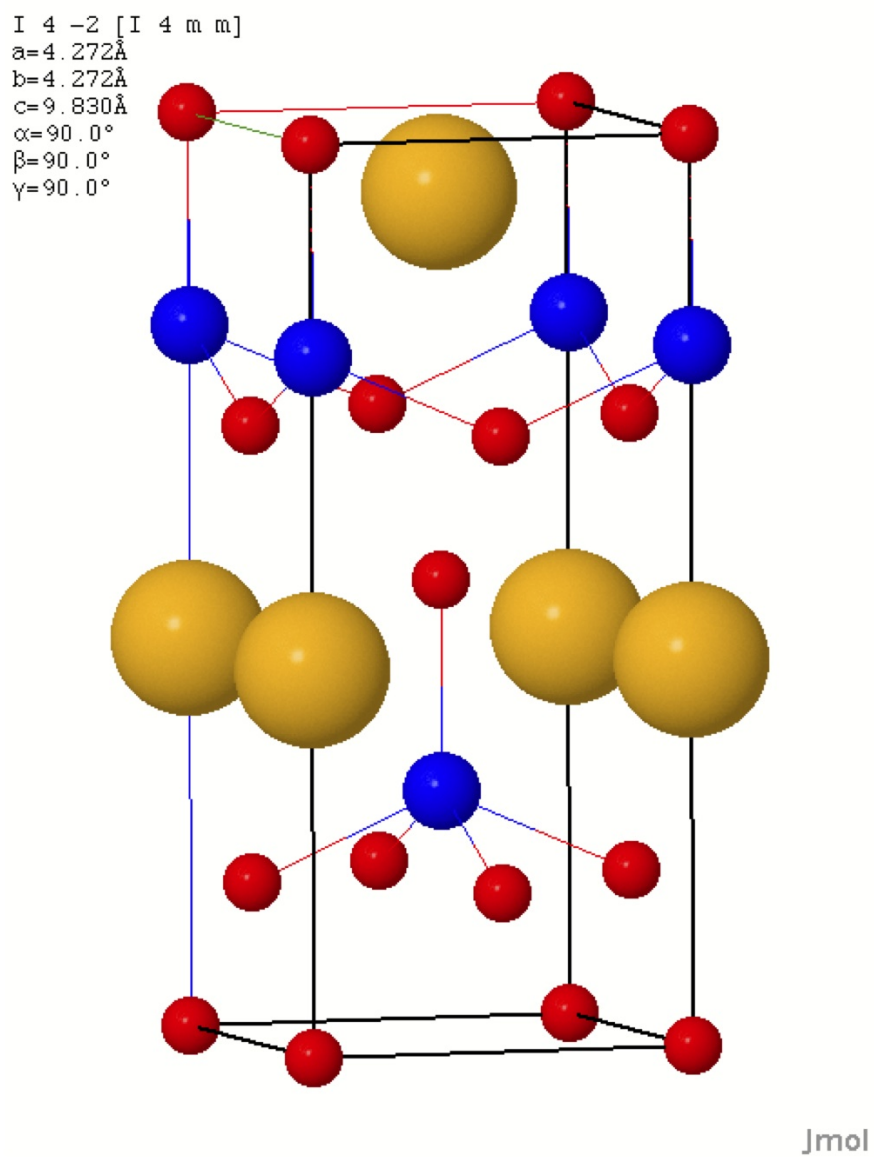


Figure II.1 – Maille élémentaire du LaRhSi_3 . Le silicium est en rouge, le rhodium est en bleu et le lanthane est en orange.

Annexe III

Structure du NIT-2Py

Tableau III.I – Données cristallographiques de la phase α du NIT-2Py. La position des atomes d'hydrogène n'a pas été raffinée. Tiré du mémoire de maîtrise de N. Gauthier M.Sc. [81]

Données du cristal		
Formule brute		$C_{12}H_{16}N_3O_2$
Masse par molécule	(g/mol)	234.28
Température	(K)	150(2)
Groupe d'espace		Monoclinique $P2_1/c$ (n° 14)
Paramètres de maille		
	(Å)	
a		6.1471(2)
b		30.061(1)
c		12.9583(4)
Angles		
	(°)	
α		90.00
β		100.269(2)
γ		90.00
Volume	(Å ³)	2356.1(2)
Z		8
Coefficient d'absorption	(mm ⁻¹)	0.753
Collecte de données		
Correction de l'absorption		SADABS-2008/1 (Bruker,2008)
T_{min}		0.6326
T_{max}		0.7533
Nombre de réflexions observées		48 435
Nombre de réflexions indépendantes		4 456
Nombre de réflexions avec $I > 2s\sigma(I)$		3 930
Raffinement		
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$		0.0638
$wR(F^2)$		0.2086
S		1.287
Nombre de paramètres / contraintes		315/0
$\Delta\rho_{min}$		-0.249
$\Delta\rho_{max}$		-0.404

Tableau III.II – Groupe $P2_{1/c}$ (n° 14) [98]

	Opérations de symétrie
1	x, y, z
2	$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
3	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
4	$x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$

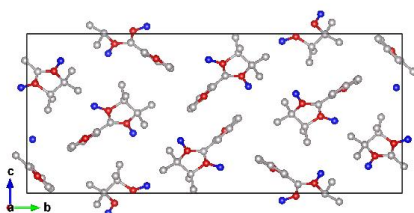
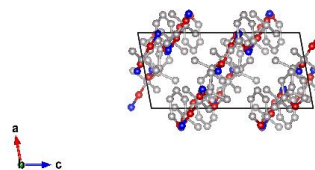
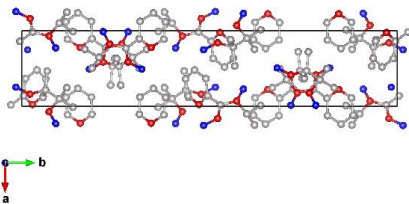
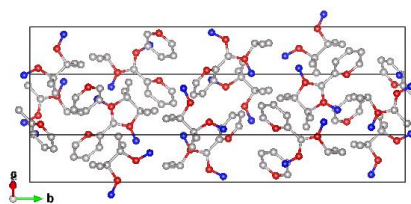
(a) Plan a de la structure cristalline du NIT-2Py(b) Plan b de la structure cristalline du NIT-2Py, On note les plans $(\bar{1} 0 2)$ traversant ce plan.(c) Plan c de la structure cristalline du NIT-2Py(d) Plan $(\bar{1} 0 2)$ de la structure cristalline du NIT-2Py. Les branches O-N-C-N-O sont parallèle à ce plan.

Figure III.1 – Structure cristalline du NIT-2Py. Les atomes de carbones sont en gris, les atomes d'azote en rouge et les atomes d'oxygène en bleu. Les atomes d'hydrogène n'ont pas été illustrés pour simplifier le schéma.

Annexe IV

Analyse des données de temps de vol (TOF) prises à l'ILL sur l'instrument D33 dans le EuB₆

Aucun algorithme d'analyse de spectre TOF fiable n'existait au moment de produire l'analyse présentée dans ce document. J'ai conçu cette méthode et programmé l'algorithme permettant son implémentation dans le cadre de cette étude.

IV.1 Spectre 2D et propriétés du signal TOF

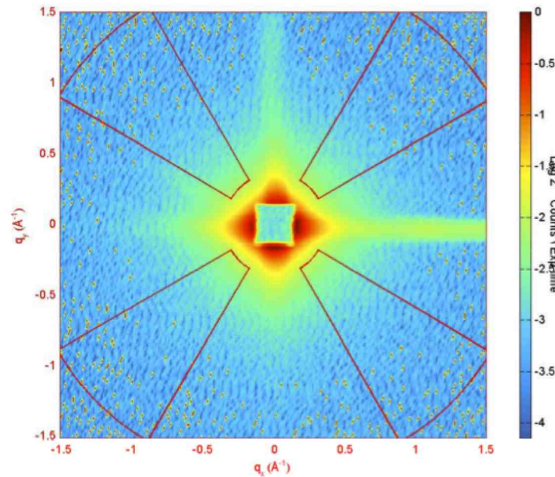


Figure IV.1 – Exemple de spectre 2D brut de diffusion de neutrons pris sur l'instrument D33. Le faisceau incident est composé de neutrons de différentes longueurs d'onde entre 0.102\AA et 20.35\AA . Cette image est la combinaison de 100 images différentes, chacune prise sur un court intervalle de longueur d'onde. Les quatre boîtes rouges représentent les angles solides du détecteur qui ont été utilisés pour l'analyse qui suit. Elles sont centrées sur le faisceau incident et couvrent chacune 30° . Elles sont à 45° de chaque quadrant et couvrent de 50 à 150 pixels du détecteur radialement. Cette configuration évite les franges de réflexion spéculaire sur la mosaïcité de l'échantillon apparaissant à 90° du système d'axe.

Tel que l'illustre la figure IV.1, la réflexion sur les interfaces des cristaux composant la mosaïque produit des franges le long des axes q_x et q_y . Nous avons donc opté d'exclure ces domaines des régions étudiées. L'analyse produite dans le cadre de cette étude foca-

lise uniquement sur la diffusion des neutrons, il est donc naturel que les phénomènes de réflexion qui produisent ces franges soient exclus.

IV.2 Identifier le signal de fond et le signal de diffusion

Le spectre produit en mode TOF par D33 est composé d'une centaine de spectres individuels, chacun associé à une petite plage de longueurs d'ondes. Le spectre total contient l'information de diffusion pour toutes les longueurs d'ondes entre 0.1 et 20 Å. Chacune de ces plages est caractérisée par une intensité propre. Cette information n'est pas connue à priori et est essentielle afin de juxtaposer les spectres adéquatement.

De plus, chaque pixel ne détecte pas seulement les neutrons diffusés, il détecte aussi les neutrons traversant l'échantillon sans interagir. Il est important d'identifier cette fraction des neutrons interagissant afin de la soustraire du signal.

Afin d'identifier la fraction des neutrons diffusés versus la fraction transmise, nous supposons que le signal brut est une combinaison linéaire de deux contributions (eq. IV.1). La première contribution provient de la fraction des neutrons qui traversent entre les cristaux de l'échantillon sans diffuser. La forme de ce spectre incident peut être mesurée sans l'échantillon (« faisceau vide »). La seconde contribution provient de la fraction des neutrons diffusés. Cette fraction peut être modélisée en corrigeant le « faisceau vide » pour l'absorption dans l'échantillon puisque seule la fraction de neutrons traversant l'échantillon est diffusée.

Le signal indésirable provient majoritairement des neutrons se glissant entre les cristaux de la mosaïque utilisée dans les mesures. Le reste des neutrons sont soit absorbés, soit diffusés. Le EuB_6 est fortement absorbant et cette absorption est dépendante de la longueur d'onde des neutrons incidents.

$$\text{Signal brut} = A \cdot \left(\frac{\text{Faisceau vide}}{\text{Absorption}} \right) + (1 - A) \cdot (\text{Faisceau vide}) \quad (\text{IV.1})$$

Cette analyse nous permet de déterminer la fraction A du signal produit par la diffusion. On trouve que seulement 50% des neutrons sont diffusés et se rendent jusqu'au détecteur. On trouve aussi que l'absorption de l'échantillon dépend exponentiellement de la longueur d'onde et que l'échantillon a une épaisseur moyenne d'environ 0.2 mm. La

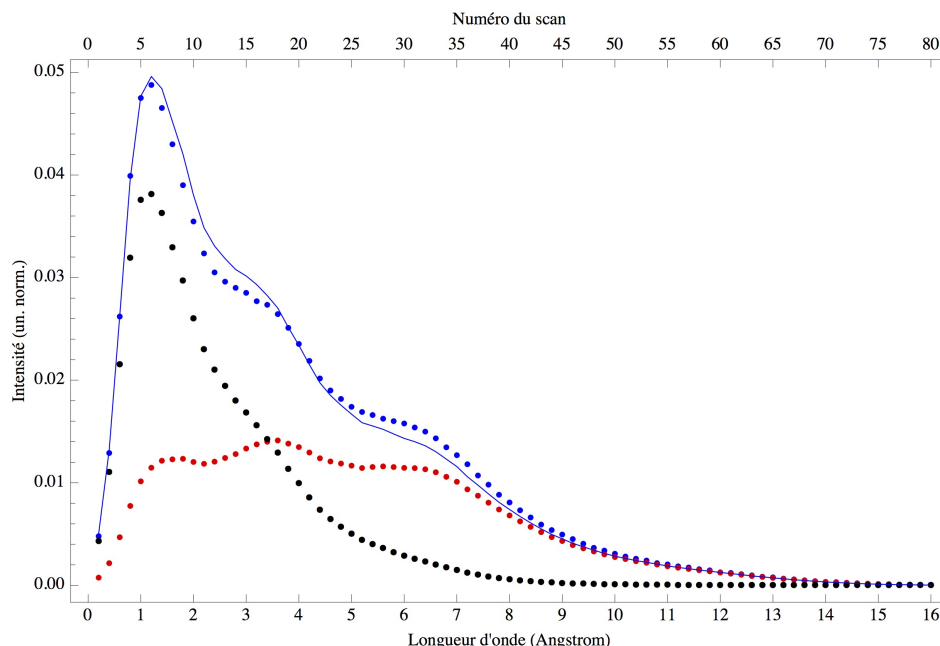


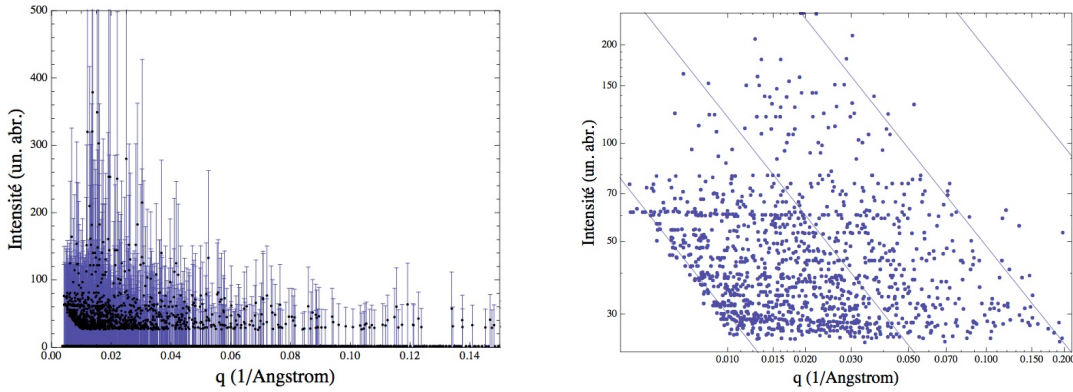
Figure IV.2 – Profil du faisceau de neutrons en fonction de la longueur d’onde. Points bleus : intensité normalisée du faisceau brut au travers de l’échantillon. En rouge : fraction du faisceau provenant du faisceau vide pour chaque longueur d’onde. En noir : fraction des neutrons diffusés calculée en divisant le spectre du faisceau vide par l’absorption. La ligne bleue : résultat de l’ajustement de la formule IV.1 explicitant la fraction de chaque contribution. Cette ajustement confirme que seulement 50% des neutrons subissent la diffusion alors que le 50% restant traversent l’échantillon entre les cristaux sans diffuser.

figure IV.2 illustre l’équation IV.1 ajusté pour le signal brut.

IV.3 Identifier la dépendance angulaire du signal de fond

L’analyse jusqu’à maintenant nous informe sur la nature des neutrons du faisceau. Afin de soustraire la contribution provenant des neutrons transmis, il faut maintenant déterminer la fraction des neutrons transmis uniquement dans les zones décrites à la figure IV.1 et ce en fonction de q .

Pour ce faire, nous avons utilisé GRAS_{ansP} pour produire l’intensité du faisceau vide dans les zones d’intérêt pour chaque longueur d’onde, $I_{FV}(q, \lambda)$. La figure IV.3b présente les résultats en format log-log et on remarque qu’ils suivent une loi de puissance d’exposant ≈ -1 . Nous avons ajusté chacun de ces spectres à une loi de puissance donnée par l’équation IV.2 pour extraire une amplitude dépendante en longueur d’onde, $A(\lambda)$. Les



(a) Signal brut du faisceau à vide dans les zones décrites à la figure IV.1. Une grande fraction des points sont nuls dû à un temps d'exposition très faible. Les points sont en noir pour les distinguer plus facilement des barres d'erreur en bleu.

(b) Représentation log-log du signal brut sans échantillon. Sous cette forme, chaque ensemble de données produit une ligne de pente ≈ -1 . Les quatre lignes bleues sont de la forme $I \propto q^{-1}$ et servent de guide visuel. Le décalage entre chaque spectre découle de la dépendance en longueur d'onde de l'intensité du faisceau incident en mode TOF.

Figure IV.3 – Dépendance en q du faisceau de neutrons mesurée en l'absence d'échantillon.

deux autres paramètres de cette équation, τ et B , représentent respectivement l'élargissement du signal et le bruit de fond. Ils ont été ajustés afin d'optimiser le raccordement de tous ces spectres, ils ont toutefois été fixés pour l'ajustement final de $A(\lambda)$. L'amplitude $A(\lambda)$ (fig. IV.4) sert de facteur de correction permettant la juxtaposition de l'ensemble des spectres. Ainsi, en normalisant $I_{FV}(q, \lambda_i)$ par $A(\lambda_i)$, il est possible de produire l'intensité du faisceau vide en fonction de $|q|$, $I_{FV}(q)$. Ce spectre raccordé est présenté à la figure IV.5a.

$$I_{FV}(q, \lambda) = A(\lambda) \cdot (q^{-\tau} + B) \quad (IV.2)$$

IV.4 Soustraire le bruit de fond du signal brut

Comme l'illustre l'équation IV.1, le signal brut en présence d'un échantillon est composé d'une partie issue de la diffusion des neutrons et d'une partie issue d'une transmission des neutrons sans interaction avec l'échantillon. De la figure IV.2, nous savons quelle

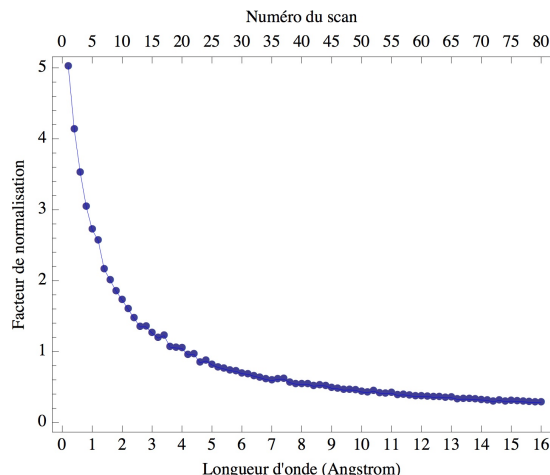
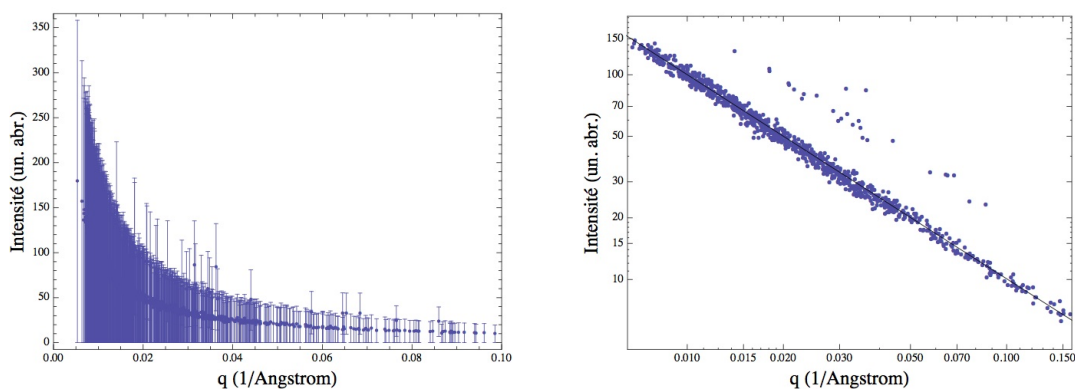


Figure IV.4 – Facteur de correction $A(\lambda)$ permettant de juxtaposer les spectres SANS produits à chaque longueur d'onde dans le mode TOF.



(a) Juxtaposition des spectres TOF produits par le faisceau en l'absence d'échantillon pour les zones d'intérêt en fonction de $|q|$.

(b) Représentation log-log de la dépendance en $|q|$ de l'intensité du faisceau de neutrons en l'absence d'échantillon. Le signal s'accorde maintenant et forme une seule droite de pente ≈ -1 .

Figure IV.5 – Spectre du faisceau de neutrons sans échantillon après la juxtaposition de tous les spectres TOF.

fraction du signal provient de chaque contribution à chacune des longueurs d'ondes. Par l'équation IV.2 nous connaissons aussi le ratio $A(\lambda)$ définissant la contribution des neutrons incidents à chacune des longueurs d'ondes.

Grâce à ces informations, il est possible de soustraire des spectres TOF la fraction des neutrons transmis (fig IV.5a). Pour chaque spectre TOF mesuré à une seule longueur d'onde, on soustrait le spectre de neutrons transmis au prorata de la contribution illustrée à la figure IV.2. À une longueur d'onde d'environ 3.5\AA , par exemple, la fraction de neutron

diffusé est la même que la fraction des neutrons transmis sans interaction. Par contre, au-dessus de 7\AA le signal est fortement dominé par les neutrons transmis. Il est donc inutile de considérer la plage de longueur d'onde au-delà de cette valeur.

Il est finalement possible d'utiliser $A(\lambda)$ pour raccorder le signal corrigé afin de produire le spectre TOF total de diffusion. Le résultat de cette soustraction pondérée et de la juxtaposition est présenté à la figure IV.6. Ce résultat ne contient que la fraction des neutrons diffusés par l'échantillon mesurée dans les zones d'intérêt présentées à la figure IV.1.

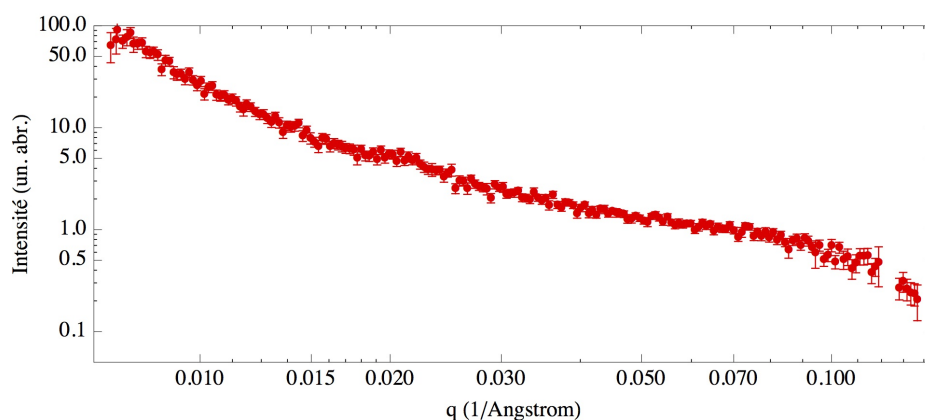


Figure IV.6 – Exemple de spectres de diffusion de neutrons en fonction de $|q|$ corrigé pour ne conserver que les neutrons participant à la diffusion puis juxtaposé à partir des spectres obtenus entre 0.51 et 7.06\AA . Les données ont été regroupées logarithmiquement pour faciliter la lecture dans une représentation log-log. Ce spectre provient des données obtenues à 30K .

Note : Les unités finales ne contiennent plus l'information directement reliée à la section efficace de diffusion. Il est toutefois possible de comparer les intensités intégrées de pics nucléaires ou magnétiques connues pour circonvier ce problème. De plus, les spectres produits se superposent parfaitement aux spectres SANS classiques qui ne nécessitent pas ce traitement. Il est donc possible de mettre à l'échelle le spectre TOF total corrigé afin de le superposer aux spectres SANS et ainsi retrouver les unités d'intensité normalisées.

Annexe V

E - Méthode d'analyse du signal oscillatoire en μ SR

Le code *Mathematica* suivant permet d'analyser le spectre d'asymétrie corrigée produit lors d'expériences de μ SR. Les sous-fonctions de ce code sont :

- $\text{musr}(A, \tau, \omega, \phi, t) = A \cdot \exp(-t \cdot \tau) \cdot \cos(\omega \cdot t - \phi)$
- $\text{Lorentz}(A, x_0, \sigma, x) = \frac{A}{\sigma^2 + (x - x_0)^2}$
- Apodization = formule d'apodisation du signal temporel d'asymétrie
- ReverseApodization = formule qui inverse le processus d'apodisation
- BinData = fonction qui calcule l'asymétrie moyenne sur une petite plage temporelle
- BinDataEr = fonction qui calcule l'asymétrie moyenne et l'erreur cette sur moyenne pour une petite plage temporelle
- LoadAndPlotMusr = fonction qui importe, regroupe et traite les données μ SR sous format ASCII avant d'effectuer la FT. Elle ajuste ensuite un modèle lorentzien avant de faire une FT inverse sur ce modèle. Finalement, cette fonction trace le spectre d'asymétrie, la FT de l'asymétrie, le modèle ajusté sur la FT et la FT inverse du modèle sur le spectre. Il affiche aussi les paramètres ajustés et les incertitudes statistiques de ces paramètres.

La fonction *LoadAndPlotMusr* demande les arguments suivants pour fonctionner :

- RunNbr : le numéro du fichier de données (ex. : 7325)
- BgParam : un vecteur contenant l'asymétrie, le taux de relaxation, la phase et le champ magnétique du signal de fond (BG). Ces paramètres sont utilisés avec la fonction *musr* pour retirer la contribution du BG lors de mesures en champ nul.
- P0 : un vecteur contenant les paramètres initiaux de l'ajustement du modèle au spectre FT.
- Bin : le nombre de points sur lesquels les fonctions *BinData* et *BinDataEr* vont calculer la valeur moyenne pour réduire la contribution du bruit statistique au signal d'asymétrie

Tableau V.I – Exemple de format du fichier ASCII de données utilisé pour l'analyse de μ SR dans *Mathematica* avec la routine *LoadAndPlotMusr*

xData0	data0	errData0
0.00253906	0.0902317	0.00376256
0.00644531	0.135065	0.00371154
0.0103516	0.121648	0.00371435
0.0142578	0.123927	0.00372558
0.0181641	0.125523	0.00372276
etc ...	etc ...	etc ...

La figure V.I explicite le format utilisé dans les fichiers ASCII de données utilisés par ce programme. Il s'agit de la sortie typique produite par le logiciel *musrfit*. Il est

aussi possible de produire les fichiers ASCII directement à partir des mesures binaires de TRIUMF avec la sous-routine *musr2data* incluse dans les paquets de *musrfit*.

Dans la routine *LoadAndPlotMusr*, il est possible de changer le format du modèle ajusté sur la FT du spectre d'asymétrie. La routine présentée ici utilise une combinaison de deux pics lorentziens. Le vecteur *P0* doit contenir la quantité appropriée de paramètres initiaux pour pouvoir rouler le script. Dans ce cas-ci, *P0* contient l'amplitude, la position et l'étalement des deux pics lorentziens en plus d'une contribution uniforme constante. Cette fonction est explicitée à l'équation V.1

$$P(B) = \frac{A_1}{\sigma_1^2 + (B - B_{01})^2} + \frac{A_2}{\sigma_2^2 + (B - B_{02})^2} + BG \quad (\text{V.1})$$

Le Code

```
SetDirectory["~/Desktop/Doctorat/TRIUMF/MuSR//LaRhSi3/ASCII_DATA/"];
Needs["ErrorBarPlots`"]
Needs["PlotLegends`"]
<<PlotLegends`

(*Valeur du facteur gyromagnétique du muon*)
gmu=0.01355388;
musr[asy_, rate_, phase_, field_, t_] := asy * Exp[-t * rate] * Cos[2 * Pi * t * 1.35534 * 10^-2 * field +
  phase * (2 * Pi / 360)];

(*Fonction de Lorentz*)
Lorentz[A_, xo_, S_, x_] := A / (1 + ((x - xo) / S)^2);

(*Fonction d'apodisation*)
Apodization[DataY_, Type_] := Module[{DataYsortie, Force, Cj, j},
  Force = ToString[Type];

  Cj = {1, 0, 0, 0, 0};
  If[ToUpperCase[Force] == "WEAK", Cj = {1, -1.319391, 0.703484, 0, 0};];
  If[ToUpperCase[Force] == "MEDIUM", Cj = {1, -1.831292, 0.983734, 0, 0};];
  If[ToUpperCase[Force] == "STRONG", Cj = {1, -2.708894, 2.953575, -1.599128, 0.399782};];

  DataYsortie = DataY;
  For[j = 1, j <= Length[DataY], j++,
    DataYsortie[[j]] = Sum[Cj[[n + 1]] * (j / Length[DataY])^(2 * n), {n, 0, 4}] * DataY[[j]];
  ];
  DataYsortie
];

(*Fonction d'inversion de l'effet de l'apodisation*)
ReverseApodization[DataY_, Type_] := Module[{DataYsortie, Force, Cj, j},
  Force = ToString[Type];

  Cj = {1, 0, 0, 0, 0};
  If[ToUpperCase[Force] == "WEAK", Cj = {1, -1.319391, 0.703484, 0, 0};];
  If[ToUpperCase[Force] == "MEDIUM", Cj = {1, -1.831292, 0.983734, 0, 0};];
  If[ToUpperCase[Force] == "STRONG", Cj = {1, -2.708894, 2.953575, -1.599128, 0.399782};];

  DataYsortie = DataY;
```

```

For[j=1,j<=Length[DataY],j++,
  DataYsortie[[j]]=DataY[[j]]/Sum[Cj[[n+1]]*(j/Length[DataY])^(2*n),{n,0,4}];
];
DataYsortie
];

(*Fonction qui calcule la moyenne de l'asymétrie sur une plage temporelle*)
BinData[Data_,Bin_]:=Module[{DataOutPutLength,DataOut},
  DataOutPutLength=Floor[Length[Data]/Bin];
  DataOut=Table[0,{i,1,DataOutPutLength}];
  For[i=1,i<=DataOutPutLength,i++,
    DataOut[[i]]=Total[Data[[Table[j,{j,1+(i-1)*Bin,i*Bin}]]]]/Bin;
  ];
  DataOut
];

(*Fonction qui calcule la moyenne de l'asymétrie sur une plage temporelle*)
(*et l'incertitude de cette valeur*)
BinDataEr[Data_,ErrorData_,Bin_]:=Module[{DataOutPutLength,DataOut,ErrorDataOut},
  DataOutPutLength=Floor[Length[Data]/Bin];
  DataOut=Table[0,{i,1,DataOutPutLength}];
  ErrorDataOut=Table[0,{i,1,DataOutPutLength}];
  For[i=1,i<=DataOutPutLength,i++,
    DataOut[[i]]=Total[Data[[Table[j,{j,1+(i-1)*Bin,i*Bin}]]]]/Bin;
    ErrorDataOut[[i]]=Sqrt[Total[(ErrorData[[Table[j,{j,1+(i-1)*Bin,i*Bin}]]])]^2]/Bin;
  ];
  {DataOut,ErrorDataOut}
];

];
(*Taille des graphiques de sortie du code LoadAndPlotMuSR*)
PlotSize=500;

(*****)
(*Routine principale*)
(*paramètres d'entrée : numéro de routine, signal de fond,*)
(*paramètres initiaux et taille de bin*)
LoadAndPlotMuSR[RunNbr_,BGParam_,P0_,Bin_]:=
Module[{A1i,H1i,S1i,A2i,H2i,S2i,A3i,H3i,S3i,BGi,Matrice,Titres,DataX,DataY,DataYEr,
  Lmax,L,AsyBG,BGLvl,FFTtempPOWER,FFTtempREAL,FFTtempIMAGINARY,
  RateBG,PhaseBG,FieldBG,DataToPlot,DataToPlotApodized,ApodizedMatriceY,
  ApodizedMatriceX,listeFFTapod,FFTtemp,Answer,sol,SpectrumModel,param,
  Error,SpectrumFFT,tempModel,Spectrum,OutputToFile},

  {A1i,H1i,S1i,A2i,H2i,S2i,BGi}=P0;

  (*Le code importe les données à partir du RunNbr*)
  Matrice=Import[StringJoin[ToString[RunNbr],"_fit.data.ascii"],"Data"];
  Titres=Matrice[[1]];
  Matrice=Matrice[[Table[i,{i,2,Length[Matrice]}]]];

  DataX=Transpose[Matrice][[1]];
  DataY=Transpose[Matrice][[2]];

  (*La moyenne est faites sur une plage de temps pour réduire le bruit statistique*)
  DataX=BinData[DataX,Bin];
  {DataY,DataYEr}=BinDataEr[DataY,Transpose[Matrice][[3]],Bin];

  Lmax=Length[DataY];
  L=Lmax-0;

  AsyBG=BGParam[[1]];
  RateBG=BGParam[[2]];
  PhaseBG=BGParam[[3]];
  FieldBG=BGParam[[4]];

  DataToPlot=Table[{{DataX[[i]],(DataY[[i]]-musr[AsyBG,RateBG,PhaseBG,FieldBG,
    DataX[[i]])},ErrorBar[DataYEr[[i]]]},{i,1,L}];

```

```

(*Le code apodise l'asymétrie et évalue l'erreur associée à la nouvelle asymétrie*)
DataToPlotApodized={Table[DataX[[i]],{i,1,L}],Table[(DataY[[i]]-musr[AsyBG,RateBG,
PhaseBG,FieldBG,DataX[[i]])],{i,1,L}]];
ApodizedMatriceY=Apodization[DataToPlotApodized[[2]],"strong"];
ApodizedMatriceX=DataToPlotApodized[[1]];
listeFFTapod=Transpose[{ApodizedMatriceX,ApodizedMatriceY}];

(*Le code effectue la FT*)
(*Selon l'expérience, la correction sur la partie réelle ou*)
(*imaginaire doit être modifiée. Dans ce cas-ci, le LaRhSi3 en champ magnétique*)
(*n'avait que quelques degrés de déphasage. La partie imaginaire de la FT*)
(*contenait donc la majorité de l'information sur le signal après cette correction*)
FFTempPOWER=Sqrt[FourierDCT[ApodizedMatriceY]^2+
FourierDST[ApodizedMatriceY]^2];
FFTempREAL=FourierDCT[ApodizedMatriceY];
FFTempIMAGINARY=FourierDST[ApodizedMatriceY];

FFTemp=FFTempIMAGINARY;

Print[ListPlot[Transpose[{Table[(i)*(Lmax/Max[DataX]/L)/2/0.01355388,{i,1,L}],N[FFTempREAL]}],
ImageSize->PlotSize/2,PlotRange->{{0,400},All},Joined->True,PlotStyle->{Red},
AspectRatio->0.25,Frame->True,AxesOrigin->{0,0},FrameLabel->{"Magnetic field (G)",
"amplitude (arb. un.)"}]];

(*L'ajustement du modèle aux données produites par le FT de l'asymétrie apodisée*)
Answer=NonlinearModelFit[Transpose[{Table[(i)*(Lmax/Max[DataX]/L)/2/0.01355388,{i,1,L}],
FFTemp}],{(Lorentz[A1,H1,S1,h]+Lorentz[A2,H2,S2,h](*+Lorentz[A3,H3,S3,h]*)+BG),
A1>=0,A2>=0,S1>=0,S2>=0(*,S3>=0*),H1>=0,H2>=0(*,H3>=0*)},{A1,A1i},{H1,H1i},
{S1,S1i},{A2,A2i},{H2,H2i},{S2,S2i}(*,{A3,A3i},{H3,H3i},{S3,S3i}*),{BG,BGi}},h];

sol=Answer["BestFitParameters"];
FunctionTemp[h_]:=((Lorentz[A1,H1,S1,h]+Lorentz[A2,H2,S2,h](*+Lorentz[A3,H3,S3,h]*))/sol);

SpectrumModel=FunctionTemp[h];
param={A1,H1,S1,A2,H2,S2,(*A3,H3,S3,*)BG}/sol;
Error=Answer["ParameterErrors"];

(*SpectrumFFT et Spectrum sont des sorties graphiques du code et peuvent facilement*)
(*être modifiées pour changer la plage de champ et de temps affichés*)
SpectrumFFT=
{Answer["ParameterTable"]
,
Show[
ListPlot[Transpose[{Table[(i)*(Lmax/Max[DataX]/L)/2/0.01355388,{i,1,L}],FFTemp}],
ImageSize->PlotSize/2,PlotRange->{{0,250},All},Joined->True,PlotStyle->{Red},
AspectRatio->1.25(*0.25*),Frame->True,AxesOrigin->{0,0},
FrameLabel->{"Magnetic field (G)","amplitude (arb. un.)"}]
,
Plot[FunctionTemp[h]+(BG/sol),{h,0,900},PlotStyle->Black,PlotRange->All]
]
];

tempModel=(FunctionTemp[h])/.{h->Table[(i)*(Lmax/Max[DataX]/L)/2/0.01355388,{i,1,L}]];

tempModel=FourierDST[tempModel,3];
Spectrum=
Show[ErrorListPlot[Table[{{DataX[[i]],DataY[[i]]},ErrorBar[DataYEr[[i]]}],
{i,1,Length[DataX]}],ImageSize->PlotSize,PlotRange->{{0,10},{-0.3,0.3}},
AspectRatio->0.25,Frame->True,AxesOrigin->{0,0},
FrameLabel->{"Time (micro sec)","asymetry"}]
,
ListPlot[Transpose[{ApodizedMatriceX,ReverseApodization[tempModel,"strong"]+
musr[AsyBG,RateBG,PhaseBG,FieldBG,DataX]}],PlotRange->All,Joined->True,
PlotStyle->{Blue,Thick},ImageSize->400]
];

```

```

(*Traitement de la sortie vers un fichier ASCII des données brutes et des paramètres*)
(*de l'ajustement pour l'utilisation d'un logiciel de traitement de données comme*)
(*ProFit, Igor ou Origin*)
OutpuToFile = Table[Table[0, {j, 1, 13}], {i, 1, 1+Max[{Length[DataX], Length[FFTtemp]}]}];
OutpuToFile[[1, All]] =
  {"temps (microsec)", "Asymetrie", "ErAsy", "Asy model", "Champ magnetique (G)",
   "PIm(B)", "PRe(B)", "Ptot(B)", "FFT model", "Fit Asy", "Fit Champ", "Fit sig", "Fit BG"};
OutpuToFile[[Table[i, {i, 2, Length[DataX]+1}], {1, 2, 3}]] = Transpose[{DataX, DataY, DataYEr}];
OutpuToFile[[Table[i, {i, 2, Length[DataX]+1}], 4]] = ReverseApodization[tempModel, "strong"] +
  musr[AsyBG, RateBG, PhaseBG, FieldBG, DataX];
OutpuToFile[[Table[i, {i, 2, L+1}], {5, 6, 7, 8}]] =
  Transpose[{Table[{j} * (Lmax/Max[DataX]/L) / 2 / 0.01355388, {j, 1, L}],
   FFTtempIMAGINARY, FFTtempREAL, FFTtempPOWER}];
OutpuToFile[[Table[i, {i, 2, L+1}], 9]] =
  FonctionTemp[Table[{j} * (Lmax/Max[DataX]/L) / 2 / 0.01355388, {j, 1, L}]] + (BG/.sol);
OutpuToFile[[{2, 3}, 10]] = {A1, A2} /. sol;
OutpuToFile[[{2, 3}, 11]] = {H1, H2} /. sol;
OutpuToFile[[{2, 3}, 12]] = {S1, S2} /. sol;
OutpuToFile[[2, 13]] = BG /. sol;
Export[StringJoin["OutPut_Mathematica/", ToString[RunNbr], "_OutputToFile.dat"], OutpuToFile];

{SpectrumModel, param, Error, SpectrumFFT, Spectrum}
];

```

Exemple d'implémentation des calculs pour le LaRhSi₃ à 0.5K sous un champ magnétique appliqué de 30G.

```

SetDirectory["~/Desktop/Doctorat/LaRhSi3/MuSR/Analyze/Ascii_Data/0p25K/"];

(*Paramètre du signal de fond {asymétrie ,taux de relaxation, phase, champ magnétique (G)}*)
(*Pour les mesures en champ, il n'est pas nécessaire de soustraire le signal de fond*)
(*de l'asymétrie puisque cette contribution apparaît directement dans le spectre FT*)
(*Pour les mesures en champ nul, il est important de soustraire le signal de fond puisqu'il*)
(*n'oscille pas et produit un signal de FT très large et convolué*)
BGParam={0.0,0,0,0};

(*Paramètres initiaux P0 {Asy1, champ1, largeur1, Asy2, champ2, largeur2, BGdeFFT}*)
P0={0.0993, 34, 10, 0.001, 169.13, 10, 0.0002};
BinSize=50;

(*Activation de la routine LoadAndPlotMuSR*)
{SpectrumModel, param, Error, SpectrumFFT, Spectrum}
  =LoadAndPlotMuSR[7289, BGParam, P0, BinSize];

(*Les deux sorties graphiques qui peuvent être affichées si l'utilisateur le désire*)
SpectrumFFT
Spectrum

```

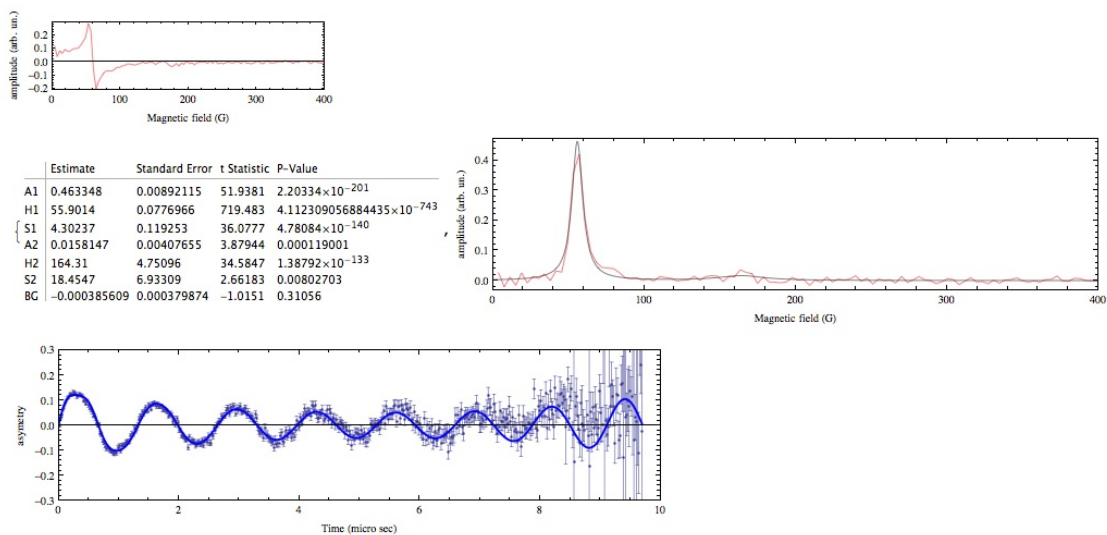
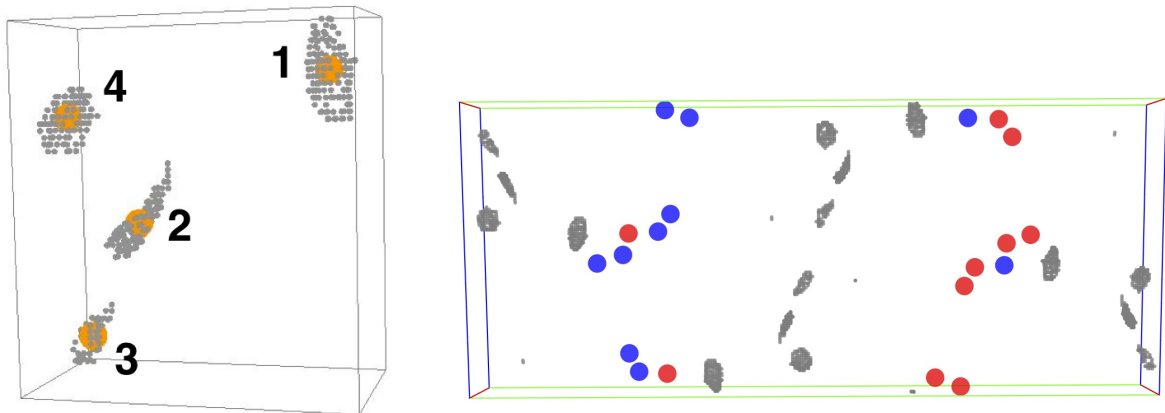


Figure V.1 – Sortie typique de la routine *LoadAndPotMuSR* dans *Mathematica*. La figure du haut représente la partie réelle de la FT. La section centrale est l'ajustement d'un modèle à la partie imaginaire de la FT de l'asymétrie et la valeur des paramètres qui y sont associés. La figure du bas est le spectre temporel de l'asymétrie corrigée et la FT inverse du modèle ajusté.

Annexe VI

F - Méthode de calcul du champ magnétique interne dans le NIT-2Py

À partir de la densité de spins calculée par N. Gauthier sur *ABINIT*, nous connaissons la distribution spatiale des spins sur les molécules de NIT-2Py (fig. VI.2). Ces calculs nous donnent aussi le potentiel électrostatique déterminant les positions d'implantation des muons (fig. VI.1 et VI.3).



(a) Les quatre sites muoniques calculés par N. Gauthier grâce à *ABINIT*. En gris : élément fini du calcul formant les puits du potentiel électrostatique. En orange : valeur moyenne du centre des minima du potentiel électrostatique

(b) Position des minima du potentiel électrostatique calculés par *ABINIT* dans la cellule unitaire du α -NIT-2Py. Les nuages de points gris représentent les volumes qu'occupent les minima. Les sphères rouges et bleues représentent les branches O-N-C-N-O du cycles imidazole-oxyde-oxyde pour les molécules qui ne forment pas de dimères. Les points noirs identifient les quatre coins de la cellule unitaire.

Figure VI.1 – Positions des minima de potentiel électrostatique calculé par N. Gauthier grâce à *ABINIT* dans le contexte moléculaire de la cellule unitaire du NIT-2Py

L'organisation des sites muoniques est explicitée dans le contexte de la cellule du NIT-2Py à la figure VI.3. On remarque dans ces figures que le potentiel forme quatre sites d'implantation possibles. Dans le cas où la moitié des molécules forme des paires dimérisées, tel qu'illustré dans les figures précédentes, on note qu'un des quatre sites est à proximité des molécules magnétiques alors que les trois autres sont centrés entre deux

chaînes de spins opposés. On s'attend donc à ce que le premier site produise un champ magnétique beaucoup plus élevé que les trois autres.

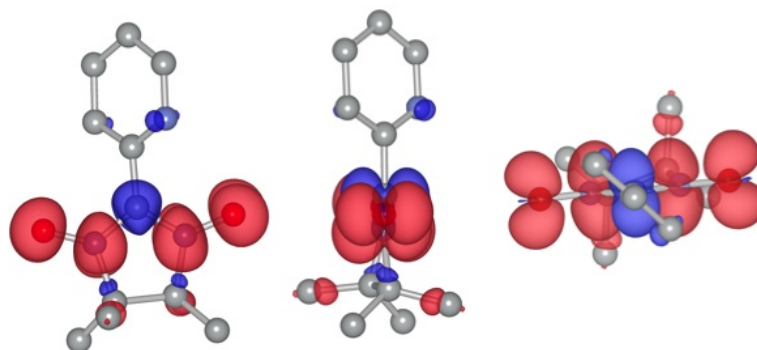
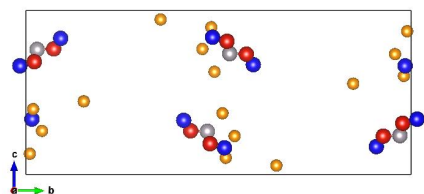
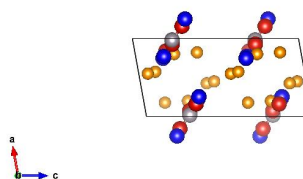


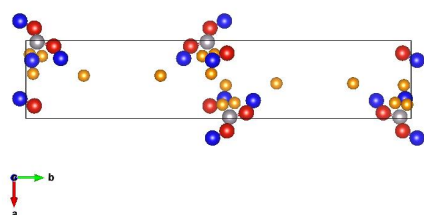
Figure VI.2 – Molécules de NIT-2Py et leur densité de spins électroniques. Les zones de couleur représentent l'espace occupé par la densité de spins. La couleur rouge et bleue est associée à la direction de spin *up* et *down*. La densité de spins est concentrée sur la branche O-N-C-N-O du groupe cycle imidazole-oxyde-oxyle.



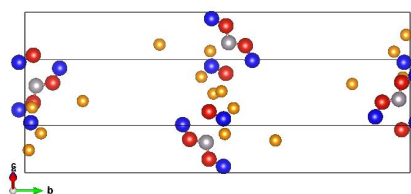
(a) Plan a de la cellule magnétique du NIT-2Py après la dimérisation.



(b) Plan b de la cellule magnétique du NIT-2Py après la dimérisation.



(c) Plan c de la cellule magnétique du NIT-2Py après la dimérisation.



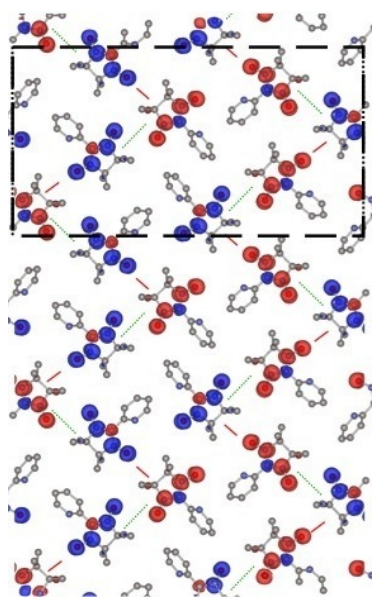
(d) Plan $(\bar{1} 0 2)$ de la cellule magnétique du NIT-2Py après la dimérisation.

Figure VI.3 – Plans cristallins de la cellule magnétique du NIT-2Py après la dimérisation. Les atomes de carbone, d’azote et d’oxygène sont en gris, rouge et bleu respectivement. Les sphères oranges représentent les sites d’implantation des muons.

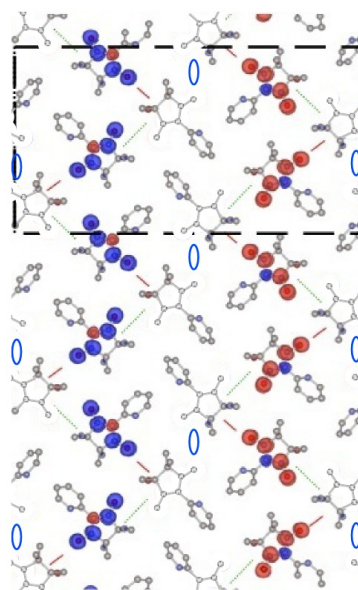
Avec ces informations, j’ai conçu un code qui calcule la contribution de chaque élément de volume dV des orbitales moléculaires par une approximation dipolaire magnétique.

Pour simplifier les calculs, les orbitales moléculaires ont été approximées par un développement en harmoniques sphériques. Cette fonctionnalisation des orbitales permet ensuite une manipulation mathématique plus directe. Les éléments dn de la densité en chaque point sont construits de façon à ce que les orbitales moléculaires ne contiennent qu’un seul électron. Il s’agit ensuite d’intégrer l’ensemble des contributions dipolaires en fixant une direction préférentielle pour le spin.

Les calculs de densité nous informent déjà sur la nature *up* ou *down* de chaque domaine, mais la direction réelle dans l’espace 3D n’est pas définie. J’ai donc calculé la contribution au champ magnétique pour plusieurs directions dont celles-ci :



(a) Configuration des orbitales moléculaires dans le plan $(\bar{1} 0 2)$.



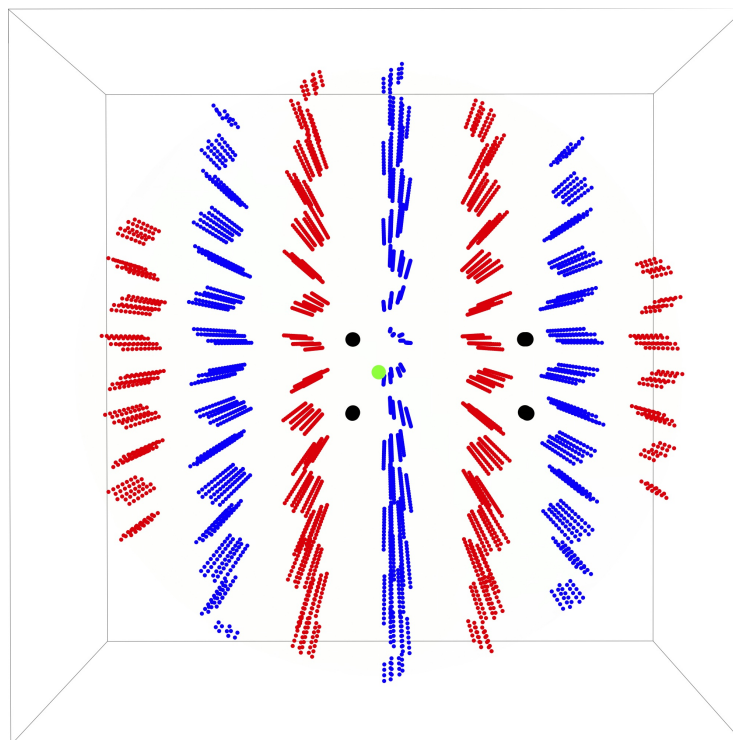
(b) Configuration des orbitales moléculaires dans le plan $(\bar{1} 0 2)$ après dimérisation.

Figure VI.4 – Configuration du plan $(\bar{1} 0 2)$ avec et sans la formation des dimères. Les lignes vertes et rouges représentent les interactions AFM entre les molécules. Les ellipses bleues schématisent la formation de dimères dans l'état singulet entre des paires de molécules.

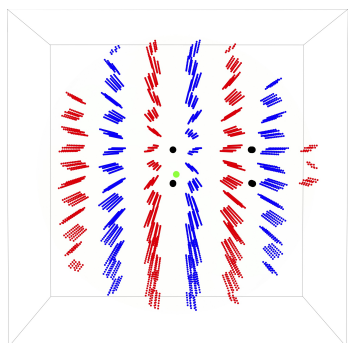
- (1 0 0)
- (0 1 0)
- (0 0 1)
- (1 1 1)
- (1 $\bar{1}$ 1)
- (1 1 $\bar{1}$)
- ($\bar{1}$ $\bar{1}$ 1)
- ($\bar{1}$ 1 $\bar{1}$)
- (1 $\bar{1}$ $\bar{1}$)
- ($\bar{1}$ 0 2)
- (1 0 $\bar{2}$)
- (2 0 1)
- (-0.62 - 1.08 - 0.76)
- (-1.22 - 0.24 1.18)

Comme il l'est mentionné au chapitre 4, la configuration des molécules de NIT-2Py dans le cristal peut former des paires dimérisées. Je propose donc de calculer les champs magnétiques internes dans les deux configurations possibles, avec et sans dimérisation, pour les comparer aux résultats de μ SR. La figure VI.4 présente ces deux configurations en identifiant la nature des interactions entre les molécules.

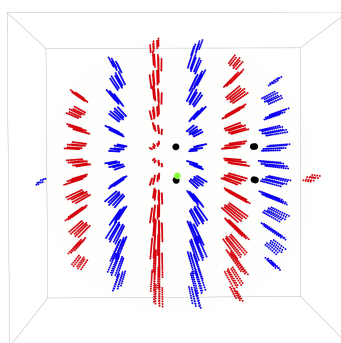
La figure VI.5 illustre l'environnement magnétique centré sur les sites muoniques dans la configuration dimérisée pour 1000 molécules magnétiques. On remarque bien la formation des chaînes de même polarisation et l'alternance de la polarisation dans la



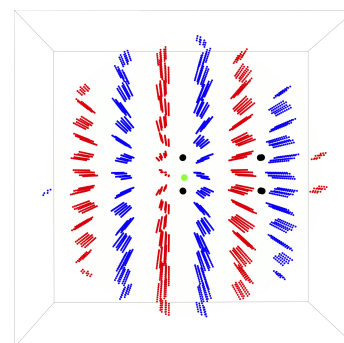
(a) Site d'implantation de muons 1 : proximité avec une des chaînes de molécules magnétiques.



(b) Site d'implantation de muons 2 : position centrale entre deux chaînes.



(c) Site d'implantation de muons 3 : *idem*



(d) Site d'implantation de muons 4 : *idem*

Figure VI.5 – Environnements magnétiques centrés sur les sites d'implantation des muons. Les sphères rouges et bleues représentent les branches O-N-C-N-O du cycle imidazole-oxido-oxyle alors que les couleurs sont respectivement les polarisations *up* et *down* dominantes sur chaque molécule de NIT-2Py. Les sphères vertes représentent les sites d'implantation muonique et les sphères noires représentent les sommets délimitant la cellule unitaire du cristal dans le plan (*b, c*).

direction b cristalline. La figure VI.6 montre la rapidité de convergence des calculs en fonction du nombre de molécules considérées. Les 100 premières molécules sont critiques aux champs magnétiques locaux, mais au-delà de 500 molécules la correction apportée est inférieure à 5%.

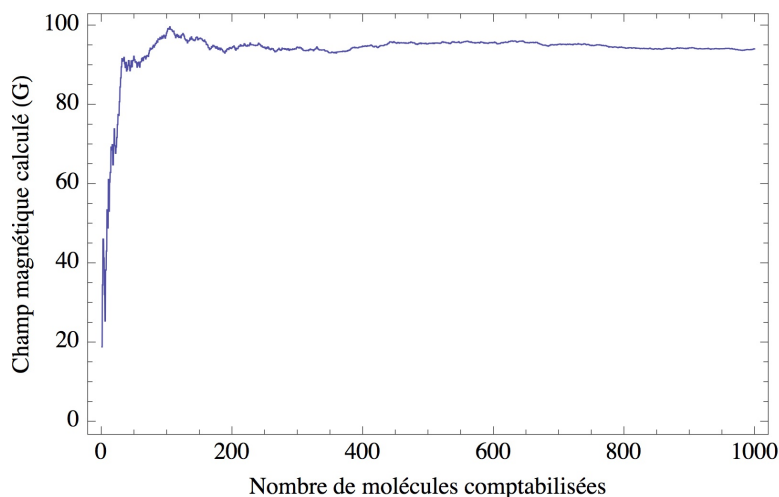


Figure VI.6 – Exemple de convergence dans un calcul de champ magnétique en fonction du nombre de molécules magnétiques considérées. Au-delà de 500 molécules, centrées sur le site d'implantation, le champ magnétique n'est statistiquement plus affecté par l'ajout.

Un ensemble de 1000 molécules centrées sur un site muonique représente une sphère d'environ 56\AA dans le cas où le système se dimérise. Il est nécessaire de doubler le nombre de molécules (et le temps de calcul) dans le cas sans dimérisation pour étudier un volume comparable.

Le code *Mathematica* de calcul des champs magnétiques internes utilise ces sous-fonctions :

- `FnmSimplifier[Atomes,x,y,z]` → $F_{nm} = \sum_{n,m} a_{nm} Y_{nm}(x,y,z)$
- `Fall[Atomes,x,y,z]` → Comme *FnmSimplifier*, mais pour une molécule orientée arbitrairement dans l'espace 3D
- `FoldBack[AtPos]` → Fonction qui replie une liste de 5 positions à l'intérieur d'une seule cellule unitaire périodique
- `FoldBackAll[AtPos]` → Fonction qui replie une longue liste de positions sur une seule cellule unitaire périodique
- `RessToReal[AtPos]` → Fonction qui calcule la position dans l'espace réel 3D d'une liste d'atomes exprimés dans l'espace (a,b,c) cristallin
- `RessToRealCellule[AtPos]` → Fonction qui calcule la position dans l'espace réel 3D d'un seul atome exprimé dans l'espace (a,b,c) cristallin
- `RealToRessCellule[AtPos]` → Fonction qui calcule la position dans l'espace (a,b,c) cristallin à partir de la position dans l'espace réel 3D
- `MultiplierCell[AtPosInput,sign]` → Fonction qui ajoute à une liste d'atomes tous les atomes des 26 cellules unitaires adjacentes en tenant compte de la polarisation individuelle de chacune des densités de spins qui leurs sont associées
- `MultiplierA[AtPosInput,sign]` → Fonction qui ajoute à une liste d'atomes tous les atomes des cellules unitaires adjacentes dans la direction a en tenant compte de la polarisation individuelle de chacune des densités de spins qui leurs sont associées
- `CalculChamp[MuonSite, MoleculesPosition, SpinDirection, Sign]` → Fonction qui calcule le champ magnétique créé au point donné (*MuonSite*) par une liste d'atomes dont les positions sont données par la liste *MoleculesPosition*. Le vecteur *SpinDirection* est une liste de directions de spin à considérer dans les calculs et *Sign* est une liste de ± 1 associées aux spins *up/down* des atomes dans la liste *MoleculesPosition*.
- `Closest[Liste, Signe, Point]` → Fonction qui trie une liste d'atomes en fonction de leur proximité à un *Point* dans l'espace en conservant l'orientation (*Signe*) de leurs spins
- `CalculSynthese[Grosneur, SiteAVoir, ListePositionMolecules, ListeSigneMolecules, DirectionSpin, NbrDeSpin]` → Fonction de synthèse qui combine toutes les autres routines et produit les images et les tableaux synthétisant l'information.

Le Code

```

MuB = 9.274*10^(-21); (*9.27400968 (20)*10\[Minus]21 Erg\[CenterDot]G\[Minus]1*)
hbar = 1.05459*10^(-27); (*erg * sec*)

MuBSI = 9.274*10^(-24); (*9.27400968 (20)*10\[Minus]24 J/T*)
hbarSI = 1.05459*10^(-34); (* J/s *)
Mu0SI = 0.0000001;

SetDirectory["~/Desktop/Doctorat/NIT-2Py/Density/Mathematica"];
ListeAtPos = Import["position_atomes.txt", "Data"];
signe = Flatten[Table[{-1, 1, 1, 1, 1}*{1, -1, -1, 1, 1, -1, -1, 1}][[i]], {i, 1, 8}];
a = 6.1471;
b = 30.0605;
c = 12.9583;

{{R0C, CC00, CC1m1, CC10, CC11, CC2m2, CC2m1, CC20, CC21, CC22}, {R0N, NC00, NC1m1, NC10, NC11, NC2m2,
NC2m1, NC20, NC21, NC22}, {R0O, OC00, OC1m1, OC10, OC11, OC2m2, OC2m1, OC20, OC21, OC22}}=
{{0.3258, -0.001, 0, -0.0771, 0, 0, 0, -0.0379, 0, 0}, {0.2968, 0, 0, 0.3913, 0, 0, 0.0001, 0.0007, 0.0001, 0},
{0.2583, 0, 0, 0.7742, 0, 0, 0.0001, 0, 0.0001, 0}};

FnmSimplifier[Atomes_, x_, y_, z_] := Module[{Fout, i, VCN1, VCN2, a, b, c, MatriceTransforme, phi, theta, R, Rn},
Fout=0;

```

```

For[i=1,i<=Length[Atomes],i++,
  R = {x,y,z}-Atomes[[i]];

  Rn = Norm[R];

  If[i==1,
    Fout=Fout-Abs[Total[{Exp[-0.5*(Rn/R0C)^2]*CC00,
      Rn*Exp[-0.5*(Rn/R0C)^2]*CC10*R[[3]]/Norm[R],
      Rn^2*Exp[-0.5*(Rn/R0C)^2]*CC20*(3*(R[[3]]/Norm[R])^2-1)}]];
  ];

  If[i==2||i==3,
    Fout=Fout+Abs[Total[{Exp[-0.5*(Rn/R0N)^2]*NC00,
      Rn*Exp[-0.5*(Rn/R0N)^2]*NC10*R[[3]]/Norm[R]}]];
  ];

  If[i==4||i==5,
    Fout=Fout+Abs[Total[{Exp[-0.5*(Rn/R0O)^2]*OC00,
      Rn*Exp[-0.5*(Rn/R0O)^2]*OC10*R[[3]]/Norm[R]}]];
  ];
];
If[{x,y,z}==Atomes[[1]],Fout=0;];

Re[Fout]/0.149357
];

Fall[Atomes_,x_,y_,z_]:=Module[{VCN1,VCN2,a,b,c,MatriceTransforme,R,i,AtomesR},
  VCN1 = Atomes[[2]]-Atomes[[1]];
  VCN2 = Atomes[[3]]-Atomes[[1]];
  a= VCN2-VCN1;
  a = a/Norm[a];
  b = -(VCN1 + VCN2);
  b = b/Norm[b];
  c = Cross[VCN1,VCN2];
  c = c/Norm[c];

  MatriceTransforme= Transpose[{a,b,c}];

  R = {x,y,z}-Atomes[[1]];
  R=R.MatriceTransforme+{-0.0045,0.3744,0};
  AtomesR=Table[Atomes[[i]]-Atomes[[1]],{i,1,Length[Atomes]}];
  For[i=1,i<=Length[Atomes],i++,
    AtomesR[[i]]=AtomesR[[i]].MatriceTransforme;
  ];
  AtomesR=Table[AtomesR[[i]]+{-0.0045,0.3744,0},{i,1,Length[Atomes]}];
  FnmSimplifier[AtomesR,R[[1]],R[[2]],R[[3]]]
];

NIntegrateLimite[AtPos_]:=
Module[{PosX,PosY,PosZ,\[CapitalDelta]X,\[CapitalDelta]Y,\[CapitalDelta]Z,
  \[CapitalDelta],x,y,z},
  PosX=(Max[Transpose[AtPos][[1]]]+Min[Transpose[AtPos][[1]]])/2;
  \[CapitalDelta]X = Abs[Max[Transpose[AtPos][[1]]]-Min[Transpose[AtPos][[1]]] ]/2;
  PosY=(Max[Transpose[AtPos][[2]]]+Min[Transpose[AtPos][[2]]])/2;
  \[CapitalDelta]Y = Abs[Max[Transpose[AtPos][[2]]]-Min[Transpose[AtPos][[2]]] ]/2;
  PosZ=(Max[Transpose[AtPos][[3]]]+Min[Transpose[AtPos][[3]]])/2;
  \[CapitalDelta]Z = Abs[Max[Transpose[AtPos][[3]]]-Min[Transpose[AtPos][[3]]] ]/2;

  \[CapitalDelta]= 5*Max[{\[CapitalDelta]X,\[CapitalDelta]Y,\[CapitalDelta]Z}];

  Print[\[CapitalDelta]];
  Print[PosX-\[CapitalDelta]," ",PosX," ",PosX+\[CapitalDelta]," ",
    PosY-\[CapitalDelta]," ",PosY," ",PosY+\[CapitalDelta]," ",
    PosZ-\[CapitalDelta]," ",PosZ," ",PosZ+\[CapitalDelta]
  ];
];

```

```

NIntegrate[Fall[AtPos, x, y, z], {x, PosX-\[CapitalDelta], PosX+\[CapitalDelta]},
  {y, PosY-\[CapitalDelta], PosY+\[CapitalDelta]}, {z, PosZ-\[CapitalDelta],
  PosZ+\[CapitalDelta]}}
];

ABC=Table[{a,b,c},{i,1,5}];
MatriceDeTransition=Transpose[{{1,0,Sin[(90-100.269)Degree]},{0,1,0},{0,0,
  Cos[(90-100.269)Degree]}}];
Symetry1[AtPos_]:=Module[{},AtPos];
Symetry2[AtPos_]:=Module[{},Table[AtPos[[i]]*(-1,1,-1)+(0,1/2,1/2),{i,1,5}]];
Symetry3[AtPos_]:=Module[{},Table[AtPos[[i]]*(-1,-1,-1)+(0,0,0),{i,1,5}]];
Symetry4[AtPos_]:=Module[{},Table[AtPos[[i]]*(1,-1,1)+(0,1/2,1/2),{i,1,5}]];
FoldBack[AtPos_]:=Module[{i,Temp},
  Temp=AtPos;
  For[i=1,i<=5,i++,
    While[Temp[[i,1]]>1,Temp[[i,1]]=Temp[[i,1]]-1];
    While[Temp[[i,2]]>1,Temp[[i,2]]=Temp[[i,2]]-1];
    While[Temp[[i,3]]>1,Temp[[i,3]]=Temp[[i,3]]-1];

    While[Temp[[i,1]]<0,Temp[[i,1]]=Temp[[i,1]]+1];
    While[Temp[[i,2]]<0,Temp[[i,2]]=Temp[[i,2]]+1];
    While[Temp[[i,3]]<0,Temp[[i,3]]=Temp[[i,3]]+1];
  ];
  Temp
];
FoldBackAll[AtPos_]:=Module[{i,Temp},
  Temp=AtPos;
  For[i=1,i<=Length[Temp],i++,
    While[Temp[[i,1]]>1,Temp[[i,1]]=Temp[[i,1]]-1];
    While[Temp[[i,2]]>1,Temp[[i,2]]=Temp[[i,2]]-1];
    While[Temp[[i,3]]>1,Temp[[i,3]]=Temp[[i,3]]-1];

    While[Temp[[i,1]]<0,Temp[[i,1]]=Temp[[i,1]]+1];
    While[Temp[[i,2]]<0,Temp[[i,2]]=Temp[[i,2]]+1];
    While[Temp[[i,3]]<0,Temp[[i,3]]=Temp[[i,3]]+1];
  ];
  Temp
];

ResstoReal[AtPos_]:=Module[{ABC},
  ABC=Table[{a,b,c},{i,1,Length[AtPos]}];
  Table[(AtPos*ABC)[[i]].MatriceDeTransition,{i,1,Length[AtPos]}]
];
ResstoRealCellule[AtPos_]:=Module[{},(AtPos*(a,b,c)).MatriceDeTransition];
RealtoResstoCellule[AtPosR_]:=Module[{},(AtPosR.Inverse[MatriceDeTransition]/{a,b,c})];
MultiplierCell[AtPosInput_,Sign_]:=Module[{AtPos,OutPut,Translation,OutPutSign},

  AtPos=Table[{AtPosInput[[i,1]],AtPosInput[[i,2]],AtPosInput[[i,3]],Sign[[i]]},
  {i,1,Length[AtPosInput]}];
  (*x,y,z,sign*)

  Translation={{0,0,0,0},{1,0,0,0},{-1,0,0,0},{0,1,0,0},{0,-1,0,0},
  {1,1,0,0},{-1,1,0,0},{1,-1,0,0},{-1,-1,0,0},{0,0,1,0},{0,0,-1,0},
  {1,0,1,0},{-1,0,1,0},{1,0,-1,0},{-1,0,-1,0},{0,1,1,0},{0,-1,1,0},
  {0,1,-1,0},{0,-1,-1,0},{1,1,1,0},{-1,1,1,0},{1,-1,1,0},{-1,-1,1,0},
  {-1,-1,-1,0},{-1,1,-1,0},{1,-1,-1,0},{-1,-1,-1,0}};

  OutPut=Round[Table[Translation[[Floor[i/Length[AtPos]]+1]]+AtPos[[1+Mod[i,Length[AtPos]]]],
  {i,0,Length[AtPos]*3^3-1}],0.0001];

  OutPut=Table[Table[OutPut[[j]],{j,5*(i-1)+1,5*i}],{i,1,Length[OutPut]/5}];
  OutPut=Transpose[Tally[OutPut]][[1]];
  OutPut=Flatten[OutPut];
  OutPut=Table[Table[OutPut[[j]],{j,4*(i-1)+1,4*i}],{i,1,Length[OutPut]/4}];

```

```

OutPutSign=OutPut[[All,4]];
OutPut=OutPut[[All,{1,2,3}]];

{OutPut,OutPutSign}
];

MultiplierA[AtPosInput_,Sign_]:=Module[{AtPos,OutPut,Translation,OutPutSign},

  AtPos=Table[{AtPosInput[[i,1]],AtPosInput[[i,2]],AtPosInput[[i,3]],Sign[[i]]},
    {i,1,Length[AtPosInput]};
  (*x,y,z,sign*)

  Translation={{0,0,0,0},{1,0,0,0},{-1,0,0,0}};

  OutPut=Round[Table[Translation[[Floor[i/Length[AtPos]]+1]]+AtPos[[1+Mod[i,Length[AtPos]]]],
    {i,0,Length[AtPos]*3-1}],0.0001];

  OutPut=Table[Table[OutPut[[j]],{j,5*(i-1)+1,5*i}],{i,1,Length[OutPut]/5};
  OutPut=Transpose[Tally[OutPut]][[1]];
  OutPut=Flatten[OutPut];
  OutPut=Table[Table[OutPut[[j]],{j,4*(i-1)+1,4*i}],{i,1,Length[OutPut]/4};

  OutPutSign=OutPut[[All,4]];
  OutPut=OutPut[[All,{1,2,3}]];

  {OutPut,OutPutSign}
];

(* le point où le spin est : PointS *)
(* le point où on veut le champ magnétique : PointP *)
(* Générer la densité de spins en un point : Fpoint[PointS,AtomesPositions] *)
(* la valeur du spin en un point : Fpoint[PointS,AtomesPositions]*hbar*{x,y,z}/Norm[{x,y,z}] *)
(* moment magnétique : Spin = MuB*2*Fpoint[PointS,AtomesPositions]*hbar*{x,y,z}/Norm[{x,y,z}] *)
(* vecteur entre le pointS et le pointP : Position = (PointP-PointS) *)
(* Le champ magnétique au pointP: 1/Norm[Position]^3*(3*(Spin.(Position/Norm[Position]))*(Position*)
(* Norm[Position])-Spin) *)

CalculChamp[MuonSite_,MoleculesPosition_,SpinDirection_,Signe_]:=
  Module[{i,j,PointS,PointP,densiteS,Spin,m,PositionP,xs,ys,zs,NbrMolecules,Field,OutPut,
    CinqAtomes,x,y,z,Posa,Posb,Posc,\[CapitalDelta]},
    PointS = {xs,ys,zs}(*AtPos[[1]]+{0.1,0.1,0.1})*);
    PointP =MuonSite;
    NbrMolecules=Length[MoleculesPosition]/5;
    OutPut=Table[0,{i,1,NbrMolecules}];

    \[CapitalDelta] = 4;

    For[i=1,i<=NbrMolecules,i++,
      CinqAtomes=Table[MoleculesPosition[[j]],{j,(i-1)*5+1,i*5}];
      Posa=CinqAtomes[[1,1]];
      Posb=CinqAtomes[[1,2]];
      Posc=CinqAtomes[[1,3]];
      If[Mod[i*5,1000]==0||i==1,Print[i*5]];

      densiteS=-1*Sign[Signe[[i-1]*5+1]]*Fall[CinqAtomes,PointS[[1]],PointS[[2]],
        PointS[[3]]];
      Spin=Assuming[{(x^2+y^2+z^2)!=0},0.5*densiteS*(hbarSI)*{x,y,z}/Norm[{x,y,z}]]/.
        {x->SpinDirection[[1]],y->SpinDirection[[2]],z->SpinDirection[[3]]};

      m = 2*MuBSI*Spin;
      PositionP=(PointP-PointS)*10^-10;
      Field=(Mu0SI)/Norm[PositionP]^3*(3*(m.(PositionP/Norm[PositionP]))*
        (PositionP/Norm[PositionP])-m)*10000;

      OutPut[[i]]={Field[[1]],Field[[2]],Field[[3]]};

```

```

OutPut[[i]]=N[Round[NIntegrate[Round[OutPut[[i]],10^-5],{xs,Posa-[CapitalDelta],
Posa+[CapitalDelta]},{ys,Posb-[CapitalDelta],Posb+[CapitalDelta]},{zs,Posc-[CapitalDelta],Posc+[CapitalDelta]},Method->"AdaptiveMonteCarlo",
MaxPoints->1*10^5,AccuracyGoal->3,MaxRecursion->500,PrecisionGoal->3],10^-5]];
];

OutPut
];

Closest[Liste_,Signe_,Point_]:=
Module[{i,ListeMolecule,ListeC,ListeDistance,OrdreListe,ListOutput,SigneOutput,TempOutput},
(*La liste est 5 fois le nombre d'atomes dans cette ordre CNNOCCNNOO...*)
(*signe est l'orientation du groupe de 5 atomes*)
ListeMolecule=Table[Join[Table[Liste[[j]],[j,(i-1)*5+1,i*5]],[Signe[[i-1]*5+1]]],
{i,1,Length[Liste]/5}];

ListeC=Table[Liste[[i-1]*5+1],[i,1,Length[Liste]/5]];

ListeDistance=Table[Norm[ListeC[[i]]-Point],[i,1,Length[Liste]/5]];
OrdreListe = Ordering[ListeDistance];

ListeMolecule = ListeMolecule[[OrdreListe]];

ListOutput= ListeMolecule[[All,{1,2,3,4,5}]];
SigneOutput= ListeMolecule[[All,6]];

TempOutput = ListOutput[[1]];
If[Length[ListOutput]>1,
For[i=2,i<=Length[ListOutput],i++,
TempOutput=Join[TempOutput,ListOutput[[i]]];
];
];
ListOutput = TempOutput;

TempOutput = SigneOutput[[1]]*{1,-1,-1,-1,-1};
If[Length[SigneOutput]>1,
For[i=2,i<=Length[SigneOutput],i++,
TempOutput=Join[TempOutput,SigneOutput[[i]]*{1,-1,-1,-1,-1}];
];
];
SigneOutput = TempOutput;

{ListOutput,SigneOutput}
];

CalculSynthese[Grosueur_,SiteAVoir_,ListePositionMolecules_,ListeSigneMolecules_,
DirectionSpin_,NbrDeSpin_]:=
Module[{jusqua,SiteMuon,temp2,temp2signe2,CoinsCellule,RayonMax,ChampMagnetique,i,k},
Print["Initialisation du calcul"];
Print["(*****Champ magnétique au site
",ToString[SiteAVoir],"*****)"];
Print["nombre de molécules adjacente : ",Grosueur/5];

jusqua=Grosueur;
SiteMuon =SiteAVoir;
{temp2,temp2signe2}=Closest[RessToReal[ListePositionMolecules],
ListeSigneMolecules,SiteMuon ];
CoinsCellule={RessToRealCellule[{0,0,0}],RessToRealCellule[{1,0,0}],
RessToRealCellule[{0,1,0}],RessToRealCellule[{1,1,0}],RessToRealCellule[{0,0,1}],
RessToRealCellule[{1,0,1}],RessToRealCellule[{0,1,1}],RessToRealCellule[{1,1,1}]];

RayonMax=Max[Table[Norm[temp2[[i-1]*5+1]]-SiteMuon],[i,1,jusqua/5]];
Print["Rayon de la sphère = ",RayonMax," Angstrom"];
Print[Show[
Table[
Graphics3D[{PointSize[Small],If[temp2signe2[[i-1]*5+1]==-1,Blue,Red],

```



```

        Point[temp2[[Table[j, {j, (i-1)*5+1, i*5}]]]]]
      , {i, 1, jusqu}/5}},
      Graphics3D[{PointSize[Large], Green, Point[{SiteMuon}]}],
      Graphics3D[{PointSize[Large], Black, Point[CoinsCellule]}]
      , Graphics3D[{Green, Opacity[.07], Sphere[SiteMuon, RayonMax]}]
    ]
  ];
  If[NbrDeSpin==1,
    Print["Direction du spin : ", DirectionSpin];
    ChampMagnetique=CalculChamp[SiteMuon, temp2[[Table[i, {i, 1, jusqu}]]],
      DirectionSpin, tempsigne[[Table[i, {i, 1, jusqu}]]]];
    Print["Champ magnetique Output : ", Total[ChampMagnetique]];
    Print["Norme du champ magnetique Output : ", Norm[Total[ChampMagnetique]]];

    Print[Plot[Norm[Total[ChampMagnetique][[Table[i, {i, 1, Round[x]}]]]], {x, 1,
      Length[ChampMagnetique]}, PlotRange->All, AxesOrigin->{0, 0}]];
    Print[Plot[Norm[temp2[[Floor[(x-1)*5+1]]]-SiteMuon], {x, 1, Length[ChampMagnetique]},
      PlotRange->{All, {0, 70}}, AxesOrigin->{0, 0}]];
    ChampMagnetique={DirectionSpin, ChampMagnetique};

    ChampMagnetique=Table[{DirectionSpin[[k]], 0}, {k, 1, NbrDeSpin}];
    For[k=1, k<=NbrDeSpin, k++,
      Print["Direction du spin : ", DirectionSpin[[k]]];
      ChampMagnetique[[k, 2]]=CalculChamp[SiteMuon, temp2[[Table[i, {i, 1, jusqu}]]],
        DirectionSpin[[k]], tempsigne[[Table[i, {i, 1, jusqu}]]]];
      Print["Champ magnetique Output : ", Total[ChampMagnetique[[k, 2]]]];
      Print["Norme du champ magnetique Output : ", Norm[Total[ChampMagnetique[[k, 2]]]]];

      Print[Plot[Norm[Total[ChampMagnetique][[k, 2, Table[i, {i, 1, Round[x]}]]]], {x, 1,
        Length[ChampMagnetique[[k, 2]]]}, PlotRange->All, AxesOrigin->{0, 0}]];
      Print[Plot[Norm[temp2[[Floor[(x-1)*5+1]]]-SiteMuon], {x, 1,
        Length[ChampMagnetique[[k, 2]]]}, PlotRange->{All, {0, 70}}, AxesOrigin->{0, 0}]];
    ];
  ];

  ChampMagnetique
];

(*Site des muons*)
CentreBoite1 = {1.73464, 4.51765, 5.68497};
CentreBoite2 = {0.603, 1.26015, 3.38722};
CentreBoite3 = {0.794828, 0.512069, 1.61034};
CentreBoite4 = {1.69655, 0.564655, 5.0819};

{temp, tempsigne}=MultiplierCell[Join[
  Symetry1[Molecule1Ress],
  Symetry2[Molecule1Ress],
  Symetry3[Molecule1Ress],
  Symetry4[Molecule1Ress]
  (*****)
  (* Pour calculer le cas sans dimérisation, incorporer ces molécules-ci!*)
  (*****)
  (*,
  Symetry1[Molecule2Ress],
  Symetry2[Molecule2Ress],
  Symetry3[Molecule2Ress],
  Symetry4[Molecule2Ress]*)

  ], signe
];

{temp, tempsigne}=MultiplierCell[temp, tempsigne];
{temp, tempsigne}=MultiplierCell[temp, tempsigne];
{temp, tempsigne}=MultiplierCell[temp, tempsigne];
{temp, tempsigne}=MultiplierA[temp, tempsigne];

```

```

{temp, tempsigne}=MultiplierA[temp, tempsigne];
{temp, tempsigne}=MultiplierA[temp, tempsigne];
Length[temp]

{temp2, tempsigne2}=Closest[RessToReal[temp], tempsigne, CentreBoite1];

jusqua=5000;
CoinsCellule={RessToRealCellule[{0,0,0}], RessToRealCellule[{1,0,0}],
  RessToRealCellule[{0,1,0}], RessToRealCellule[{1,1,0}], RessToRealCellule[{0,0,1}],
  RessToRealCellule[{1,0,1}], RessToRealCellule[{0,1,1}], RessToRealCellule[{1,1,1}]};

SiteMuon = CentreBoite1;
RayonMax=Max[Table[Norm[temp2[[ (i-1)*5+1 ]]-SiteMuon], {i,1, jusqua/5}]];
Print["Rayon de la sphère = ", RayonMax, " Angstrom"];
Show[
  Table[Graphics3D[{PointSize[Medium], If[tempsigne2[[ (i-1)*5+1 ]]==-1,
    Blue, Red], Point[temp2[[Table[j, {j, (i-1)*5+1, i*5}]]]}], {i,1, jusqua/5}],
  Graphics3D[{PointSize[Large], Green, Point[{SiteMuon}]}],
  Graphics3D[{PointSize[Large], Black, Point[CoinsCellule]}]
  , Graphics3D[{Green, Opacity[.07], Sphere[SiteMuon, RayonMax]}]
]

SiteMuon = CentreBoite2;
RayonMax=Max[Table[Norm[temp2[[ (i-1)*5+1 ]]-SiteMuon], {i,1, jusqua/5}]];
Print["Rayon de la sphère = ", RayonMax, " Angstrom"];
Show[
  Table[Graphics3D[{PointSize[Medium], If[tempsigne2[[ (i-1)*5+1 ]]==-1,
    Blue, Red], Point[temp2[[Table[j, {j, (i-1)*5+1, i*5}]]]}], {i,1, jusqua/5}],
  Graphics3D[{PointSize[Large], Green, Point[{SiteMuon}]}],
  Graphics3D[{PointSize[Large], Black, Point[CoinsCellule]}]
  , Graphics3D[{Green, Opacity[.07], Sphere[SiteMuon, RayonMax]}]
]

SiteMuon = CentreBoite3;
RayonMax=Max[Table[Norm[temp2[[ (i-1)*5+1 ]]-SiteMuon], {i,1, jusqua/5}]];
Print["Rayon de la sphère = ", RayonMax, " Angstrom"];
Show[
  Table[Graphics3D[{PointSize[Medium], If[tempsigne2[[ (i-1)*5+1 ]]==-1,
    Blue, Red], Point[temp2[[Table[j, {j, (i-1)*5+1, i*5}]]]}], {i,1, jusqua/5}],
  Graphics3D[{PointSize[Large], Green, Point[{SiteMuon}]}],
  Graphics3D[{PointSize[Large], Black, Point[CoinsCellule]}]
  , Graphics3D[{Green, Opacity[.07], Sphere[SiteMuon, RayonMax]}]
]

SiteMuon = CentreBoite4;
RayonMax=Max[Table[Norm[temp2[[ (i-1)*5+1 ]]-SiteMuon], {i,1, jusqua/5}]];
Print["Rayon de la sphère = ", RayonMax, " Angstrom"];
Show[
  Table[Graphics3D[{PointSize[Medium], If[tempsigne2[[ (i-1)*5+1 ]]==-1,
    Blue, Red], Point[temp2[[Table[j, {j, (i-1)*5+1, i*5}]]]}], {i,1, jusqua/5}],
  Graphics3D[{PointSize[Large], Green, Point[{SiteMuon}]}],
  Graphics3D[{PointSize[Large], Black, Point[CoinsCellule]}]
  , Graphics3D[{Green, Opacity[.07], Sphere[SiteMuon, RayonMax]}]
]

Spins={{1,0,0}, {0,1,0}, {0,0,1}, {1,1,1}, {-1,0,2}, {2,0,1},
  {-0.639, -1.0828, -0.761219}, {-1.2209, -0.23777, 1.182178}};
ChampMagnetiqueSite1=CalculSynthese[2000, CentreBoite1, temp, tempsigne, Spins, 8];
ChampMagnetiqueSite2=CalculSynthese[2000, CentreBoite2, temp, tempsigne, Spins, 8];
ChampMagnetiqueSite3=CalculSynthese[2000, CentreBoite3, temp, tempsigne, Spins, 8];
ChampMagnetiqueSite4=CalculSynthese[2000, CentreBoite4, temp, tempsigne, Spins, 8];

```