

Université de Montréal

**Étude des propriétés magnétiques des aimants frustrés  $\text{Ba}(\text{Dy,Ho})_2\text{O}_4$  et  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$   
par diffusion de neutrons**

par  
Bobby Prévost

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

Juillet, 2018

© Bobby Prévost, 2018.



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:

**Étude des propriétés magnétiques des aimants frustrés  $\text{Ba}(\text{Dy},\text{Ho})_2\text{O}_4$  et  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$   
par diffusion de neutrons**

présentée par:

Bobby Prévost

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

William Witzak-Krempa,	président-rapporteur
Andrea D. Bianchi,	directeur de recherche
Michel Kenzelmann,	membre du jury
Bruce D. Gaulin,	examineur externe
Christian Reber,	représentant du doyen de la FAS

Thèse acceptée le: .....



## RÉSUMÉ

Les aimants frustrés sont des systèmes dans lesquels des moments magnétiques localisés interagissent grâce à des interactions d'échange en compétition, créant une forte dégénérescence de l'état fondamental. Cette frustration est généralement induite par la géométrie du système, mais peut tout autant provenir d'un équilibre précaire des forces d'interactions magnétiques  $J_1$ - $J_2$  avec les premier et deuxième plus proches voisins. Les systèmes étudiés appartiennent à la famille  $AkLn_2O_4$  (où  $Ak$  = métal alcalino-terreux et  $Ln$  = lanthanide) dans lesquels les atomes magnétiques sont pavés de manière hexagonale sur le plan  $ab$  et forment des chaînes zigzag le long de l'axe  $c$ . Dans cette structure, les ions de terre rare se situent à l'intérieur d'octaèdres d'oxygènes déformés, menant à deux sites magnétiques inéquivalents avec des champs cristallins distincts pouvant être décrits par un système effectif unidimensionnel.

C'est en mettant à profit des techniques de pointe en diffraction et en spectroscopie de neutrons qu'il est possible de sonder les interactions magnétiques entre les atomes des composés et de déterminer les excitations des états fondamentaux. Des mesures en ce sens ont été effectuées avec de nouveaux échantillons polycristallins de  $Ba(Dy, Ho)_2O_4$ , préparés par réaction à l'état solide. En couplant ces résultats à un calcul détaillé des champs cristallins électriques, il a été possible de démontrer l'indépendance des ordres magnétiques se trouvant sur chacun des sites de terres rares. Ainsi, l'affinement des structures magnétiques de ces deux systèmes montre la coexistence de deux types d'ordres à longue portée. Dans les deux cas, on y observe également une vaste diffraction diffuse pouvant être modélisée à l'aide d'un modèle d'interaction unidimensionnel avec les premier et deuxième plus proches voisins. Ces corrélations persistent à des températures bien en deçà des températures de transitions magnétiques, indiquant la présence de sites où ordre et fluctuations magnétiques cohabitent.

Une autre caractéristique de cette famille de composés est la supposition de phases magnétiques induites sous l'application d'un champ magnétique. Dans le  $SrHo_2O_4$ , des mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique montrent ainsi la présence d'un large plateau se situant au tiers de l'aimantation totale. Cette phase magnétique in-

duite est caractérisée par des mesures de diffraction de neutrons sur des monocristaux pour lesquels la croissance a été effectuée par la technique optique à zone flottante. De fait, l'application d'un champ magnétique montre l'existence d'une transition d'un des sites magnétiques d'un ordre double Néel vers un ordre à courte portée intermédiaire. L'affinement de la structure magnétique, complexe en raison de la courte portée des interactions, suggère d'une part la présence d'aimantation non-uniforme d'un site à l'autre et, d'autre part, la présence d'un moment magnétique transversal.

Une revue de concepts théoriques de magnétisme se retrouve dans le premier chapitre de cette thèse, afin de définir la frustration. Le prochain chapitre est une courte revue de la littérature des systèmes de cette famille, avec l'accent sur les principales caractéristiques de la structure cristalline et magnétique, ainsi que du développement de plateaux dans l'aimantation. Le troisième chapitre présente la caractérisation de la structure magnétique du  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  et du  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  par diffraction et spectroscopie de neutron. Finalement, une description de la phase magnétique induite en champ magnétique du  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  est faite.

**Mots clés : Physique de la matière condensée, Magnétisme, Frustration magnétique, Diffusion de neutrons, Diffraction de neutrons, Spectroscopie, Champs cristallins électriques, Magnétisme à basse dimension, Transition de phase, Croissance de cristaux**

## ABSTRACT

Frustrated magnets are systems where localized magnetic moments interact through competing exchange interactions, creating a degeneracy of the ground state. While normally introduced by the geometry of the systems, the frustration can originate from the delicate balance of the strength of the interactions  $J_1$ – $J_2$  between the nearest and the next-nearest neighbours. The systems studied belong to the  $AkLn_2O_4$  family (where  $Ak$  = alkaline earth metal and  $Ln$  = lanthanide) for which the lattices of magnetic rare earth ions are built from hexagonal tiles in the  $ab$ -plane, and zigzag chains along the  $c$ -axis. In this structure, each rare earth ion is located inside a differently distorted oxygen octahedron, resulting in two inequivalent rare earth sites with a distinct crystal field environment. It has been argued that the unusual magnetism in these materials originates from the chains, which can be described as an effective one-dimensional system.

Using novel techniques in neutron diffraction and spectroscopy, it is possible to probe the magnetic interactions between the atoms within a system and to determine the excitations of the ground states. Measurements were performed with the new polycrystalline samples  $Ba(Dy,Ho)_2O_4$ , prepared by solid state reaction. Combined with the detailed calculation of the crystal electric field, it was possible to demonstrate the independence of the magnetic orders located on each rare earth site. Thus, the refinement of the magnetic structures of both system shows the coexistence of two types of long range orders. In the two cases, a vast diffuse scattering is observed, which was modelled using a one-dimensional interaction model between the nearest and next-nearest neighbours. These correlations persist at temperatures well below the magnetic transitions temperatures, a sign that there are sites where magnetic order and fluctuations are in cohabitation.

Another characteristic of this family of compounds is the assumption of field induced magnetic phase. In  $SrHo_2O_4$ , measurements of the magnetic field dependence of the magnetization show the presence of a large plateau located at one third of the total magnetization. This induced phase was characterized using neutron diffraction on single crystals grown with an optical floating zone furnace. Indeed, the application of a magnetic field uncovers a transition of one of the magnetic sites from a double Néel

to a short range intermediary phase. The refinement of the structure, complex due to the short range nature of the interactions, suggests on one hand the presence of a non-uniform magnetization of a site, and on the other, the presence of a transversal magnetic moment.

The first chapter of this thesis reviews the concepts of theoretical magnetism to define the frustration. The next chapter is a short literature review of the systems studied, outlining the principal characteristics of the crystalline and magnetic structures, as well as the development of plateaux in magnetization. The third chapter presents the characterization of the magnetic structure of  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  through neutron diffraction and neutron spectroscopy. At last, the magnetic field-induced phase in  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  is described.

**Keywords: Condensed matter physics, Magnetism, Magnetic frustration, Neutron scattering, Neutron diffraction, Spectroscopy, Crystalline electric field, Low-dimensional magnetism, Phase transition, Crystal growth**



## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	<b>vii</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> . . . . .	<b>ix</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> . . . . .	<b>xiii</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> . . . . .	<b>xv</b>
<b>LISTE DES SIGLES</b> . . . . .	<b>xix</b>
<b>NOTATION</b> . . . . .	<b>xxi</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> . . . . .	<b>xxiii</b>
<b>INTRODUCTION</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : MAGNÉTISME ET FRUSTRATION</b> . . . . .	<b>5</b>
1.1 Interactions magnétiques . . . . .	5
1.1.1 Interaction d'échange . . . . .	6
1.2 Frustration magnétique . . . . .	9
1.3 Observations expérimentales . . . . .	11
1.4 Diffraction de neutrons . . . . .	13
1.5 <i>Découverte</i> d'un nouveau système . . . . .	16
<b>CHAPITRE 2 : SYSTÈMES <math>AkLn_2O_4</math></b> . . . . .	<b>19</b>
2.1 Investigation de la structure cristalline . . . . .	19
2.1.1 Champs cristallins . . . . .	20
2.2 Structure magnétique . . . . .	21
2.3 Modèle ANNNI . . . . .	23
2.4 Phase induite en champ magnétique . . . . .	24
<b>CHAPITRE 3 : STRUCTURE MAGNÉTIQUE DU <math>BaDy_2O_4</math> ET <math>BaHo_2O_4</math></b> . . . . .	<b>27</b>
3.1 Introduction et motivations . . . . .	27
3.2 Préparation des échantillons . . . . .	29
3.2.1 Polycristaux . . . . .	29

3.2.2	Monocristaux . . . . .	31
3.2.3	Aimantation . . . . .	32
3.2.4	Chaleur spécifique . . . . .	34
3.3	Diffusion de neutrons . . . . .	37
3.3.1	MERLIN . . . . .	37
3.3.2	HRPT . . . . .	39
3.4	Article: Coexistence of magnetic fluctuations and long-range orders in the one-dimensional $J_1$ - $J_2$ zigzag chains materials $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ and $\text{BaHo}_2\text{O}_4$	42
3.4.1	Abstract . . . . .	42
3.4.2	Introduction . . . . .	43
3.4.3	Results and analysis . . . . .	45
	A Samples preparation and experimental techniques . . . . .	45
	B Crystalline electric fields excitations . . . . .	47
	C Magnetic structure . . . . .	52
	C.1 The case of $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ . . . . .	52
	C.2 The case of $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ . . . . .	58
	D 1D magnetic correlations in diffuse scattering . . . . .	62
	D.1 The case of $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ . . . . .	66
	D.2 The case of $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ . . . . .	69
3.4.4	Discussion and conclusion . . . . .	71
3.4.5	Acknowledgements . . . . .	73
3.5	Retour sur l'article . . . . .	74
3.6	Contribution des auteurs . . . . .	75

**CHAPITRE 4 : PHASE INDUITE EN CHAMP MAGNÉTIQUE DANS LE  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$**  . . . . . 77

4.1	Introduction et motivations . . . . .	77
4.2	Préparation de l'échantillon . . . . .	78
4.3	Diffractomètre D23 . . . . .	79
4.4	Article: Development of field-induced short-range magnetic correlations in the frustrated system $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ . . . . .	81
4.4.1	Abstract . . . . .	81
4.4.2	Introduction . . . . .	82
	A Zero-field magnetic structure . . . . .	83
4.4.3	Results and analysis . . . . .	85
	A Sample preparation and experimental techniques . . . . .	85
	B Field-induced phase . . . . .	85
	C Determination of the magnetic structure . . . . .	94

4.4.4	Discussion and conclusion . . . . .	100
4.4.5	Acknowledgements . . . . .	101
4.5	Retour sur l'article . . . . .	102
4.6	Contribution des auteurs . . . . .	102
	<b>CONCLUSION . . . . .</b>	<b>105</b>
	<b>BIBLIOGRAPHY . . . . .</b>	<b>109</b>



## LISTE DES TABLEAUX

3.I	Proportion relative des différentes phases pouvant être retrouvées après la cuisson déterminée par l’affinement du spectre de XRD .	32
3.IA	Direction and size in $\mu_B$ of the magnetic moments as determined from crystal field calculations (CEF), using MULTIX, and from a refinement of the magnetic Bragg peaks of elastic neutron scattering (exp), for the two inequivalent rare earth sites in the $AkLn_2O_4$ structure. . . . .	50
3.IIA	Basis vectors of the irreducible representations of the space group $Pnam$ (No. 62) for each propagation vector $\mathbf{k}$ of the magnetic structures of $BaDy_2O_4$ and $BaHo_2O_4$ . . . . .	59
4.IA	Instrumental resolution in reciprocal lattice unit (r.l.u.), and correlation length in Å of the principal magnetic peaks. . . . .	91
4.IIA	Basis vectors of the irreducible representations of the space group $Pnam$ (No. 62) for the propagation vector $\mathbf{k}_0$ and $\mathbf{k}_{1/3}$ of the magnetic structures of $SrHo_2O_4$ . . . . .	99



## LISTE DES FIGURES

1.1	Orbitales moléculaires pour une molécule diatomique, constituée de deux protons et deux électrons, pour les états liant et antiliant. . . . .	8
1.2	Illustration de l'échange indirect dans un oxyde magnétique. . . . .	9
1.3	Modèle d'interactions $J_1$ - $J_2$ sur une maille carrée . . . . .	10
1.4	Schématisation de l'agencement triangulaire de spins . . . . .	11
1.5	Représentation de différentes structures menant au développement de frustration géométrique . . . . .	12
1.6	Identification de la frustration dans un système antiferromagnétique par le comportement de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température $\chi^{-1}(T)$ . . . . .	13
1.7	Visualisation dans l'espace réciproque du triangle de diffusion de neutrons élastique et inélastique . . . . .	14
1.8	Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température $\chi^{-1}(T)$ pour les composés $\text{SrDy}_2\text{O}_4$ et $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ . . . . .	17
1.9	Intensité de la diffraction de neutrons sur poudre dans le $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ observée à $T = 5$ K . . . . .	17
2.1	Structure cristalline du $\text{SrDy}_2\text{O}_4$ et modèle d'échange $J_1$ - $J_2$ dans les chaînes zigzags . . . . .	20
2.2	Exemple d'enchevêtrement de fonctions d'onde où un atome avec des orbitales atomiques $d$ se trouve au centre d'un octaèdre d'atomes ayant des orbitales atomiques $p$ . . . . .	21
2.3	Résultat de l'affinement de la structure magnétique du $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ . . . . .	22
2.4	Représentation du modèle ANNNI sur une chaîne, un plan rectangulaire et une maille tétragonale. . . . .	24
2.5	Mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué le long des différents axes cristallographiques pour le $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ . . . . .	25
2.6	Diagramme de phase montrant l'ordre magnétique d'une chaîne zigzag sous l'effet d'un champ magnétique $H$ en fonction de la force relative des interactions $J_1$ et $J_2$ . . . . .	26
3.1	Diagramme de phase binaire pour les composés formés par le mélange de $\text{BaO}$ et $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . . . . .	30
3.2	Spectre de XRD d'un échantillon de $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ à température ambiante . . . . .	31
3.3	Croissance à l'aide d'un solvant de Ba des monocristaux de $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ . . . . .	33

3.4	Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température $\chi^{-1}(T)$ déterminée à partir de mesures d'aimantation entre $T = 1.8$ K et 300 K pour le BaDy <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et le BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	34
3.5	Susceptibilité magnétique et chaleur spécifique mesurées par Doi <i>et al.</i> sur un échantillon polycristallin de BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	35
3.6	Chaleur spécifique $C_p$ des monocristaux de BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> entre $T = 10$ K et 0.40 K . . . . .	36
3.7	Schéma du spectromètre MERLIN à ISIS . . . . .	38
3.8	Taux de transmission de neutrons multiplié par le volume en fonction de l'épaisseur de la paroi cylindrique à différentes énergies incidentes pour le BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	39
3.9	Schéma du diffractomètre pour poudres HRPT au PSI . . . . .	40
3.10	Support à échantillons utilisé lors de l'expérience sur le diffractomètre HRPT chargé de poudre de BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	41
3.1A	Inelastic neutron scattering spectra for BaDy <sub>2</sub> O <sub>4</sub> and BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> at $T = 7$ K for various incident energies $E_i$ . . . . .	48
3.2A	The CEF level scheme of BaDy <sub>2</sub> O <sub>4</sub> and BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> as established by fitting the levels from MULTIX to the inelastic neutron scattering spectra measured at $T = 7$ K . . . . .	49
3.3A	Temperature dependence of the crystal structure from a refinement of the elastic neutron scattering data . . . . .	51
3.4A	Thermal evolution of the magnetic Bragg peaks at low diffraction angles . . . . .	53
3.5A	Region showing the principal magnetic Bragg peaks to illustrate the thermal evolution of the diffuse scattering . . . . .	54
3.6A	FullProf refinement of the neutron diffraction patterns of BaDy <sub>2</sub> O <sub>4</sub> and BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> taken at $T = 0.07$ K and 0.20 K, respectively . . . . .	55
3.7A	Arrangement of the rare earth atoms and magnetic structure of BaDy <sub>2</sub> O <sub>4</sub> and BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	57
3.8A	Size and direction of the magnetic moment as determined from the refinement of the neutron powder diffraction data . . . . .	60
3.9A	Specific heat measurement BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> on single crystals as a function of $T$ . . . . .	61
3.10A	Selection of diffuse scattering spectra below and above the transition temperatures for BaDy <sub>2</sub> O <sub>4</sub> and BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , and their fits with the ANNNI model . . . . .	65
3.11A	Parameters from fitting the diffuse magnetic scattering with the 1D ANNNI model . . . . .	67



3.11	Structure magnétique complète du BaDy <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	75
3.12	Structure magnétique complète du BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	76
4.1	Échantillon de SrHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> préparé par la technique optique à zone flottante . . . . .	79
4.2	Schéma du diffractomètre à deux axes D23 de l'ILL . . . . .	80
4.1A	Magnetic structure of SrHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> at zero-field . . . . .	84
4.2A	Magnetic field dependence of the scans of the magnetic Bragg peaks in reciprocal space at various positions $\mathbf{Q}$ , showing the development of a field-induced phase at the base temperature of 55 mK . . . . .	87
4.3A	Field dependence of the diffraction intensity of the Bragg peaks at $\mathbf{Q} = (1, -1, 0)$ and $\mathbf{Q} = (2, 0, 0)$ measured at $T = 55$ mK in ZFC and FC conditions . . . . .	88
4.4A	Scans of magnetic Bragg peaks along different directions of the reciprocal space for both rare earth sites measured at $T = 55$ mK . . . . .	90
4.5A	Map of the field-induced phase obtained from the diffraction intensity at the top of the Bragg peak located at $\mathbf{Q} = (-1, 0, 1\bar{3})$ measured with an increasing field between $H = 0.3$ T and 1.7 T . . . . .	92
4.6A	Map of the diffraction intensity of the Bragg peak at $\mathbf{Q} = (2, 0, 0)$ measured in increasing field between $H = 0$ T and 2.5 T at high temperature . . . . .	93
4.7A	Refinement of the nuclear and magnetic structure . . . . .	96
4.8A	Contribution of each phase to the magnetic structure at $T = 60$ mK and $H = 0.9$ T . . . . .	98



## LISTE DES SIGLES

1D	Une dimension
2D	Deux dimensions
3D	Trois dimensions
ANNNI	Anisotropic Next-Nearest Neighbours Ising [model]
CEF	Crystal electric field
CFC	Cubique face centrée
D23	Diffractomètre à l'ILL
FC	Field cooled
FWHM	Largeur à mi-hauteur (full width at half maximum)
HRPT	Diffractomètre au PSI
ILL	Institut Laue-Langevin, Grenoble, France
irrep	Représentation irréductible
MERLIN	Spectromètre à ISIS
PSI	Paul Scherrer Institut, Villigen, Suisse
ZFC	Zero-field cooled
XRD	Diffractométrie de rayons X
$\mu$ SR	Résonance de spin muonique



## NOTATION

$2\theta$	Angle de diffraction de neutrons
$\text{\AA}$	Angstrom ( $10^{-10}$ m)
$Ak$	Métal alcalino-terreux
$C_p$	Chaleur spécifique à pression constante
$\chi(H)$	Susceptibilité magnétique en fonction du champ magnétique
$\chi(T)$	Susceptibilité magnétique en fonction de la température
$\chi_S$	État de spins singulet
$\chi_T$	État de spins triplet
$d$	Orbitale de moment cinétique $L = 2$
$e$	Charge de l'électron
$E$	Énergie
$E_i$	Énergie incidente
$f$	Orbitale de moment cinétique $L = 3$
$f(\mathbf{Q})$	Facteur de forme magnétique
$g_j$	Facteur de Landé
$\gamma_n$	Rapport gyromagnétique du neutron
$\Gamma$	Représentation irréductible
$\Gamma_{\text{res}}$	Résolution expérimentale d'un pic de Bragg
$H$	Champ magnétique
$H_c$	Champ magnétique critique
$\mathcal{H}$	Hamiltonien quantique
$\hbar$	Constante de Planck
$i$	$\sqrt{-1}$
$J$	Moment angulaire
$J_{ij}$	Constante d'échange magnétique entre les atomes $i$ et $j$
$\mathbf{k}$	Vecteur d'onde
$k_B$	Constante de Boltzmann

$\lambda$	Longueur d'onde des neutrons
$Ln$	Lanthanide
$m$	Masse
$M$	Aimantation
$\mu$	Moment magnétique
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
$\mu_{\text{eff}}$	Moment effectif
$n$	Densité électronique
$\omega$	Fréquence
$p$	Impulsion
$p$	Orbitale de moment cinétique $L = 1$
$Pnam$	Groupe de symétrie n°62
$\Psi_S$	Fonction d'onde de l'état singulet
$\Psi_T$	Fonction d'onde de l'état triplet
$\mathbf{Q}$	Vecteur de diffusion
$RE$	Terre rare
$T$	Température
$T_C$	Température de Curie
$T_N$	Température de Néel
$\theta_{CW}$	Température de Curie-Weiss
$s$	Orbitale de moment cinétique $L = 0$
$S$	Entropie
$S$	Spin
$\xi$	Longueur de corrélation
$r_0$	Rayon classique de l'électron
$f(\mathbf{Q})$	Facteur de forme magnétique
$R$	Constante universelle des gaz parfaits
$V_{e-e}$	Potentiel d'interaction électron-électron
$Z$	Numéro atomique

## REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de recherche, Andrea D. Bianchi, pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer un doctorat sous sa supervision. Après avoir complété une maîtrise en physique expérimentale sous ta direction sans même avoir de laboratoire à notre disposition, l'idée de pouvoir bâtir de nouveaux laboratoires à partir de locaux vides et près d'une dizaine de caisses encombrant les corridors du département me semblait un défi colossal. Et ce fut le cas. J'ai eu l'occasion d'apprendre beaucoup de toi, souvent bien au delà de la physique, et j'en retire des moments inoubliables.

Des remerciements au professeur Michel Kenzelmann sont aussi de mise pour avoir toujours été un hôte exemplaire à l'Institut Paul-Scherrer, en Suisse. Ces nombreux séjours m'auront grandement permis d'évoluer d'un point de vu scientifique et d'établir de nombreuses collaborations indispensables au travers de ce doctorat.

Je remercie les membres de mon groupe de recherche que j'ai eu le plaisir de côtoyer et apprécier, au travail comme dans les loisirs, durant l'entièreté de mes études, soit Roger, Luc, Alexandre et Nicolas. Je remercie ce dernier pour l'assistance et la compagnie lors de toutes ces longues expériences, ainsi que les multiples discussions ayant permis de faire avancer projets et articles. Mention spéciale à Jean-Sébastien et Robert pour avoir su bâtir littéralement tout les morceaux nécessaires au fonctionnement de notre laboratoire, ainsi qu'à Lynda, sans qui le financement de mes recherches aurait grandement souffert.

Sur une note personnelle, je remercie ma mère Christiane et mon frère Jean-René qui, même de loin, auront toujours su me supporter. Il en va de même pour mes amis, autant ici à Montréal qu'à travers l'Europe, avec qui les bons moments font rapidement oublier les angoisses et incertitudes de la vie académique. Je pense ici à Katia, Alexia et Matthieu, mais il me semble injuste de garder cette liste aussi peu exhaustive. Et finalement, merci à Anaïs, avec qui j'ai eu la plus grande des chances de partager mutuellement et dans le quotidien toute l'anxiété que peut provoquer le dénouement d'un doctorat ♡





## INTRODUCTION

La description et la compréhension de notre environnement sont depuis toujours intimement liées à un concept de classification. Il est en effet tout naturel de vouloir expliquer et comprendre les phénomènes qui nous entourent en les transposant vers des connaissances acquises. L'application d'un esprit critique dans le processus d'association mène à l'insertion d'éléments de nouveauté, ajoutant de nouvelles pièces à un casse-tête sans cesse grandissant.

Ce constat s'applique à toutes les sphères de la société, et la science ne fait pas exception. Tout scientifique, dans l'avancement d'un projet, tente d'expliquer ses observations en les comparant avec des études similaires. L'avènement de nouveaux cadres théoriques est le produit de différentes contributions apportées à la recherche au cours d'un processus évoluant par itérations. Cependant, rares sont les découvertes en science moderne qui viennent complètement chambouler un domaine d'étude.

Bien qu'exceptionnelles, certaines découvertes ont néanmoins permis de tels bonds. Un cas spectaculaire fut la découverte de l'effet Hall quantique en 1980 qui a mené à un nouveau type de classification de la matière par la topologie. Une transition vers un nouvel état n'a pas à être accompagnée par une brisure spontanée de symétrie et l'apparence d'un paramètre d'ordre. Cette découverte est venue briser le paradigme de Ginzburg-Landau qui a été la théorie phare pendant 50 ans après l'avènement de la mécanique quantique, selon laquelle la classification de la matière se fait par transition de phase. Ce changement de classification vers la topologie a alimenté un grand nombre de découvertes allant des isolants topologiques aux liquides de spins quantiques dans les aimants frustrés [1, 2]. Ces derniers ont pour la première fois été proposés par Anderson et la théorie de la liaison de valence raisonnante [3], avant même les travaux de von Klitzing [4] et Laughlin [5] sur l'effet Hall quantique, où même l'appellation *liquide de spins*. À l'exception de la présence de fortes interactions magnétiques sans ordre magnétique, chaque nouveau liquide de spins quantiques est unique avec son lot de nouvelles quasi-particules.

À l'heure actuelle, les progrès vers d'éventuelles applications de cette physique sont

entravés par le manque de modèles adéquats permettant d'étudier ces nouveaux états fondamentaux. Cependant, au cours des dernières décennies, le développement de techniques expérimentales et d'outils d'analyses, couplé avec l'accessibilité grandissante aux sources de neutrons et de muons, entre autres, facilite l'étude des excitations des états fondamentaux, menant à l'identification de nouveaux terrains de jeux pour étudier ces nouvelles propriétés.

L'objet de cette thèse porte donc sur l'étude par diffusion de neutrons d'une nouvelle famille de systèmes magnétiquement frustrés  $AkLn_2O_4$  (où  $Ak$  = métal alcalino-terreux et  $Ln$  = lanthanide). L'intérêt de ces composés réside dans leur grande diversité de propriétés, principalement la présence d'interactions de basse dimension et la coexistence d'ordres magnétiques à courte et à longue portée. En mettant à profit des techniques de pointe en diffraction et en spectroscopie de neutrons, il a été possible de sonder les interactions magnétiques entre les atomes des composés et de déterminer les excitations des états fondamentaux.

Cette thèse par articles est constituée de cinq chapitres. Puisque chaque article comprend des éléments de contextualisation et des conclusions qui leurs sont propres, un effort a été mis afin de limiter l'occurrence de répétitions. Dans un premier temps, certains éléments théoriques sur le magnétisme sont exposés afin de mettre en contexte le principe de frustration magnétique. Un chapitre est ensuite consacré au survol des recherches effectuées sur cette famille de composés. Les principales caractéristiques des structures cristalline et magnétique y sont exposées. Les deux chapitres suivants constituent le coeur de la thèse. Ils portent sur les projets de caractérisation de la structure magnétique des échantillons  $BaDy_2O_4$  et  $BaHo_2O_4$  et de l'observation de la phase magnétique induite en champ magnétique dans le  $BaHo_2O_4$ . Ils sont présentés dans les articles suivants :

- *Coexistence of magnetic fluctuation and long-range orders in the one-dimensional  $J_1$ - $J_2$  zigzag chains materials  $BaDy_2O_4$  and  $BaHo_2O_4$  [6],*
- *Development of field-induced short-range magnetic correlations in the frustrated system  $SrHo_2O_4$  [7].*

Finalelement, la conclusion générale fait un retour sur les principaux résultats apportés dans cette thèse à la littérature existante et propose de futures avenues de continuation.



# CHAPITRE 1

## MAGNÉTISME ET FRUSTRATION

Ce premier chapitre a pour but de présenter un cadre théorique utile à la compréhension du phénomène de frustration magnétique, principal thème de cette thèse. Des concepts plus larges de magnétisme et d'interactions d'échange seront d'abord abordés avant de définir concrètement la frustration magnétique. Les techniques expérimentales menant à la détection de ce phénomène seront ensuite discutées et finalement, la théorie de la diffusion de neutrons sera abordée.

### 1.1 Interactions magnétiques

Les ordres magnétiques — ou leur absence — sont des sujets récurrents dans une grande partie des problèmes abordés en matière condensée. Leur formation se fera toujours dans un contexte de minimisation énergétique et la nature des interactions entre les atomes magnétiques d'un système viendra déterminer l'état fondamental du système. Ce qui caractérise un système magnétiquement frustré est la présence d'un Hamiltonien avec des interactions en compétition contribuant à l'énergie qui ne pourra être simultanément minimisée. Bien que cette définition soit en essence très claire, le contexte dans lequel il se réalise est très particulier. Pour cette raison, il est important de se pencher sur la provenance de ces interactions afin de pouvoir comprendre et établir un modèle magnétique.

En partant des fondations de l'électromagnétisme, un premier type d'interaction à concevoir est l'interaction dipolaire, décrivant l'énergie entre deux moments magnétiques  $\boldsymbol{\mu}_1$  et  $\boldsymbol{\mu}_2$  séparés par une distance  $\mathbf{r}$  :

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left( \boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r}) (\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r}) \right). \quad (1.1)$$

Cette énergie est cependant de très faible magnitude. Étant inversement proportionnelle à la distance au cube, elle est aisément surpassée par une simple énergie thermique de

quelques Kelvin. C'est donc dire que l'interaction dipolaire ne joue pas de rôle décisif dans la formation d'ordres magnétiques. Généralement, un système sera déjà ordonné avant même qu'elle soit à considérer.

### 1.1.1 Interaction d'échange

L'interaction d'échange provient du coût énergétique d'approcher deux électrons l'un de l'autre. Elle est donc le produit de l'interaction Coulombienne et est beaucoup plus importante que l'interaction dipolaire. Les électrons étant des objets quantiques, le problème doit être approché en termes de fonction d'onde et ne peut être seulement traité comme une somme d'Hamiltoniens à une particule, tel que

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i, \quad (1.2)$$

avec

$$\mathcal{H}_i = \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + V_{e-e}(\mathbf{r}_i), \quad (1.3)$$

où  $V_{e-e}(\mathbf{r}_i)$  est le potentiel d'interaction électron-électron,  $Z$  est le numéro atomique et  $m$ ,  $e$  et  $p$  sont la masse, la charge et l'impulsion de l'électron, respectivement.

En guise d'exemple, considérons un système de deux particules identiques de spin  $S = 1/2$ . La fonction d'onde d'un fermion est constituée de deux termes : un facteur de spin  $\chi_i$  et un terme orbital  $\psi(\mathbf{r})$ . La partie de spin peut soit être *up* ( $\uparrow$ ) ou *down* ( $\downarrow$ ). Un état de deux spins peut donc être combiné en quatre états différents — trois de  $S = 1$  et un de  $S = 0$  :

$$\chi_T(m, S = 1) = \begin{cases} m = -1 & |\uparrow\uparrow\rangle \\ m = 0 & (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) / \sqrt{2} \\ m = 1 & |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases} \quad (1.4)$$

$$\chi_S(m = 0, S = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (1.5)$$

Les [équations 1.4](#) et [1.5](#) décrivent les états triplets et l'état singulet, respectivement. Les états  $\chi_T$  sont ici symétriques à l'échange des spins, alors que l'état  $\chi_S$  est antisymétrique. La statistique de Fermi étant antisymétrique à l'échange de particules par

définition,  $\chi_T$  doit être multiplié par une composante orbitale antisymétrique et  $\chi_S$  par une composante symétrique. Il en découle les fonctions d'ondes suivantes :

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] \chi_S(m), \quad (1.6)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] \chi_T(m). \quad (1.7)$$

Dans un cas où les deux électrons se trouvent sur le même atome, comme pour l'He, les fonctions orbitales sont toutes deux dans un état  $1s$  et le système est forcé dans un état singulet  $S = 0$ . Les deux électrons sont ainsi de spins *up* et *down*, conformément au principe d'exclusion de Pauli. Par contre, si les deux électrons appartiennent à des atomes différents, leurs états orbitaux sont différents et les quatre états  $\chi_S$  et  $\chi_T$  doivent être considérés. Dans ce cas, l'énergie de chacun des états est

$$E_S = \langle \Psi_S | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_S \rangle \quad (1.8)$$

$$E_T = \langle \Psi_T | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_T \rangle. \quad (1.9)$$

Ce cas est schématisé à la [figure 1.1](#), où la superposition des fonctions d'ondes s'effectue de deux façons différentes. Le coût énergétique pour passer d'un état à l'autre, soit la différence entre les deux énergies, est

$$\begin{aligned} E_S - E_T &= \langle \Psi_S | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_S \rangle - \langle \Psi_T | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_T \rangle \\ &= 2 \int \psi_a^\dagger(\mathbf{r}_1)\psi_b^\dagger(\mathbf{r}_2)\hat{\mathcal{H}}\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Il est possible d'utiliser ce résultat pour exprimer un Hamiltonien effectif, paramétré en fonction des spins  $\mathbf{S}_1$  et  $\mathbf{S}_2$ , de sorte que

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \quad (1.11)$$

La constante d'échange  $J$  est ainsi définie comme la différence entre l'énergie de l'état

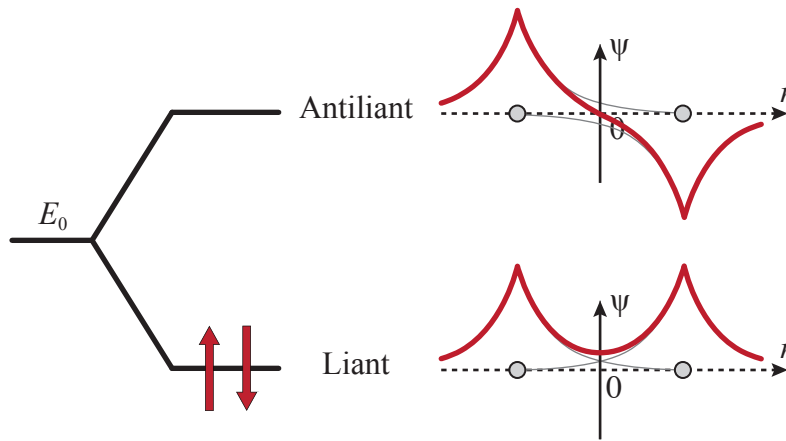


Figure 1.1 – Orbitales moléculaires pour une molécule diatomique, constituée de deux protons et deux électrons, pour les états liant et antiliant. Une orbitale liante correspond à la somme de deux orbitales atomiques et se trouve dans un état énergétique plus bas que l'état antiliant. Le schéma énergétique tel que dessiné représente le cas du  $H_2$  où les deux électrons favorisent un état énergétique sous l'énergie  $E_0$  des atomes isolés, formant ainsi un état singulet. Figure adaptée de la référence [8].

singulet et de l'état triplet, qui est égale à l'intégrale du mélange des fonctions d'ondes :

$$J \equiv \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\mathbf{r}_2)\psi_b^*(\mathbf{r}_1)\hat{H}\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2. \quad (1.12)$$

Le système est alors caractérisé par un Hamiltonien d'Heisenberg

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (1.13)$$

où  $J_{ij}$  est la constante d'échange entre les spins  $i$  et  $j$ .

Dans le cas de deux électrons dans le même atome, l'intégrale d'échange serait positive et il y aurait une stabilisation dans l'état triplet afin de minimiser l'énergie de Coulomb — le système serait donc ferromagnétique. Ce résultat est cohérent avec la première règle de Hund. Dans le cas d'électrons de deux atomes voisins il faudrait considérer l'enchevêtrement des orbitales moléculaires. Si l'intégrale d'échange s'avèrerait être négative, l'état singulet serait favorisée — le système serait donc antiferromagnétique.

À l'intérieur d'un cristal, l'échange magnétique est un phénomène critique à la for-



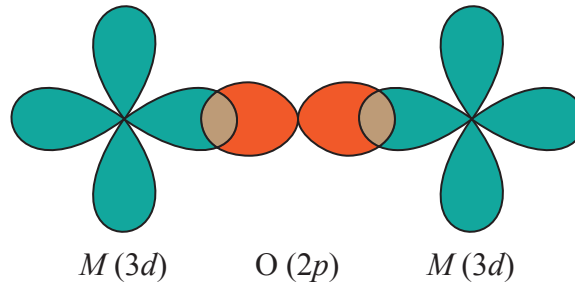


Figure 1.2 – Illustration de l'échange indirect dans un oxyde magnétique. L'interaction magnétique entre les électrons d'orbitales atomiques  $d$  de deux atomes métalliques  $M$  est médiée via le couplage des fonctions d'ondes avec un atome non magnétique d'O. Figure adaptée des références [8] et [9].

mation d'ordres magnétiques à longue portée. La coordination des spins électroniques sur des distances macroscopiques doit provenir d'un mécanisme robuste. Dans le cas de molécules non diatomiques, et par extension sur une structure cristalline périodique, l'échange n'est pas nécessairement direct, mais peut se produire avec la médiation d'un atome non magnétique. Un exemple du phénomène de superéchange est illustré à la [figure 1.2](#). Il s'agit de la raison pour laquelle un système pourra être antiferromagnétique sans que les atomes magnétiques ne soient voisins, où que des composés de terres rares avec des électrons d'orbitales atomiques  $f$  très localisés parviennent à s'ordonner.

## 1.2 Frustration magnétique

Maintenant que le concept d'interaction est défini, il est plus facile de contextualiser la définition de frustration. Dans un système possédant des interactions antiferromagnétiques, la frustration va déstabiliser l'ordre Néel. En guise d'exemple, considérons un modèle  $J_1$ - $J_2$  sur un réseau carré, tel qu'illustré à la [figure 1.3](#). Dans un tel système, chaque atome est en constante interaction avec son voisin le plus proche via  $J_1$  et avec le deuxième voisin le plus proche via  $J_2$ , sur la diagonale. L'état fondamental dépend du ratio des constantes d'interaction  $J_1/J_2$ . Pour  $2J_1 > J_2$ , les rangées de spins sont antiferromagnétiques entre elles, alors que pour  $J_2 > 2J_1$ , les rangées sont ferromagnétiques entre elles. Le cas particulier où  $J_2 = 2J_1$  est un point d'intérêt. Il s'agit d'un point critique, nommé le point de Majumdar-Gosh, où l'état fondamental est représenté par

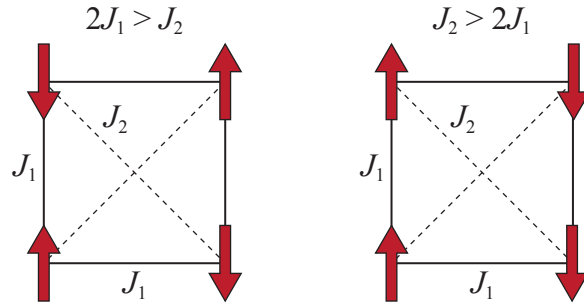


Figure 1.3 – Modèle d’interactions  $J_1$ – $J_2$  sur une maille carrée présentant les états fondamentaux magnétiques dans les cas où  $2J_1 > J_2$  et  $J_2 > 2J_1$ .

une superposition d’états singulets [10, 11]. Ce phénomène a été décrit dans plusieurs systèmes, que ce soit les chaînes linéaires, zigzags ou bien des échelles de spins [12, 13].

Malgré tout l’intérêt porté à de tels systèmes, les composés permettant des études expérimentales sont très rares. Étant donné le nombre de facteurs influençant la grandeur des interactions, l’ingénierie d’un tel système est à toute fin pratique impossible. C’est pour cette raison que la vaste majorité des études portent sur des composés où la géométrie va forcer la frustration et dans lesquels l’ordre Néel est simplement irréalisable. Le cas le plus simple de frustration géométrique est celui d’un agencement triangulaire de trois spins où  $J < 0$ , dans lequel il est impossible de satisfaire simultanément les trois interactions, tel qu’illustré à la [figure 1.4\(a\)](#). L’énergie ne pouvant être convenablement minimisée, l’état fondamental du système est dégénéré et l’équilibre ne peut être atteint. Considérons maintenant un arrangement de deux triangles coplanaires partageant un coin, tel que présenté à la [figure 1.4\(b\)](#), toujours avec des interactions antiferromagnétiques limitées aux premiers voisins. Les états fondamentaux de ce système sont formés des combinaisons coplanaires où l’alignement des spins au sein d’un triangle ont des angles relatifs de  $2\pi/3$ . La dégénérescence provient ainsi de la rotation relative des plans de spins des deux triangles définie par l’alignement du spin commun.

Plusieurs structures, tant en deux dimensions (2D) qu’en trois dimensions (3D), possèdent une géométrie favorable au développement de frustration. La [figure 1.5](#) représente les géométries typiques, qu’il s’agisse de structures planaires triangulaire ou Kagomé, ou bien leurs analogues 3D, soit les structures cubique face centrée (CFC) et le pyro-

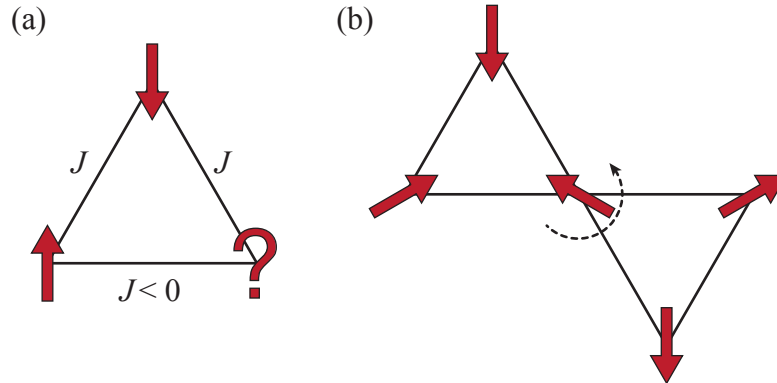


Figure 1.4 – Schématisation de l’agencement triangulaire de spins. Dans un agencement de trois spins, présenté en (a), il est impossible de satisfaire simultanément les trois interactions antiferromagnétiques. Avec un arrangement de deux triangles coplanaires partageant un coin, présenté en (b), la dégénérescence de l’état fondamental provient de la liberté de rotation des plans autour du spin partagé par les deux triangles.

chlore, respectivement. Les pyrochlores sont parmi les aimants frustrés les plus étudiés et qui, depuis leurs découvertes, font régulièrement l’objet de publications [14, 15, 16, 17] (entre autre), avec l’émergence de nouvelle physique en la présence de chaînes de Dirac — donc de monopoles magnétiques [18, 19] — et la fragmentation magnétique [20].

### 1.3 Observations expérimentales

Au-delà de la structure cristalline, la propriété la plus révélatrice d’un aimant frustré est la dépendance de la susceptibilité magnétique à la température

$$\chi(T) = M(T)/H, \tag{1.14}$$

où  $M(T)$  est la dépendance à la température de l’aimantation et  $H$ , le champ magnétique. Cette relation linéaire entre  $M(T)$  et  $\chi(T)$  est valable pour un faible  $H$ . À haute température, la loi de Curie-Weiss décrit son comportement, dans la limite des hautes températures, par la relation

$$\chi(T) \propto \frac{1}{T - \theta_{CW}}, \tag{1.15}$$

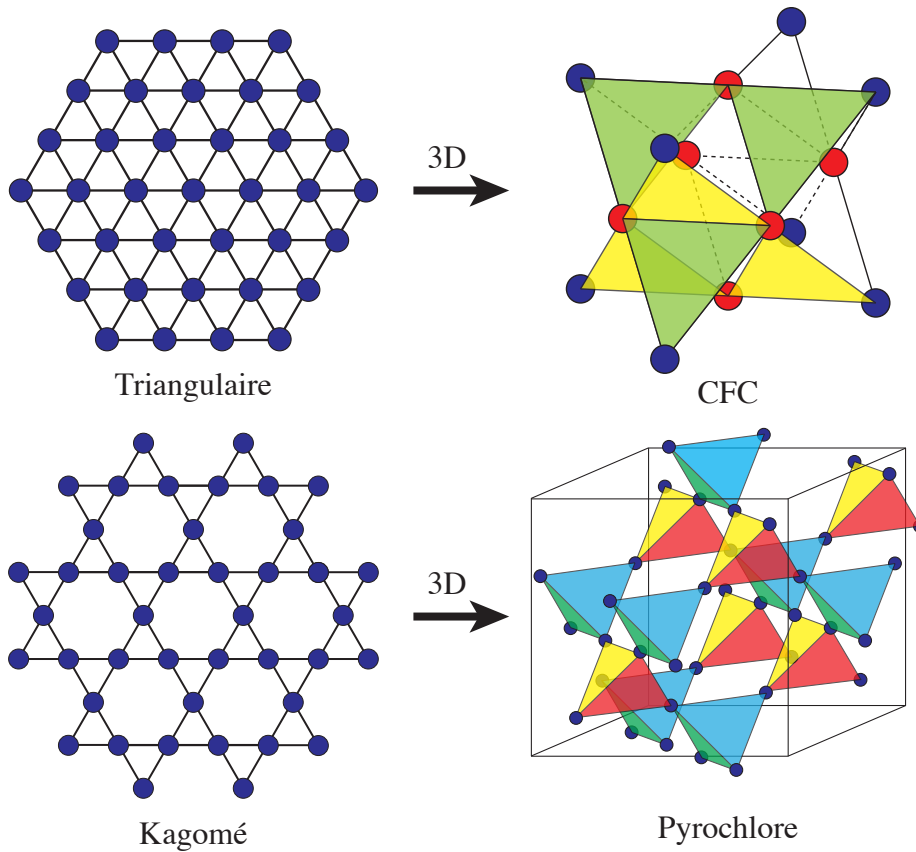


Figure 1.5 – Représentation de différentes structures menant au développement de frustration géométrique.

où  $\theta_{CW}$  est la température de Curie-Weiss. Celle-ci décrit de manière phénoménologique la nature, mais aussi la force des interactions. Lorsqu'elle est négative, le système mesuré possède des interactions à caractère antiferromagnétique et, lorsque positive, des interactions à caractère ferromagnétique. La valeur de  $|\theta_{CW}|$  représente de son côté l'ordre de grandeur énergétique des interactions à l'intérieur du système. Dans un composé ne présentant pas de frustration, il est d'usage de voir la température de transition de l'ordre de grandeur de  $|\theta_{CW}|$ . Il s'agit de la température Néel  $T_N$  dans un système antiferromagnétique et de la température de Curie  $T_C$  dans un système ferromagnétique. Dans un système frustré, donc forcément antiferromagnétique, aucun comportement brusque n'est observé à une température de l'ordre des forces d'interaction [21]. En d'autres mots, en descendant à une température de l'ordre de  $|\theta_{CW}|$ , l'énergie provenant de l'interaction

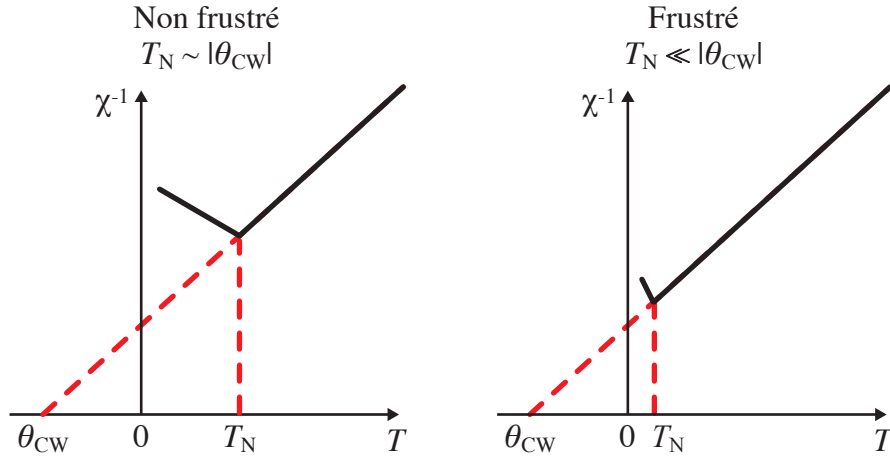


Figure 1.6 – Identification de la frustration dans un système antiferromagnétique par le comportement de l’inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température  $\chi^{-1}(T)$ . Le côté gauche montre un cas typique d’un système non frustré où  $T_N \sim |\theta_{CW}|$  et à droite, un cas présentant des signes de frustration où  $T_N \ll |\theta_{CW}|$ . Figure adaptée de la référence [21].

magnétique devrait être au niveau de l’énergie thermique, et un ordre magnétique devrait commencer à se former. La [figure 1.6](#) illustre ce comportement.

#### 1.4 Diffraction de neutrons

Une autre mesure caractéristique de la frustration magnétique est la présence de larges pics dans l’intensité de diffraction de neutrons, signe de corrélations à courte portée.

Le principe de la diffusion de neutrons est en son essence, un processus en deux étapes : 1. un neutron incident de vecteur d’onde  $\mathbf{k}_i$  est 2. diffusé par l’échantillon en un vecteur d’onde  $\mathbf{k}_f$ . L’intensité des neutrons diffusés est donc mesurée en fonction du transfert d’impulsion

$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f), \quad (1.16)$$

avec  $\mathbf{Q}$  défini comme le vecteur de diffusion et  $\hbar$  est la constante de Planck. Le transfert

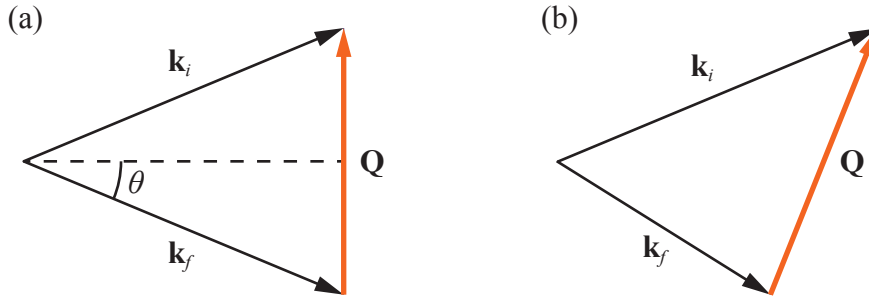


Figure 1.7 – Visualisation dans l’espace réciproque du triangle de diffusion de neutrons décrit par l’équation 1.16. La diffusion est élastique lorsque  $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$ , où l’angle de diffraction est défini comme étant  $2\theta$ , tel que présenté en (a), et inélastique lorsque  $|\mathbf{k}_i| \neq |\mathbf{k}_f|$ , où se produit un transfert d’énergie, tel que présenté en (b).

d’énergie lors du processus est donné par

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} (|\mathbf{k}_i|^2 - |\mathbf{k}_f|^2) = \hbar\omega, \quad (1.17)$$

où  $m$  est la masse du neutron et  $\omega$ , sa fréquence. Ces équations décrivent donc le mécanisme de conservation de l’impulsion et de l’énergie, illustré par les triangles de diffusion se trouvant à la figure 1.7. Lors d’une expérience, il est possible de spécifier tous les éléments de ce triangle, c’est-à-dire la longueur d’onde incidente, l’angle de diffraction et le changement en énergie.

Deux types de diffusions sont possibles. Dans le cas élastique  $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$ , le changement en énergie est nul et permet de sonder la structure. Il s’agit d’un processus de diffraction, où s’applique la loi de Bragg

$$|\mathbf{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right), \quad (1.18)$$

où  $\lambda$  est la longueur d’onde du faisceau de neutrons et  $2\theta$  est l’angle de diffraction. Dans des conditions inélastiques  $|\mathbf{k}_i| \neq |\mathbf{k}_f|$ , la diffusion permet de sonder les excitations et les dynamiques par le transfert énergétique  $\Delta E$ .

La loi de Bragg permet de décrire l’interaction des neutrons avec la structure nucléaire, mais ce qui distingue la diffraction de neutron d’autres techniques de diffraction,

est sa capacité à interagir avec la structure magnétique — contrairement au photon, le neutron possède un spin. Très précisément, l'observation du patron de diffraction de neutrons représente la transformée de Fourier du champ magnétique venant de la corrélation de spins. Pour une description plus générale, ce qui est mesuré lors du processus de diffusion est la section efficace différentielle de diffusion [22] :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{|\mathbf{k}_f|}{|\mathbf{k}_i|} e^{-2W(\mathbf{Q})} \sum_{\alpha\beta} \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{|\mathbf{Q}|^2} \right) S_{\text{mag}}^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (1.19)$$

qui est sommée sur les coordonnées cartésiennes  $\alpha$  et  $\beta$ , et  $e^{-2W(\mathbf{Q})}$  est le facteur de Debye-Waller décrivant l'atténuation de la diffusion par les effets thermiques. Ici, la fonction de diffusion magnétique  $S_{\text{mag}}^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$  est définie comme étant

$$S_{\text{mag}}^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \left( \frac{\gamma_n r_0 g}{2} \right) \int dt e^{-i\omega t} \sum_{ll'} f_l^*(\mathbf{Q}) f_{l'}(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'})} \langle S_l^\alpha(0) S_{l'}^\beta(t) \rangle, \quad (1.20)$$

où  $\langle S_l^\alpha(0) S_{l'}^\beta(t) \rangle$  est la fonction de corrélation entre deux spins,  $\gamma_n$  est le rapport gyromagnétique du neutron,  $r_0$  est le rayon classique de l'électron,  $g$  est le facteur de Landé et  $f(\mathbf{Q})$ , le facteur de forme magnétique. La somme doit être faite sur tous les atomes magnétiques. Plusieurs facteurs modifient le signal de diffusion. Dans un premier lieu, les neutrons n'interagissent qu'avec les composantes de spins perpendiculaires au vecteur de diffusion, conformément aux équations de Maxwell. C'est le rôle du terme  $\left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{|\mathbf{Q}|^2} \right)$  de la somme de l'équation 1.19. Il y a également une correction par le facteur de forme magnétique, car les neutrons sont en réalité diffractés par une densité de spins qui n'est pas entièrement localisée sur un point de la maille. Dans le cas d'ordres magnétiques à longue portée, la fonction de corrélation devient périodique, menant à de la diffusion ponctuelle. Tout comme pour la structure nucléaire, il y a formation de pics de Bragg, mais de nature magnétique. Par contre, il est important de réaliser que dans le cas des aimants frustrés, même si aucun ordre à longue portée ne se manifeste par la formation de pics de Bragg magnétiques, le système possède tout de même de fortes corrélations magnétiques. Alors qu'un composé traditionnel se trouverait dans un état paramagnétique pur à  $T > T_N$ , le système frustré se trouve dans un état de paramagné-

tisme *coopératif* [23], et ce, parfois à plusieurs dizaines de Kelvin.

## 1.5 Découverte d'un nouveau système

Alors que la grande majorité des études théoriques et expérimentales au sujet de la frustration était consacrée aux pyrochlores, spinels et structures *kagomé*, une nouvelle série de composés  $\text{SrLn}_2\text{O}_4$  est entrée dans cette famille restreinte [24]. Bien que la synthèse de ces matériaux n'est pas nouvelle, leurs propriétés magnétiques demeuraient inexplorées. Rapidement, la mesure de l'aimantation montre un comportement typique de la frustration magnétique, tel que décrit à la [figure 1.6](#). Les données obtenues par Karunadasa *et al.* pour le  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  et le  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  sont présentées à la [figure 1.8](#). Les températures de Curie-Weiss obtenues sont de  $-22.9(5)$  K et  $-16.9(5)$  K, respectivement, alors que les mesures effectuées jusqu'à des températures de 2 K ne présentent pas de transition magnétique. Pour le  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ , la courbe de l'inverse de la susceptibilité va changer graduellement de direction vers le haut, mais sans présenter de comportements brusques associés à une transition magnétique vers un ordre à longue portée. Quant au  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$ , les mesures montrent au contraire un changement vers le bas, signe d'une phase paramagnétique accrue. Ces comportements sont caractéristiques de la présence de frustration.

Le deuxième critère expérimental mentionné dans la section précédente est la présence de signal magnétique diffus dans l'intensité de la diffraction de neutrons. La [figure 1.9](#) présente une mesure de diffraction de poudre caractéristique de l'état magnétique se développant à des températures sous  $T \sim 40$  K dans le  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ . Bien que cette température soit au-dessus de toute température de transition, la formation de pics très larges dans l'intensité de la diffraction de neutrons sur un espace réciproque aussi étendu montre sans équivoque la présence de très fortes corrélations magnétiques à haute température.

Ces mesures ne font cependant que confirmer la présence de frustration et ne procurent aucune information sur ses causes.



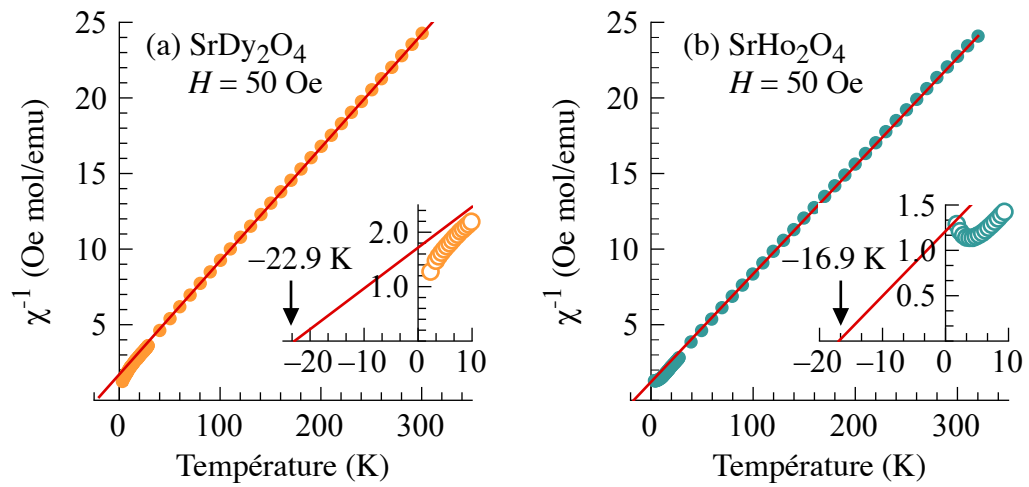


Figure 1.8 – Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température  $\chi^{-1}(T)$  pour les composés  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  sur la figure (a) et  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  sur la figure (b). Les lignes rouges représentent l’ajustement des données par la loi de Curie-Weiss et montrent des température caractéristiques  $|\theta_{\text{CW}}|$  beaucoup plus élevées que les anomalies observées dans les mesures. Figure adaptée de la référence [24].

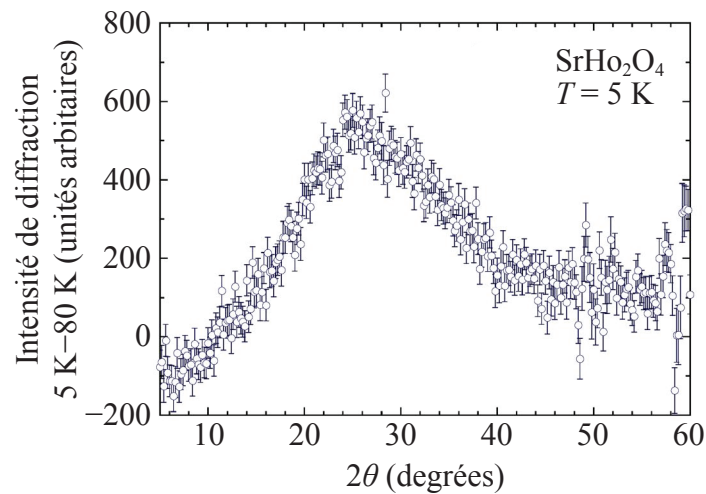


Figure 1.9 – Intensité de la diffraction de neutrons sur poudre dans le  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  observée à  $T = 5$  K, où un bruit de fond mesuré à  $T = 80$  K est soustrait. Sur une large plage de  $2\theta$ , il y a présence d’un fort signal de diffusion magnétique ne formant pas de pics de Bragg, signe de fortes corrélations magnétiques. Figure adaptée de la référence [24].



## CHAPITRE 2

### SYSTÈMES $AkLn_2O_4$

Cette section met en contexte les expériences présentées dans les chapitres suivants en effectuant un survol des recherches expérimentales publiées sur les composés de la famille  $AkLn_2O_4$ , où  $Ak$  = métal alcalino-terreux et  $Ln$  = lanthanide. L'accent est mis sur la description des particularités de la structure cristalline et de la structure magnétique. La revue de ces expériences est centrée sur la publication *Evidence for  $SrHo_2O_4$  and  $SrDy_2O_4$  as model  $J_1$ - $J_2$  zigzag chain materials* de Fennel *et al.* [25], article auquel j'ai contribué. Il s'agit d'un travail amorcé lors de mon mémoire de maîtrise. Puisque beaucoup de résultats publiés concernant ces systèmes sont mentionnés dans les articles présentés aux chapitres 3 et 4, celui-ci s'attarde aux caractéristiques de base n'ayant pu être suffisamment détaillées. Il se peut donc que certains éléments se retrouvent volontairement dans les deux sections. Ces informations ont pour but de faciliter la compréhension des motivations derrière les projets.

#### 2.1 Investigation de la structure cristalline

Maintenant que des symptômes de frustration ont été observés dans ces composés, il faut en déceler la cause. Comme le phénomène est intimement lié à la géométrie des systèmes, il est important de s'attarder attentivement à la structure cristalline. Les composés de la famille  $SrLn_2O_4$  ont une structure orthorhombique appartenant au groupe d'espace  $Pnam$ . Celle du  $SrDy_2O_4$  est présentée à la [figure 2.1](#). Dans le plan formé par les axes cristallographiques  $a$  et  $b$ , tel que vu en (a), les atomes de terres rares forment un motif hexagonal, et se déploient en chaînes zigzags le long de l'axe  $c$ , tel que vu en (b). Les hexagones ne sont donc pas plats sur le plan  $ab$ . Chacun des atomes magnétiques se retrouvent au centre d'un octaèdre d'O, dont la distorsion varie d'un atome à l'autre. Ceci a pour conséquence de créer deux sites magnétiques inéquivalents, marqués par les atomes bleu pâle et bleu foncé. Les chaînes zigzags sont donc constituées d'atomes du

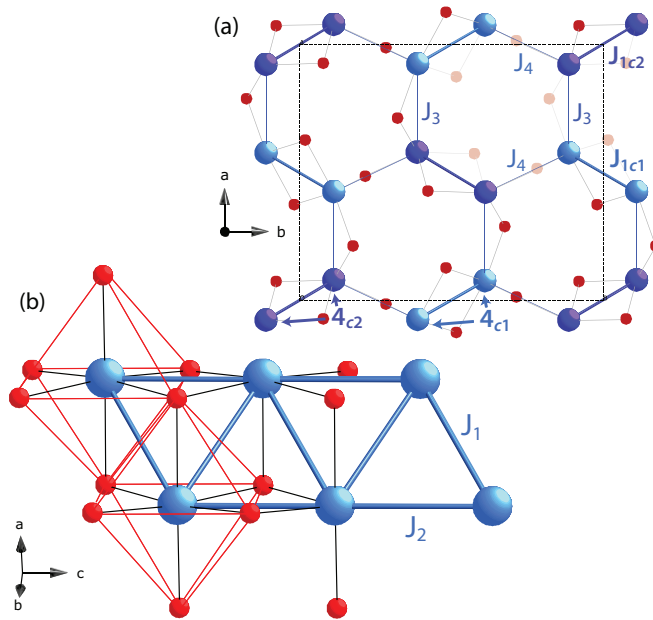


Figure 2.1 – Structure cristalline du  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  et modèle d'échange  $J_1$ – $J_2$  dans les chaînes zigzags. Les atomes magnétiques en bleu forment en (a) un motif hexagonal sur le plan  $ab$  et en (b) des chaînes zigzag le long de l'axe  $c$ . Chaque terre rare se trouve au centre d'un octaèdre d'O, en rouge, créant deux sites inéquivalents. Les interactions d'échange  $J_1$  et  $J_2$  se retrouvent le long des chaînes, alors que  $J_3$  et  $J_4$  sont les interactions d'échange entre les chaînes. Figure provenant de la référence [25].

même site. À l'intérieur d'une cellule unitaire, chacun des deux sites magnétique a deux chaînes distinctes.

### 2.1.1 Champs cristallins

Cette situation mène logiquement à se questionner sur l'importance de l'étude des champs cristallins qui affectent l'état fondamental du système. Ceux-ci représentent le champ électrique provenant des atomes voisins à l'intérieur d'un cristal. La grandeur et la nature des champs cristallins dépendent donc de la symétrie de l'environnement local. Ils sont partie intégrante du phénomène d'échange magnétique décrit dans le chapitre précédent. Si l'on considère par exemple une orbitale atomique  $d$  dans un octaèdre d'O, tel que présenté à la [figure 2.2](#), chaque orbite a un chevauchement différent avec ses voisins. Ce qui était à la base un atome dégénéré voit son état fondamental séparé en dif-

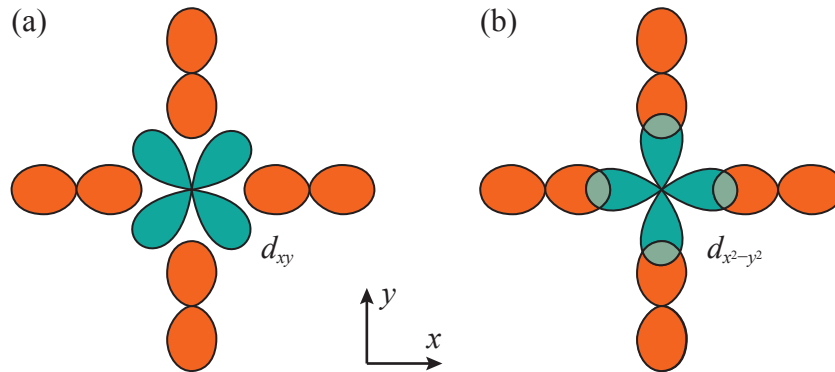


Figure 2.2 – Exemple d’entrecroisement de fonctions d’onde où un atome avec des orbitales atomiques  $d$  se trouve au centre d’un octaèdre d’atomes ayant des orbitales atomiques  $p$ . Selon le type d’orbitale, par exemple  $d_{xy}$  en (a) ou  $d_{x^2-y^2}$  en (b), l’entrecroisement est différent. L’état fondamental de l’atome dégénéré est ainsi séparé en différents niveaux énergétiques selon son orbitale atomique. Figure adaptée des références [8] et [9].

différents niveaux énergétiques. Cette séparation est dépendante de la structure particulière du système et de la forme des orbites. Dans le cas des orbitales atomiques  $d$ , le calcul peut selon les circonstances être relativement simple, mais en raison de la présence de terres rares avec des électrons  $f$ , la forme des orbitales atomiques est beaucoup plus complexe. Couplées à la déformation des octaèdres et à la basse symétrie, les mathématiques derrière les interactions rendent toute solution analytique rapidement hors de portée. Il sera donc difficile de décrire ces systèmes à l’aide d’opérateurs équivalents de Stevens pour déterminer la force de ces effets et la levée de la dégénérescence [26].

## 2.2 Structure magnétique

C’est en étudiant la structure magnétique de ces composés que l’on réalise l’ampleur de l’effet des champs cristallins. Des mesures de diffraction de neutrons sur poudres ont été effectuées afin de déterminer la structure magnétique des composées  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  et  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ . Elles ont été effectuées dans un réfrigérateur à dilution jusqu’à une température de base de  $T = 50$  mK. Le premier fait à remarquer est l’absence d’ordre magnétique à longue portée dans le  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$ , et ce, même à la température de base. Cette observation est cohérente avec le comportement de l’aimantation du composé, mentionné dans

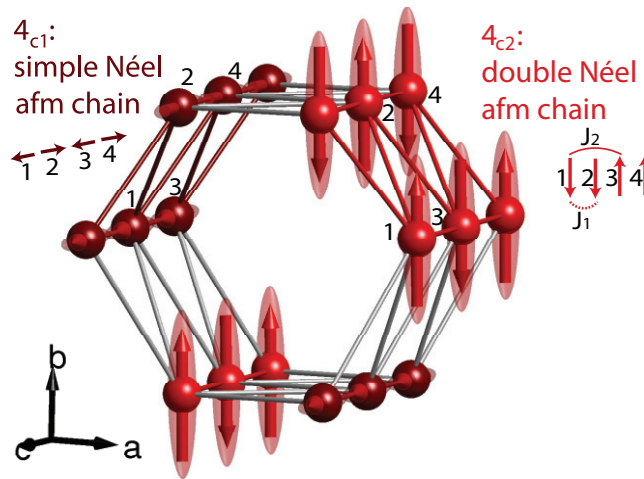


Figure 2.3 – Résultat de l’affinement de la structure magnétique du SrHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Les moments magnétiques se trouvant sur le site Ho<sub>1</sub> s’ordonnent le long de l’axe *c* et sont antiferromagnétiques entre les plus proches voisins se trouvant sur la diagonale. Ils forment ainsi un ordre Néel  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  le long de la chaîne zigzag. Sur le site Ho<sub>2</sub>, les moments sont alignés le long de l’axe *b*, formant une structure double Néel  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  le long de la chaîne zigzag. Figure provenant de la référence [25].

le chapitre précédent. Pour ce qui est du SrHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, il possède une transition antiferromagnétique à  $T_N = 0.66$  K, où il y a formation de pics de Bragg magnétiques. L’analyse de l’intensité de diffraction pour  $T < T_N$  montre une structure contenant deux ordres magnétiques distincts, localisés sur les sites inéquivalents. Le résultat de l’affinement est présenté à la [figure 2.3](#). Les moments magnétiques du premier site inequivalent Ho<sub>1</sub> sont alignés avec l’axe *c*. Ils sont ferromagnétiques avec les voisins du même axe et antiferromagnétiques avec ceux sur les diagonales, formant une chaîne simple Néel  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ . Les moments sur le deuxième site inequivalent Ho<sub>2</sub> sont alignés le long de l’axe *b*, formant une structure double Néel  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  le long de la chaîne zigzag. Les deux sites s’ordonnent avec des vecteurs de propagation différents. L’ordre magnétique de Ho<sub>1</sub> est décrit par  $\mathbf{k}_0 = (0, 0, 0)$  et celle de Ho<sub>2</sub> par  $\mathbf{k}_{1/2} = (0, 0, \frac{1}{2})$ , doublant la grandeur de la cellule unitaire.

Tout comme pour Karunadasa *et al.* [24], une forte diffraction diffuse est observée. Ce patron en forme de dent de scie se retrouve à haute température et demeure jusqu’à la formation de pics de Bragg magnétiques dans le SrHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et jusqu’à la température de

base  $T = 50$  mK dans le  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$ . Cette forme caractéristique est similaire aux patrons observés par la diffraction des rayons X dans les composés 1D [27, 28]. En se basant sur cette théorie, des modèles d'interaction 1D, 2D et 3D ont pu être utilisés pour ajuster le signal de diffraction diffuse. Ce modèle est constitué essentiellement d'une onde sinusoïdale amortie, décrivant la diffraction provenant des corrélations à courte portée, moyennée sur toutes les directions, puisqu'il s'agit d'une poudre. Ainsi, il est démontré qu'au-dessus de  $T_N$ , les corrélations sont essentiellement de nature 1D. Une légère contribution 3D est retrouvée dans le  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  à  $T = 50$  mK.

En combinant le caractère 1D des interactions et l'anisotropie des moments dépendant du site magnétique dans la structure, tout indique que les interactions magnétiques sont quasi-isolées à l'intérieur des chaînes. Un léger couplage entre les chaînes permet alors la formation d'un ordre 3D à longue portée. Pour ces raisons, il est convenu dans la littérature que le système peut être décrit par un modèle d'Ising de chaînes zigzag  $J_1$ - $J_2$ .

### 2.3 Modèle ANNNI

Le modèle suggéré s'avère en tout point similaire au modèle Ising anisotrope de premier et deuxième plus proches voisins (ANNNI, acronyme de l'anglais *anisotropic next-nearest neighbours Ising model*) [29]. Ce modèle est présent tant dans les structures 1D, 2D que 3D, tel que présenté à la figure 2.4. Dans le cas 1D, l'Hamiltonien du système sera

$$\mathcal{H} = \sum_i J_1 \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+1}^z + J_2 \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+2}^z - H \hat{S}_i^z, \quad (2.1)$$

où  $J_1$  et  $J_2$  sont les constantes d'échange avec les premier et deuxième plus proches voisins, respectivement, et  $H$  est un champ magnétique externe. Ici,  $\hat{S}^z$  dénote un spin d'Ising ne pouvant prendre que deux valeurs. Un modèle axial tel que décrit par le modèle ANNNI est en tout point similaire à une chaîne zigzag. Selon ce modèle, l'état fondamental est une conséquence des grandeurs relatives de  $J_1$  et  $J_2$ . Il est un ordre Néel simple  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  pour un  $J_1$  antiferromagnétique et un  $J_2$  soit ferromagnétique ou faiblement antiferromagnétique, tel que  $J_2 > -0.5|J_1|$ . Autrement, un état Néel double  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  est formé pour un  $J_2$  antiferromagnétique tel que  $J_2 < -0.5|J_1|$ , où  $J_1$  peut être

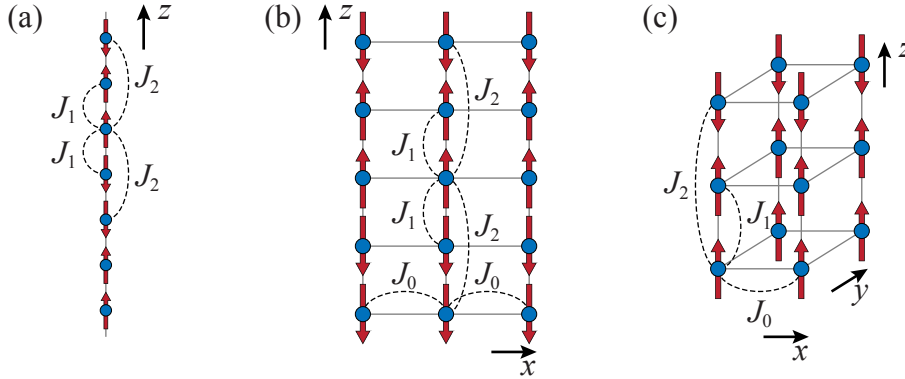


Figure 2.4 – Représentation du modèle ANNNI sur (a) une chaîne, (b) un plan rectangulaire et (c) une maille tétragonale. Figure adaptée de la référence [29].

soit ferromagnétique ou antiferromagnétique. Un ratio  $J_2/J_1$  près de la valeur critique de 0.5 séparant ces deux états fondamentaux mène à une fluctuation entre ceux-ci. La compétition entre les deux états constitue la source de la frustration.

Il est donc intéressant de noter que dans ces systèmes, la frustration ne semble pas émaner de la géométrie du système, comme il le fut dans les premières publications traitant de cette structure [30]. Il s’agirait d’un cas de frustration pure, causée uniquement par un équilibre précaire de deux interactions empêchant le système de sélectionner un des deux états disponibles.

## 2.4 Phase induite en champ magnétique

Les systèmes frustrés sont aussi des systèmes propices au développement de phases exotiques sous l’application de champs magnétiques [31, 32]. De multiples états intermédiaires avant la transition vers un ordre complètement ferromagnétique sont possibles. Une façon de détecter la stabilisation d’une telle phase magnétique est par l’observation de plateaux dans les mesures d’aimantation avec l’application d’un champ magnétique. Sans phase intermédiaire, l’aimantation augmenterait de façon continue avec le champ magnétique.

Les composés  $\text{SrLn}_2\text{O}_4$  ne font pas exception et la stabilisation d’une phase intermédiaire semble être observée de manière unanime [33, 34]. Parmi les composés étudiés,



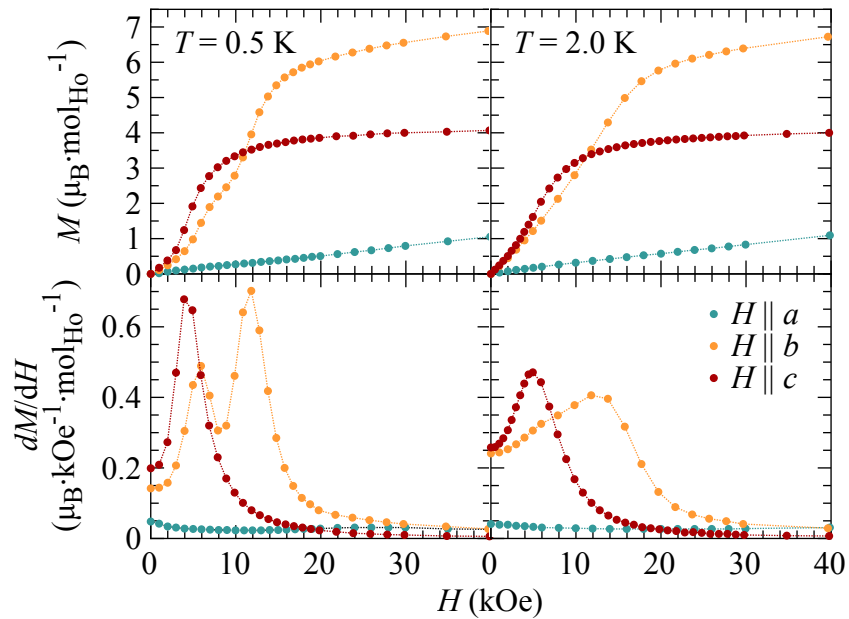


Figure 2.5 – Mesures de l’aimantation en fonction du champ magnétique appliqué le long des différents axes cristallographiques pour le  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ . Les données ont été mesurées entre  $H = 0$  kOe et 40 kOe à des températures de  $T = 0.5$  K, à gauche, et de 2.0 K, à droite. On voit la formation de plateaux pour des valeurs d’aimantations près du tiers de la valeur de saturation pour  $H \parallel b$ . Les figures du bas représentent la dérivée par rapport à  $H$  afin de mettre l’accent sur la présence de plateaux. Figure adaptée de la référence [33].

la figure 2.5 représente l’exemple du  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  où, sous l’application d’un champ magnétique, le système développe un plateau dans les mesures d’aimantation. Celui-ci se trouve approximativement au tiers de la valeur de l’aimantation totale. La présence de ce plateau est également hautement dépendante de la direction cristallographique dans laquelle le champ magnétique est appliqué. L’aimantation a ainsi un axe facile dans la direction  $b$ , et dans une moindre mesure, le long de  $c$ . L’axe  $a$  est de son côté plus résilient au changement. Les deux axes faciles présentent des transitions sous l’application de champs magnétiques à  $T = 0.5$  K, mais la dérivée de l’aimantation en fonction du champ indique à première vue la présence d’un plateau uniquement dans la direction  $b$ .

Des publications subséquentes aux mesures d’aimantation dans lesquelles le caractère 1D des interactions a été documenté permettent l’interprétation des résultats d’ai-

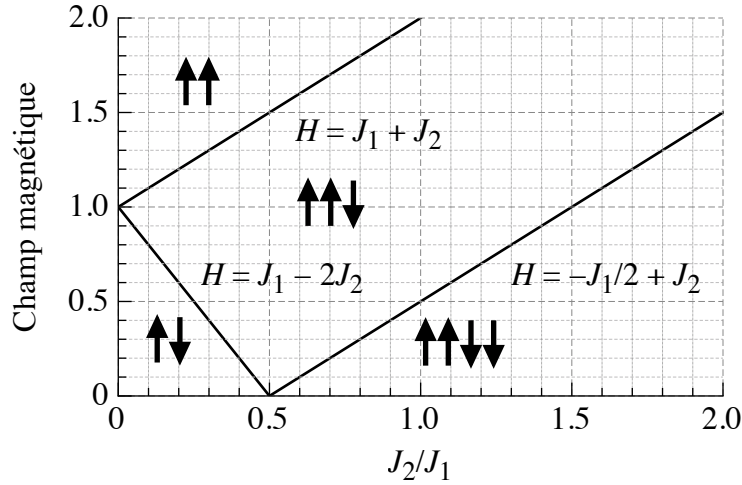


Figure 2.6 – Diagramme de phase montrant l’ordre magnétique d’une chaîne zigzag sous l’effet d’un champ magnétique  $H$  en fonction de la force relative des interactions  $J_1$  et  $J_2$ , où  $H$  est appliqué parallèlement à l’alignement de spins. Figure adaptée de la référence [35].

mantation avec plus d’aisance [25, 36]. De fait, ces résultats ne sont pas surprenants lorsque la structure magnétique du  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  est connue, où l’alignement des moments est le long des axes  $c$  et  $b$  pour les sites inéquivalents 1 et 2, respectivement. Bien que tous les atomes magnétiques réagissent à un certain degré à l’aimantation, chacun des sites magnétiques a une contribution différente à l’égard de la direction du champ magnétique.

Le contexte nous permet aussi d’identifier des systèmes théoriques pour lesquels des simulations ont été effectuées. Ainsi, la figure 2.6 présente un diagramme de phase théorique pour une chaîne de spins zigzag. À champ magnétique nul, nous retrouvons les états magnétiques simple et double Néel décrits dans le cadre du modèle ANNNI. Sous l’application d’un champ magnétique dans la direction du moment magnétique, la chaîne forme un état intermédiaire  $\uparrow\uparrow\downarrow$  avant de tomber dans un état ferromagnétique complet. La nature des corrélations magnétiques à l’intérieur des chaînes influence grandement la largeur de la phase  $\uparrow\uparrow\downarrow$ , ce qui peut expliquer la présence d’une transition avec un champ parallèle à l’axe  $c$  au tiers de la valeur de la magnétisation totale, mais l’absence d’un plateau. Ce n’est que tout récemment que cet ordre magnétique induit a été abordé par l’étude de diffraction de neutrons dans des monocristaux de  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  [37, 38].

## CHAPITRE 3

### STRUCTURE MAGNÉTIQUE DU $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ ET $\text{BaHo}_2\text{O}_4$

Ce chapitre fait état des travaux effectués sur les systèmes  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  et  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ . Il traite essentiellement de l'article *Coexistence of magnetic fluctuation and long-range orders in the one-dimensional  $J_1$ – $J_2$  zigzag chains materials  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$* . Celui-ci porte sur des expériences de diffusion inélastique de neutrons effectuée à ISIS, en Angleterre, et de diffraction de neutrons à l'Institut Paul Scherrer (PSI), en Suisse. L'intérêt de l'étude de ces composés est d'abord présenté, suivi d'éléments n'ayant pas été abordés ou que brièvement mentionnés dans l'article. Nous discutons ensuite plus en détails de la croissance des échantillons polycristallins, de la préparation de monocristaux, de la mesure de chaleur spécifique et des mesures d'aimantation. Finalement, les différents détecteurs de neutrons utilisés sont présentés.

#### 3.1 Introduction et motivations

Dans le chapitre précédent, nous avons abordée l'effet des champs cristallins dans les systèmes  $AkLn_2O_4$ . Cependant, l'essentiel des publications et recherches effectuées se sont attardées à la série d'échantillons  $\text{SrLn}_2\text{O}_4$ , avec une grande diversité de terres rares. Ces substitutions ont pour effet de non seulement modifier la structure nucléaire de l'échantillon, mais aussi le nombre d'électrons présents dans le système et, par conséquent, l'état fondamental des ions magnétiques. Dans l'optique de conserver le plus grand nombre de paramètres stables, il est intéressant d'opter pour la substitution du Sr, élément non interactif, par du Ba, aussi un métal alcalino-terreux. Il se situe une position en dessous dans le tableau périodique. Ce changement a pour effet d'augmenter légèrement la grandeur de la cellule unitaire. Le projet est dédié à l'étude du  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  et du  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , avec lesquels il est possible d'établir des comparatifs directs avec le  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  et le  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ , sans modification de l'état fondamental des ions magnétiques.

Tel qu'établi dans le chapitre précédent, les détails de la structure nucléaire ont d'im-

portants effets sur l'état fondamental de ces matériaux : une modification des distances atomiques changerait grandement les niveaux énergétiques cristallins et se répercuterait sur les constantes d'interaction magnétique. Le fait que la frustration soit liée à des ratios d'interaction  $J_2/J_1$  très près de la valeur critique de 0.5, et non seulement à la géométrie, implique qu'un simple changement structurel pourrait non seulement modifier la nature de l'ordre magnétique, mais être un critère menant à la formation d'ordres ou non.

Seulement deux publications traitent des composés  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  et  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  dans la littérature. Premièrement, Doi *et al.* [39] présentent une série de composés  $\text{BaLn}_2\text{O}_4$  et discutent de la structure atomique, de la chaleur spécifique et de l'aimantation sur des échantillons polycristallins. Quelques années plus tard, Besara *et al.* [40] ont effectué la croissance exhaustive de monocristaux de  $\text{BaLn}_2\text{O}_4$  pour tous les lanthanides. Leurs mesures sont cependant limitées à une caractérisation de la structure nucléaire par diffractométrie de rayons X (XRD) et microscopie optique, puis d'aimantation jusqu'à une température de base de 2 K, soit au-delà des température de transitions, s'il y a lieu. Aucune information concernant la structure magnétique n'a été publiée à ce jour.

Bien que plusieurs expériences soient possibles pour caractériser la structure magnétique de ces échantillons, il s'avère judicieux, dans un premier temps, d'effectuer des expériences de diffraction sur des échantillons polycristallins. La diffraction sur des poudres a pour avantage de couvrir une plus grande plage d'espace réciproque, de maximiser le volume et d'être rapide. Cependant, comme elle est équivalente à un moyennage sur toutes les orientations de  $\mathbf{Q}$ , beaucoup d'information est dissimulée. Expérimenter sur des monocristaux procure de l'information plus complète, en permettant d'avoir des détails sur les longueurs de corrélation des interactions magnétiques dans les différentes directions cristallographiques et une distinction plus claire entre les différents sites magnétiques. Par contre, afin de mener de telles expériences, il est important d'avoir une connaissance préalable des vecteurs de propagation magnétique, de la direction des moments et des températures de transition, s'il y a lieu. La diffraction sur poudre permet de répondre à ces interrogations et de tirer toute l'information nécessaire pour effectuer des expériences plus ciblées dans le future. Il en est de même avec la diffusion inélastique, pour laquelle il est important de sonder l'échantillon en son entièreté afin de capturer les

effets globaux et non les interactions spécifiques. Il est ainsi possible d'établir un spectre d'excitation provenant des champs cristallins qui, lorsque couplé avec des calculs numériques, procure de l'information sur l'anisotropie magnétique [41, 25].

Afin d'effectuer les expériences proposées, il est tout d'abord nécessaire de produire des échantillons de qualité. Ces expériences de neutrons nécessitent la préparation de plusieurs grammes de poudre afin de maximiser le signal de diffraction.

## 3.2 Préparation des échantillons

### 3.2.1 Polycristaux

Les poudres ont été préparées par réaction à l'état solide. La croissance des différents composés produits par la réaction entre l'oxyde de Ba (BaO) et des oxydes de terres rares ( $RE_2O_3$ ) a fait l'objet de plusieurs publications spécialisées [42, 43, 44], desquelles résultent le diagramme complet présenté à la [figure 3.1](#). Il s'agit ici du cas du  $Dy_2O_3$ . La phase d'intérêt se trouve au bas du diagramme de phase en termes de température, limitant le risque de stabiliser des phases non désirées.

Le mélange est fait à partir des matériaux de base de haute pureté  $Dy_2O_3/Ho_2O_3$  (99.995%) et  $BaCO_3$  (99.994%), tous deux sous forme de poudre. Chacun d'eux ont été séchés à l'air à une température de 600°C et transférés à chaud dans une boîte à gant sous atmosphère d'Ar, afin d'éviter une contamination provenant de l'humidité ambiante. Bien que l'humidité ne dégrade pas ces poudres, une quantité significative d'eau est absorbée par celles-ci, affectant grandement leurs masses lors de la pesée. Un mélange stoechiométrique des poudres a été pesé en boîte à gant, avec un surplus de 1% de carbonate afin de remédier à l'évaporation superflue. Elles ont été mélangées dans un broyeur à billes en tungstène, puis comprimées en tiges à l'aide d'une presse hydrostatique. Les tiges ont été chauffées dans un environnement d'Ar à une température de 1300°C dans un creuset de céramique pendant 12 heures. Les tiges calcinées ont été de nouveau broyées, comprimées et chauffées dans les mêmes conditions.

Une fois rebroyées, ces poudres ont été analysées par XRD afin d'attester de la pureté des échantillons. La [figure 3.2](#) montre un exemple de spectre d'intensité de XRD

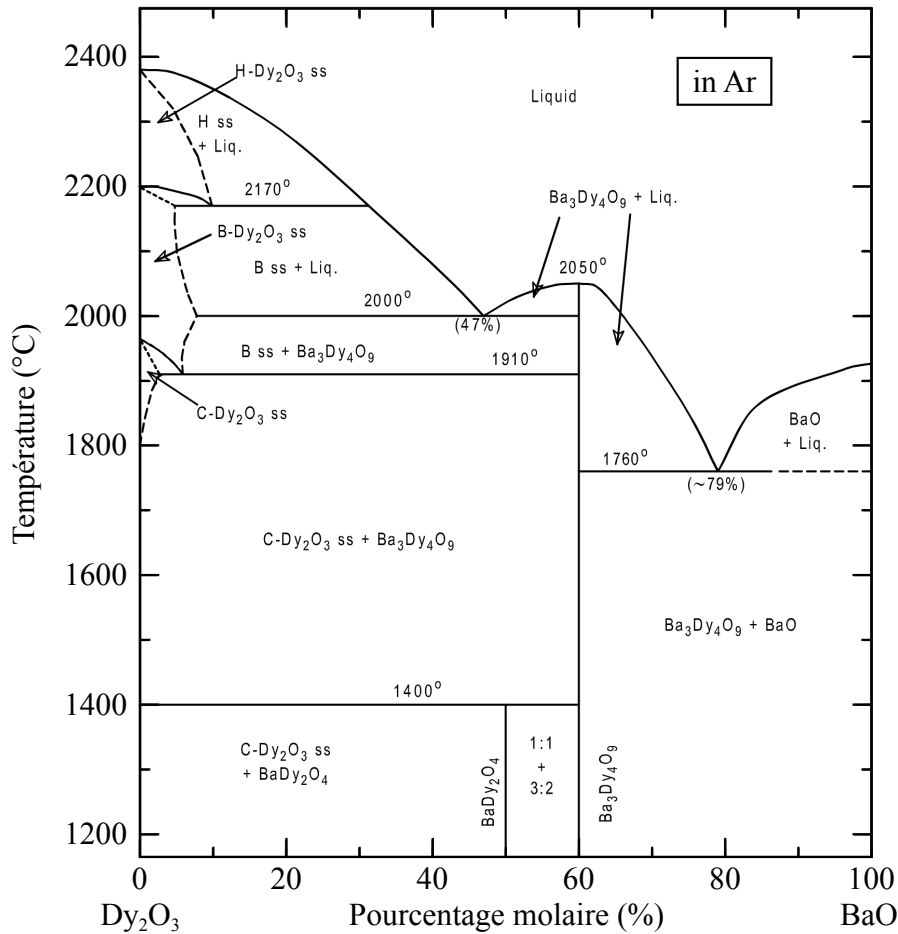


Figure 3.1 – Diagramme de phase binaire pour les composés formés par le mélange de BaO et  $Dy_2O_3$ , montrant les différentes phases accessibles pour une température et proportion données, dans un environnement d'Ar [42, 43, 44].

d'un échantillon de  $BaDy_2O_4$  obtenu à l'aide d'un appareil *Philips X'Pert*. L'analyse des spectres a été effectuée avec le logiciel GSAS-II [45], permettant de simuler le patron de diffraction pour différentes phases recherchées, en connaissant à priori la structure de maille et approximativement les positions atomiques relatives. Le programme permet l'ajustement des paramètres de la structure, de la forme des pics, caractéristique de l'instrument, et de la proportion relative entre les phases. La phase d'impureté la plus probable est la formation de  $Ba_3Ln_4O_9$ , se trouvant tout juste à droite du  $BaLn_2O_4$  sur le diagramme de phase. Il n'est pas non plus impossible qu'une évaporation excessive de  $BaCO_3$  occasionne un surplus de  $Ln_2O_3$ . Les échantillons ont été mélangés à une petite

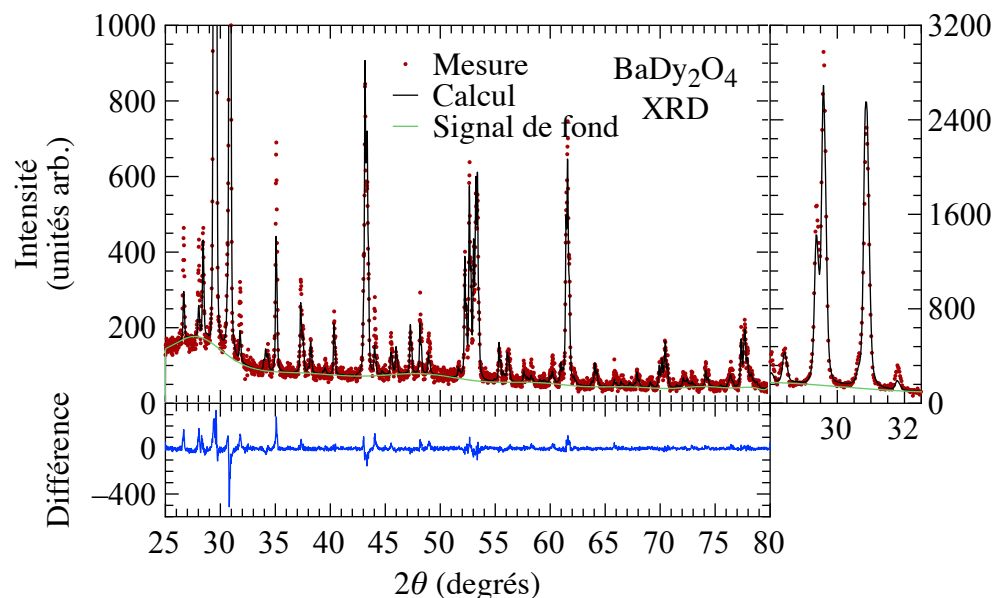


Figure 3.2 – Spectre de XRD d’un échantillon de  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  à température ambiante. Le graphique du haut présente le spectre simulé de diffraction (ligne noire) après l’affinement de la structure effectué à l’aide du logiciel GSAS-II [45], superposé au spectre de diffraction (points rouges). La ligne verte représente le bruit de fond. Le graphique du bas montre la différence entre l’intensité de diffraction mesurée et calculée, et celui de droite un agrandissement des pics de plus grande intensité.

quantité de poudre de Si, dont le spectre sert de référence lors de l’affinement. Le spectre calculé pour les différentes phases de l’échantillon de  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  se retrouve également dans la [figure 3.2](#), et la proportion relative des différentes phases dans le [tableau 3.I](#). Les deux échantillons contiennent une seule phase, confirmant leurs puretés.

### 3.2.2 Monocristaux

Des échantillons monocristallins ont aussi été préparés en prévision d’expériences futures. Pour ce faire, la recette suivie est celle de Besara *et al* [40], la seule publication rapportant la croissance de ces échantillons. La croissance est effectuée dans un solvant de Ba, où le Ba (99.995%) métallique et les oxydes de terres rares  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (99.995%) sont mélangés avec un ratio molaire de 20:1.5, respectivement. Les matériaux de base ont été placés dans un cylindre d’acier inoxydable de type 304L. Les tubes ont par la suite été scellés dans une atmosphère d’Ar à l’aide d’un soudeur à arc. L’utilisation d’un tube

Tableau 3.I – Proportion relative des différentes phases pouvant être retrouvées après la cuisson déterminée par l’affinement du spectre de XRD. Les échantillons sont mélangés avec une poudre de Si pour des fins de référence.

Phase :	BaLn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ba <sub>3</sub> Ln <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Ba <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si
BaDy <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4.40(2)	-0.001(3)	-0.003(2)	4.0(2)
BaHo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7.2(2)	0.001(3)	-0.003(2)	5.9(1)

d’acier, contrairement à un traditionnel tube de quartz, est nécessaire pour palier la forte pression de vapeur créée par le Ba. Les tubes d’acier ont eux-mêmes été scellés sous vide dans un tube de quartz afin d’éviter la corrosion lors de la cuisson, tel que montré à la [figure 3.3\(a\)](#). Les ampoules ont été placées au four jusqu’à une température de 1000°C, atteinte en 10 heures, puis maintenue pendant 20 heures afin de maximiser la réaction à l’intérieur du solvant. Les ampoules ont par la suite été tranquillement refroidies à 800°C en approximativement 200 heures. Elles ont été retirées du four à chaud, retournées, et placées immédiatement dans une centrifugeuse afin de séparer le solvant de Ba des cristaux. Afin de minimiser l’oxydation, les ampoules d’acier ont été ouvertes en boîte à gants et les cristaux séparés de l’excédant de Ba mécaniquement.

Contrairement aux échantillons de SrLn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, aucune croissance en four optique n’est répertoriée, et la forte pression de vapeur pourrait rendre le processus difficile. La méthode utilisée a donc mené à la formation d’échantillons de très petites tailles, tels que présentés à la [figure 3.3\(b\)](#). Ceux-ci étant trop petits pour identifier leurs axes cristallographiques, toutes les mesures d’aimantation ou de diffraction de neutrons sont impossibles.

### 3.2.3 Aimantation

Comme il a été mentionné dans le premier chapitre, la dépendance de l’aimantation en fonction de la température est un bon outil pour déterminer la présence de frustration dans un système. L’aimantation  $M(T) = \chi(T)H$  a été mesurée à l’aide d’un *Magnetic Property Measurement System* (MPMS<sup>®</sup>) de la compagnie *Quantum Design*. Les me-



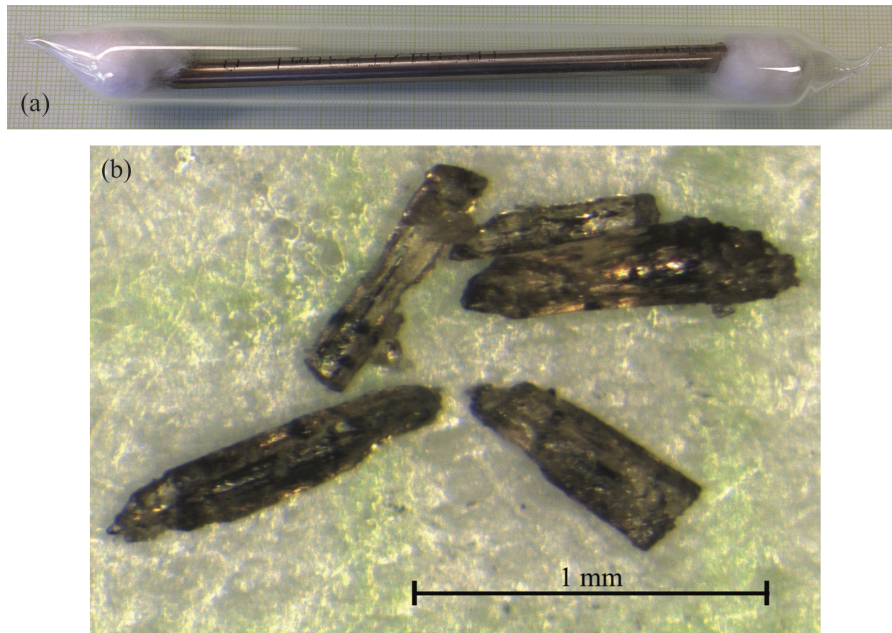


Figure 3.3 – Croissance à l’aide d’un solvant de Ba des monocristaux de  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ . (a) Le mélange de Ba et  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  est placé dans un tube d’acier inoxydable 304L scellé sous Ar, lui-même scellé dans une ampoule de quartz sous vide. (b) Exemples de monocristaux obtenus après le nettoyage du solvant, d’une grandeur de l’ordre du mm et sous forme d’aiguilles.

sures ont été effectuées entre  $T = 300$  K et 1.8 K, avec un champ magnétique appliqué  $H = 1000$  Oe. La loi de Curie-Weiss à l’équation 1.15 peut être exprimée de façon plus précise en incluant le moment effectif  $\mu_{\text{eff}}$  [46], tel que

$$\chi = \frac{n \mu_B^2 p^2}{3 k_B T} = \frac{n \mu_{\text{eff}}^2}{3 k_B T}, \quad (3.1)$$

où  $n$  représente la densité électronique,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $p$  est le nombre de magneton de Bohr effectifs, toujours dans la limite des hautes températures.

La figure 3.4 présente l’inverse de la susceptibilité avec un ajustement linéaire des données expérimentales provenant de la loi de Curie-Weiss. Nous voyons ici un changement de direction dans la courbe de susceptibilité inversée, mais aucun signe de transition magnétique. Pour le  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  et le  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , nous obtenons des  $\theta_{\text{CW}}$  de  $-18.5(3)$  K et  $-10.9(3)$  K, respectivement. Les valeur de  $|\theta_{\text{CW}}|$  sont beaucoup plus grandes que les

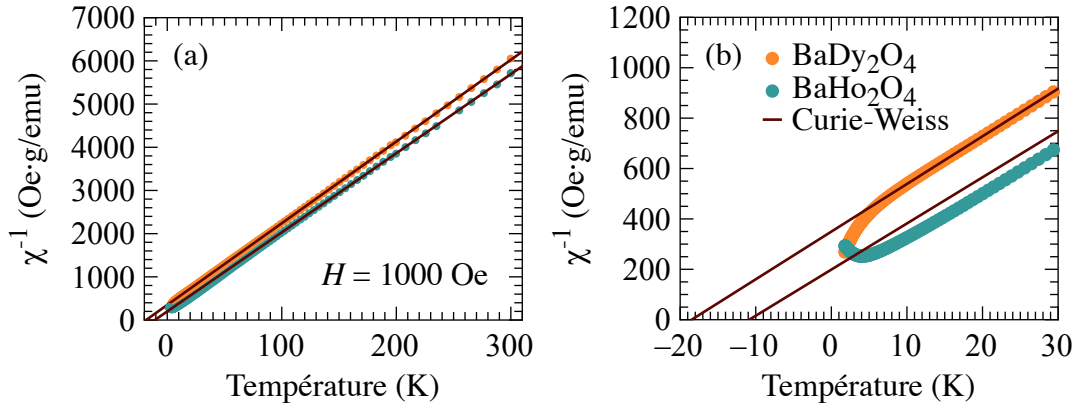


Figure 3.4 – Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température  $\chi^{-1}(T)$  déterminée à partir de mesures d’aimantation entre  $T = 1.8$  K et 300 K pour le  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  et le  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ . La figure (a) présente les données à haute température, utilisées pour l’ajustement de la loi de Curie-Weiss, marqué par la ligne rouge. La figure (b) met l’accent sur la zone à basse température où se retrouvent les anomalies dans les courbes de l’inverse de la susceptibilité et les  $\theta_{\text{CW}}$  de  $-18.5(3)$  K et  $-10.9(3)$  K pour le  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  et le  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , respectivement.

températures où se situent les *anomalies*, signe de frustration dans les systèmes. Additionally, l’ajustement des courbes indique des  $\mu_{\text{eff}}$  de  $10.60(1)\mu_{\text{B}}$  et  $10.77(1)\mu_{\text{B}}$  pour le  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  et le  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , respectivement. Ces valeurs sont très similaires aux moments effectifs des ions  $\text{Dy}^{3+}$  et  $\text{Ho}^{3+}$  de  $10.40\mu_{\text{B}}$ , pour chacun d’eux, tel que calculé à partir des règles de Hund [47]. Des mesures d’aimantation ont aussi été effectuées par Doi *et al.* et le résultat pour le  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  est présenté sur la [figure 3.5\(a\)](#). Le comportement observé est le même.

### 3.2.4 Chaleur spécifique

Bien que des mesures de chaleur spécifique pour le  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  aient été publiées [39], il est intéressant d’effectuer de nouvelles mesures afin de mieux cibler la position de la transition magnétique. Les mesures de Doi *et al.*, montrées à la [figure 3.5\(b\)](#), ont été effectuées jusqu’à  $T = 0.50$  K, et la transition est associée à un fort pic situé à  $T = 0.80$  K. Cependant, le manque de résolution dans la mesure laisse paraître la possibilité d’une légère anomalie entre  $T = 1$  K et 2 K. La contribution du spin nucléaire

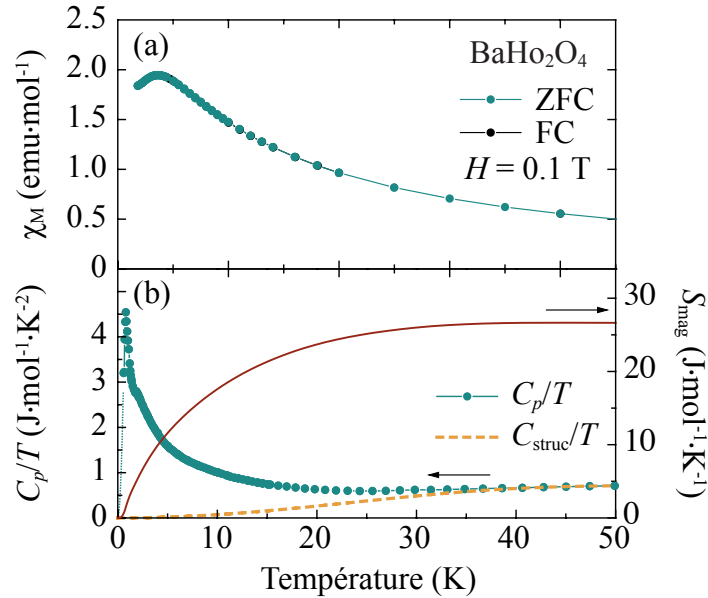


Figure 3.5 – Susceptibilité magnétique et chaleur spécifique mesurées par Doi *et al.* sur un échantillon polycristallin de  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  [39]. La susceptibilité magnétique en (a) présente le même comportement qu’observé sur la [figure 3.4](#), présentant l’inverse de la susceptibilité. Les points noirs et verts sont les mesures effectuées lorsque l’échantillon est refroidi avec et sans champ magnétique, respectivement. Dans la chaleur spécifique en (b), on remarque la présence d’un fort pic situé à environ  $T = 0.80$  K. Les points verts sont la chaleur spécifique mesurée  $C_p$ , la ligne pointillée orange la contributions de la structure  $C_{\text{struct}}$  et la ligne rouge le calcul de l’entropie magnétique  $S_{\text{mag}}$ . Figure adaptée de la référence [39].

n’est également pas abordée [48].

Afin de confirmer ces résultats, des mesures ont d’abord été prises à l’aide d’un *Physical Property Measurement System* (PPMS<sup>®</sup>) de *Quantum Design* avec des poudres de  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ . La poudre a été comprimée sous forme d’une pastille, dans laquelle est mélangée une faible quantité de poudre d’Ag afin d’augmenter la conductivité thermique. Jusqu’à des température de 0.40 K, la chaleur spécifique ne montre aucune transition et sa valeur est sans cesse croissante en diminuant la température sous  $T = 1$  K. On y retrouve tout de même une légère anomalie dans la région entre  $T = 1$  K et 2 K.

Des mesures additionnelles ont été effectuées sur les monocristaux, malgré leurs petites tailles. Les résultats obtenus, présentés à la [figure 3.6](#), confirment les résultats

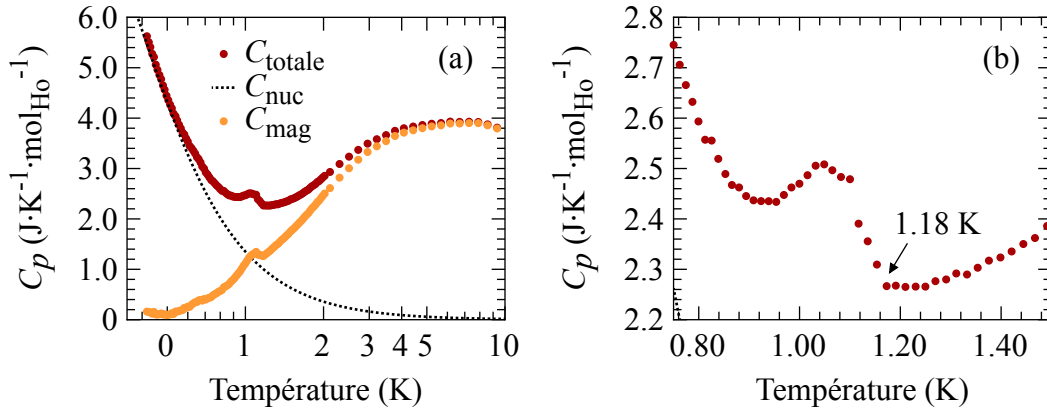


Figure 3.6 – Chaleur spécifique  $C_p$  des monocristaux de  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  entre  $T = 10$  K et 0.40 K. La figure (a) présente la mesure telle qu'effectuée  $C_{\text{totale}}$ , en rouge, et une estimation de la contribution de Schottky  $C_{\text{nuc}}$ , très forte à basse température, marquée par la ligne pointillée noire. La contribution magnétique  $C_{\text{mag}}$ , provenant de la soustraction de  $C_{\text{nuc}}$  à  $C_{\text{totale}}$ , montre une chaleur spécifique tendant vers zéro à basse température. La figure (b) présente un agrandissement de la région autour de  $T = 1$  K avec un accent sur l'anomalie, où un changement brusque de  $C_p$  pour  $T = 1.18$  K est observé.

obtenus avec les poudres, où l'anomalie est beaucoup mieux définie. Aucune transition n'est observée dans la région de  $T \sim 0.80$  K, où la chaleur spécifique est croissante, et on observe une anomalie brusque à  $T = 1.18$  K. Le comportement à basse température semble donc être caractéristique d'une anomalie Schottky [8].

Cet effet provient de la séparation énergétique de l'état fondamental du  $\text{Ho}^{3+}$ . À température zéro, l'entropie, qui est exprimée par

$$S = \int_0^T \left( \frac{C}{T} \right) dT, \quad (3.2)$$

est également nulle, par la troisième loi de la thermodynamique. En augmentant la température, l'entropie augmente aussi. Mais lorsque la température approche une valeur correspondant à la différence entre deux niveaux énergétiques, la probabilité de transition augmente et il y a une soudaine croissance de l'entropie. Ce changement engendre la formation d'un pic très large dans la chaleur spécifique. L'effet est perceptible qu'à très basse température lorsque la population des niveaux est inégale. La contribution est

donnée par

$$C_{\text{Schottky}} = R \left( \frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{e^{\Delta/T}}{[1 + e^{\Delta/T}]^2}, \quad (3.3)$$

dépendant exclusivement de la séparation énergétique entre deux niveaux  $k_B\Delta$ , où  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits. La contribution de Schottky est estimée pour le composé et tracée à la [figure 3.6\(a\)](#), puis soustraite des données mesurées afin d'obtenir la contribution magnétique. À ces températures, la contribution de la structure électronique est négligeable. Il est donc suggéré que le pic observé à  $T = 0.80$  K par Doi *et al.* n'est en fait que la signature d'une anomalie de Schottky, et non la température de transition du système.

L'anomalie se trouvant à  $T = 1.18$  K est signe de la formation d'un ordre magnétique, mais n'est pas assez marquée pour être considérée comme la  $T_N$  du système sans autres expériences. Des mesures de diffraction de neutrons permettront de déterminer sans ambivalence la nature magnétique de cette anomalie.

### 3.3 Diffusion de neutrons

#### 3.3.1 MERLIN

Les mesures de diffusion inélastique ont été effectuées à l'aide du spectromètre MERLIN à ISIS, en Angleterre [49]. Il s'agit d'un appareil dont la fonction première est la mesure des excitations dans des échantillons autant polycristallins que monocristallins. Il opère à des énergies de neutrons allant de  $E_i = 7$  meV à 2000 meV et est optimisé pour un cryostat permettant une plage de température entre 6 K et 300 K. La particularité du détecteur MERLIN est qu'il offre la possibilité de cartographier simultanément l'intensité de diffusion en fonction du transfert d'énergie et la position dans l'espace réciproque. Le schéma de l'expérience est présenté à la [figure 3.7](#).

Les mesures ont été prises à des température  $T$  de 7, 75 et 150 K, à plusieurs énergies incidentes  $E_i$  de 12.30, 20.00, 38.20 et 100.00 meV afin de maximiser la résolution sur toutes les plages d'excitations. Les deux échantillons ont été chargés dans un cylindre à double paroi d'aluminium afin de maximiser l'intensité de diffusion [50]. Ce type

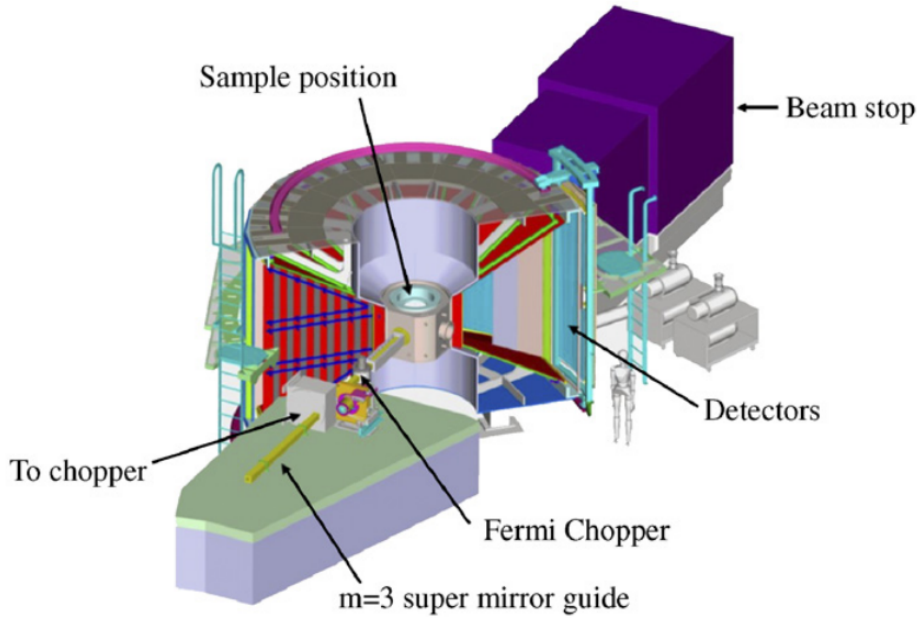


Figure 3.7 – Schéma du spectromètre MERLIN à ISIS. Les neutrons provenant de la source sont sélectionnés par un hachoir de Fermi (traduction libre de l’anglais *Fermi chopper*), où il seront dirigés vers l’échantillon pour être diffusés sur un large détecteur circulaire. Figure provenant de la référence [49].

de support à échantillons est d’autant plus critique pour le Dy en raison de son fort taux d’absorption de neutrons. Dans un cas où l’épaisseur de l’anneau  $t$  est beaucoup plus petite que le rayon du cylindre  $R$ ,  $t \ll R$ , l’expression reliant  $t$  à la probabilité de diffusion  $S$  sera

$$t = -\frac{1}{\pi\Sigma_T} \ln\left(1 - \frac{S\Sigma_T}{\Sigma_S}\right), \quad (3.4)$$

où  $\Sigma_T$  et  $\Sigma_S$  sont les sections efficaces totale et de diffusion, respectivement [51]. Le calcul du taux de transmission de neutrons multiplié par le volume en fonction de l’épaisseur de l’anneau est présenté à la figure 3.8 pour différentes énergies incidentes [52]. La transmission dans le  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  est plus faible d’un facteur 10 par rapport à celle du  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  et est maximale pour un anneau de l’ordre de 1 mm d’épaisseur.

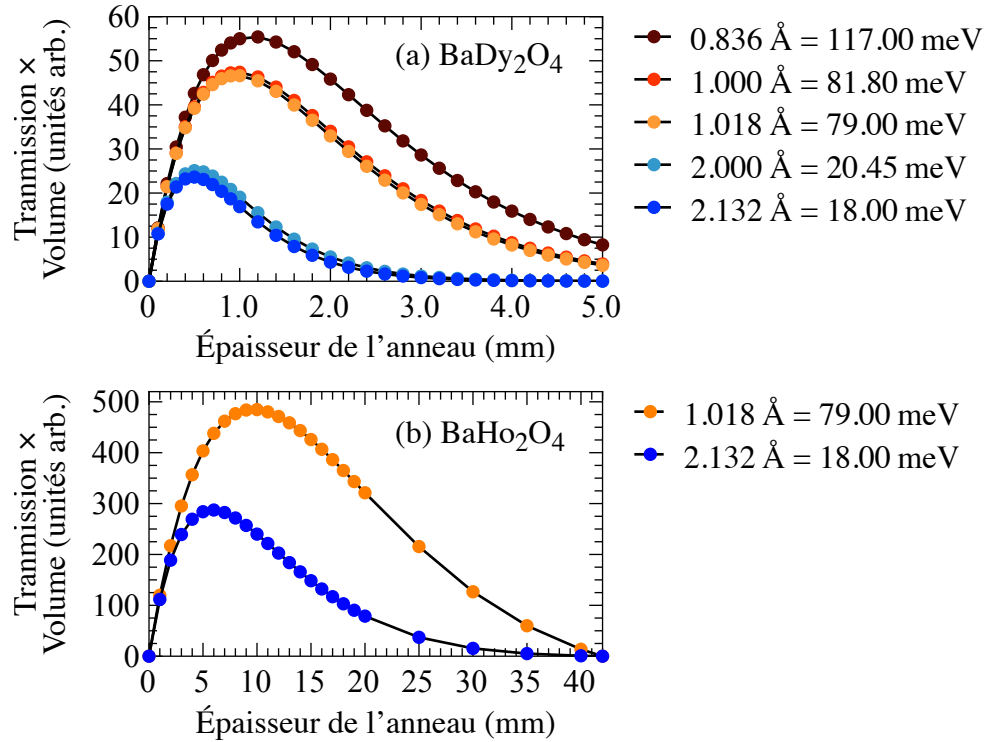


Figure 3.8 – Taux de transmission de neutrons multiplié par le volume en fonction de l'épaisseur de la paroi cylindrique à différentes énergies incidentes  $E_i$ . La transmission du BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en (a) est plus faible d'un facteur 10 par rapport au BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en (b), montrant un maximum de la transmission pour une paroi de l'ordre de 1 mm.

### 3.3.2 HRPT

Les mesures de diffraction ont été effectuées à l'aide du diffractomètre HRPT (High-Resolution Powder diffractometer for Thermal neutrons) au PSI, en Suisse [54]. De par son nom, il s'agit d'un diffractomètre de poudre à haute résolution par neutrons thermiques. Il permet des angles de diffraction allant jusqu'à 165° avec un pas de 0.1° à des longueurs d'ondes  $\lambda$  entre 1.04 Å et 2.96 Å. Il peut aussi supporter différents types de cryostats et d'aimants. Le schéma du diffractomètre est présenté à la [figure 3.9](#).

Pour le BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, les mesures ont été effectuées entre  $T = 0.07$  K et 30 K à  $\lambda = 1.886$  Å. Pour le BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, les mesures ont été prises entre  $T = 0.20$  K et 60 K à la même longueur d'onde, avec des mesures additionnelles à 1.155 Å afin d'augmenter la résolution pour les hauts angles de diffraction. Pour les raisons mentionnées dans la

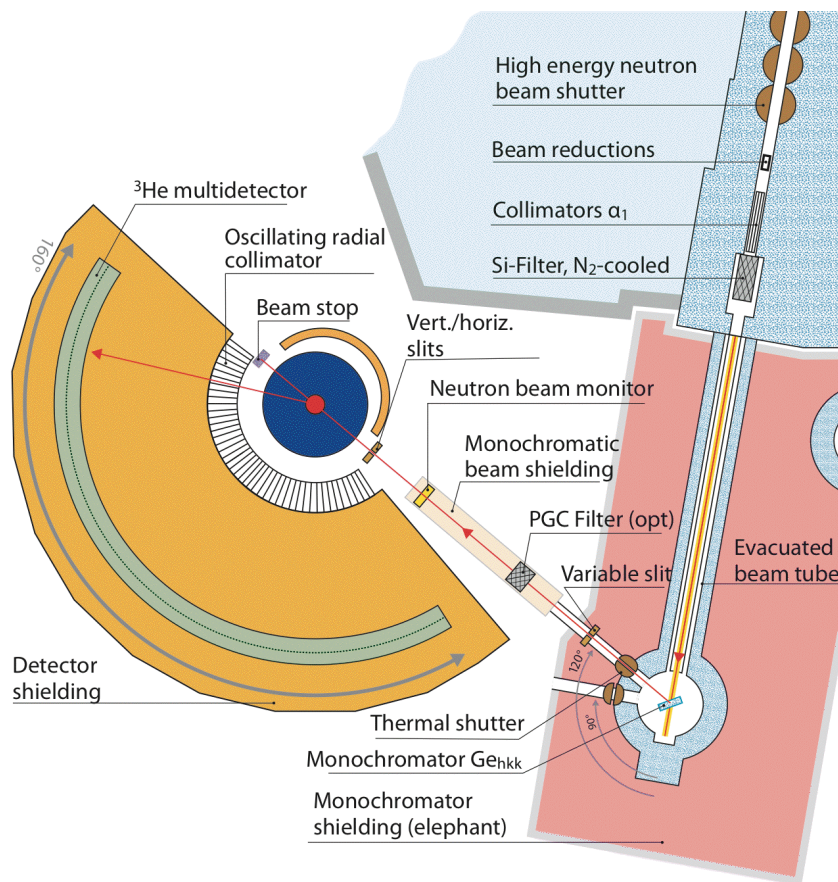


Figure 3.9 – Schéma du diffractomètre pour poudres HRPT au PSI. Les neutrons proviennent d’une source de spallation où ils sont collimatés avant d’être sélectionnés par un cristal monochromateur et dirigés vers l’échantillon. Les neutrons sont diffusés vers un large détecteur circulaire sensible aux positions avec une résolution de  $0.1^\circ$ . Figure provenant de la description technique de HRPT [53].

section précédente, un total de 2.82 g de poudre de  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  a été placé dans un cylindre à double paroi de cuivre. La paroi interne est de 1 mm, le diamètre externe de 1 cm et la hauteur de 5 cm. Pour le  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , 15.90 g de poudre a été placé dans un cylindre simple d’un diamètre de 1 cm et une hauteur de 5 cm. Le port échantillon est présenté à la [figure 3.10](#).



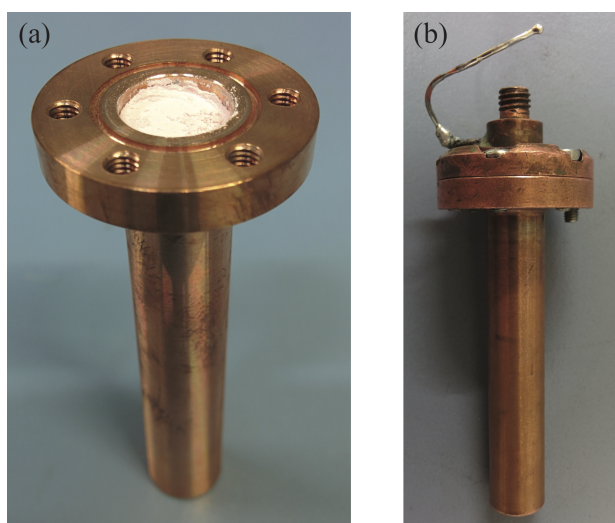


Figure 3.10 – Support à échantillons utilisé lors de l’expérience sur le diffractomètre HRPT chargé de poudre de  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ . La figure (a) montre le support à échantillons cylindrique de cuivre de 1 cm de diamètre et d’une hauteur de 5 cm rempli avec 15.90 g de poudre, alors que (b) est une vue du support à échantillons fermé avec un lien thermique facilitant l’équilibre thermique avec le réfrigérateur à dilution.

### 3.4 Article: Coexistence of magnetic fluctuations and long-range orders in the one-dimensional $J_1$ - $J_2$ zigzag chains materials $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ and $\text{BaHo}_2\text{O}_4$

Bobby Prévost<sup>1</sup>, Nicolas Gauthier<sup>2</sup>, Vladimir Y. Pomjakushin<sup>3</sup>, Bernard Delley<sup>4</sup>, Helen C. Walker<sup>5</sup>, Michel Kenzelmann<sup>3</sup>, and Andrea D. Bianchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Département de Physique & Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7*

<sup>2</sup>*Laboratory for Scientific Developments and Novel Materials, Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland*

<sup>3</sup>*Laboratory for Neutron Scattering and Imaging, Paul Scherrer Institute, CH-5232 Villigen, Switzerland*

<sup>4</sup>*Condensed Matter Theory Group, Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland*

<sup>5</sup>*ISIS Facility, STFC Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, Oxfordshire OX11 0QX, United Kingdom*

#### 3.4.1 Abstract

The compounds  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  are part of a family of frustrated systems exhibiting interesting properties, including spin liquid-type ground states, magnetic field-induced phases, and the coexistence of short- and long-range magnetic orders, with dominant one-dimensional correlations, which can be described as Ising  $J_1$ - $J_2$  zigzag chains along the  $c$ -axis. We have investigated polycrystalline samples of  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  with both neutron diffraction and neutron spectroscopy, coupled to detailed crystalline electric field calculations. The latter points to site-dependent anisotropic magnetism in both materials, which is corroborated by the magnetic structures we determined. The two systems show the coexistence of two different long-range orders — two double Néel  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  orders in the  $ab$ -plane with propagation vectors  $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  and  $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  for  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ , and two distinct arrangements of simple Néel  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  orders along the  $c$ -axis, both with the propagation vector  $\mathbf{k}_0 = (0, 0, 0)$  for  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ . The order for both wave vectors in  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  occurs at  $T_N = 0.48$  K, while in  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , the first or-

der sets in at  $T_N \sim 1.3$  K and the second one has a lower ordering temperature of 0.84 K. Both compounds show extensive diffuse scattering which we successfully modeled with a one-dimensional axial next-nearest neighbor Ising (ANNNI) model. In both materials, strong diffuse scattering persists to temperatures well below where the magnetic order is fully saturated. The ANNNI model fits indicate the presence of sites which do not order with moments in the  $ab$ -plane.

### 3.4.2 Introduction

Among the pyrochlores, spinels, and kagome structures, a newly synthesized family of magnetically frustrated compounds with general formula  $AkLn_2O_4$  (where  $Ak$  = alkaline earth metal, and  $Ln$  = lanthanide) has recently attracted attention [24], as they offer a novel route to magnetic frustration. This family of compounds shows a large variety of magnetic properties, ranging from the coexistence of short- and long-range magnetic order [55, 56, 57, 58, 59, 36], to the complete absence of magnetic order down to the lowest accessible temperature despite strong magnetic interactions [25, 60, 61]. In applied fields, the magnetization shows the formation of plateaus at 1/3 of the saturation value [33], which are concurrent with field induced magnetic order [34, 62, 63, 37, 38].

The crystalline structure of the  $AkLn_2O_4$  compounds belongs to the  $Pnam$  space group, where the lattice of magnetic rare earth ions forms hexagonal tiles in the  $ab$ -plane, and zigzag chains along the  $c$ -axis. In this structure, each rare earth ion is located inside a differently distorted O octahedron, resulting in two inequivalent rare earth sites with a distinct crystal electric field (CEF) environment. It has been argued that the unusual magnetism in  $SrLn_2O_4$  originates from the chains, which can be described as an effective one-dimensional (1D) Ising  $J_1$ – $J_2$  spin chain model [64, 36] — commonly referred as the 1D axial next-nearest neighbor Ising (ANNNI) model [29]. The spin anisotropy in  $AkLn_2O_4$  is controlled by the CEF, which splits the  $J$  multiplet of the rare earth ions [25]. The observed CEF splitting often results in an Ising-type interaction between the rare earth moments, reducing the effective dimension of the exchange to a zigzag chain of spins.

Microscopic models trying to explain ferromagnetic order started out in one dimen-

sion, when Ising tried to determine the origin of magnetic order in ferromagnets [65, 66]. This development was followed by Heisenberg's discovery that the origin of the molecular fields in the Weiss theory of ferromagnetism are due to a combination of Coulomb repulsion and the Pauli exclusion principle. At the same time this also gave rise to the possibility of antiferromagnetic interactions, as well as the formation of singlets with spin zero starting from two interacting spin-1/2 [67]. The quantum mechanical solution of the 1D antiferromagnetic Heisenberg model was later found by Bethe [68]. After this, it took almost 40 years before the remarkable lack of long-range order at finite temperatures for systems with continuous symmetry in one and two dimensions was put on a solid theoretical footing by Mermin and Wagner [69].

The discovery that the excitations of the 1D spin-1/2 Heisenberg chain are fermions by Faddeev and Takhtajan [70], the so-called spinons, led to renewed interest in this field. This work was followed by the seminal papers of Haldane which showed the difference in the excitation spectrum between integer and half-integer 1D chains [71, 72]. The attraction to study low-dimensional spin systems became stronger after the discovery of the high-temperature superconductors which started the search for other such systems in the hope to increase the magnetic fluctuations, and as consequence, the superconducting critical temperature  $T_c$ . The result of these efforts, for example, were the so-called ladder compounds by Dagotto and Rice [73], which are not only in between one and two dimensions, but also pointed to the important role frustration has in selecting the ground state. Then, Affleck discovered that the application of a magnetic field to integer spin chains in one dimension with antiferromagnetic interactions leads to a quantum phase transition where spin excitations undergo a Bose-Einstein condensation, initiating the search for new quantum magnetic ground states [74]. Furthermore, the magnetization in these systems shows plateaus, as the magnetization per site is topologically quantized [75].

Antiferromagnetic zigzag chains, such as  $AkLn_2O_4$ , combine the effect of low dimensionality with magnetic frustration due to the antiferromagnetic next-nearest neighbor interactions. In an applied magnetic field, zigzag chains show a plateau in the magnetization at 1/3 of the saturation value, even in the classical limit [76], and a rich magnetic

phase diagram [65]. Also, while conventional long-range order is prohibited by the Mermin-Wagner theorem, zigzag chains can still acquire chiral order, which should survive to finite temperatures [77]. In a chirally ordered state, spins have a tendency to “rotate” in a preferred plane with a preferred rotational direction [77].

In the ANNNI model, the ground state at zero temperature is determined through competing interactions between the nearest neighbors  $J_1$  and the next-nearest neighbors  $J_2$ :

$$\mathcal{H} = \sum_i J_1 \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+1}^z + J_2 \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+2}^z. \quad (3.1A)$$

The ANNNI model can accommodate different types of anti-ferromagnetic order, depending on the ratio  $J_2/J_1$  of the interactions [35]. The ground state is a simple Néel state for an antiferromagnetic  $J_1$  and a  $J_2$  which is either ferromagnetic or weakly antiferromagnetic, such that  $J_2 > -0.5|J_1|$ . A double Néel state forms for an antiferromagnetic  $J_2$  with  $J_2 < -0.5|J_1|$ , where  $J_1$  can be either ferromagnetic, or antiferromagnetic. A ratio close to the critical value separating these two ground states leads to frustration — a strong source for fluctuations.

In this paper, we present a detailed investigation of the magnetic structure of  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  for which only growth, specific heat, and magnetization have been reported [39, 40]. The motivation behind this investigation is a direct comparison with the isostructural compounds  $\text{Sr}(\text{Dy},\text{Ho})_2\text{O}_4$  by replacing the non-interacting Sr atoms with larger Ba atoms. As the interactions are governed by crystalline electric field effects, which are very sensitive to local structure, the change from Sr to Ba will change the anisotropy and strength of the magnetic interactions.

### 3.4.3 Results and analysis

#### A Samples preparation and experimental techniques

$\text{BaDy}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  powders were prepared by solid state reaction using high purity starting materials. Stoichiometric mixtures of  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{Ho}_2\text{O}_3$  (99.995%) and  $\text{BaCO}_3$  (99.994%), with a 1% surplus of carbonate, both dried at 600°C and weighed in a glove-box, were mixed in a ball mill and pressed into a rod. The rods were heated in an argon

atmosphere at 1300°C in an alumina crucible for 12 hours. The solidified rods were ground, repressed into rods, and heated once more under the same condition. This resulted in single phase samples, as determined by X-ray powder diffraction. For specific heat measurements, small single crystals of BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were grown from Ba flux following the method described by Besara *et al.* [40].

In order to establish the CEF splitting of the ground state multiplets  $J = 15/2$  and  $J = 8$  of the Dy<sup>3+</sup> and the Ho<sup>3+</sup> ions, respectively, inelastic neutron scattering experiments were performed on powders of both BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> using the MERLIN time-of-flight spectrometer at ISIS in the United-Kingdom [49]. The two samples were mounted in a double-walled aluminum cylinder to maximize the scattering intensities [50]. Spectra were acquired for both samples at incident neutron energies  $E_i$  of 12.30, 20.00, 38.20 and 100.00 meV and temperatures  $T$  of 7, 75 and 150 K. A calculation of the CEF energy levels and the inelastic neutron spectra were performed with the program MULTIX [41].

To determine the magnetic structure of the compounds, elastic neutron scattering data were acquired on the same powders using the HRPT diffractometer at the Paul Scherrer Institut (PSI) in Switzerland [54]. Data were collected from  $T = 0.07$  K up to 30 K at a neutron wavelength  $\lambda$  of 1.886 Å for BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and from  $T = 0.20$  K up to 60 K at the same wavelength, with additional data at  $\lambda = 1.155$  Å, for BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Due to the strong neutron absorption of Dy, the BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder was loaded into a double walled copper cylinder, while for BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a simple copper cylinder was used. Both cylinders were filled with 10 bar of helium at ambient temperature to ensure a good thermalization. The magnetic structure was refined through a Rietveld analysis with the FULLPROF Suite [78].

Magnetization measurements on the powders were carried out using a Quantum Design SQUID-VSM, equipped with a 7 T magnet, over the temperature range from 300 K down to 1.8 K. The specific heat measurements were made using a Quantum Design PPMS equipped with an <sup>3</sup>He refrigerator, down to a temperature of 0.35 K.

## B Crystalline electric fields excitations

The program MULTIX was used to calculate the inelastic neutron spectra for comparison with the experimental spectra. It computes the energy levels of an individual magnetic ion in the CEF defined by the charges at the positions of the neighboring ions. This permits the characterization of the single-ion anisotropy. Here, we are taking advantage of the fact that MULTIX allows us to calculate CEF levels in systems with low symmetry, such as the  $\text{BaLn}_2\text{O}_4$  structure, where the only point symmetry at the rare earth site is a mirror plane.

Beside the CEF, the energy levels are calculated by MULTIX by taking into account the Coulomb and spin-orbit interaction. The strength of these three effects can be scaled in the model through semi-empirical parameters. The computed spectra are fairly insensitive to the scaling of the strength of the Coulomb and spin-orbit interaction of the Hamiltonian. In consequence, only the CEF scaling factor  $S_{\text{xtal}}$  was refined, resulting in a fair agreement with the experimental spectra, as shown in Fig. 3.1A. For these spectra the data for all wave vectors  $|\mathbf{Q}|$  was summed. The calculations were carried out independently for the two crystallographically inequivalent rare earth sites, with a different CEF scaling factor for each site. In order to compare the calculations with the inelastic neutron spectra, the contribution from both sites was added. For  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  the best fit was obtained with  $S_{\text{xtal}}^{\text{Dy}_1} = 0.19$  and  $S_{\text{xtal}}^{\text{Dy}_2} = 0.64$ , and for  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  with  $S_{\text{xtal}}^{\text{Ho}_1} = 0.45$  and  $S_{\text{xtal}}^{\text{Ho}_2} = 0.58$ . These low values of the  $S_{\text{xtal}}$  parameters are similar to what has been observed in  $\text{Sr}(\text{Dy},\text{Ho})_2\text{O}_4$  [25], originating from the contraction of the  $f$ -orbital, or an over-estimation of the ionic charges. An additional parameter was added to model the experimental broadening of the spectra. In the case of  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ , the level of the first excited state is found at  $E = 2.6$  meV and 42.9 meV for the  $\text{Dy}_1^{3+}$  and  $\text{Dy}_2^{3+}$  site, respectively, while for  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  these levels are much closer to the ground states, with  $E = 0.2$  meV and 0.3 meV for the  $\text{Ho}_1^{3+}$  and  $\text{Ho}_2^{3+}$ , respectively. A comparison between the energy levels obtained by fitting the inelastic neutron scattering spectra and the position of the peaks in the spectra is shown in Fig. 3.2A. Here, the positions of the experimental levels were determined by fitting Gaussian functions to the peaks in the

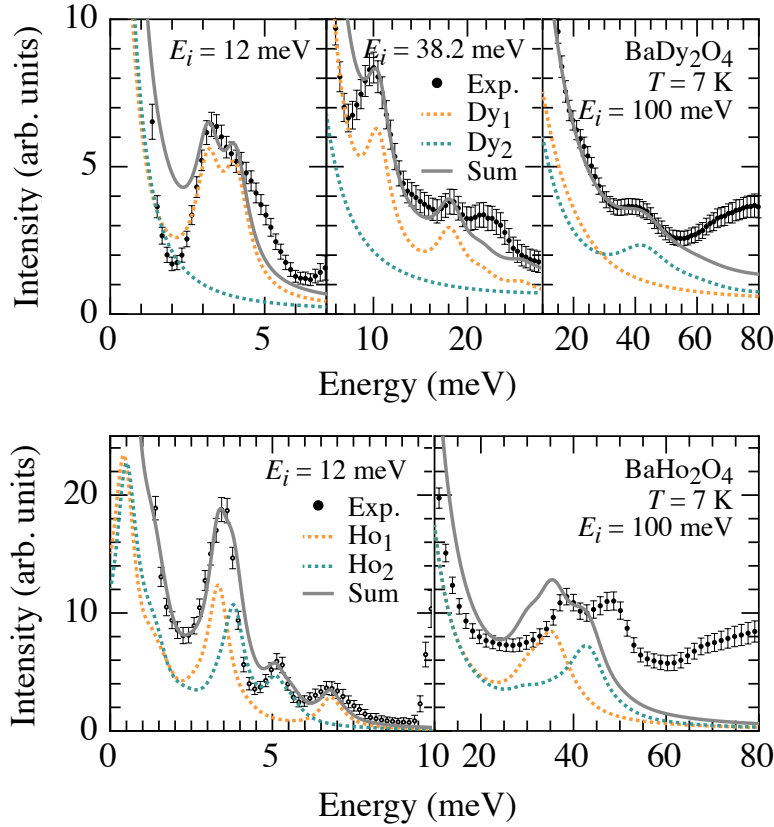


Figure 3.1A – Inelastic neutron scattering spectra for  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  (top) and  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  (bottom) at  $T = 7$  K for various incident energies  $E_i$ . Here, the spectra have been summed over all  $|\mathbf{Q}|$  values. The solid line is the sum of the contributions from the two rare earth sites. The contribution from site 1 is shown as the orange dashed line and the contribution from site 2 is shown as the blue dashed line. The lines were obtained by fitting the experimental spectra with calculations using the program MULTIX.

spectra.

The MULTIX calculations also predict the size and direction of the magnetic moments. Each  $\text{Dy}^{3+}$  ion has a doublet ground state protected by time reversal symmetry due to the fact that  $\text{Dy}^{3+}$  is a Kramers ion. For each  $\text{Ho}^{3+}$ , which is a non-Kramers ion, the ground state is treated as a pseudo-doublet because the lowest energy states are two singlets separated by an energy difference smaller than the computational accuracy. The moments obtained by this procedure are listed in [Table 3.1A](#). For  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ , the moments for both sites lie in the  $ab$ -plane, with one predominantly along the  $a$ -axis and the other



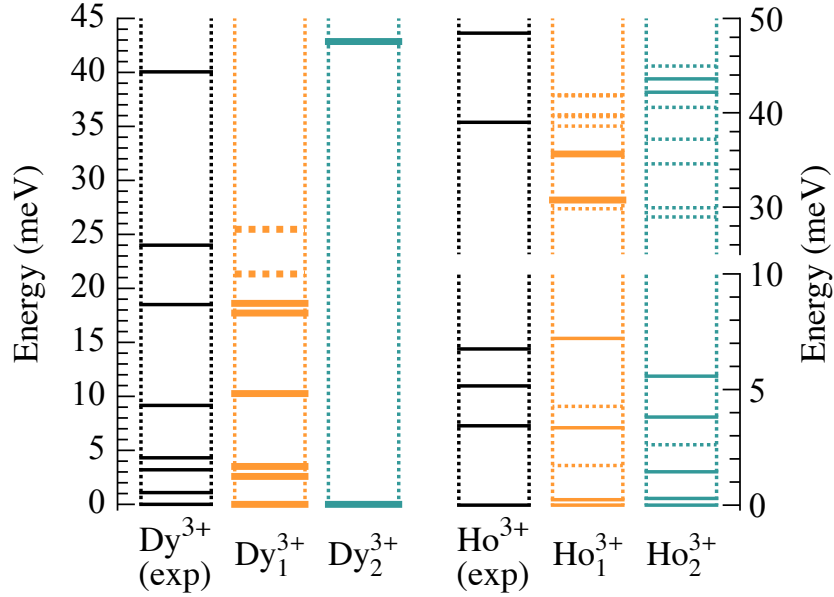


Figure 3.2A – The CEF level scheme of  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  (left) and  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  (right) as established by fitting the levels from MULTIX to the inelastic neutron scattering spectra measured at  $T = 7$  K. The thick lines in the theoretical levels represent doublet or clear pseudo-doublet states, regular lines are singlet states, and dashed lines indicate levels of significantly lower intensity, which makes them hard to see in Fig. 3.1A. For a comparison with the calculations, Gaussian peaks were fitted to the visible peaks of the inelastic neutron scattering spectra, where the center of each Gaussian is shown as a line.

along the  $b$ -axis. For  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , the first site has a moment in the  $ab$ -plane, while for the second site, the moment is along the  $c$ -axis. There is a clear distinction between moments laying exclusively in the  $ab$ -plane or exclusively along the  $c$ -axis — perpendicular or along the chains. This points to a clear anisotropy of the magnetic interactions, as previously observed for the Sr variant of these compounds. We observe the following total moments per each site:  $|\mu_{\text{Dy}_1}| = 9.7\mu_{\text{B}}$ ,  $|\mu_{\text{Dy}_2}| = 9.8\mu_{\text{B}}$ ,  $|\mu_{\text{Ho}_1}| = 9.7\mu_{\text{B}}$ , and  $|\mu_{\text{Ho}_2}| = 7.9\mu_{\text{B}}$ . Of these, only the second Ho site has a moment which is significantly lower than the effective moment expected from Hund's rules —  $10.4\mu_{\text{B}}$  for both  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  ions [47]. Fitting a Curie-Weiss model to the magnetic susceptibilities at high temperatures results in an effective moment  $\mu_{\text{eff}}$  per magnetic site of  $10.60(1)\mu_{\text{B}}$  and  $10.77(1)\mu_{\text{B}}$  for  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , respectively, with Curie-Weiss temperatures  $\theta_{\text{CW}}$  of  $-18.5(3)$  K and  $-10.9(3)$  K.

Table 3.IA – Direction and size in  $\mu_B$  of the magnetic moments as determined from crystal field calculations (CEF), using MULTIX, and from a refinement of the magnetic Bragg peaks of elastic neutron scattering (exp), for the two inequivalent rare earth sites in the  $AkLn_2O_4$  structure.

	$\mu_a$	$\mu_b$	$\mu_c$	$ \boldsymbol{\mu} $		$\mu_a$	$\mu_b$	$\mu_c$	$ \boldsymbol{\mu} $
Dy <sub>1</sub> <sub>CEF</sub>	9.4	2.4	0.1	9.7	Dy <sub>1</sub> <sub>exp</sub>	2.9	4.2	0.0	5.1
Dy <sub>2</sub> <sub>CEF</sub>	1.9	9.6	0.0	9.8	Dy <sub>2</sub> <sub>exp</sub>	0.0	2.3	0.0	2.3
Ho <sub>1</sub> <sub>CEF</sub>	1.2	9.6	0.0	9.7	Ho <sub>1</sub> <sub>exp</sub>	Not ordered			
Ho <sub>2</sub> <sub>CEF</sub>	0.0	0.0	7.9	7.9	Ho <sub>2</sub> <sub>exp</sub>	0.0	0.0	6.2	6.2

The calculations of the CEF levels with MULTIX are fairly sensitive to the details of the crystallographic structure. The low symmetry of the structure is the source of this complex level scheme, and slight distortions of the structure could have a great impact on the results, as this calculation is highly dependent on the atomic positions. It is then important to determine whether any significant distortion occurs upon cooling. For this, we refined the lattice constants and the atomic positions within the unit cell from the neutron diffraction spectra at high angles  $2\theta$ , as the magnetic scattering intensity is stronger at low angles. For BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a simultaneous refinement of the data acquired at wavelengths  $\lambda$  of 1.886 Å and 1.155 Å was performed. Only a small variations of the O distances is observed in the entire range of temperatures from 60 K down to 0.07 K, as shown in Fig. 3.3A. The chemical unit cell volume varies by about 0.5 Å<sup>3</sup> for BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and there is no volume change for BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> within the experimental accuracy. The slight change in the lattice parameters of BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is accompanied by a small increase of the Bragg peaks' width. The intra-chain distance between the rare earth atoms is also temperature independent and not affected by the magnetic order. The dimension of the O octahedra surrounding the magnetic ions have the biggest influence on the CEF splitting, and a thermal distortion would affect the single-ion anisotropy. However, no such distortion is observed for both BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Such a distortion was previously noted in the structurally equivalent compounds of SrTb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SrTm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [79, 60], but the change in these compounds is rather subtle and below our experimental resolution. For BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, the lattice parameters are  $a = 10.4068(3)$  Å,  $b = 12.1131(3)$  Å and  $c = 3.46985(10)$  Å at

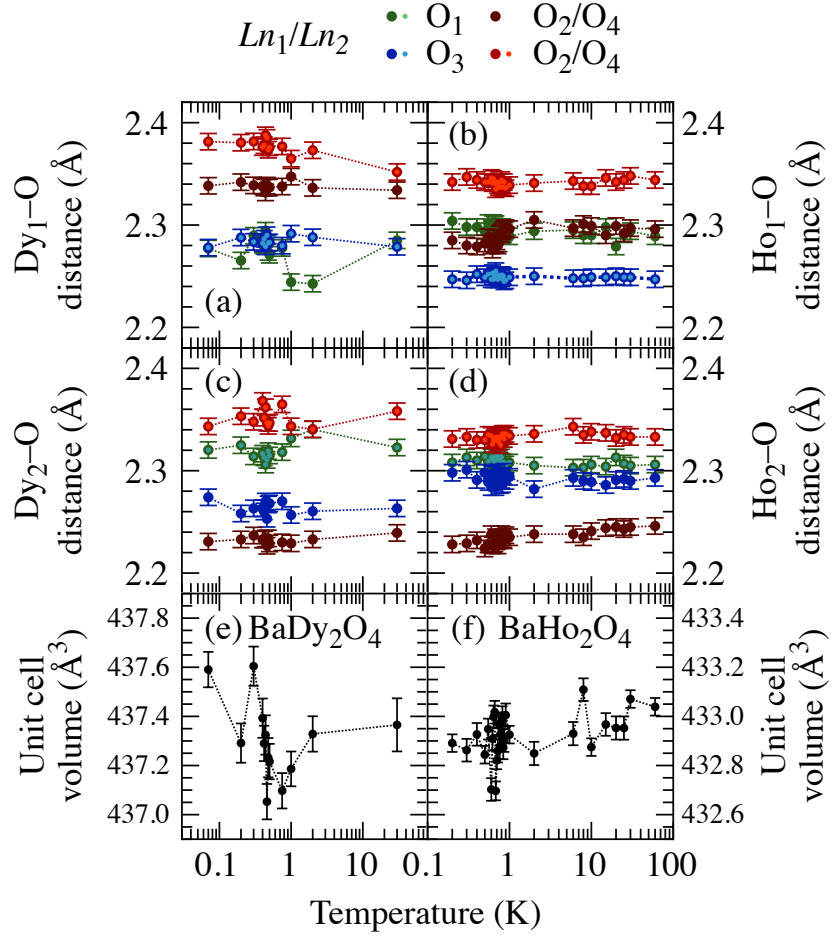


Figure 3.3A – Temperature dependence of the crystal structure from a refinement of the elastic neutron scattering data. Figures (a)–(d) show the distance between the rare earth atoms and the six surrounding O atoms, which is constant within the resolution of our experiment. The labels on the O atoms represent their four different positions in this crystal structure. Figures (e)–(f) present the very small variation of the unit cell volume.

$T = 0.07$  K, and for  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ ,  $a = 10.3864(3)$  Å,  $b = 12.0852(2)$  Å and  $c = 3.44754(8)$  Å at  $T = 0.20$  K. These values are similar to those reported by Doi *et al.* [39].

The CEF level scheme of  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  was robust to repositioning the atoms within the error bars of our structural refinement and only a scaling of the level separation was observed. However, in  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , the level scheme was more strongly affected, and significantly changes when the O positions are set to the limit of the uncertainties of our refinement. Despite the absence of clear structural changes, the MULTIX calculations

would nonetheless benefit from higher resolution data from a X-ray synchrotron source to observe potential distortion of the O octahedra. Additional measurements are planned, such as electron paramagnetic resonance (EPR) and photoluminescence spectroscopy, as were used in the case of SrEr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [80] to determine the CEF levels.

The motivation for carrying out these CEF calculations was to establish a basis for the characterization of the magnetic structures in the following sections. The results from the CEF model for the magnetic anisotropy and direction of the easy-axis are important for developing a magnetic model.

## C Magnetic structure

### C.1 The case of BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Information related to the ordering temperature as well as the nature of the magnetic order can be deduced from the temperature dependence of the powder diffraction spectra. Spectra at low diffraction angles  $2\theta$  from base temperature to  $T = 1$  K are shown in Fig. 3.4A. In the case of BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, upon cooling below  $T = 0.48$  K, additional Bragg peaks appear at  $2\theta$ 's of 16.5°, 17.1°, and 18.8°. These peaks can be indexed with a momentum transfer  $\mathbf{Q}$  of  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , and  $(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$ , which indicate a magnetic order with two propagation vectors  $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  and  $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

On a wider range of angles, as shown in Fig. 3.5A(a)–(b), one can notice the evolution of an additional magnetic scattering signal when the magnetic transition temperature is approached. This additional signal has the form of a sawtooth, which is reminiscent of the powder average from one-, or two-dimensional magnetic correlations [27, 28]. This diffuse scattering is present in both compounds, and contrary to what one would expect for a fully ordered system, it does not completely disappear with the onset of the magnetic Bragg peaks, but remains visible down to the lowest measured temperatures. The main feature of the diffuse scattering is located between the Bragg peaks at  $\mathbf{Q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  and  $(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$ , at  $2\theta \sim 18^\circ$ . It is outlined by the strong scattering intensity in the color plot and clearly visible up to at least  $T = 2$  K. Below the transition, this feature is harder to see due to high density of magnetic Bragg peaks, but it persists down to the lowest

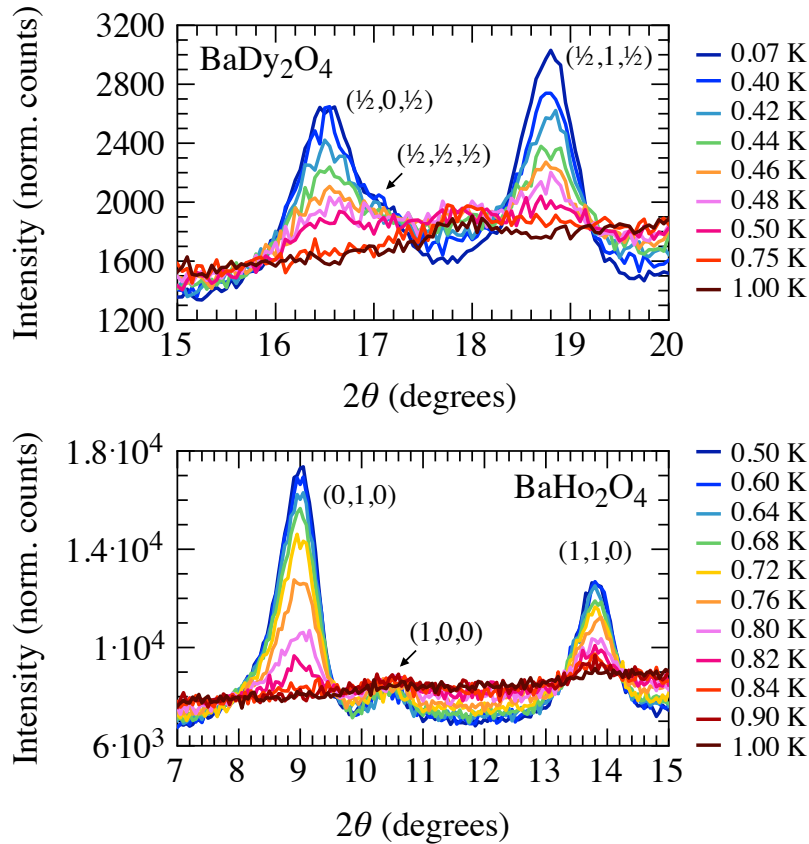


Figure 3.4A – Thermal evolution of the magnetic Bragg peaks at low diffraction angles. The top panel shows the magnetic peaks of BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at  $\mathbf{Q}$  of  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  and  $(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$ , indicating the presence of two propagation vectors,  $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  and  $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . The data for BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is shown on the lower panel, where magnetic peaks appear at  $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$  values of  $\mathbf{Q}$ .

measured temperatures. The color plot ends at  $T = 2$  K, as the next pattern at a higher temperature was only taken at 30 K.

The result of the refinement of the BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub> diffraction pattern is shown in the top panel of Fig. 3.6A. The natural solution for this magnetic order is that the two different ordering vectors are each associated with a crystallographically different rare earth site. The sharpness of the magnetic Bragg peaks indicates that the order is long-range, as their widths are comparable to the nuclear Bragg peaks. A visualization of the structures is given in Fig. 3.7A.

Each of the two magnetic sites forms a chain which has a double Néel structure with

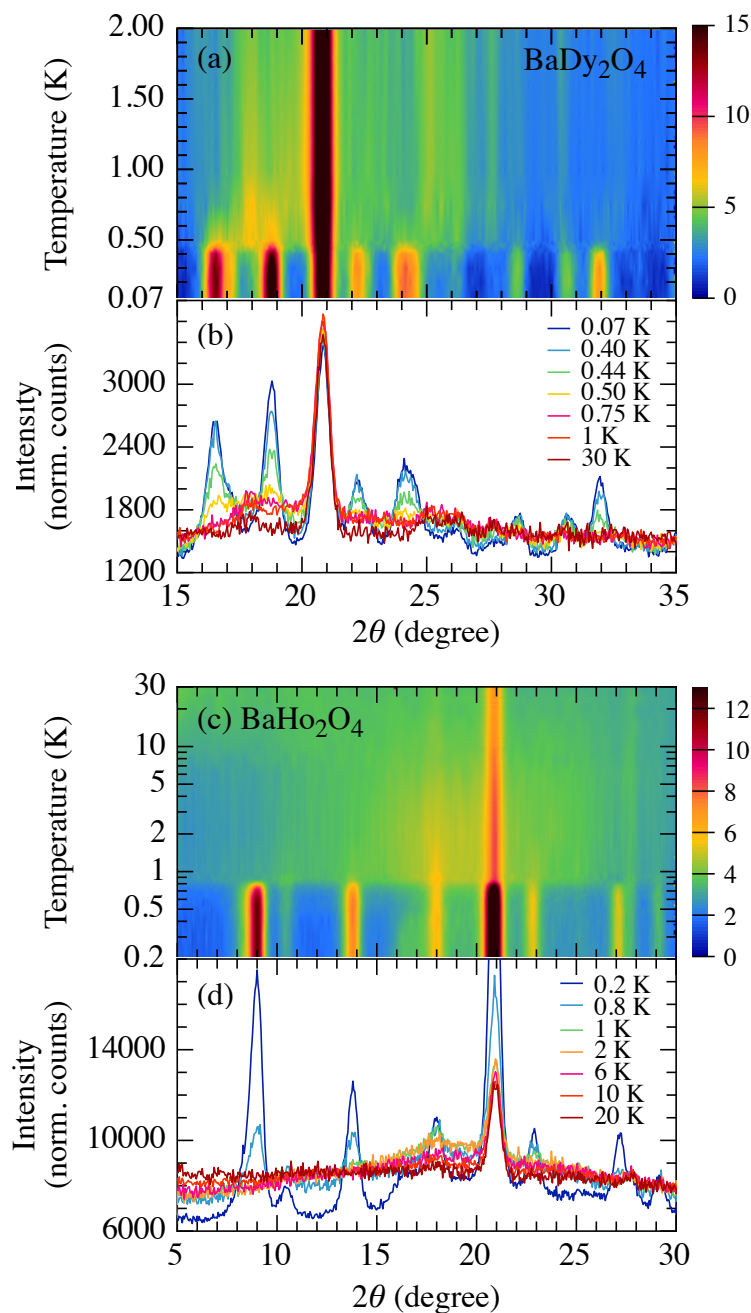


Figure 3.5A – Region showing the principal magnetic Bragg peaks to illustrate the thermal evolution of the diffuse scattering. The diffusive scattering is clearly visible in the two-dimensional color plots. Figures (a)–(b) show a sawtooth feature for  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ , which is centered at  $2\theta \sim 18^\circ$  just above the transition. Figures (c)–(d) present a similar feature for  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , also centered at  $2\theta \sim 18^\circ$ , which persists to temperatures below the ordering temperature of 0.84 K.

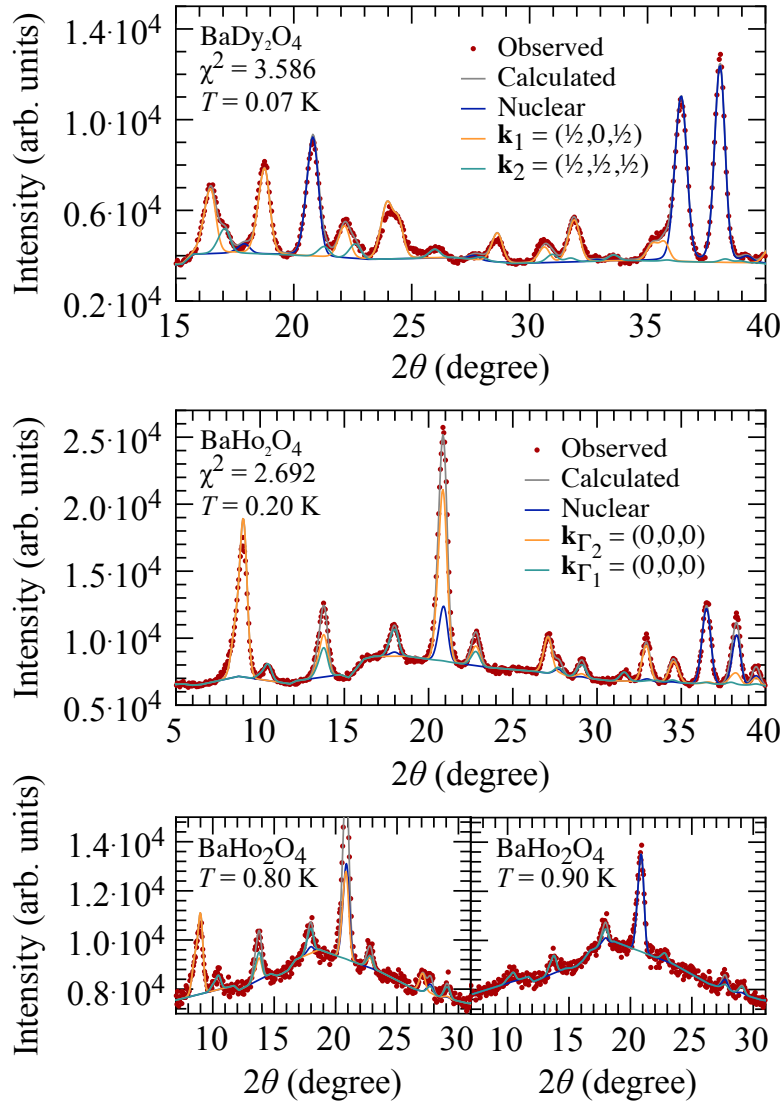


Figure 3.6A – FullProf refinement of the neutron diffraction patterns of  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  (top) and  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  (bottom) taken at  $T = 0.07$  K and  $0.20$  K, respectively. The nuclear and the different magnetic contributions are plotted separately. In  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ , the magnetic contributions come from two wave vectors  $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  and  $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . In  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , the magnetic contributions have a single wave vector  $\mathbf{k}_0 = (0, 0, 0)$ , but two different irreducible representations,  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_2$ . This results in two magnetic transitions with different critical temperatures. The lowest panels shows the refinement of the  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  data close to the lower transition, where a new set of Bragg peaks emerges as the temperature is lowered from  $0.9$  K to  $0.8$  K.

a  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  motif. As noted in Fig. 3.4A, site 1 has a propagation vector  $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  and site 2 has  $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , quadrupling and octupling the volume of the chemical unit cell. Both ordering vectors correspond to the same Shubnikov group with different irreducible representations (irreps) of the space group  $Pnam$ , as listed in Table 3.IIA. Chain A has a  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  motif for both sites. In contrast, on chain B, one site has a  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  motif, the other a  $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$  motif.

The structure was refined for all measured temperatures, which made it possible to extract the temperature dependence of the size and direction of the magnetic moments. For this analysis, the scaling parameters in the refinement were fixed to the one from the nuclear Bragg peaks intensity, in order to obtain the correct moment size. The results for both propagation vectors and irreps are shown in Fig. 3.8A.

From the refinement, we know that both moments are laying in the  $ab$ -plane:  $\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{k}_1} = (2.9, 4.2, 0.0)\mu_B$  and  $\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{k}_2} = (0.0, 2.3, 0.0)\mu_B$ . Also, both moments order simultaneously at  $T_N = 0.48$  K, within the temperature resolution of our experiment, and they saturate already by 0.30 K.

From the analysis of the powder spectra, it is not possible to assign the different wave vectors to a particular rare earth site — the  $\chi^2$  from the refinements are not significantly different when we exchange the sites, or if both wave vectors are confined to a single site. Nonetheless, identification of the sites is possible by comparing the direction of the magnetic moments obtained from the CEF calculations for the different crystallographic sites, listed in Table 3.IA, with the direction of the moments from the refinement of the powder spectra. For  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ , the MULTIX calculations and the refinement from the experimental diffraction pattern both show that both moments are restricted to the  $ab$ -plane. We can now use the relative strength of the components along  $a$  and  $b$  to distinguish between the two sites — the moment  $\boldsymbol{\mu}_{\text{Dy}_1}$  is stronger along  $a$  and the moment  $\boldsymbol{\mu}_{\text{Dy}_2}$  stronger along  $b$ . The resulting magnetic structure is shown in Fig. 3.7A, where we show the different sites and chains separately for clarity. The discrepancies between the size of the magnetic moments from the refinements and those predicted by the CEF calculations can be explained by the presence of diffuse scattering, analyzed in Sec. D.



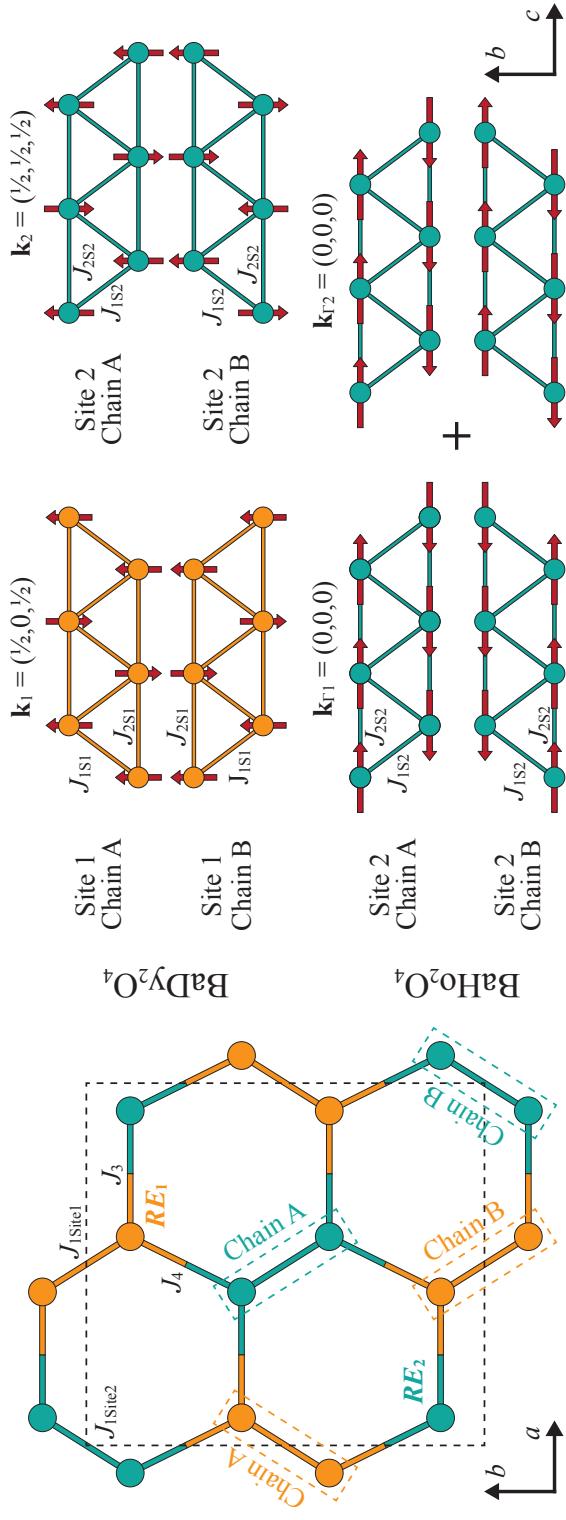


Figure 3.7A – Arrangement of the rare earth atoms and magnetic structure of  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ . The left side illustrates a view of the  $ab$ -plane, exhibiting the honeycomb pattern of the rare earth atoms, where the dotted box is a chemical unit cell. For a clearer view, Ba and O atoms were omitted, and the crystallographically non-equivalent rare earth sites, which each consist of two chains stretching along the  $c$ -axis, are shown in a different color.  $J_1$  and  $J_2$  are the interaction constants for the nearest and next-nearest neighbors along the chains, while  $J_3$  and  $J_4$  are the interaction constants between nearest neighbors outside the chains, located in direction of  $a$  and  $b$ , respectively. On the right side of the figure, the chains along the  $c$ -axis are isolated and projected onto the  $bc$ -plane. In  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ , both ordering vectors represent a double Néel arrangement. For  $\mathbf{k}_1$ , the two chains A and B stay equivalent. However, for  $\mathbf{k}_2$ , the moments on chain B are shifted by one position with respect to their positions on chain A. Only a single transition temperature is observed, for both wave vectors. In  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , site 2 exhibits a simple Néel order, which is split into two different irreps. Each irrep has its own ordering temperature while the moments on site 1 do not order.

## C.2 The case of BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

For BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, new peaks are observed for temperatures below  $T = 0.84$  K at values of  $\mathbf{Q}$  corresponding to a propagation vector  $\mathbf{k}_0 = (0, 0, 0)$ . They are clearly visible at low angles in Fig. 3.4A. Additional intensity also appears at the position of nuclear Bragg peaks at higher diffraction angles.

The diffusive scattering in Fig. 3.5A(c)–(d) is similar to the case of BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. However, it is easier to see in BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with its  $\mathbf{k}_0$  propagation vector, where once again the diffusive signal is stronger at  $2\theta \sim 18^\circ$ . This diffuse scattering signal is still visible on the otherwise stable background up to  $T = 30$  K, but also persist below the magnetic transition down to 0.20 K where the feature becomes much sharper.

The result of the refinement of the diffraction patterns is shown in the lower panels of Fig. 3.6A. Like its sister compound BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> possesses two distinct magnetic orders, characterized by sharp resolution limited magnetic Bragg peaks. In this case, they consist of simple Néel chains  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  with a propagation vector  $\mathbf{k}_0 = (0, 0, 0)$ , which does not increase the size of the unit cell. Two magnetic orders with different irreps,  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_2$ , are nonetheless needed in order to adequately account for magnetic scattering intensities. With such propagation vector, each possible irrep is forced by symmetry to either carry a moment in the  $ab$ -plane or along the  $c$ -axis, whereas the irreps of  $\mathbf{k}_1$  and  $\mathbf{k}_2$  of BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub> are not restraining the moment direction.

Moreover, a close inspection of the data together with the refinement, presented in the lower panels of Fig. 3.6A, show that the two orders — or sets of Bragg peaks — appear in two steps. The contribution from  $\Gamma_1$  indicates order at 0.84 K, and the one from  $\Gamma_2$  orders between 1 K and 2 K, a temperature range in which unfortunately no additional data was gathered. Both orders share the same propagation vector and have ordered moments perpendicular to the  $ab$ -plane, pointing along  $c$ . Interestingly, this points to a coexistence of the ordered moments on site 2, leaving the moment on site 1 disordered. This is then consistent with the MULTIX calculations which show that the moment of the Ho on site 2,  $\mu_{\text{Ho}_2}$ , points along  $c$  while the moment on site 1,  $\mu_{\text{Ho}_1}$ , is restricted to the  $ab$ -plane. There are several possibilities to interpret this structure from

Table 3.IIA – Basis vectors of the irreducible representations of the space group  $Pnam$  (No. 62), where the magnetic ions occupy position  $4c$  which has a  $m$  symmetry, for each propagation vector  $\mathbf{k}$  of the magnetic structures of  $BaDy_2O_4$  and  $BaHo_2O_4$ .

<b>BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b><math>\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})</math></b>	<b><math>\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})</math></b>
$x, y, z$	$(C_1 - iC_4, C_2 - iC_5, C_3 + iC_6)$	$(C_1 - iC_4, C_2 - iC_5, C_3 + iC_6)$
$-x, -y, z + \frac{1}{2}$	$(-C_4 + iC_1, -C_5 + iC_2, -C_6 - iC_3)$	$(-C_4 + iC_1, -C_5 + iC_2, -C_6 - iC_3)$
$x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$	$(-C_4 - iC_1, C_5 + iC_2, -C_6 + iC_3)$	$(C_4 + iC_1, -C_5 - iC_2, -C_6 + iC_3)$
$-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z$	$(C_1 + iC_4, -C_2 - iC_5, C_3 - iC_6)$	$(C_1 + iC_4, -C_2 - iC_5, -C_3 + iC_6)$
<b>BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b><math>\mathbf{k}_{\Gamma_1} = (0, 0, 0)</math></b>	<b><math>\mathbf{k}_{\Gamma_2} = (0, 0, 0)</math></b>
$x, y, z$	$(0, 0, C_1)$	$(0, 0, C_1)$
$-x, -y, z + \frac{1}{2}$	$(0, 0, -C_1)$	$(0, 0, -C_1)$
$x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$	$(0, 0, C_1)$	$(0, 0, -C_1)$
$-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z$	$(0, 0, -C_1)$	$(0, 0, C_1)$

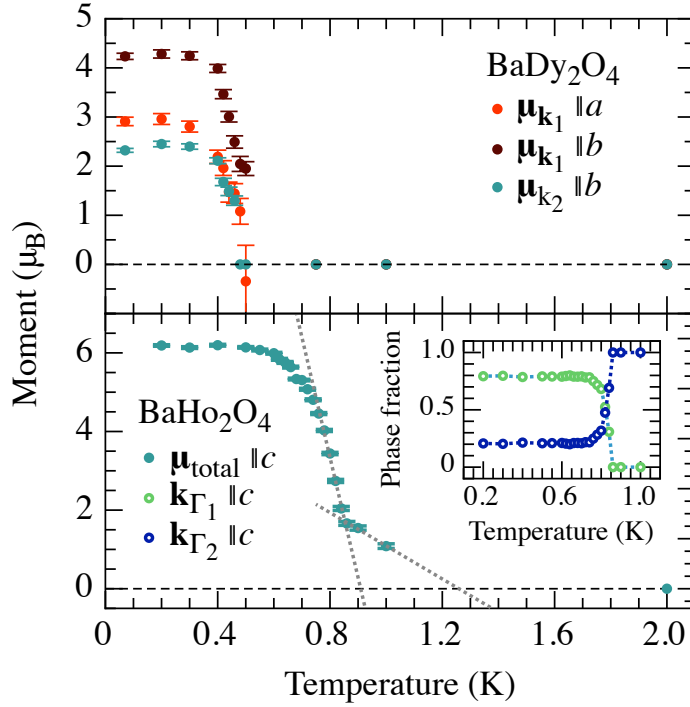


Figure 3.8A – Size and direction of the magnetic moment as determined from the refinement of the neutron powder diffraction data. In  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ , the moments for both wave vectors  $\mathbf{k}_1$  and  $\mathbf{k}_2$  order simultaneously at  $T_N = 0.48$  K. In  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , the two irreps, which have the same wave vector  $\mathbf{k}_0 = (0, 0, 0)$ , order at different temperatures. The dotted lines are linear extrapolations. The inset shows the phase fraction of the two irreps, where  $\Gamma_2$  orders at approximately  $T_{N\Gamma_2} \sim 1.3$  K, and  $\Gamma_1$  at  $T_{N\Gamma_1} = 0.84$  K. At the lowest temperatures, the ratio between the two irreps stabilizes at 80%–20%.

the powder diffraction refinement. One rather unusual interpretation is to treat the two orders as distinct phases. This would imply the superposition of the two orders on the same site, resulting in magnetic moments on chains A and B with starkly different sizes.

The more physical scenario is that the correlations in the chains nucleate either one of the two magnetic structures, leading to a phase separation within a single chain. In this case, the same moment is placed on both irreps, while the phase fraction is allowed to vary. The refinement of  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  yields a total moment  $\mu_{\mathbf{k}_0} = (0.0, 0.0, 6.2)\mu_B$ , where the moment increases with decreasing temperature in two steps, as seen in the lower panel of Fig. 3.8A. The inset shows the phase fraction of each irrep, normalized to 1. From  $T_{N\Gamma_2} \sim 1.3$  K down to the second ordering temperature  $T_{N\Gamma_1} = 0.84$  K, only

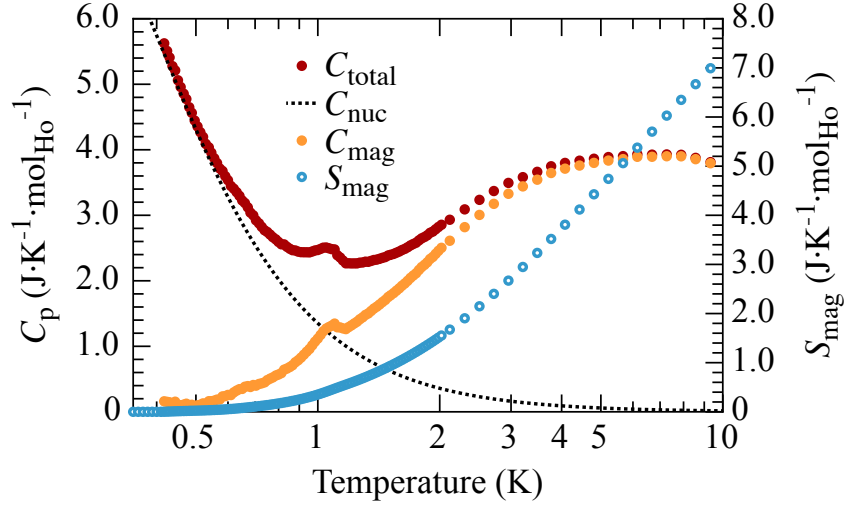


Figure 3.9A – Specific heat measurement of  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  on single crystals as a function of  $T$ . The dark red points are the measured specific heat  $C_{\text{total}}$ , the dashed line the calculated nuclear contribution  $C_{\text{nuc}}$ , and the orange points the magnetic contribution  $C_{\text{mag}}$ , resulting from the subtraction of  $C_{\text{nuc}}$  from  $C_{\text{total}}$ . A small anomaly is located around  $T = 1.2$  K, coherent with the magnetic transition observed in neutron powder diffraction. The blue circles are the magnetic entropy  $S_{\text{mag}}$ , calculated from  $\int C_{\text{mag}}(T)/TdT$ , and associated with the right-sided axis.

$\Gamma_2$  contributes to the magnetic diffraction. At this temperature, a new set of Bragg peaks characterized by  $\Gamma_1$  appears. For temperatures below the onset of the new Bragg peaks, near  $T = 0.75$  K, the phase fraction stabilizes at a ratio 80% of  $\Gamma_1$  and 20% of  $\Gamma_2$ . This conclusion is also supported by our analysis of the diffuse scattering intensity, detailed in the next section.

Previous specific heat measurements on powder of  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  report only one antiferromagnetic phase transition at  $T_N = 0.8$  K [39]. This is in contradiction with our own measurements which show a transition at  $T_N = 1.2$  K, which is close to  $T_{N\Gamma_2} \sim 1.3$  K, associated with the linear extrapolation of the moment size in Fig. 3.8A. The specific heat measurements shown in Fig. 3.9A were performed on small single crystals obtained through flux growth [40]. The large increase seen at the lowest temperatures is the signature of a nuclear Schottky contribution  $C_{\text{nuc}}$ . Subtracting  $C_{\text{nuc}}$  from the measured data yields the magnetic contribution  $C_{\text{mag}}$ , as in this temperature range, the lattice contribution is negligible. The entropy  $S_{\text{mag}}$  is calculated by integrating  $C_{\text{mag}}(T)/T$ . While

the temperature range is too narrow to show a saturation, it is interesting at this point to note that the magnetic transition has only a very small contribution to the entropy of the system. Just above  $T_N = 1.2$  K, it is well below the expected value of  $R \ln(2)$  for the ordering of a doublet, where  $R$  is the universal gas constant. This indicates very little difference in entropy between the fluctuating chains and long-range magnetic order.

## D 1D magnetic correlations in diffuse scattering

Diffuse scattering can be harnessed to determine useful information, not only concerning the dimensionality of the interactions, but also the size and direction of the associated moments. Furthermore, it exposes the remaining magnetism from the sites which do not order.

The shape of the diffuse scattering is similar to what has been observed in  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  and  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ . The sawtooth spectra isolated in Fig. 3.10A do not show the high frequency oscillations expected for the case of two- or three-dimensional correlations [25]. This is an indication that the fluctuations are mainly 1D. From our MULTIX calculations, we found that the moments are Ising-like. As these sites form zigzag chains along the  $c$ -axis, the simplest model representing these systems is the 1D ANNNI model [29]. In its original iteration, the spins are collinear in a chain with two interactions:  $J_1$  between nearest neighbors and  $J_2$  between next-nearest neighbors. This model is equivalent to a zigzag chain where  $J_1$  is along the diagonal connection and  $J_2$  along the direction of the chain, which in our case is the  $c$ -axis.

For the analysis of the diffuse scattering, we calculated the partial differential neutron scattering cross-section per solid angle  $\Omega$ , per unit energy  $E$  [81]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f} = \frac{|\mathbf{k}_f|}{|\mathbf{k}_i|} e^{-2W(\mathbf{Q})} \sum_{\alpha\beta} \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{|\mathbf{Q}|^2} \right) S_{\text{mag}}^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega), \quad (3.2A)$$

which is summed over the Cartesian coordinates  $\alpha$  and  $\beta$ . Here, the scattering function

$S_{\text{mag}}^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$  is defined as

$$S_{\text{mag}}^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega) = \left( \frac{\gamma_n r_0 g}{2} \right) \int dt e^{-i\omega t} \times \sum_{ll'} f_l^*(\mathbf{Q}) f_{l'}^*(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'})} \langle S_l^\alpha(0) S_{l'}^\beta(t) \rangle, \quad (3.3A)$$

where  $\langle S_l^\alpha(0) S_{l'}^\beta(t) \rangle$  is the spin-spin correlation function. Also,  $\gamma_n$  is the gyromagnetic ratio of the neutron,  $r_0$  the classical electron radius,  $g$  the Landé  $g$ -factor,  $\mathbf{k}_i$  and  $\mathbf{k}_f$  the wave vectors of the incident and scattered neutrons,  $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$  the momentum transfer,  $f(\mathbf{Q})$  the magnetic form factor, and  $e^{-2W(\mathbf{Q})}$  the Debye-Waller factor. The sum has to be taken over all magnetic atoms. In an elastic case, where the energy transfer is negligible, a static approximation reduces the scattering function to

$$S_{\text{mag}}^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}) = \left( \frac{\gamma_n r_0 g}{2} \right) \times \sum_{ll'} f_l^*(\mathbf{Q}) f_{l'}^*(\mathbf{Q}) e^{i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'})} \langle S_l^\alpha S_{l'}^\beta \rangle. \quad (3.4A)$$

The spin-spin correlation function can be written as

$$\langle S_l^\alpha S_{l'}^\beta \rangle = |\boldsymbol{\mu}|^2 g_{ll'}(J_1, J_2, T), \quad (3.5A)$$

where  $g_{ll'}$  is the site dependent correlation function between the spins on positions  $l$  and  $l'$  for given interactions  $J_1$  and  $J_2$ , at a temperature  $T$ . In the case of the 1D ANNNI model, the correlation function is known in the thermodynamic limit [82]. The powder average has to be calculated for comparison with the powder data. It is defined as the integral of the scattering function over the solid angle [83]:

$$\bar{S}(|\mathbf{Q}|) = \int \frac{d\Omega_{\hat{\mathbf{Q}}}}{4\pi} S(\mathbf{Q}). \quad (3.6A)$$

The diffuse scattering is isolated from the diffraction pattern by subtracting the contributions from the nuclear and magnetic Bragg peaks. This results in the diffuse scattering intensity plus a background, as shown in Fig. 3.10A. This figure shows the diffuse scattering for temperatures above and below the formation of order. Strong peaks originating from the copper sample holder were excluded from the spectra. This allows us

to fit the residual spectrum using the magnetic interactions  $J_1$  and  $J_2$ , and the moment size  $|\boldsymbol{\mu}|$ , as adjustable parameters. The background is fitted with a smooth fourth order polynomial.

A closer inspection of the model shows that it is strongly dependent on the interaction ratio  $J_2/J_1$  and is fairly insensitive to their individual values. Various combinations of  $J_1$  and  $J_2$ , for a given interaction ratio, will produce a curve with a similar deviation  $\chi^2$  between the model and the data. Unfortunately, this means that it is not possible to determine the absolute size of  $J_1$  and  $J_2$ , but only their ratio  $J_2/J_1$ . However, the calculated spectra are sensitive to the sign of the interaction constants, i.e. whether they are ferromagnetic or antiferromagnetic. Note the sharp features in the diffuse scattering which are located near values of  $|\mathbf{Q}| = (n + \frac{1}{2})c^* = (2n + 1)\pi/c$ . These positions are indicated by the vertical dashed lines in Fig. 3.10A. For these sawtooth features, the sign of  $J_1$  determines if the leading edge is to the left or the right of the dashed line. For a negative  $J_1$ , the edge is located on the right. That the periodicity is inversely proportional to  $c$  is a further indication for the 1D character of these interactions.

Furthermore, the fact that neutrons interact only with magnetic moments which are perpendicular to the momentum transfer strongly affects the profile of the diffuse scattering. The dot product  $\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_{l'})$  in  $S_{\text{mag}}^{\alpha\beta}(\mathbf{Q}, \omega)$  results in a much stronger contribution for any  $\mathbf{Q}$  along the rare earth chains, which run parallel to the  $c$ -axis. A spin orientation along  $c$  produces a significantly lower scattering intensity with broader features than a spin in the  $ab$ -plane. For this reason, a spin along  $c$  can be hard to detect in the presence of a large spin component residing in the  $ab$ -plane. The geometry of the chains also makes it hard to distinguish an alignment of the spins along  $a$  or  $b$ .

The model contains one zigzag chain. In our structure, the two crystallographically inequivalent rare earth atoms are interacting along separated chains, resulting in a total of four chains within a chemical unit cell — two on site 1, two on site 2. As the two types of chain are sitting on two inequivalent sites, they are treated with their own set of magnetic interactions  $J_1$  and  $J_2$ , and moment  $\boldsymbol{\mu}$ . The only difference between the chains A and B of a given rare earth site will be the atomic position, as shown in Fig. 3.7A. The total calculated spectra will then consist of the sum of the contributions from these four



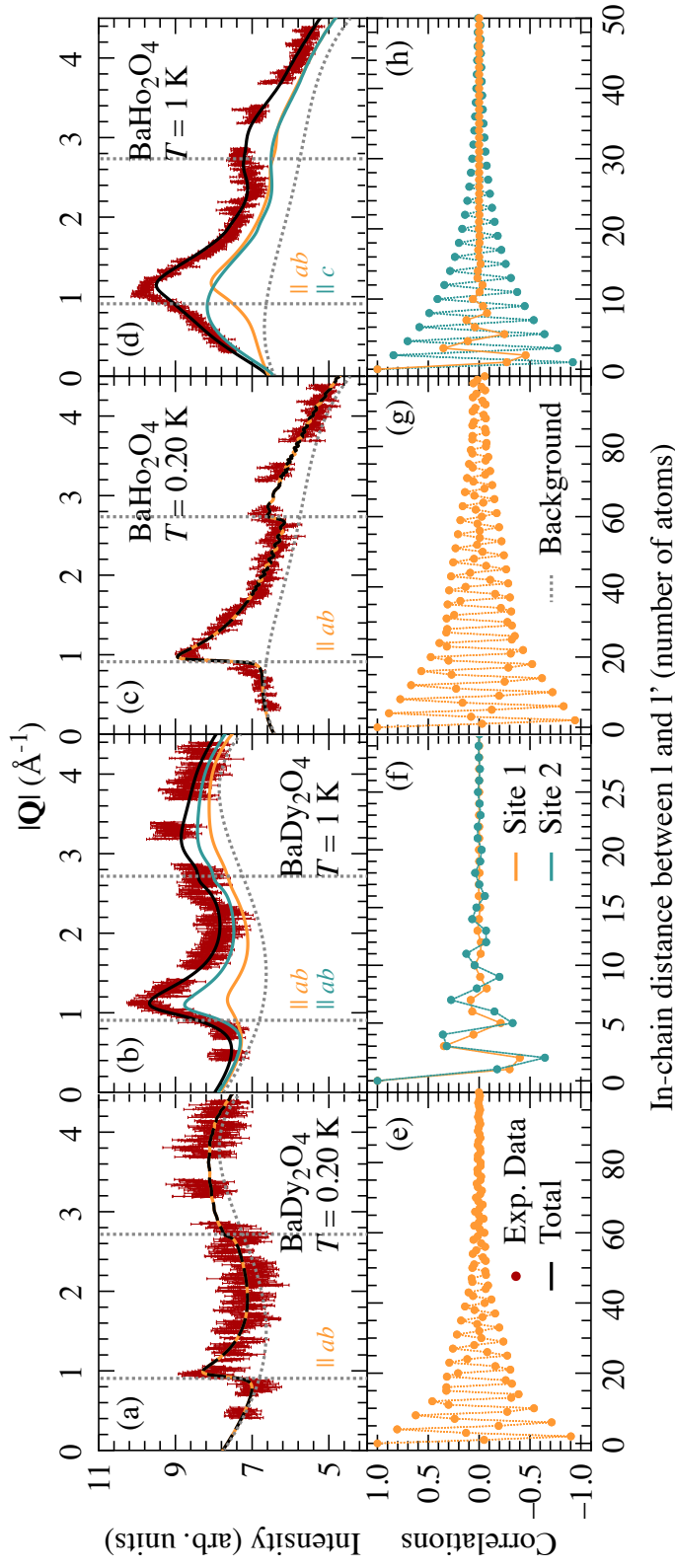


Figure 3.10A – Selection of diffuse scattering spectra below and above the transition temperatures for  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , and their fits with the ANNNI model. The red dots are the powder diffraction pattern after subtraction of the nuclear and magnetic Bragg peaks, which then consists of the diffuse magnetic signal and a background. The gaps in the experimental spectra are due to the strong nuclear peaks from the copper sample holder, which were removed. The dotted gray line is the background and the black line the total calculated scattering function, where the contribution from site 1 is shown in orange and from site 2 in blue. Figures (a)–(b) show  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  at  $T = 0.20$  K, which is below the transition, and at 1 K, which is above. A moment in the  $ab$ -plane is present on site 1 at  $T = 0.20$  K, which is kept at the same size at 1 K, where an additional moment in the same plane is added for the site 2. Figures (c)–(d) show  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  at  $T = 0.20$  K and 1 K, where an additional moment in the  $ab$ -plane is added for the site 2. Vertical lines are placed at  $|\mathbf{Q}| = \pi/c$  and  $|\mathbf{Q}| = 3\pi/c$ . The lower figures (e)–(h) display the correlation between rare earth atoms within a chain as a function of the number of atoms separating them.

chains, plus a background. The number of atoms contained in a chain is set to such a high number, that the correlations converge to zero over the length of the chain.

While the model includes size and direction of the moments, only the sizes are fitted, with the directions fixed to the easy-axis obtained from the CEF calculations. The contributions from each site are shown as the orange and blue curves in Fig. 3.10A. In order to keep the size of the moments stable, the polynomial background was fitted at a temperature where there is a clear and known contribution from both sites. The background was kept fixed afterwards. The size of the moments in Eq. 3.5A was scaled so that they match the values from the FULLPROF refinements. The results of this procedure are presented in Fig. 3.11A.

Since the systems do not show significant structural change with temperature, the ratio of the exchange constants are therefore expected to remain constant. This ratio was obtained while simultaneously fitting several spectra recorded at a number of temperatures. This strategy was chosen to alleviate problems which could skew this value if too many spectra at temperatures close to the phase transition were chosen. Spectra taken at the lowest measured temperatures are also discarded, as different chains will eventually start to interact with each other.

### D.1 The case of BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

The sharp sawtooth seen at  $T = 1$  K suggests that only magnetism in the  $ab$ -plane is present, with no contribution from moments parallel to the  $c$ -axis, as this would result in broader features. This is also coherent with the direction of the moments obtained from MULTIX. The ANNNI model was then fitted with moments in the  $ab$ -plane for both sites. The experimental scattering intensity in Fig. 3.10A(a)–(b) strongly decreases with temperature, but stabilizes at  $T = 0.30$  K. It is interesting to note that the diffuse scattering intensity persists down to  $T = 0.07$  K, after the onset of magnetic Bragg peaks. The diffusive intensity at  $T = 0.07$  K still represented roughly half the size of the diffusive scattering intensity at  $T = 1$  K. As expected, the trend of the magnetic scattering intensity is the opposite to the one seen for the magnetic Bragg peaks — the intensity of the diffuse magnetic scattering decreases with lower temperatures. This seems to indicate

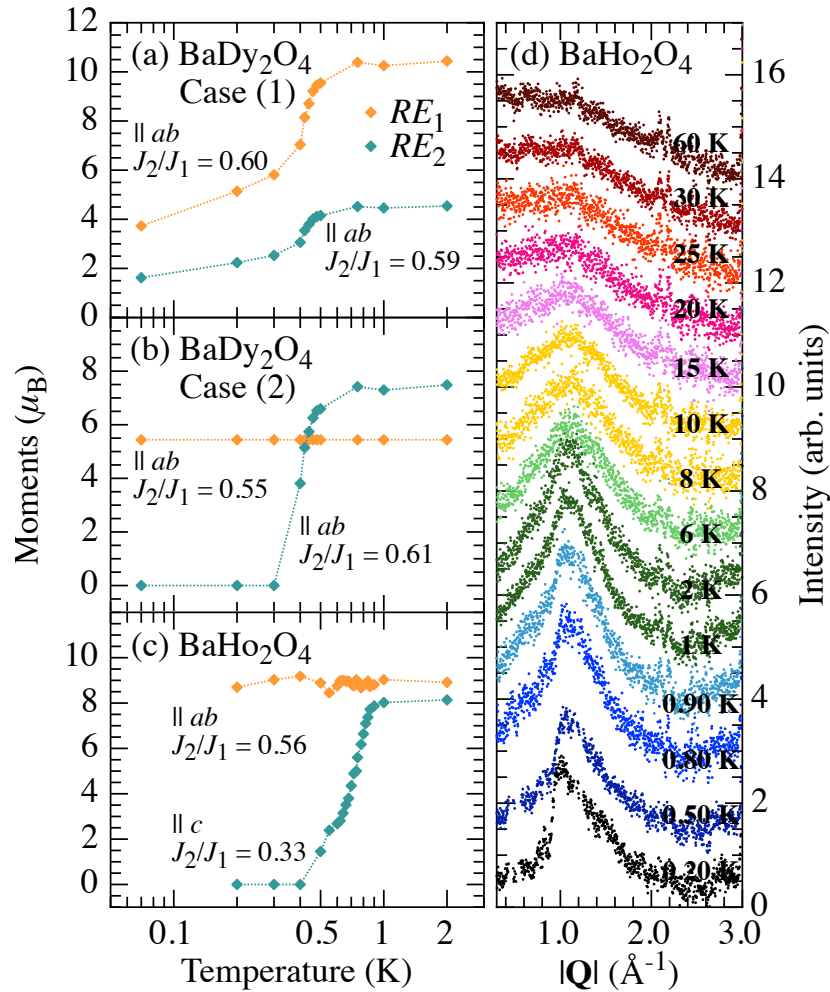


Figure 3.11A – Parameters from fitting the diffuse magnetic scattering with the 1D ANNNI model. The intensities associated with the different sites are scaled in respect to the total ordered moment in each compound. Figure (a) shows case (1) for BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub> where we assumed that both sites order but also remain in a fluctuating state. Figure (b) is the case (2) where the remaining diffuse scattering is assigned to a single site which does not order and has a fixed moment. The other site then sees a strong decrease in the size of the moment with the onset of magnetic order. Figure (c) shows for BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> the decreasing size of the moment of site 2. The moment on site 1 which remains in a strongly fluctuating state is temperature independent. Figure (d) presents a waterfall plot showing the complete evolution of an isolated region of diffuse scattering of BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> from  $T = 0.20$  K to 60 K. The correlation are still clearly visible at  $T = 60$  K.

that weight from the diffusive scattering is transferred to the magnetic Bragg peaks.

This leads to two possible scenarios presented in Fig. 3.11A(a)–(b). In scenario (1),

the size of the magnetic moments, which are responsible for the diffuse scattering on both sites, have the same temperature dependence, as seen in the thermal evolution of the magnetic Bragg peaks. However, this would mean that despite the magnetic order manifested through the presence of Bragg peaks, moments of the size of nearly  $4\mu_B$  and  $2\mu_B$  would continue to fluctuate down to  $T = 0.07$  K on both sites. Or (2), a case where one of the site is not ordering. Here, the intensity of the diffuse scattering associated with site 2 is decreasing to zero for the lowest temperatures. The diffuse scattering seen at low temperature will then be entirely located on the site 1 which will remain in a strongly fluctuating state with a moment size of  $5.2(2)\mu_B$ . This is the scenario shown in Fig. 3.10A(a)–(b), as the components are more easily separated, and the plot readable. For this case, the moment on site 1 was fitted at low temperatures, where only one contribution would be present, and kept fixed. This prevents that a similar contribution from the other site mixes in the fitting process.

For case (1), shown in Fig. 3.11A(a), both sites have antiferromagnetic interactions with their nearest neighbors and next-nearest neighbors. The ratios  $J_2/J_1$  are 0.59 and 0.60 for the site 1 and 2, respectively, which are both higher than  $1/2$ . This implies that the atoms in the chains of both sites are interacting as a double Néel state, consistent with the FULLPROF analysis. For case (2), shown in Fig. 3.11A(b), similar values are obtained with  $J_2/J_1$  of 0.55 and 0.61 for the site 1 and 2, respectively. As expected, the site that does not order has a ratio  $J_2/J_1$  which is closer to the critical value of  $1/2$ .

The correlation function gives the distance over which sites are correlated, as shown in the lower panels of Fig. 3.10A. Temperature and the ratio  $J_2/J_1$  are affecting this length — it decreases when the temperature increases, and when the ratio  $J_2/J_1$  is getting closer to  $1/2$ . This is coherent with the observation that the ordered sites have larger ratio  $J_2/J_1$  than the fluctuating sites, thus having correlations on a longer range. For case (1), where both sites remain in a fluctuating state, both will have an interaction range of about 20 neighbors at  $T = 1$  K, which increases to nearly 150 neighbors at 0.20 K. For the case (2), where one site does not order, the correlation range is shorter at  $T = 1$  K, with 10 neighbors, and it increases to 100 neighbors at 0.20 K.

Given that the two magnetic orders possess two different propagation vectors, it is

likely to consider the two orders on separated sites. This was the interpretation resulting from the magnetic Bragg peaks refinement. Case (1) would then be the correct one. A proper interpretation was here not possible solely based on the diffuse scattering analysis.

## D.2 The case of BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

For BaHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, the analysis of the diffuse scattering at  $T = 1$  K is shown in Fig. 3.10A(d). The shape of the spectra indicates the presence of magnetic moments in the  $ab$ -plane, as well as along  $c$ -axis. The component along  $c$ , placed on site 2, decreases in intensity with temperature, as expected due to the magnetic order, which develops with moments along the  $c$  direction. The intensity of the component with the moment in the  $ab$ -plane, placed on site 1, remains constant in the temperature range from 2 K to 0.20 K, as shown in Fig. 3.11A(c). This result suggests that site 1 does not order down to 0.20 K and remains in a strongly fluctuating state. From our analysis, we can thus conclude that the moment on site 1 lies in the  $ab$ -plane with a moment size of  $8.8(3)\mu_B$ , which is coherent with the MULTIX calculations. This is another indication for the fact that the magnetic order of both irreps coexist on site 2. The result of this fit is shown in Fig. 3.11A(c), where the size of the moment on site 1 remains constant, and the one on site 2 decreases to zero. Here, one can clearly see the different transition temperatures of the two irreps on site 2. The intensity slightly decrease between  $T = 2$  K and 0.80 K, as the order associated with  $\mathbf{k}_{\Gamma_2}$  develops, but then sharply drops when the order associated with  $\mathbf{k}_{\Gamma_1}$  sets in and the ordered moment becomes much larger. There is no reason to believe that the diffuse scattering intensity on site 2 is not going to zero, but since this signal is broad and of low intensity at low temperature, it could be mistaken as part of the background. Therefore, it cannot be ruled out with certainty that site 2 is still slightly fluctuating.

Site 1, which does not order, is characterized by all antiferromagnetic interactions with a ratio  $J_2/J_1 = 0.56$ , similar to BaDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub>'s double Néel states. Site 2, which orders, has a much lower ratio of 0.33 — below the critical value of 1/2 — again with all antiferromagnetic interactions. It describes a simple Néel order, consistent with the

FULLPROF analysis. The site that does not order also has a  $J_2/J_1$  which is much closer to the critical value of  $1/2$ . At  $T = 1$  K, site 2 has correlations with up to 50 neighbors, while site 1 will interact with only 15 neighbors. At 0.20 K, the correlation length of site 1 increases to more than 150 sites.

The fits were limited to temperatures below 2 K, but for  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , multiple spectra were recorded at temperatures above 2 K which show strong diffuse scattering and sharp features up to 60 K, as can be seen in Fig. 3.11A(d). However, the ANNNI model with fixed  $J_1$  and  $J_2$  is unable to describe the observed spectra. A good fit would require unphysically large magnetic moment sizes — or a significant change in the values of  $J_1$  and  $J_2$ , which is not expected, as there is no significant change in the crystal structure. On the other hand, it is possible that the higher temperatures are causing the population of higher CEF levels, which from the MULTIX calculation have been shown to be rather close in energy to the ground state. This could result in a set of more complex interactions and also affect their strength.

Despite the fitting constraint of having fixed interaction constants, the  $\chi^2$  only slightly increases from not having a free ratio. Fixing the interaction constants will nevertheless affect the fitting process, as the peak of the sharp feature slightly drifts to higher  $|\mathbf{Q}|$  with increasing temperature. While the results are not significantly affected in  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  up to 1 K, this is mainly seen in  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ . The shape of the diffuse scattering peak at 1 K would be more adequately represented, for a fixed  $J_1$ , with a slightly lower  $J_2$  on site 1, and a slightly higher  $J_2$  on site 2. The interaction constants would have a slow and linear shift in temperature from 0.20 K to 2 K, with a ratio moving away from  $1/2$  as temperature increases. While the change is not substantial, it affects the position of the large features significantly and provides a better adjustment to the data, which would be required if the model would be applied at temperatures higher than 2 K. The calculations are also robust while cell parameters and rare earth positions are repositioned within the error bar — no change in the quality of the fit is noticeable, regardless of the temperature. The apparent shift in  $J_2/J_1$  can thus not be explained by structural change.

Nonetheless, the quality of the fits at lower temperature is an indication for the presence of strong 1D correlations in these systems, as was observed in the case of  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$

and  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  [25]. While additional interactions  $J_3$  and  $J_4$  between the chains, as defined in Fig. 3.7A, are expected to be non-negligible at very low temperatures [36], the ANNNI model still adequately accounts for the diffusive part of our spectra.

### 3.4.4 Discussion and conclusion

In conclusion, we have performed CEF calculations using MULTIX to interpret our inelastic neutron scattering spectra. From these, we find a site-dependent magnetic anisotropy as well as the presence of an easy-axis, which is confined to either the  $ab$ -plane, or along the  $c$ -axis. We measured the temperature dependence of the neutron powder diffraction signal which we used to perform a refinement of the magnetic Bragg peaks. These spectra show strong diffusive components, which we fitted using a 1D ANNNI model, confirming the coexistence of long-range and short-range magnetic orders in both samples. In  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ , we observe magnetic order with two different wave vectors but a single transition temperature of  $T_N = 0.48$  K. The ordered moments are restricted to the  $ab$ -plane. Magnetic fluctuations remain important to the lowest temperatures, even after the ordered moments saturate. The direction of the fluctuating moment is shown to be in the  $ab$ -plane, the same plane as the long-range order. For  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , the magnetic order has two different irreps with the same propagation vector  $\mathbf{k}_0 = (0, 0, 0)$ . The transitions occur at different temperatures, one at  $T_{N\Gamma_1} = 0.84$  K, and the other at  $T_{N\Gamma_1} \sim 1.3$  K. For both, the moments order along the  $c$ -axis. Magnetic fluctuations also remain after the order saturates, predominantly in the  $ab$ -plane. Agreements between the intensities of the modeled diffuse scattering and of the Bragg peaks indicate that interactions in these samples are for the most part 1D and confined within a specific zigzag chain.

This shares similarities with the behavior seen in  $\text{Sr}(\text{Dy},\text{Ho})_2\text{O}_4$ . In  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ , the sites 1 and 2 are host of a simple Néel long-range order along the  $c$ -axis, and a double Néel short-range order in the  $ab$ -plane, respectively [36]. On the other hand, no long-range order has been found in  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$ , but a detailed analysis of the diffuse scattering shows the presence of short-range correlations on both sites, with a spin alignment nonetheless in the same directions as the sites of  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ [61].

The compounds  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  [56, 58, 59, 25, 36],  $\text{SrEr}_2\text{O}_4$  [55, 57], and  $\text{BaNd}_2\text{O}_4$  [84], either through powders or single crystals neutron diffraction, are showing the coexistence of long-range (or quasi long-range) order and short-range order. So far, however,  $\text{SrYb}_2\text{O}_4$  [34] is the only system where two long-range orders were reported. Other compounds such as  $\text{BaTb}_2\text{O}_4$  [85] and  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  [25] are only exhibiting short-range order, while  $\text{BaTm}_2\text{O}_4$  [60] does not show any sign of ordering. Of all the compounds studied in this family, only  $\text{SrGd}_2\text{O}_4$  shows two separated magnetic transition temperatures in zero-field, as seen from specific heat measurements [86]. Its magnetic structure still remains unsolved. Another compound which stands out is  $\text{SrTb}_2\text{O}_4$  [79] where the long-range order is incommensurate.

With our results on  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , we confirm the presence of two different types of long-range magnetic order — with different transition temperatures in one case — coexisting with fluctuating moments down to the lowest measured temperatures, unveiling two compounds with interesting and complex magnetic interactions. Measurement on single crystals will soon follow. This will allow us to describe more precisely the evolution of the diffuse scattering, especially with the use of polarized neutron scattering measurements which will help to separate the contributions from the different sites. This would also allow us to study the formation of magnetic domains which were seen in  $\text{Sr}(\text{Dy},\text{Ho})_2\text{O}_4$  [36, 61].

A conservative scenario for both samples is that only one of the sites orders — hosting two types of magnetic order — and the other one remains fluctuating down to the lowest measured temperatures. However, from a combination of CEF calculations, refinement of the Bragg peaks, and a description of the nature of the diffuse scattering, there are strong indications for more exotic magnetic behaviors. In the case of  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ , we suggest the interesting possibility that both sites order, but keep fluctuating down to the lowest temperatures. This could then be a case of magnetic fragmentation, which as been observed in the spin liquid phase of a pyrochlore, where magnetic order and fluctuations coexist on the same site [87, 20]. Indications for a *classical* spin liquid ground state was indeed found from an investigation by ultrasound velocity measurements in the related compound  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  [63], as well as by  $\mu\text{SR}$  [88].  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  might presents



a new class of magnetic ground state whose nature is yet to be determined, which surely present an interesting challenge.

Concerning  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , we propose a scenario in which only one of the two magnetic sites is ordering, initially at  $T_{\text{N}\Gamma_2} \sim 1.3$  K. A second order on the same site, with a different irrep, takes place at  $T_{\text{N}\Gamma_1} = 0.84$  K, leading to a separation of the magnetic phase. The two phase fractions evolve until they reach proportions of 20%–80%, where the fraction associated with  $\Gamma_1$  becomes dominant. This scenario might be the result of the growing influence of the inter-chain interactions as the temperature is lowered. These interactions are required for long-range order, and their evolving influence could suddenly privilege one order over the other.

### 3.4.5 Acknowledgements

The research at the Université de Montréal received support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT), and the Canada Research Chair Foundation, and the work at PSI received support from the Swiss National Foundation (SNF Grant No. 138018).

### 3.5 Retour sur l'article

Dans un contexte plus large que la caractérisation des composées  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  et  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , l'article apporte une approche originale à l'analyse du spectre de diffraction diffuse. Très souvent, ces observations ne font l'objet que de mentions et sont, au plus, ajustées de façon sommaire afin de déterminer la dimensionnalité des interactions. Dans le cas de systèmes comme les  $\text{AkLn}_2\text{O}_4$ , la forme caractéristique des corrélations permet de tirer beaucoup d'informations non seulement sur le caractère 1D des interactions, mais aussi sur la grandeur des moments se situant sur les sites inéquivalents et les constantes d'échange  $J$ . L'analyse de l'évolution thermique de la diffraction diffuse permet aussi de comprendre plus en détails le mécanisme de formation d'ordres à longue portée.

Cependant, le modèle utilisé ici se limite aux interactions en 1D, alors qu'à basse température, les interactions entre les chaînes devraient prendre une certaine importance. Il se peut donc, comme dans le cas du  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$ , que des signatures 3D apparaissent dans le signal avant même le développement de pics de Bragg magnétiques. Le  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  et le  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  possèdent en effet des structures magnétiques particulières et d'une complexité non négligeable, tel que récapitulé sur les figures 3.11 et 3.12, respectivement. Il serait donc intéressant dans le futur d'intégrer à ce modèle une composante de couplage entre les chaînes afin de retirer le maximum de renseignements. Pour ce faire, il sera important lors de nouvelles expériences de diffraction de maximiser le signal avec des temps de comptage suffisamment longs pour faire ressortir clairement le signal diffus du signal de fond et de pouvoir y soustraire sans faille les pics de Bragg. Un des problèmes encouru lors de l'affinement du spectre de diffraction fut la caractérisation du signal de fond réel, indissociable des corrélations magnétiques. L'addition de ces deux composantes, n'étant pas lisse, et le positionnement de pics de Bragg près des zones les plus intenses de diffraction diffuse incitent à une analyse soigneuse. Lors de la prise de ces mesures de diffraction, une étude aussi complète de la diffraction diffuse n'était pas prévue et de meilleures statistiques auraient pu faciliter sa distinction.

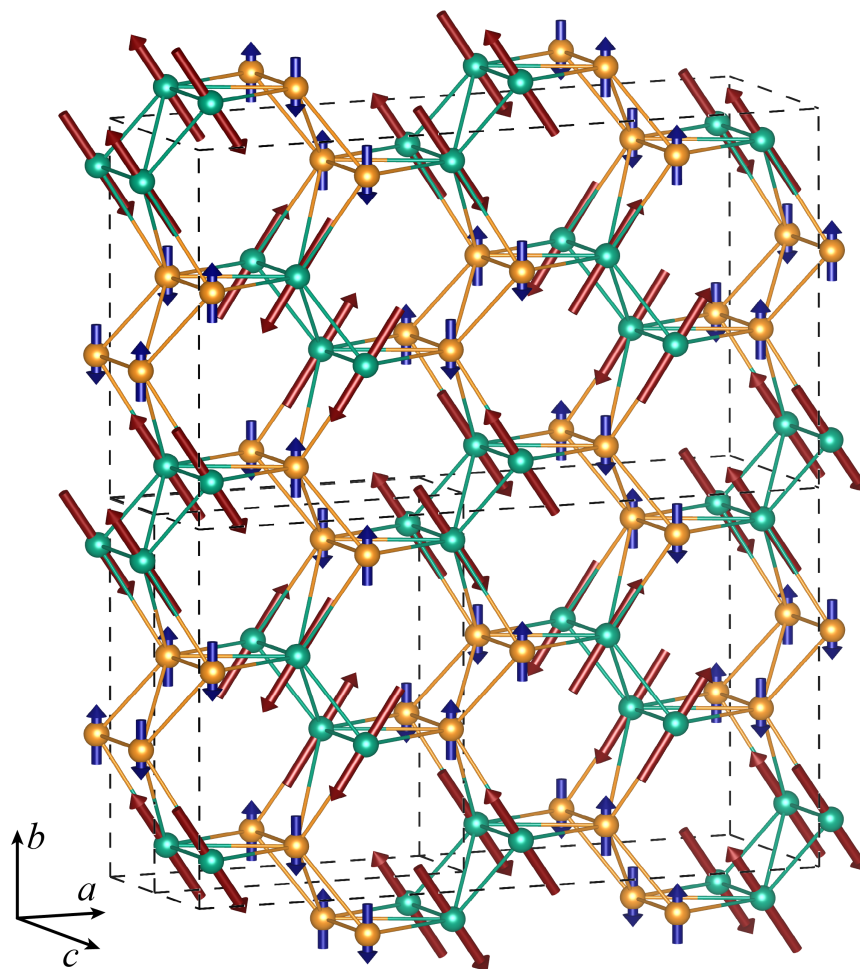


Figure 3.11 – Structure magnétique complète du  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ . L’affinement du spectre de diffraction de neutrons montre la présence de deux ordres double Néel  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  dans le plan  $ab$ , avec deux vecteurs de propagation  $\mathbf{k}_1 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  and  $\mathbf{k}_2 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  pour les sites 1, en orange, et 2, en vert, respectivement. La maille élémentaire magnétique, en pointillé, est ainsi huit fois plus volumineuse que la maille élémentaire chimique.

### 3.6 Contribution des auteurs

En plus de la rédaction de l’article, j’ai assumé la croissance des échantillons ainsi que les propositions d’expériences à ISIS et au PSI. Les mesures de diffusion élastique à ISIS ont été effectuées par Helen C. Walker dans le cadre d’un programme de *Express Measurements*, permettant l’envoi d’échantillons par voie postale pour être mesurés localement. Les résultats bruts ont été retournés par courriel. Les mesures au PSI ont été



## CHAPITRE 4

### PHASE INDUITE EN CHAMP MAGNÉTIQUE DANS LE $\text{SrHo}_2\text{O}_4$

Ce chapitre fait état des travaux effectués sur la caractérisation de la phase magnétique induite en champ magnétique dans le  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ . Il traite essentiellement de l'article *Development of field-induced short-range magnetic correlations in the frustrated system  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$* . L'article rapporte les résultats obtenus lors d'une expérience de diffraction de neutrons sur des monocristaux à l'aide du diffractomètre D23 de l'Institut Laue-Langevin (ILL), à Grenoble, en France. Comme plusieurs des propriétés spécifiques à ce composé ont été mentionnées dans le deuxième chapitre, celui-ci couvrira d'abord les motivations derrière ce projet et des détails de la croissance de l'échantillon.

#### 4.1 Introduction et motivations

Une des propriétés marquantes de ces composés est le développement de plateaux dans l'aimantation au tiers de la valeur de saturation [33, 34]. Ces mesures ont été couvertes dans le deuxième chapitre et sont présentées à la [figure 2.5](#). Ce type de comportement est une caractéristique standard des systèmes présentant un potentiel de frustration. Les chaînes 1D étant déjà bien étudiées d'un point de vue théorique, la formation d'une phase intermédiaire  $\uparrow\uparrow\downarrow$  sous l'application d'un champ magnétique est attendue [89, 35, 31]. Cependant, dans un système constitué de deux chaînes quasi-indépendantes où les moments ne sont pas dans la même direction et dont les interactions sont considérées comme étant à courte portée [59, 36], il n'est pas trivial de concevoir la nature de cette phase. L'étroitesse du plateau magnétique, la présence de transitions dans deux directions différentes et leurs positions n'étant pas exactement à  $1/3$  de la valeur de saturation laissent donc présager un système à l'équilibre précaire où la phase est plus complexe que la structure  $\uparrow\uparrow\downarrow$  prévue théoriquement.

Par la variété de facteurs influençant ce système, il est donc naturel de vouloir comprendre le processus d'aimantation de ces systèmes. La technique la plus adaptée à ce

projet est la diffraction de neutrons sur des échantillons monocristallins. Avec l'application d'un champ magnétique, il est très important de pouvoir faire une distinction entre les différents sites magnétiques. Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, la diffraction sur poudre laisse échapper de l'information et il est impossible de faire la distinction entre un moment magnétique placé sur un site ou bien l'autre, malgré leurs inéquivalences. Dans l'ordre à champ nul, l'anisotropie dépendant des sites et les vecteurs de propagation magnétique différents rendent la distinction plus naturelle. Dans le cas de la phase induite, une aimantation s'effectue dans la direction du champ magnétique et il serait impossible de séparer convenablement leurs différentes contributions.

## 4.2 Préparation de l'échantillon

Les monocristaux ont été préparés avec la technique optique à zone flottante (OFZ, de l'acronyme anglais *optical floating zone*) à partir de tiges de poudre polycristallines, semblable à la technique décrite dans la référence [90]. La poudre a été préparée de façon similaire à la recette utilisée pour les composés  $BaLn_2O_4$ . Un mélange stœchiométrique de  $Ho_2O_3$  (99.995%) et de  $SrCO_3$  (99.994%), avec un léger surplus de 1% de  $SrCO_3$  afin de compenser pour l'évaporation, a été constitué à l'aide d'un broyeur à billes. Les deux composantes ont préalablement été séchées dans un four à 600°C et la pesée, effectuée en boîte à gants. Le mélange a été comprimé en tiges à l'aide d'une presse hydrostatique, puis chauffées à l'atmosphère ambiante à 1400°C dans un creuset de céramique pendant 72 heures. Les tiges solidifiées ont été broyées, la poudre recomprimée en tiges et rechauffées dans les mêmes conditions. Après un autre processus de broyage et de compression, les tiges ont été frittées dans un four vertical pendant 12 heures à 1500°C. Elles étaient placées sur un système motorisé effectuant des mouvements de va-et-vient au centre des éléments chauffants pour assurer l'homogénéité des tiges.

La croissance des monocristaux a été menée à l'aide d'un four à OFZ de *Crystal System Corporation* équipé de quatre lampes à arcs au xénon. Les tiges utilisées comme source et germe sont présentées à la [figure 4.1\(a\)](#). Elles mesurent 12 cm et 5 cm, respectivement. Le taux de croissance moyen était de 10 mm/heure, dans une atmosphère d'Ar

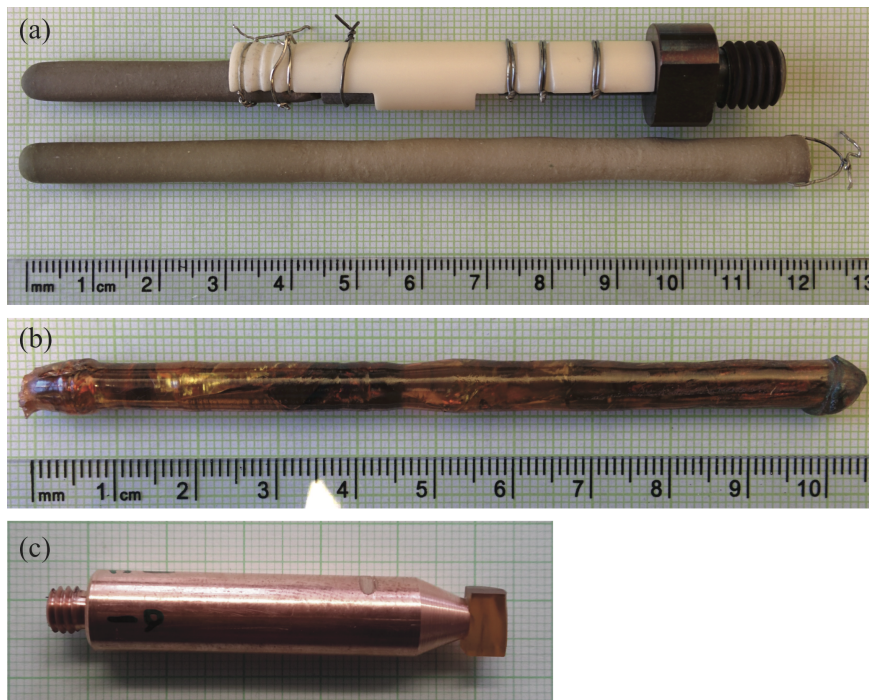


Figure 4.1 – Échantillon de  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  préparé par la technique optique à zone flottante. La figure (a) montre les tiges frittées utilisées comme source et germe pour la croissance et la figure (b), le résultat du processus de la cristallisation. La figure (c) présente l'échantillon utilisé pour la mesure sur le diffractomètre D23, installé sur un support à échantillons en cuivre. L'axe cristallographique  $b$  du cristal est parallèle au côté long du support.

de très haute pureté. La croissance a produit une tige de 10 cm, montrée à la [figure 4.1\(b\)](#), où un segment de plus de 5 cm est entièrement monocristallin.

### 4.3 Diffractomètre D23

Les mesures de diffraction ont été effectuées à l'ILL avec l'appareil D23. Il s'agit d'un diffractomètre à deux axes de neutrons thermiques dédié aux mesures sur monocristaux. Son utilisation principale est pour la détermination de structures magnétiques et l'élaboration de diagrammes de phases. Les longueurs d'ondes accessibles sont entre 1 Å et 3 Å et l'instrument possède une grande versatilité quant au choix d'environnement pour l'échantillon. Le schéma de l'appareil se trouve à la [figure 4.2](#). Le diffractomètre possède un monochromateur de cuivre et le détecteur est monté sur un bras mécanique,

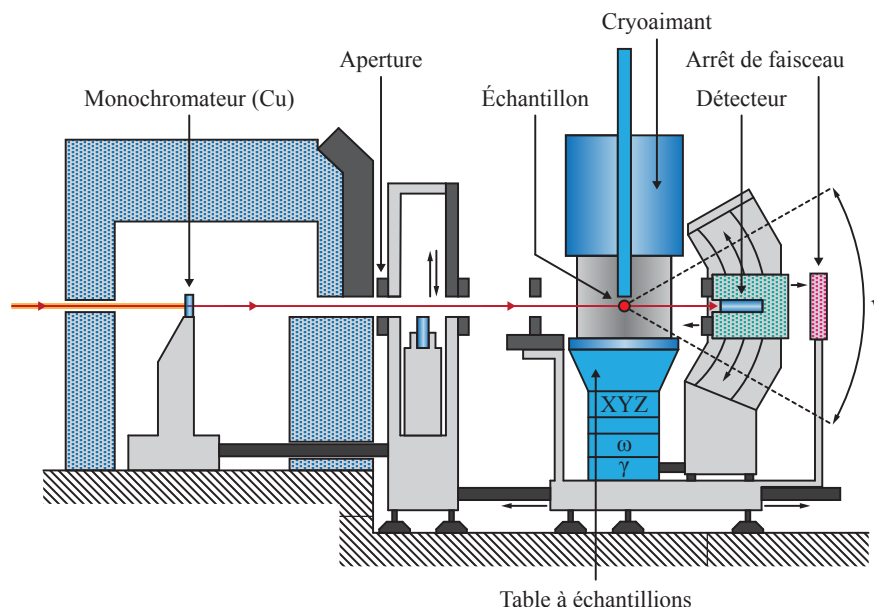


Figure 4.2 – Schéma du diffractomètre à deux axes D23 de l'ILL. Les neutrons sont guidés de la source jusqu'à l'appareil où les monochromateurs sélectionnent la longueur d'onde désirée. Le faisceau est alors collimaté et dirigé vers l'échantillon se trouvant à l'intérieur d'un réfrigérateur et d'un aimant, où il est diffracté. L'échantillon se trouve sur l'angle de basculement  $\omega$ , et le détecteur se déplace à l'horizontal sur l'angle  $\gamma$  et verticalement sur l'arc  $\nu$ . Figure adaptée de la description technique se trouvant à la référence [91].

permettant un mouvement sur un arc vertical. L'angle de diffraction  $2\theta$  est dans cette géométrie défini par l'angle horizontal  $\gamma$  et vertical  $\nu$ . Les libertés de mouvement sont de  $\gamma = \pm 130^\circ$  et  $\nu = \pm 30^\circ$ . L'angle de basculement est représenté par  $\omega$ . L'expérience s'est déroulée avec un réfrigérateur à dilution pouvant atteindre une température de base de 30 mK et un aimant vertical de 6 T, à une longueur d'onde  $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$ . Les neutrons sont produits par un réacteur nucléaire, procurant un très fort débit.

L'échantillon est collé sur un support en cuivre, tel qu'illustré à la [figure 4.1\(c\)](#). L'alignement cristallographique du cristal par rapport au support à échantillons est important afin de s'assurer que le champ magnétique soit appliqué le long de l'axe cristallographique  $b$ . L'échantillon est donc coupé parallèlement au plan cristallographique  $ac$ , de sorte que l'axe  $b$  soit parallèle au support à échantillons.



#### 4.4 Article: Development of field-induced short-range magnetic correlations in the frustrated system SrHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Bobby Prévost<sup>1</sup>, Nicolas Gauthier<sup>2</sup>, Éric Ressouche<sup>3</sup>, Michel Kenzelmann<sup>4</sup>, and Andrea D. Bianchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Département de Physique & Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP), Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7*

<sup>2</sup>*Laboratory for Scientific Developments and Novel Materials, Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland*

<sup>3</sup>*INAC, CEA and Université Grenoble Alpes, CEA Grenoble, 38054 Grenoble, France*

<sup>4</sup>*Laboratory for Neutron Scattering and Imaging, Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland*

##### 4.4.1 Abstract

The compound SrHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is a frustrated magnet with an orthorhombic crystal structure, where the crystalline electric fields are source of a site dependent anisotropy. At zero-field, this leads to two types of magnetic order — a three-dimensional long-range simple Néel  $\uparrow\downarrow\uparrow$  order with moments along  $c$ , and a short-range double Néel  $\uparrow\downarrow\downarrow$  order with moments along  $b$ . Magnetization measurements show the presence of a plateau at  $1/3$  of the total magnetization for fields applied parallel to the  $b$ -axis, which suggests the presence of an intermediate field-induced phase with a  $\uparrow\downarrow$  structure. To investigate this phase, we performed single crystal neutron diffraction with a field applied along  $b$ . We found the short-range order characterized by  $\mathbf{k}_{1/2} = (0, 0, \frac{1}{2})$  to continuously and quickly evolve to  $\mathbf{k}_{1/3} = (0, 0, \frac{1}{3})$  at  $H_{c1} = 0.60$  T, which eventually fade at  $H_{c2} = 1.40$  T. The newly formed magnetic Bragg peaks retains the broadness of the zero-field order, making the induced order short-ranged. Additional mapping of the diffraction intensity for  $T > T_N$  in magnetic field shows a complex response of the structure not anticipated from the magnetization: the intensity of the magnetic peaks of the simple Néel order  $\mathbf{k}_0 = (0, 0, 0)$  remains null until a steep increase at a critical field  $H_{c1}^*$ . Finally, from a refinement of the magnetic structure, there is a non-uniform magnetization on the different

magnetic sites in the field-induced phase, where one site has a ferromagnetic component which is twice as large as the one on the other site, and the unexpected presence of a transverse moment along  $a$  for both  $\mathbf{k}_0$  and  $\mathbf{k}_{1/3}$  wave vectors.

#### 4.4.2 Introduction

While the pyrochlores remain one of the most investigated class of frustrated magnetic materials, where the corner shared tetragonal coordination of the magnetic atoms is leading to geometrical frustration [23, 1], a series of compounds with the general formula  $AkLn_2O_4$  (where  $Ak$  = alkaline earth metal, and  $Ln$  = lanthanide) recently started to attract attention [24], largely due to the wide array of properties displayed by its members. They included the coexistence of long-range and short-range orders [55, 57, 34], absence of order [37, 61] with spin liquid-type ground states [63, 88], one-dimensional (1D) correlations [25, 36, 6], and field-induced magnetic order [62, 34]. In the  $AkLn_2O_4$  family, the frustration stems from the zigzag ladder arrangement and size of the ratio  $J_2/J_1$ , which is close to the critical value of 0.5. Here,  $J_1$  is the exchange interaction along the rungs and  $J_2$  the one along the legs of the ladder.

The unusual properties in the  $AkLn_2O_4$  family originate from the peculiar crystalline structure, which belongs to the  $Pnam$  space group. Here, the rare earth atoms are arranged in hexagonal tiles in the  $ab$ -plane, and form zigzag ladders along the  $c$ -axis, as shown in Fig. 4.1A. Additionally, the rare earth atoms are located inside differently distorted O octahedra. As the crystalline electric field (CEF) splits the  $J$  multiplet of the rare earth ions, this results in two inequivalent magnetic sites, with a site dependent anisotropy. It has been shown for many of these compounds that the magnetism originates from these chains and that magnetic correlations can be adequately modeled by the 1D anisotropic next-nearest neighbor Ising (ANNNI) model [29, 82]. This indicates that the interactions are much stronger within a chain than between the chains.

In the 1D ANNNI model, the ground state will be established through competing

interactions between the nearest neighbors  $J_1$  and the next-nearest neighbors  $J_2$ :

$$\mathcal{H} = \sum_i J_1 \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+1}^z + J_2 \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+2}^z. \quad (4.1A)$$

The model can accommodate different ground states, depending on the relative strength of the interactions. Beside the trivial ferromagnetic case for negative  $J_1$  and  $J_2$ , the chains can host either a simple Néel  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  order for an antiferromagnetic  $J_1$ , and  $J_2$  which can be ferromagnetic or weakly antiferromagnetic such as  $J_2 < 0.5|J_1|$ , or a double Néel  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  order for an antiferromagnetic  $J_2$  with  $J_2 > 0.5|J_1|$ , regardless of the sign of  $J_1$ .

## A Zero-field magnetic structure

$\text{SrHo}_2\text{O}_4$  is one of the most studied member of this family with extensive neutron scattering experiments [25, 36, 59, 58], specific heat measurements [56], and magnetization measurements [33]. At zero-field, one Ho site will develop a three-dimensional (3D) long-range order, with the propagation vector  $\mathbf{k}_0 = (0, 0, 0)$ , while the other site will host a quasi-1D order, with the propagation vector  $\mathbf{k}_{1/2} = (0, 0, \frac{1}{2})$ . This results in a simple Néel  $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$  order and a double Néel  $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$  order on site 1 and 2, respectively. Despite the formation of magnetic Bragg peaks in neutron powder diffraction, detailed single crystal measurements show broad scattering along  $H$  and  $K$ , but significantly sharper magnetic Bragg peaks along  $L$  — an indication of a quasi-1D order. The transition temperature is at  $T_N = 0.66$  K, and the moments carried by each site are  $\boldsymbol{\mu}_{\text{Ho}_1} = (0, 0, 6.1)\mu_B$  and  $\boldsymbol{\mu}_{\text{Ho}_2} = (0, 7.74, 0.13)\mu_B$ , consistent with the site-dependent anisotropy [25].

The magnetization curves measured on  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  by Hayes *et al.* [33] show transitions for a field applied along  $b$  as well as  $c$ . These field directions correspond to the direction of  $\boldsymbol{\mu}_{\text{Ho}_1}$  and  $\boldsymbol{\mu}_{\text{Ho}_2}$ . Only for fields parallel to the  $b$ -axis does a clear but narrow plateau is formed. The critical fields are  $H_{c1} = 0.59$  T and  $H_{c2} = 1.2$  T. For a field parallel to the  $c$ -axis, a single phase transition is found at  $H_c = 0.4$  T. According to the theory, the development of a  $\uparrow\uparrow\downarrow$  magnetic order is expected in Ising zigzag chains with antiferromagnetic  $J_1$  and  $J_2$  interactions [35, 76]. Since the critical fields appear near 1/3 of the saturated magnetization, it suggests that the interactions on both sites are

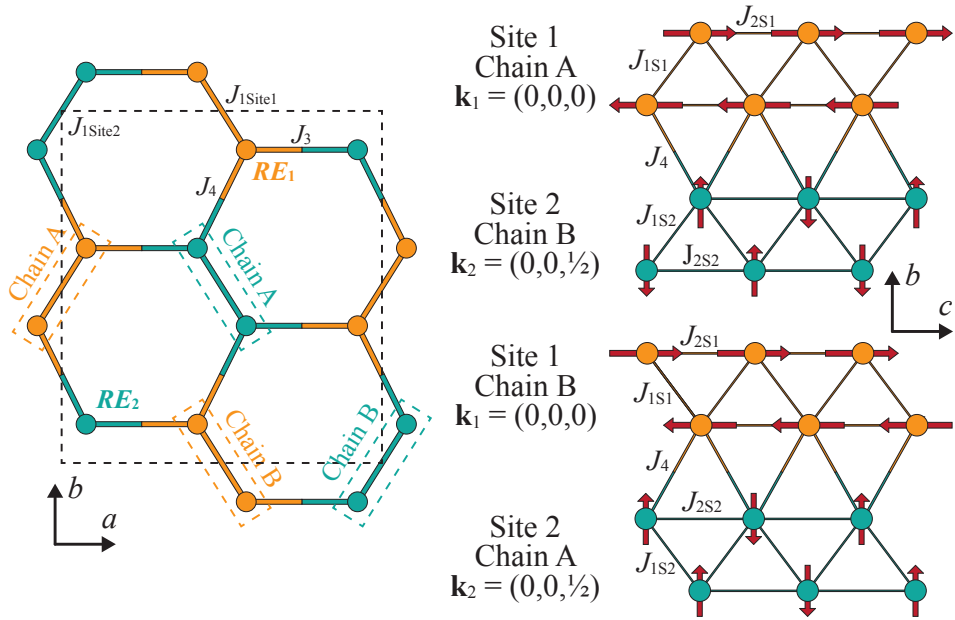


Figure 4.1A – Magnetic structure of SrHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at zero-field. The left side shows the hexagonal arrangement of the rare earth atoms in the *ab*-plane. Here the Sr and O atoms are omitted for clarity, and the black dashed line outlines the unit cell. The rare earth atoms sit on two inequivalent sites, resulting from a different arrangement of the octahedra of O surrounding them. Each site forms a zigzag chain along the *c*-axis, along which the interactions are dominant. Site 1, shown in orange, has a simple Néel order with a moment aligned along *c*, while site 2, shown in green, has a double Néel order with a moment aligned along *b*.  $J_1$  and  $J_2$  are the interaction constants for the nearest and next-nearest neighbors along the chains, while  $J_3$  and  $J_4$  are the interaction constants between nearest neighbors outside the chains, located in direction of *a* and *b*, respectively.

antiferromagnetic.

In this paper, we are investigating this field-induced phase through single crystal neutron diffraction, which has been so far only reported in SrDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [37, 38]. The magnetic field was applied along the *b*-axis, where the development of a field-induced magnetic order originating only from site 2 is expected, as site 1 should only be canted in field and not be subject to a spin-flip transition.

### 4.4.3 Results and analysis

#### A Sample preparation and experimental techniques

Single crystals of  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  were obtained through optical floating zone growth from polycrystalline feed stock, similar to the method detailed by Balakrishnan *et al.*[90]. Powder was first prepared by solid state reaction using high purity materials. Stoichiometric mixtures of  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (99.995%) and  $\text{SrCO}_3$  (99.994%), with a 1% surplus of carbonate to compensate for evaporation, all dried at  $600^\circ\text{C}$  and weighted in glovebox, were mixed in a ball mill and pressed into a rod. The rods were heated in air at  $1400^\circ\text{C}$  in an alumina crucible for three days. The solidified rods were ground, repressed into rods, and heated once more under the same conditions. This procedure was repeated twice. The single crystals were grown using a Crystal System Corporation optical floating zone furnace equipped with four xenon arc lamps. Polycrystalline rods of a length of 12 cm and 5 cm were pressed, sintered in air at  $1500^\circ\text{C}$  and used as feed and seed, with a growth rate of 10 mm/hours in an ultra pure argon environment.

In order to determine the magnetic structure of the compound in field, elastic neutron scattering data were acquired on one piece of single crystal using the thermal neutron diffractometer D23 at the Institut Laue-Langevin, in France. The sample, a rectangular prism measuring  $4.3 \times 4.9 \times 8.1 \text{ mm}^3$  and weighting 1.140 g, was mounted on a copper sample holder and installed in a cryostat equipped with a dilution and a 6 T magnet. Measurements were collected at a wavelength  $\lambda$  of  $1.25 \text{ \AA}$ . Refinement of the magnetic structure was carried out using the FULLPROF SUITE [78].

#### B Field-induced phase

The magnetic field was applied along the  $b$ -axis — the easy-axis of the magnetization — for which a plateau at  $1/3$  of the saturation magnetization indicates the presence of a field induced phase [33]. In order to describe the magnetic behavior of the compound and to map the phase boundary, the field dependence of several Bragg peaks was investigated. This includes purely nuclear, mixed nuclear and magnetic, and purely magnetic peaks at positions  $\mathbf{Q}$  corresponding to  $\mathbf{k}_0$  and  $\mathbf{k}_{1/2}$ .

The intensity of the Bragg peaks in the  $\mathbf{Q} = (-1, 0, L)$  region of the reciprocal space was measured at  $T = 55$  mK, as shown in Fig. 4.2A(a). Without an applied field, a weak diffuse scattering at the position  $L = 1.5$  from the propagation vector  $\mathbf{k}_{1/2}$  is observed, as expected [59]. With increasing magnetic field, the diffuse intensity disappears near  $H = 0.50$  T, and scattering peaks are forming at  $L = 1.\bar{3}$  and  $L = 1.\bar{6}$ . Closer inspection of the diffraction signal suggests that the magnetic peak observed at zero-field is continuously shifting into these new peaks between  $H = 0.50$  T and 0.70 T. As the field is further increased, the two peaks are fading once the field reaches 1.35 T. This observation is a clear indication of the presence of a field-induced phase with a propagation vector  $\mathbf{k}_{1/3} = (0, 0, 1/3)$ . At higher fields, the disappearance of the magnetic peaks is explained by the fact that the magnetic site enters in a purely ferromagnetic phase. In the field-induced phase, the width of the peaks remains constant, indicating that the correlation length is unchanged.

Next, the magnetic field dependence of the Bragg peak centered at  $\mathbf{Q} = (1, -1, 0)$  is shown in Fig. 4.2A(b). This is a mixed nuclear and magnetic peak, where the relative intensity of the nuclear contribution is negligible. With increasing field, the intensity of this Bragg peak slightly increases upon entering the field-induced phase at  $H_{c1}$ , where it then remains constant. This is also seen in Fig. 4.3A(a), discussed later. As soon as the field approach  $H_{c2}$ , the intensity of this peak then starts to increase again and quickly, starting at  $H = 1.2$  T. At last, the field dependence of the magnetic Bragg peak centered at  $\mathbf{Q} = (-2, 0, \frac{1}{2})$  is presented in Fig. 4.2A(c), which is much more intense than the Bragg peak at  $\mathbf{Q} = (-1, 0, 1.5)$  presented in the first panel. The magnetic diffraction intensity is shown to remain constant with increasing field up to  $H_{c1}$ , where it quickly decreases to zero, as the magnetic order is completely transferred to the field induced phase. The width of these Bragg peaks is also field-independent, indicating that the correlation length is unaffected.

The case of the Bragg peaks at  $\mathbf{Q} = (1, -1, 0)$  and  $\mathbf{Q} = (2, 0, 0)$ , which are mixed nuclear and magnetic peaks, is quite interesting. The field dependence of the diffraction intensity is shown in Fig. 4.3A. A close inspection of the behavior of these two peaks shows that they respond differently to the magnetization, which is due to the different

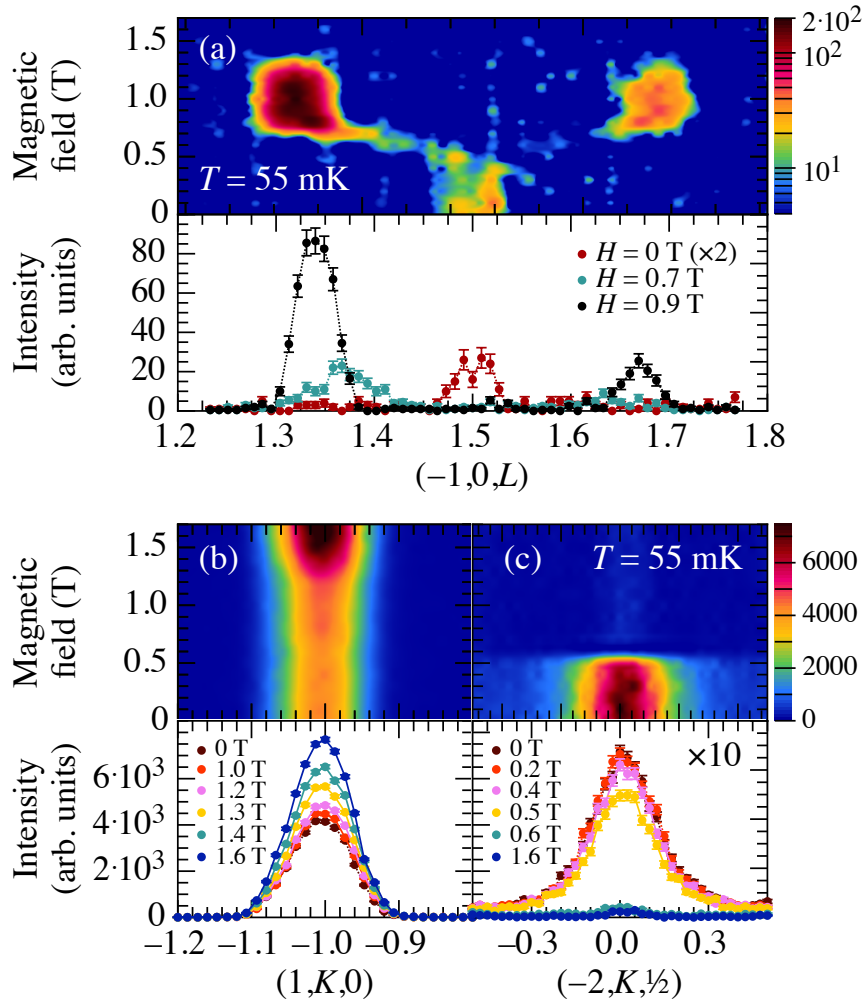


Figure 4.2A – Magnetic field dependence of the scans of the magnetic Bragg peaks in reciprocal space at various positions  $\mathbf{Q}$ , showing the development of a field-induced phase at the base temperature of 55 mK. The figure (a) shows scans along  $L$ , in ZFC conditions, of the region  $\mathbf{Q} = (-1, 0, L)$  at various fields. These scans capture the transition from  $\mathbf{k}_{1/2} = (0, 0, \frac{1}{2})$  to  $\mathbf{k}_{1/3} = (0, 0, \frac{1}{3})$ . The re-arrangement of the propagation vector is more easily seen on the two-dimensional color plot. The figures (b) and (c) show the field dependence of the peaks of the regions  $\mathbf{Q} = (1, K, 0)$  and  $\mathbf{Q} = (-2, K, \frac{1}{2})$ , respectively. They demonstrate the development of a ferromagnetic phase upon entering the field-induced phase, and the suppression of the magnetic order at  $\mathbf{k}_{1/2}$ .

contributions to the diffraction intensity from the two magnetic sites. Performing single crystal diffraction simulations using FULLPROF, most of the intensity is shown to originate from the antiferromagnetic moment along the  $c$ -axis. However, the addition

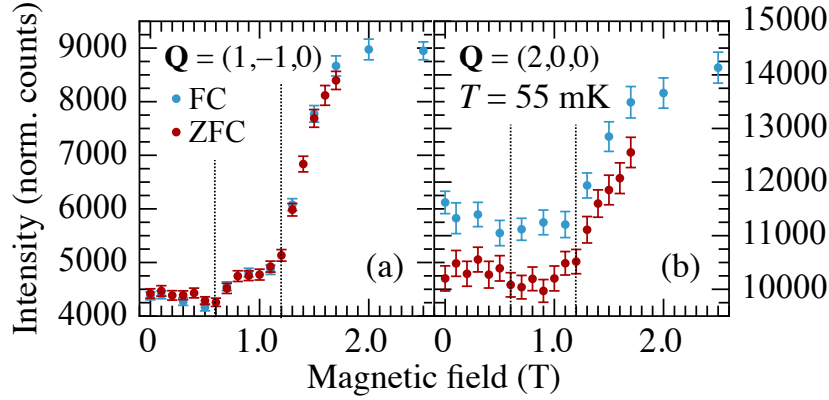


Figure 4.3A – Field dependence of the diffraction intensity of the Bragg peaks at  $\mathbf{Q} = (1, -1, 0)$  and  $\mathbf{Q} = (2, 0, 0)$  measured at  $T = 55$  mK in ZFC and FC conditions. The intensity is determined by a Lorentzian fit. At  $\mathbf{Q} = (1, -1, 0)$ , the intensity is slightly increasing when the magnetic field reaches  $H_{c1}$ , and remains stable up to  $H_{c2}$  where it steeply increases due to the magnetization. The position of  $H_{c1}$  and  $H_{c2}$  are marked by the vertical dotted lines. FC data shows a saturation of the intensity for  $H > 2.0$  T. The intensity at  $\mathbf{Q} = (2, 0, 0)$  will not show the formation of plateau or an increase inside the field-induced phase. It remains stable and only increases for  $H > H_{c2}$ .

of a ferromagnetic phase along the  $b$ -axis affects the two Bragg peaks differently. On  $\mathbf{Q} = (1, -1, 0)$ , the new contribution leads to a destructive interference at the Bragg peak position — a moment of the same size placed on both sites would add no additional scattering. However, on  $\mathbf{Q} = (2, 0, 0)$  the contribution for both sites is constructive. In the measurements, there is a proportionally larger increase of the diffraction intensity at  $\mathbf{Q} = (1, -1, 0)$  in comparison to the one at  $\mathbf{Q} = (2, 0, 0)$ . This is a direct indication that one site is more strongly affected by the applied field than the other one. Looking at the diffraction intensities, there is a clear formation of a plateau in the field-induced phase at  $\mathbf{Q} = (1, -1, 0)$ . For  $\mathbf{Q} = (2, 0, 0)$ , such behavior is non-existent, and the intensity only increases after the transition. The different Bragg peaks are also affected differently if the measurements are carried out in zero-field cooled (ZFC) or field cooled (FC) conditions. The Bragg peak at  $\mathbf{Q} = (1, -1, 0)$  is not showing a hysteresis effect, while the one at  $\mathbf{Q} = (2, 0, 0)$  is strongly affected by the field history.

The broadness exhibited by the magnetic Bragg peaks in Fig. 4.2A(a) suggests that the magnetic order formed with the wave vector  $\mathbf{k}_{1/3} = (0, 0, \frac{1}{3})$  is of short-range na-



ture. To confirm this observation, detailed scans along all directions  $H$ ,  $K$ , and  $L$  were measured on the magnetic Bragg peaks  $\mathbf{Q} = (-1, 0, 1.\bar{3})$  and  $(-2, 0, \frac{1}{2})$ , as well as on  $\mathbf{Q} = (1, -1, 0)$ , all shown in Fig. 4.4A. All are measured at  $T = 0.55$  mK. The horizontal bars are the instrumental resolution  $\Gamma_{\text{res}}$  estimated from the measurement of the nuclear Bragg peaks  $\mathbf{Q} = (0, 0, 2)$  and  $(6, 0, 0)$ , compiled in Table 4.1A. It is assumed that the resolution broadening is linear with the increase of  $|\mathbf{Q}|$  in a given direction. At zero-field, the magnetic Bragg peak with the propagation vector  $\mathbf{k}_{1/2}$  appears to be resolution limited along  $L$ , while exposing a broadness which strongly exceeds the instrumental resolution in the other directions — consistent with the diffuse planes previously reported [59]. With an applied field, the newly formed magnetic Bragg peak with  $\mathbf{k}_{1/3}$  retains a similar broadness along  $H$  and  $K$ , but is significantly broadened along  $L$ . This peak is slightly broader than the experimental resolution, which is a consequence of the correlation length  $\xi$  along  $L$  getting shorter as the magnetic order evolves from  $\mathbf{k}_{1/2}$  to  $\mathbf{k}_{1/3}$ . While either of the phase is stabilized, the broadness of its associated peaks does not evolve with the field. This is true in both FC and ZFC conditions. As for the  $\mathbf{k}_0$  order, seen in the lower panels of Fig. 4.4A, it is resolution limited along  $K$  and  $L$ , it is much wider along  $H$ . This is consistent with the diffused order previously observed at zero-field. As observed in Fig. 4.2A(b), this Bragg peak is not showing evolution of its width with field.

This is in contrast with the experimental observations on  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$ , where the zero-field short-range order is evolving into a long-range field-induced order in FC conditions, but remains short-range in ZFC conditions [38]. The current measurements show no difference in the broadness and the intensity of the magnetic Bragg peak at  $\mathbf{Q} = (-1, 0, 1.\bar{3})$  in both conditions — the transition is reversible.

The correlation length can be estimated from the width of the Bragg peaks:

$$\xi \sim \frac{2}{\sqrt{\text{FWHM}_{\text{exp}}^2 - \text{FWHM}_{\text{res}}^2}}, \quad (4.2A)$$

where  $\text{FWHM}_{\text{exp}}$  and  $\text{FWHM}_{\text{res}}$  are the experimental and instrumental full width at half maximum, respectively. The width of the magnetic Bragg peaks are compiled in

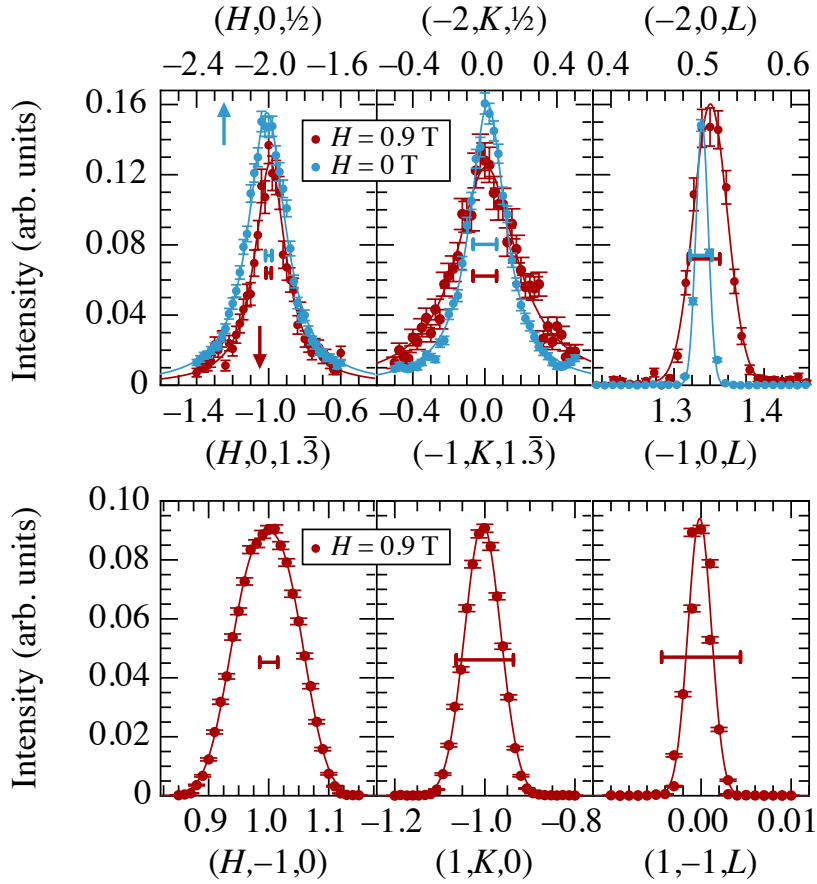


Figure 4.4A – Scans of magnetic Bragg peaks along different directions of the reciprocal space for both rare earth sites measured at  $T = 55$  mK. The horizontal bars are the instrument resolution established from the measurement of the width of nuclear peaks. The top panel shows measurements centered on the field-induced Bragg peak  $\mathbf{Q} = (-1, 0, 1\bar{3})$ , in red, with an applied field of  $H = 0.9$  T. It is not resolution limited along all the directions, sign that the the field-induced magnetic phase is of short-range nature. This Bragg peak is compared to the zero-field order measured through the Bragg peak centered at  $\mathbf{Q} = (-2, 0, \frac{1}{2})$ , in blue, which is resolution limited along  $L$ . On the lower panel, the mixed nuclear and magnetic peak at  $\mathbf{Q} = (1, -1, 0)$  is shown to be broader in the  $H$  direction. The resolution limited peaks can all adequately be fitted with a Gaussian profile, while the broader ones exhibit a more Lorentzian line shape.

Table 4.1A, along the width of the nuclear Bragg peaks. As previously mentioned, the width of the magnetic Bragg peaks is field-independent, and so is the one from the nuclear Bragg peaks. Missing values imply that  $\text{FWHM}_{\text{exp}}$  and  $\text{FWHM}_{\text{res}}$  are equal within error bar, hence resolution limited. The correlation length along  $L$  — direction of the

Table 4.IA – Instrumental resolution in reciprocal lattice unit (r.l.u.), and correlation length in Å of the principal magnetic peaks.

$\mathbf{Q}$	$H$ (T)	Nature	$\Gamma_H$	$\Gamma_K$	$\Gamma_L$
(0, 0, 2)	0.0	Nuclear	0.0252(4)	0.130(3)	0.0217(4)
(6, 0, 0)	0.0	Nuclear	0.054(1)	0.127(2)	0.0087(1)
$\mathbf{Q}$	$H$ (T)	Nature	$\xi_H$	$\xi_K$	$\xi_L$
(-1, 0, 1. $\bar{3}$ )	0.9	Magnetic	11(1)	4.9(5)	58(5)
(-2, 0, $\frac{1}{2}$ )	0.0	Magnetic	7.8(4)	8.5(4)	–
(1, -1, 0)	0.9	Mixed	31(3)	–	–

chains — is significantly shorter in the field-induced phase than in the  $\mathbf{k}_{1/2}$  order. It goes from a resolution limited long-range order to 58(5) Å. In all other directions, the correlation lengths are much shorter, ranging from 4.9 Å to 11 Å. This implies that the interactions in the field-induced phase are for the most part 1D, but not as robust as in the zero-field order.

In order to map this field-induced phase, the diffractometer was positioned on top of the Bragg peak located at  $\mathbf{Q} = (-1, 0, 1.\bar{3})$  and isotherm curves of the diffraction intensity were measured between  $H = 0.3$  T and 1.7 T in ZFC conditions. The results are presented in Fig. 4.5A. Starting at  $H_{c1} = 0.60$  T, the measured intensity increases, with a maximum value at  $H = 0.96$  T. At  $T = 55$  mK, it goes back to zero at  $H_{c2} = 1.40$  T. The second critical field varies with temperature and decreases to 1.20 T for  $T > 600$  mK, as the decrease in intensity is not symmetric with the increase. The measurements were taken for both increasing and decreasing fields, where for the latter, the width of the profile is similar, only with an overall higher measured intensity. It is interesting to point out that in the curves measured between  $T = 100$  mK and 300 mK, no maximum values are observed, but rather a plateau at an intensity slightly lower than the one measured at  $T = 55$  mK, as shown in the lower panel of Fig. 4.5A. The diffraction intensity then increases for  $T > 350$  mK, reaching a maximum at  $T = 450$  mK. From this temperature, it decreases rapidly up to  $T = 700$  mK, where there is barely no diffraction. In decreasing field, the plateau is still present, but the intensity is much closer to the peak value of

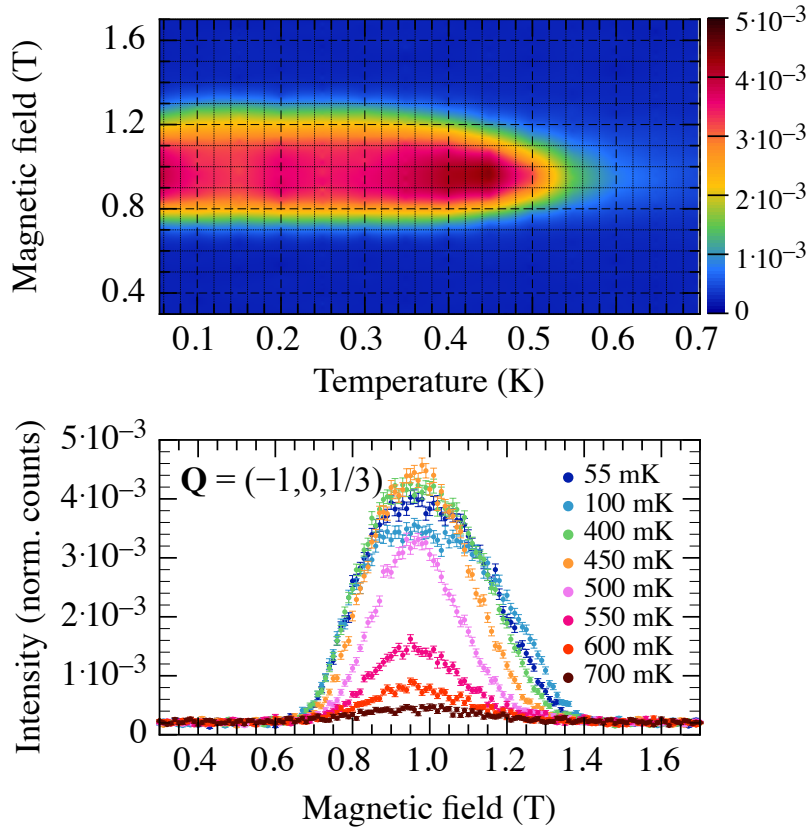


Figure 4.5A – Map of the field-induced phase obtained from the diffraction intensity at the top of the Bragg peak located at  $\mathbf{Q} = (-1, 0, 1\bar{3})$  measured with an increasing field between  $H = 0.3$  T and 1.7 T. The top panel presents a two-dimensional color plot of the phase diagram, built from isotherm curves. The lower panel is a selection of these curves, showing the evolution of the diffraction intensity of the Bragg peak as a function of the magnetic field, and the width of the field-induced phase.

450 mK, including the curve at 55 mK, sign of a weak hysteresis. The phase diagram was not measured in FC conditions, but the similarity between the profiles of the Bragg peaks at  $\mathbf{Q} = (-1, 0, 1\bar{3})$  measured at  $H = 0.9$  T in both conditions does not point to strong hysteresis, as documented for  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  [38].

Additionally, isotherm curves similar to the ones used to map the field-induced phase were measured for temperatures between 0.6 K and 1.2 K on the Bragg peak at  $\mathbf{Q} = (2, 0, 0)$ , hosting both nuclear and magnetic intensities. The curves and a color plot of the diffraction intensity are shown in Fig. 4.6A. At  $T = 0.6$  K, below the zero-field

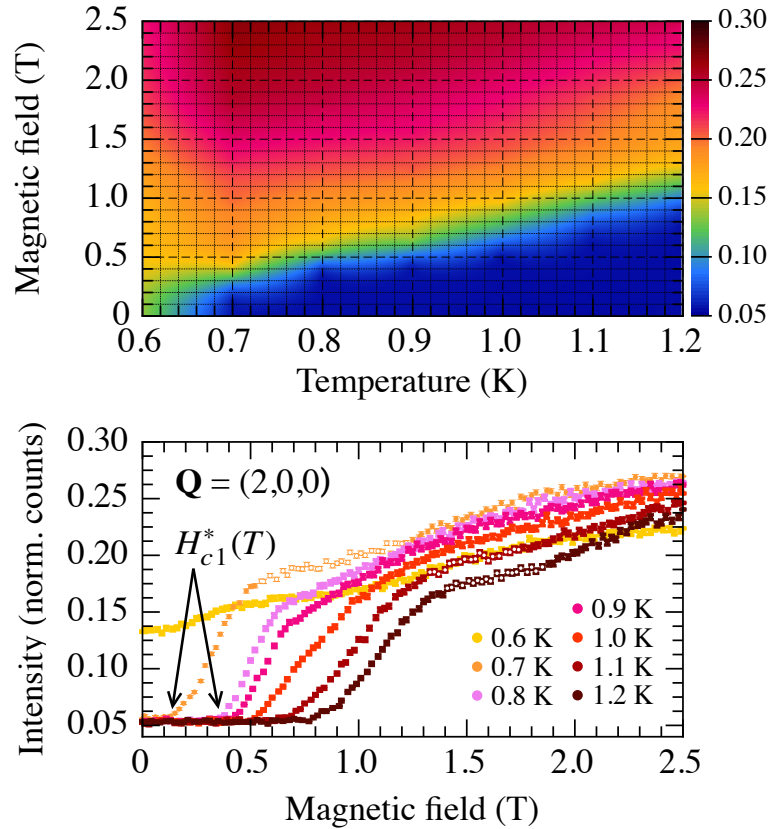


Figure 4.6A – Map of the diffraction intensity of the Bragg peak at  $\mathbf{Q} = (2, 0, 0)$  measured in increasing field between  $H = 0$  T and 2.5 T at high temperature. The top panel shows a two-dimensional color plot of the phase diagram built from isotherm curves. The lower panel shows a selection of curves, marked by the presence of a critical field  $H_{c1}^*(T)$  for all temperatures over the zero-field  $T_N$ , where the intensity steeply increases over the otherwise stable nuclear contribution. After the steep increase above  $H_{c1}^*$ , there are two regimes present and the formation of plateau, marked by the open symbols on selected temperatures.

$T_N$ , the application of the magnetic field results in a slow and apparently steady increase of the Bragg peak intensity. However, for curves at temperatures higher than the critical temperature, there is a constant contribution from the nuclear structure at low fields, before reaching a clear critical field  $H_{c1}^*(T)$ , marked by a sudden increase in intensity.

Above  $T_N$ , the application of a magnetic field should normally results into a uniform magnetization on the sample. At low temperatures and  $H > H_{c2}$ , such a magnetization was observed on the diffraction intensity of the Bragg peak at  $\mathbf{Q} = (1, -1, 0)$  and

$\mathbf{Q} = (2, 0, 0)$ , as seen in Fig. 4.3A. Here, the presence of a plateau at low fields and the presence of a critical field indicate a different magnetization mechanism. It suggests a robustness of the structure that prevents a smooth evolution of the magnetization. It is important to remember that the system is showing a strong diffuse scattering up to much higher temperatures [24, 59], characteristic of the strong interaction within the chains [25]. While the system is not transitioning into a 3D long-range order, the short-range order within the chains can be robust on its own. Such behavior was explored by Okunishi & Tonegawa [35] through numerical simulations of Ising-like zigzag chains. For certain values of the interaction constants  $J_1$  and  $J_2$ , they see the magnetization of the chain to stay null, upon reaching a certain field. Additionally, following the steep increase above  $H_{c1}^*$ , the curves are marked by the presence of two regimes. There is the formation of plateaux, which are more clearly visible at  $T = 0.7$  K and 1.2 K, marked by open symbols in Fig. 4.6A. This behavior suggests a different mechanism in the magnetization process and could be a characteristic of the short-range correlations in the zigzag chains.

At the moment, it is unclear whether these curves are the signature of the magnetization of an Ising-like zigzag chains, or if the application of a magnetic field helps the stabilization of the Néel order at  $T > T_N$ , where the magnetic correlations are nonetheless strong. The steep increase just over  $H_{c1}^*$  would be characteristic of the latter, resulting in a  $T_N$  increasing with field.

### C Determination of the magnetic structure

The presence of a plateau at 1/3 of the maximum magnetization is a strong guide to conceptualize the expected magnetic order in magnetic field. On site 1, carrying the simple Néel order  $\mathbf{k}_0$  at zero-field, a slight magnetization is expected while the magnetic field is between  $H_{c1}$  and  $H_{c2}$ , as suggested from Fig. 4.2A and Fig. 4.3A. The order, being along the  $c$ -axis, should then be slightly tilted with a ferromagnetic component along the  $b$ -axis, parallel to the field. On site 2, carrying the  $\mathbf{k}_{1/2}$  order at zero-field, there should be a transition from a  $\uparrow\uparrow\downarrow$  spin arrangement to a  $\uparrow\uparrow\downarrow$  arrangement. This site will be described by a multi- $\mathbf{k}$  structure — the  $\mathbf{k}_{1/3}$  contribution carrying an amplitude

modulated moment  $\mu_{\mathbf{k}_{1/3}}$  where for two moments of size  $m_{1/3} = 2M/9$ , there is one of  $-2m_{1/3} = -4M/9$ , and the  $\mathbf{k}_0$  contribution carrying a ferromagnetic moment  $\mu_{\mathbf{k}_0}$  of size  $m_0 = M/9$ . When summed, this yields a moment size of  $M/3$  on all atoms of the chain, which would be the source of a plateau at  $1/3$  of the saturation value of the total magnetization  $M$ .

To adequately solve the structure, a large number of rocking curves was gathered on different Bragg peaks at four positions in the phase diagram. Measurements on positions  $\mathbf{Q}$  corresponding to the propagation vector  $\mathbf{k}_0$  were done at: 1.  $T = 10$  K and  $H = 0$  T, in order to establish the nuclear structure parameters, 2.  $T = 700$  mK and  $H = 0.9$  T, just higher in temperature than the field-induced phase, to see the effect of magnetization outside the field-induced phase, and 3.  $T = 60$  mK and  $H = 0.9$  T, to measure the effect of magnetization in the field-induced phase. At last, positions of  $\mathbf{Q}$  corresponding to  $\mathbf{k}_{1/3}$  were measured: 4.  $T = 60$  mK and  $H = 0.9$  T, to solve the magnetic structure of the field-induced phase.

All measured Bragg peaks were fitted with either a Lorentzian or a Gaussian distribution, whichever represents it best, in order to determine the experimental structure factor  $F$ . In Fig. 4.7A, a compilation of all calculated structure factors is shown as a function of the observed one for the four positions. The refinement of the structure at  $T = 10$  K shows an adequate fitting of the structure with a  $\chi^2$  of 25.82, providing the structure parameters and scaling factors for the following magnetic structure refinements.

Next, the structure was refined at  $T = 700$  mK with an applied field of  $H = 0.9$  T. According to the map of the transition at higher temperatures from the previous section, results similar to the zero-field structure can be expected. Using the program BASIREPS from the FULLPROF SUITE, the available irreducible representations (irrep) of the space group were calculated for the propagation vector  $\mathbf{k}_0$ . Of the eight available irreps, the symmetry will separate the results for either moments along the  $c$ -axis or in the  $ab$ -plane. The magnetic contribution will then be treated as the sum of two phases originating from different irreps. Upon refining for the best  $\chi^2$ , two irreps were found to fit the structure, as detailed in Table 4.IIA. The magnetic structure of this phase is drawn in Fig. 4.8A(a). The first irrep carries a moment in  $c$  and is the same as the one representing the zero-field

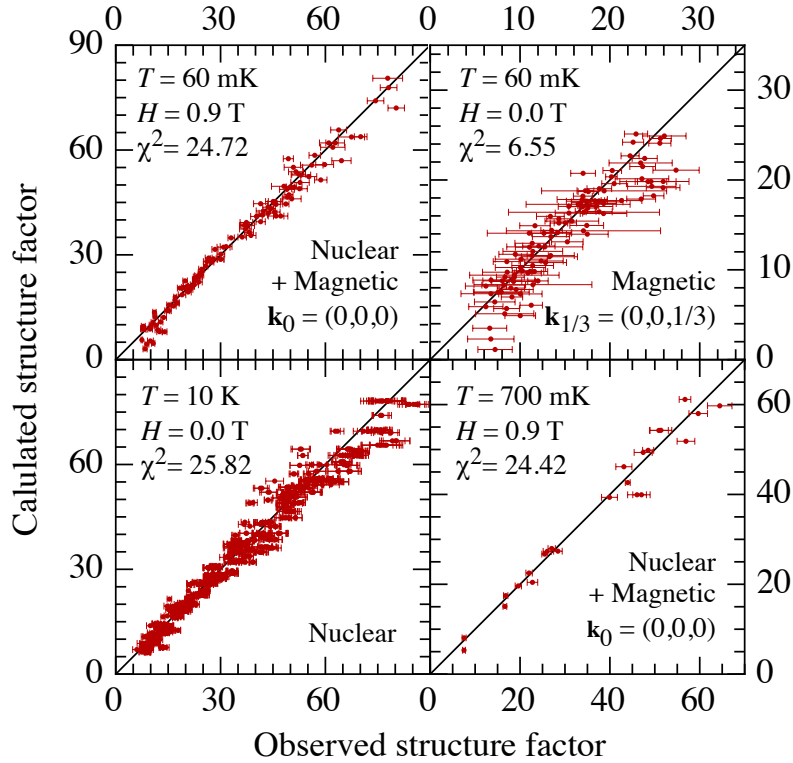


Figure 4.7A – Refinement of the nuclear and magnetic structure. The panels present the calculated structure factors as a function of the observed ones in the various conditions described in the text.

structure, with a simple Néel order. The second irrep is a ferromagnetic contribution along  $b$ , as expected. The best fit, with  $\chi^2 = 24.42$ , is implying an induced moment along the  $a$ -axis on the Néel order of the considerable size of  $1.59\mu_B$ . That contribution is ferromagnetic in the chains, but is antiferromagnetic from one chain to another. This results in moments  $\mu_{H01} = (1.59, 4.31, 6.72)\mu_B$  and  $\mu_{H02} = (0, 1.76, 0)\mu_B$ . Not taking the transverse component of the moment into account results in a much higher  $\chi^2$  of 73.0. Attempts to separate the contributions using more phases or different orientations was unfruitful.

The number of measured Bragg peaks is much higher in the field-induced phase, at  $T = 60$  mK. Nonetheless, the structure described by  $\mathbf{k}_0$  is found to be the same from the one at higher temperatures. Only the moments are slightly different, resulting in  $\mu_{H01} = (1.21, 3.92, 6.70)\mu_B$  and  $\mu_{H02} = (0, 1.60, 0)\mu_B$ , for a  $\chi^2$  of 24.72. Without the



transverse component of the moments along  $a$ , this results in a  $\chi^2$  of 40.1. As opposed to the refinement at  $T = 700$  mK, placing the transverse component of the moment on the other site will only slightly affect the  $\chi^2$ , increasing it to 25.95, and cannot be distributed on both.

A large number of Bragg peaks were finally measured at positions of  $\mathbf{Q}$  corresponding to  $\mathbf{k}_{1/3}$ . The irreps  $\Gamma_1$  and  $\Gamma_2$  of this propagation vector, as seen in Table 4.IIA, will both result in a  $\uparrow\uparrow\downarrow$  motif along the  $b$ -axis — the direction of interest — as well as in the  $a$ -axis. The difference between the two lies in the relative alignment of the moments between chains A and B. With  $\Gamma_1$ , the component along  $b$  is reversed from chain A to chain B, while the component along  $a$  is the same. With  $\Gamma_2$ , the component along  $a$  is reversed from chain A to chain B, while the component along  $b$  is the same. It is then natural to first consider the use of  $\Gamma_2$  to describe the magnetic structure, but the refinement results in an unphysically large moment along the  $a$ -axis and a small contribution along  $b$ , with a  $\chi^2$  of 16.1. Using  $\Gamma_1$  yields a considerably smaller  $\chi^2$  of 6.5. Note that these  $\chi^2$  are lower than the ones for  $\mathbf{k}_0$  only because the error bars are significantly larger on the refinement of  $\mathbf{k}_{1/3}$ . The two other candidate irreps were discarded due to  $\chi^2$  exceeding 150. At last, the possibility of having a mix of irreps was considered by summing the arrangements  $(\Gamma_1 + \Gamma_2)$  and  $(\Gamma_1 - \Gamma_2)$ . With equal contribution from each irrep, the sum results into the expected structure, but did not produce an adequate refinement. The best refinement then results in a contribution of the phase  $\mathbf{k}_{1/3}$ , for the successive atoms of a chain of the site 2, of  $\boldsymbol{\mu} = (-1.26, 4.52, 0)\mu_B$ ,  $(-1.26, 4.52, 0)\mu_B$  and  $(4.62, -9.05, 0)\mu_B$ , as drawn in Fig. 4.8A(b). To verify the validity of this representation, a refinement was performed without the use of symmetry models. All magnetic and non-magnetic atoms of the unit cell were individually positioned, and the magnetic moment on each independent atom was free to align in any directions. This results in a  $\chi^2$  of the same order, but more importantly, the overall arrangement of the structure is similar — a moment with a transverse component and reversed moments from chain A to B.

When the contributions of  $\mathbf{k}_0$  and  $\mathbf{k}_{1/3}$  are summed as refined, this results in an unphysical result, as the chains A and B of site 2 would host largely different moments. This is not consistent with the presence of a plateau in the magnetization. On the other

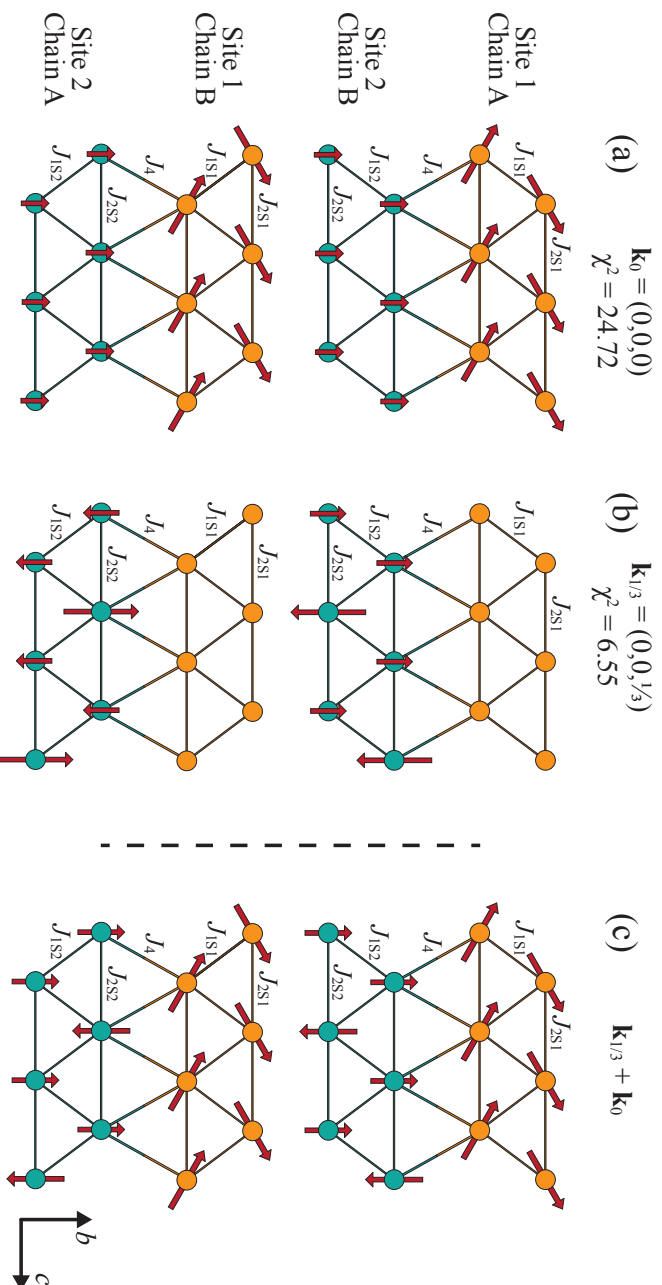


Figure 4.8A – Contribution of each phase to the magnetic structure at  $T = 60$  mK and  $H = 0.9$  T. The structure is presented in the  $bc$ -plane to better outline the chains and the size of the moments, and only the rare earth chains are shown for the purpose of clarity. The structure of the phase from the magnetic order  $\mathbf{k}_0$  and  $\mathbf{k}_{1/3}$  are the representations from the refinements with the best  $\chi^2$ . In the phase  $\mathbf{k}_0$ , all Ho atoms have a component of their magnetic moments along the field in  $b$ . The site 1, while having a stronger ferromagnetic component, still presents the anti-ferromagnetic ordering along  $c$ . It also has a transverse moment along  $a$ , which is ferromagnetic in the chains and antiferromagnetic from one to the other. The phase  $\mathbf{k}_{1/3}$  shows a  $\uparrow\uparrow\downarrow$  structure on site 2 and no moments on site 1. As dictated by the irrep, the sign of the moments are reversed on the chain B. The structure on the right is a presentation of the sum of the phases  $\mathbf{k}_0$  and  $\mathbf{k}_{1/3}$  in a situation where the chains of site 2 have their moments in the same direction.

Table 4.IIA – Basis vectors of the irreducible representations of the space group  $Pnam$  (No. 62), where the magnetic ions occupy position  $4c$  which has a  $m$  symmetry, for the propagation vector  $\mathbf{k}_0$  and  $\mathbf{k}_{1/3}$  of the magnetic structures of  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ .

$\mathbf{k}_0$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$
$x, y, z$	$(0, 0, C_3)$	$(C_1, C_2, 0)$
$-x, -y, z + \frac{1}{2}$	$(0, 0, -C_3)$	$(C_1, C_2, 0)$
$x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$	$(0, 0, C_3)$	$(-C_1, C_2, 0)$
$-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z$	$(0, 0, -C_3)$	$(-C_1, C_2, 0)$
$\mathbf{k}_{1/3}$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$
$x, y, z$	$2(C_1, C_2, C_3)$	$2(C_1, C_2, C_3)$
$-x, -y, z + \frac{1}{2}$	$(C_1(-1 + i\sqrt{3}), C_2(-1 + i\sqrt{3}), C_3(1 - i\sqrt{3}))$	$(C_1(1 - i\sqrt{3}), C_2(1 - i\sqrt{3}), C_3(-1 + i\sqrt{3}))$
$x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$	$(C_1(-1 + i\sqrt{3}), C_2(1 - i\sqrt{3}), C_3(1 - i\sqrt{3}))$	$(C_1(-1 + i\sqrt{3}), C_2(1 - i\sqrt{3}), C_3(1 - i\sqrt{3}))$
$-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z$	$2(C_1, -C_2, C_3)$	$2(-C_1, C_2, -C_3)$

hand, the quality of the refinement shows a certain degree of confidence in the structure described above. Isolating the chain A from the rest of the structure, the summation of the contributions along  $b$  gives successive moments of  $6.12\mu_B$ ,  $6.12\mu_B$  and  $-7.45\mu_B$ , as drawn in Fig. 4.8A(c). As the plateau in magnetization is narrow and not perfectly flat, a perfect balance in the summation was not expected.

#### 4.4.4 Discussion and conclusion

As mentioned by Petrenko *et al.*[37] concerning the description of the field-induced phase of  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$ , the refinement of the magnetic structure in field is challenging. While  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  most certainly share similarities with the former, some distinctions are noteworthy. First of all, as opposed to  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$ , where the induced magnetic phase is described by  $\mathbf{k} = (0, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ , our propagation vector is not leading to a separation of each rare earth site into independent orbits, decoupling the chains. Secondly,  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  is developing a long-range order in FC conditions, properly stabilizing the structure, while the order in  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  remains short-ranged in both FC and ZFC conditions. The magnetization curves measured by Hayes *et al.* are also exhibiting a much narrower plateau in  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  than in  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$ , which could be an indication of a less robust order.

The short-range nature of the correlations might be an explanation for the peculiar refinement of the magnetic structure in the field-induced phase, as this transposes in magnetic Bragg peaks not carrying the entirety of the moment. However, attempt to separate Gaussian-type from Lorentzian-type peaks in the refinement did not yield a different result.

The effect of magnetization also appears to be much more important than expected, and one site develops a ferromagnetic moment twice as large as the other. This could be simply due to the nature of the zero-field order, one being simple and the other double Néel. In  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$ , the order along  $c$  is a double Néel order, and does not develop a significant magnetization. Finally, the presence of an induced moment along the  $a$ -axis is unexpected. Unlike in  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$ , this transverse component does not provide a finite magnetization, and is present on both  $\mathbf{k}_0$  and  $\mathbf{k}_{1/3}$ , on different sites.

While a field-induced phase has been observed through heat capacity and magnetiza-

tion measurements in many compounds, only  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  has been studied by neutron scattering. Additional measurement on known systems like  $\text{SrEr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrYb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  or  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  would be more than interesting in the hope of understanding the reasons behind these behaviors. While the zero-field orders are yet to be fully understood across the entire family, one avenue would be the complete characterization of the CEF that might hold the key to the proper description of the strength of the interactions, source of the frustration. It might then be easier to predict the in-field behavior and understand the discrepancies between the different members.

#### **4.4.5 Acknowledgements**

This research received support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT), and the Canada Research Chair Foundation. This work was additionally supported by the Swiss State Secretariat for Education, Research and Innovation (SERI) through a CRG-grant.

## 4.5 Retour sur l'article

Malgré l'acquisition de données de qualité, leurs analyse et interprétation demeurent une tâche difficile. Le modèle ANNNI et l'apparente simplicité de la formation d'un ordre magnétique  $\uparrow\uparrow\downarrow$  dans le diagramme de phase sont des cas très idéalisés qu'un système réel possédant interactions 3D ne peut réaliser. Il existe une multitude d'ordres possibles et les diagrammes de phases avec l'application de champs magnétiques sont très variés [92, 31, 32]. Entre autre, Starykh *et al.* [31] font une revue intéressante des arrangements de spins auxquels est sujette une maille triangulaire. Avec l'application d'un champ magnétique, et tout dépendant du ratio des constantes d'échange des premier et deuxième plus proches voisins, il y a formation d'ordres planaires et colinéaires. Ceci comprend notamment la formation d'un ordre chiral. Il a d'ailleurs été démontré par analyse numérique que dans les chaînes frustrées, les spins ont tendance à effectuer un mouvement de rotation dans un plan et un sens préférentiel, et ce, malgré l'absence d'ordre à longue portée [77]. Cependant, les études expérimentales concernant l'observation de telles phases sont encore embryonnaires.

Compte tenu de la complexité de ces modèles, il est difficile d'y incorporer l'effet du comportement magnétique des sites inéquivalents sur lesquels les moments magnétiques s'ordonnent dans des directions différentes. L'élaboration de modèles théoriques complets semble donc nécessiter de nouvelles recherches et ne pourra s'appuyer uniquement sur la littérature existante. Il sera aussi question de déterminer à quel point le  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  peut être considéré comme un système magnétique *quantique*. Les études théoriques traitent de systèmes de spins  $S = 1/2$ , alors qu'avec un état fondamental du  $\text{Ho}^{3+}$  de  $J = 8$ , ce composé n'entre pas dans ce critère. Toutefois, la formation de plateaux dans l'aimantation et dans l'intensité de la diffraction à  $T > T_N$  sont des comportements magnétiques normalement qualifiés de quantiques.

## 4.6 Contribution des auteurs

J'ai assumé la rédaction de l'article, tout comme la croissance des échantillons. La proposition d'expérience a été écrite par Nicolas Gauthier, alors étudiant au doctorat au

PSI, en Suisse. Ce dernier a également effectué la coupe et l'alignement des axes cristallographiques par diffraction Laue. Les mesures effectuées à l'ILL, en France, ont été menées par moi-même avec la collaboration de Nicolas Gauthier et d'Éric Ressouche, scientifique responsable du diffractomètre D23. Tous les scripts d'analyse sont des créations originales. Andrea D. Bianchi et Michel Kenzelmann ont supervisé le volet scientifique du projet.





## CONCLUSION

À peine plus de 10 ans après le début des études sur les composés de la famille  $AkLn_2O_4$ , il a été clairement démontré que ces systèmes possèdent des caractéristiques autant variées qu'intéressantes. Un premier fait marquant est de voir chaque membre de la famille posséder une configuration magnétique propre, que ce soit la coexistence d'ordres à longue et à courte portée pour le  $SrEr_2O_4$  [57, 55] et le  $SrHo_2O_4$  [59, 25, 36], deux ordres à longue portée pour le  $SrYb_2O_4$  [34] ou même aucun ordre magnétique pour le  $SrDy_2O_4$  [25, 61, 37]. Dans le cas spécifique des composés à base de Ba, d'autres publications montrent également un mélange d'ordres à longue et à courte portée avec le  $BaNd_2O_4$  [84], alors que  $BaTb_2O_4$  ne développe pas d'ordre magnétique à longue portée [85]. Ce dernier présente toutefois un fort signal diffus dans les mesures de diffraction de neutrons dont la nature n'est pas abordée.

La cause des différences entre ces composés n'est pas claire. Il semble toutefois être la norme d'observer la présence de corrélations magnétiques localisées dans les chaînes et la nature des corrélations ou de l'ordre à longue portée dépend selon toute vraisemblance du ratio d'interaction  $J_2/J_1$ , tel que discuté dans le contexte du modèle ANNNI. Cependant, ce modèle ne procure aucune information concernant la raison des alignements particuliers des moments de chaque site indépendant, soit dans le plan  $ab$  ou selon l'axe  $c$ . Outre ce ratio, le couplage entre les chaînes, bien que très faible, est une condition nécessaire à l'obtention de pics de Bragg magnétiques et l'observation d'une température de transition  $T_N$ . Cependant, il est soutenu que l'absence d'ordre à longue portée dans le  $SrHo_2O_4$  [36] et le  $SrDy_2O_4$  [61] provient de la dynamique de domaines dans les chaînes piégés par les interactions 3D. Ce mécanisme stabilise une phase à basse température sans ordre à longue portée, mais avec des segments de chaînes bien ordonnés et séparés par des murs de domaines bougeant très lentement.

Il est aussi possible que la réalisation d'un ordre à longue portée soit tout simplement impossible en raison d'un ratio d'interaction  $J_2/J_1$  trop près de la valeur critique de 0.5, indépendamment de l'influence extra-chaîne. Les composés  $BaDy_2O_4$  et  $BaHo_2O_4$  semblent en effet très près de posséder de tels ratios d'interaction dans les chaînes où

les corrélations magnétiques persistent à basse température. Il s'agit donc de frustration magnétique dans sa plus pure définition.

Parmi les autres caractéristiques de cette famille de composées, il faut noter l'apparence de développement d'un état fondamental possédant des propriétés d'un liquide de spins, détecté dans le  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  grâce à des mesures de vitesse d'ultrasons [63] et de  $\mu\text{SR}$  [88], ainsi que par le développement de plateaux dans l'aimantation et de nouvelles phases magnétiques sous l'application d'un champ magnétique [33, 37, 38].

De part ces questionnements, il est attendu que les projets exposés dans cette thèse feront l'objet de développements futurs. Une première piste de recherche provient de la résolution de la structure magnétique de ces matériaux. Dans le cas du  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ , elle laisse présager la coexistence d'ordres magnétiques et de fluctuations magnétiques sur un même site inéquivalent. Ce comportement est analogue au phénomène de fragmentation magnétique, récemment observé dans les pyrochlores, où il y a superposition d'un état antiferromagnétique ordonné et de corrélations magnétiques provenant d'une phase de Coulomb [87, 20]. Dans le cas du  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ , nous observons deux ensembles de pics de Bragg magnétiques avec différentes températures de transition, mais dont la direction des moments suggère la cohabitation sur un seul site inéquivalent. Il y aurait donc une séparation de la phase magnétique en deux ordres distincts, variant selon la température — en plus de la présence de fortes corrélations à courte portée sur l'autre site inéquivalent. Malgré la similitude en apparence de ces composés, les mécanismes de formation d'ordres magnétiques semblent très différents.

Afin de contribuer à l'avancement de ce projets, un aspect nécessitant une attention particulière est sans doute l'optimisation des techniques de croissance dans le but d'obtenir des monocristaux de plus grande dimension. Il sera alors possible de mesurer l'aimantation selon les différents axes cristallographiques afin de voir la correspondance entre les axes faciles et la direction des moments magnétiques, ainsi que l'éventuelle formation de plateaux. De nouvelles expériences de neutrons seront également envisageables. La diffusion inélastique sur des monocristaux permettra entre autres d'étudier avec plus de précision les CEF et la direction des excitations. La diffraction permettra tant qu'à elle d'obtenir les longueurs de corrélation dans chacun des axes cristallogra-

phiques. Il sera possible à ce moment seulement de déterminer si le  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  et le  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$  présentent réellement des interactions à longue portée. En raison de la formation de pics de Bragg magnétiques, cela constitue une proposition logique. Dans le cas du  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$ , la présence de pics étroits avec un vecteur de propagation  $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , donc dans les directions  $H$ ,  $K$  et  $L$ , pointe fortement dans cette direction. Cependant, la diffraction sur des monocristaux de  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  a permis de montrer que des interactions sont plutôt à courte portée, et ce, malgré l'apparente formation de pics de Bragg magnétiques. Ces mesures permettront aussi d'effectuer une distinction entre la diffraction provenant des sites inéquivalents. Il sera aussi possible de confirmer hors de tout doute la coexistence des fluctuations magnétiques sous forme de diffraction diffuse et d'ordre magnétique sur un même site.

Beaucoup de questions demeurent donc sans réponse à l'issue de cette thèse et il sera important d'y répondre avant d'effectuer des mesures de diffraction de neutrons en champ magnétique. L'étude de la phase induite en champ magnétique du  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  s'est avérée une tâche plus ardue qu'anticipée, et ce, malgré une connaissance approfondie des interactions à champ nul. L'identification de la structure magnétique à l'intérieur des symétries disponibles montre des affinements de bonne qualité, mais dont l'interprétation n'est pas complète. L'observation d'aimantation non-uniforme de forte intensité et le développement de moments magnétiques transversaux suggèrent un mécanisme d'aimantation plus complexe qu'une simple transition via une phase intermédiaire avec un agencement de spins  $\uparrow\uparrow\downarrow$ . L'ordre magnétique dans la phase induite est de plus courte portée que l'ordre obtenu à champ nul, pouvant être signe de fluctuations ou de formation de domaines magnétiques. Il serait d'ailleurs intéressant d'étudier la transition observée en aimantation avec un champ magnétique parallèle à l'axe  $c$ . Il pourrait également y avoir la présence d'une phase induite localisée sur un autre site inéquivalent et un parallèle pourrait s'effectuer entre les deux mesures. Avant de proposer de nouvelles expériences, il sera également judicieux d'examiner plus en détail les modèles théoriques disponibles dans la littérature et d'élargir les collaborations académiques en ce sens.

En guise de conclusion à cette thèse, il y a espoir que les recherches et travaux présentés sauront inspirer de présents et futurs collègues. Les perspectives ne sont pas sans

défi — mais en toute honnêteté — aucun projet intéressant ne le sera. *Parfois, un peu de frustration peut rendre la vie intéressante* [1].

## BIBLIOGRAPHY

- [1] Balents, L. Spin liquids in frustrated magnets. *Nature* **464**, 199–208 (2010).
- [2] Gingras, M. J. P. & McClarty, P. A. Quantum spin ice: a search for gapless quantum spin liquids in pyrochlore magnets. *Reports On Progress In Physics* **77**, 056501 (2014).
- [3] Anderson, P. W. Resonating valence bonds: A new kind of insulator? *Materials Research Bulletin* **8**, 153–160 (1973).
- [4] von Klitzing, K., Dorda, G. & Pepper, M. New method for high accuracy determination of the fine structure constant based on quantized Hall resistance. *Physical Review Letters* **45**, 494–497 (1980).
- [5] Laughlin, R. B. Quantized Hall conductivity in two dimensions. *Physical Review B* **23**, 5632–5633 (1981).
- [6] Prévost, B., Gauthier, N., Pomjakushin, V. Y., Delley, B., Walker, H. C., Kenzelmann, M. & Bianchi, A. D. Coexistence of magnetic fluctuations and long-range orders in the one-dimensional  $J_1 - J_2$  zigzag chains materials  $\text{BaDy}_2\text{O}_4$  and  $\text{BaHo}_2\text{O}_4$ . Prépublication arXiv:1805.04694 (2018).
- [7] Prévost, B., Gauthier, N., Ressouche, E., Kenzelmann, M. & Bianchi, A. D. Development of field-induced short-range magnetic correlations in the frustrated system  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ . To be published.
- [8] Blundell, S. *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford University Press, United-Kingdom, 2001).
- [9] Skomski, R. *Simple Models of Magnetism* (Oxford University Press, United-Kingdom, 2008).
- [10] Majumdar, C. K. & Ghosh, D. K. On Next-Nearest-Neighbor Interaction in Linear Chain. I. *Journal of Mathematical Physics* **10**, 1388–1398 (1969).
- [11] Majumdar, C. K. Antiferromagnetic model with known ground state. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **3**, 911–915 (1970).
- [12] White, S. R. & Affleck, I. Dimerization and incommensurate spiral spin correlations in the zigzag spin chain: Analogies to the Kondo lattice. *Physical Review B* **54**, 9862–9869 (1996).

- [13] Lebernegg, S., Janson, O., Rousochatzakis, I., Nishimoto, S., Rosner, H. & Tsirlin, A. A. Frustrated spin chain physics near the Majumdar-Ghosh point in szenicsite  $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_4$ . *Physical Review B* **95**, 035145 (2017).
- [14] Harris, M. J., Bramwell, S. T., McMorrow, D. F., Zeiske, T. & Godfrey, K. W. Geometrical Frustration in the Ferromagnetic Pyrochlore  $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical Review Letters* **79**, 2554 (1997).
- [15] Gardner, J. S., Dunsiger, S. R., Gaulin, B. D., Gingras, M. J. P., Greedan, J. E., Kiefl, R. F., Lumsden, M. D., MacFarlane, W. A., Raju, N. P., Sonier, J. E., Swainson, I. & Tun, Z. Cooperative Paramagnetism in the Geometrically Frustrated Pyrochlore Antiferromagnet  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . *Physical Review Letters* **82**, 1012–1015 (1999).
- [16] Bramwell, S. T. & Gingras, M. J. P. Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials. *Science* **294**, 1495–1501 (2001).
- [17] Gardner, J. S., Gingras, M. J. P. & Greedan, J. E. Magnetic pyrochlore oxides. *Reviews Of Modern Physics* **82**, 53–107 (2010).
- [18] Castelnovo, C., Moessner, R. & Sondhi, S. L. Magnetic monopoles in spin ice. *Nature* **451**, 42–45 (2008).
- [19] Bramwell, S. T., Giblin, S. R., Calder, S., Aldus, R., Prabhakaran, D. & Fennell, T. Measurement of the charge and current of magnetic monopoles in spin ice. *Nature* **461**, 956–959 (2009).
- [20] Petit, S., Lhotel, E., Canals, B., Ciomaga Hatnean, M., Ollivier, J., Mutka, H., Ressouche, E., Wildes, A. R., Lees, M. R. & Balakrishnan, G. Observation of magnetic fragmentation in spin ice. *Nature Physics* **12**, 746–750 (2016).
- [21] Ramirez, A. P. Strongly Geometrically Frustrated Magnets. *Annual Reviews in Materials Science* **24**, 453–480 (1994).
- [22] Furrer, A., Mesot, J. & Strässle, T. *Neutron Scattering in Condensed Matter Physics*, vol. 4 of *Series on Neutron Techniques and Applications* (World Scientific, Singapore, 2011).
- [23] Lacroix, C., Mendels, P. & Mila, F. *Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory*, vol. 164 of *Springer Series in Solid-State Sciences* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2011).

- [24] Karunadasa, H., Huang, Q., Ueland, B., Lynn, J. W., Schiffer, P., Regan, K. & Cava, R. J. Honeycombs of triangles and magnetic frustration in  $\text{SrL}_2\text{O}_4$  ( $L=\text{Gd}$ , Dy, Ho, Er, Tm, and Yb). *Physical Review B* **71**, 144414 (2005).
- [25] Fennell, A., Pomjakushin, V. Y., Uldry, A., Delley, B., Prévost, B., Désilets-Benoit, A., Bianchi, A. D., Bewley, R. I., Hansen, B. R., Klimczuk, T., Cava, R. J. & Kenzelmann, M. Evidence for  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$  and  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  as model  $J_1$ - $J_2$  zigzag chain materials. *Physical Review B* **89**, 224511 (2014).
- [26] Osborne, R., Lovesey, S. W., Taylor, A. D. & Balcar, E. Intermultiplet Transitions using Neutron Spectroscopy. In Gschneidner Jr, K. A. & Eyring, L. (eds.) *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Elsevier Science Publishers, 1991).
- [27] Warren, B. E. X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices. *Physical Review* **59**, 693–698 (1941).
- [28] Jones, R. C. X-Ray Diffraction by Randomly Oriented Line Gratings. *Acta Crystallographica* **2**, 252–257 (1949).
- [29] Selke, W. The ANNNI model—theoretical analysis and experimental application. *Physics Reports* **170**, 213–264 (1988).
- [30] Petrenko, O. A. Low-temperature magnetism in the honeycomb systems  $\text{SrLn}_2\text{O}_4$  (Review Article). *Low Temperature Physics* **40**, 106–112 (2014).
- [31] Starykh, O. A. Unusual ordered phases of highly frustrated magnets: a review. *Reports On Progress In Physics* **78**, 052502 (2015).
- [32] Wosnitza, J., Zvyagin, S. A. & Zherlitsyn, S. Frustrated magnets in high magnetic fields—selected examples. *Reports On Progress In Physics* **79**, 074504 (2016).
- [33] Hayes, T. J., Young, O., Balakrishnan, G. & Petrenko, O. A. Magnetisation Studies of Geometrically Frustrated Antiferromagnets  $\text{SrLn}_2\text{O}_4$ , with  $Ln = \text{Er}$ , Dy, and Ho. *Journal Of The Physical Society Of Japan* **81**, 024708 (2012).
- [34] Quintero-Castro, D. L., Lake, B., Reehuis, M., Niazi, A., Ryll, H., Islam, A. T. M. N., Fennell, T., Kimber, S. A. J., Klemke, B., Ollivier, J., Garcia Sakai, V., Deen, P. P. & Mutka, H. Coexistence of long- and short-range magnetic order in the frustrated magnet  $\text{SrYb}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B* **86**, 064203 (2012).
- [35] Okunishi, K. & Tonegawa, T. Fractional  $S^z$  excitation and its bound state around the  $1/3$  plateau of the  $S = 1/2$  Ising-like zigzag XXZ chain. *Physical Review B* **68**, 224422 (2003).

- [36] Wen, J. J., Tian, W., Garlea, V. O., Koochpayeh, S. M., McQueen, T. M., Li, H.-F., Yan, J. Q., Rodriguez-Rivera, J. A., Vaknin, D. & Broholm, C. L. Disorder from order among anisotropic next-nearest-neighbor Ising spin chains in SrHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Physical Review B* **91**, 054424 (2015).
- [37] Petrenko, O. A., Young, O., Brunt, D., Balakrishnan, G., Manuel, P., Khalyavin, D. D. & Ritter, C. Evolution of spin correlations in SrDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in an applied magnetic field. *Physical Review B* **95**, 104442 (2017).
- [38] Gauthier, N., Fennell, A., Prévost, B., Désilets-Benoit, A., Dabkowska, H. A., Zaharko, O., Frontzek, M., Sibille, R., Bianchi, A. D. & Kenzelmann, M. Field dependence of the magnetic correlations of the frustrated magnet SrDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Physical Review B* **95**, 184436 (2017).
- [39] Doi, Y., Nakamori, W. & Hinatsu, Y. Crystal structures and magnetic properties of magnetically frustrated systems BaLn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ba<sub>3</sub>Ln<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (Ln = lanthanide). *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 333–344 (2006).
- [40] Besara, T., Lundberg, M. S., Sun, J., Ramirez, D., Dong, L., Whalen, J. B., Vasquez, R., Herrera, F., Allen, J. R., Davidson, M. W. & Siegrist, T. Single crystal synthesis and magnetism of the BaLn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> family (Ln = lanthanide). *Progress in Solid State Chemistry* **42**, 23–36 (2014).
- [41] Uldry, A., Vernay, F. & Delley, B. Systematic computation of crystal-field multiplets for x-ray core spectroscopies. *Physical Review B* **85**, 125133 (2012).
- [42] Lopato, L. M. Highly refractory oxide systems containing oxides of rare-earth elements. *Ceramurgia International* **2**, 18–32 (1976).
- [43] Hodorowicz, E., Hodorowicz, S. A. & Eick, H. A. Phases observed at 900–1100°C in the binary Ln–Ba–O systems for Ln = Dy, Ho, Er, Tm, and Yb. *Journal of Solid State Chemistry* **84**, 401–407 (1990).
- [44] Kobayashi, H., Ogino, H., Nakamura, K., Mori, T., Yamamura, H. & Mitamura, T. Order–Disorder Transition of BaM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Bodies (M: La, Nd, Sm, Gd, Ho or Y) Synthesized by Sintering of BaCO<sub>3</sub>–M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixtures. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **102**, 583–586 (1994).
- [45] Toby, B. H. & Von Dreele, R. B. *GSAS-II*: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography* **46**, 544–549 (2013).



- [46] Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. *Solid State Physics* (Thomson Learning, 1976).
- [47] Marder, M. P. *Condensed Matter Physics* (John Wiley & Sons, 2010).
- [48] Lounasmaa, O. V. Nuclear Specific Heats in Metals and Alloys. In Freeman, A. J. & Frankel, R. B. (eds.) *Hyperfine Interactions in Matter*, 467 (Academic Press, 1967).
- [49] Bewley, R. I., Eccleston, R. S., McEwen, K. A., Hayden, S. M., Dove, M. T., Bennington, S. M., Treadgold, J. R. & Coleman, R. L. S. MERLIN, a new high count rate spectrometer at ISIS. *Physica B: Condensed Matter* **385-386**, 1029–1031 (2006).
- [50] Schmitt, D. & Ouladdiaf, B. Absorption Correction for Annular Cylindrical Samples in Powder Neutron Diffraction. *Journal of Applied Crystallography* **31**, 620–624 (1998).
- [51] National Institut of Standard and Technology (NIST) - Center for Neutron Research. How thick should my sample be? (2007). URL [www.ncnr.nist.gov/instruments/dcs/dcs\\_usersguide/how\\_thick\\_sample](http://www.ncnr.nist.gov/instruments/dcs/dcs_usersguide/how_thick_sample).
- [52] National Institut of Standard and Technology (NIST) - Center for Neutron Research. Neutron activation and scattering calculator. URL [www.ncnr.nist.gov/resources/activation/](http://www.ncnr.nist.gov/resources/activation/).
- [53] Paul Scherrer Institut (PSI). HRPT: High-Resolution Powder Diffractometer for Thermal Neutrons. (2017). URL [www.psi.ch/sinq/hrpt](http://www.psi.ch/sinq/hrpt).
- [54] Fischer, P., Frey, G., Koch, M., Könnecke, M., Pomjakushin, V., Schefer, J., Thut, R., Schlumpf, N., Bürge, R., Greuter, U., Bondt, S. & Berruyer, E. High-resolution powder diffractometer HRPT for thermal neutrons at SINQ. *Physica B: Condensed Matter* **276-278**, 146–147 (2000).
- [55] Petrenko, O. A., Balakrishnan, G., Wilson, N. R., de Brion, S., Suard, E. & Chapon, L. C. Low-temperature magnetic ordering in SrEr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Physical Review B* **78**, 184410 (2008).
- [56] Ghosh, S., Zhou, H. D., Balicas, L., Hill, S., Gardner, J. S., Qiu, Y. & Wiebe, C. R. Short range ordering in the modified honeycomb lattice compound SrHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 164203 (2011).

- [57] Hayes, T. J., Balakrishnan, G., Deen, P. P., Manuel, P., Chapon, L. C. & Petrenko, O. A. Coexistence of the long-range and short-range magnetic order components in SrEr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Physical Review B* **84**, 174435 (2011).
- [58] Young, O., Chapon, L. C. & Petrenko, O. A. Low temperature magnetic structure of geometrically frustrated SrHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Physics: Conference Series* **391**, 012081 (2012).
- [59] Young, O., Wildes, A. R., Manuel, P., Ouladdiaf, B., Khalyavin, D. D., Balakrishnan, G. & Petrenko, O. A. Highly frustrated magnetism in SrHo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Coexistence of two types of short-range order. *Physical Review B* **88**, 024411 (2013).
- [60] Li, H.-F., Senyshyn, A., Fabelo, O., Persson, J., Hou, B., Boehm, M., Schmalzl, K., Schmidt, W., Vassalli, J.-P., Thakuria, P., Sun, X., Wang, L., Khazaradze, G., Schmitz, B., Zhang, C., Roth, G., Roca, J. G. & Wildes, A. Absence of magnetic ordering in the ground state of a SrTm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystal. *J. Mater. Chem. C* **3**, 7658–7668 (2015).
- [61] Gauthier, N., Fennell, A., Prévost, B., Uldry, A. C., Delley, B., Sibille, R., Désilets-Benoit, A., Dabkowska, H. A., Nilsen, G. J., Regnault, L.-P., White, J. S., Niedermayer, C., Pomjakushin, V., Bianchi, A. D. & Kenzelmann, M. Absence of long-range order in the frustrated magnet SrDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub> due to trapped defects from a dimensionality crossover. *Physical Review B* **95**, 134430 (2017).
- [62] Cheffings, T. H., Lees, M. R., Balakrishnan, G. & Petrenko, O. A. Magnetic field-induced ordering in SrDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 256001 (2013).
- [63] Bidaud, C., Simard, O., Quirion, G., Prévost, B., Daneau, S., Bianchi, A. D., Dabkowska, H. A. & Quilliam, J. A. Dimensionality and irreversibility of field-induced transitions in SrDy<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Physical Review B* **93**, 060404 (2016).
- [64] Fennell, T., Kenzelmann, M., Roessli, B., Mutka, H., Ollivier, J., Ruminy, M., Stuhr, U., Zaharko, O., Bovo, L., Cervellino, A., Haas, M. K. & Cava, R. J. Magnetoelastic Excitations in the Pyrochlore Spin Liquid Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Physical Review Letters* **112**, 017203 (2014).
- [65] Mikeska, H.-J. & Kolezhuk, A. K. *Quantum Magnetism*, vol. 645 of *Lecture Notes in Physics* (Springer, Berlin Heidelberg, 2004).
- [66] Ising, E. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik* **31**, 253–258 (1925).

- [67] Heisenberg, W. Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik* **49**, 619–636 (1928).
- [68] Bethe, H. Zur Theorie der Metalle. *Zeitschrift für Physik* **71**, 205–226 (1931).
- [69] Mermin, N. D. & Wagner, H. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Physical Review Letters* **17**, 1133–1136 (1966).
- [70] Faddeev, L. D. & Takhtajan, L. A. What is the spin of a spin wave? *Physics Letters A* **85**, 375–377 (1981).
- [71] Haldane, F. D. M. Continuum dynamics of the 1-D Heisenberg antiferromagnet: Identification with the O(3) nonlinear sigma model. *Physics Letters A* **93**, 464–468 (1983).
- [72] Haldane, F. D. M. Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets: Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Néel State. *Physical Review Letters* **50**, 1153–1156 (1983).
- [73] Dagotto, E. & Rice, T. M. Surprises on the Way from One- to Two-Dimensional Quantum Magnets: The Ladder Materials. *Science* **271**, 618–623 (1996).
- [74] Affleck, I. Theory of Haldane-gap antiferromagnets in applied fields. *Physical Review B* **41**, 6697–6702 (1990).
- [75] Oshikawa, M., Yamanaka, M. & Affleck, I. Magnetization Plateaus in Spin Chains: “Haldane Gap” for Half-Integer Spins. *Physical Review Letters* **78**, 1984–1987 (1997).
- [76] Heidrich-Meisner, F., Sergienko, I. A., Feiguin, A. E. & Dagotto, E. R. Universal emergence of the one-third plateau in the magnetization process of frustrated quantum spin chains. *Physical Review B* **75**, 064413 (2007).
- [77] McCulloch, I. P., Kube, R., Kurz, M., Kleine, A., Schollwöck, U. & Kolezhuk, A. K. Vector chiral order in frustrated spin chains. *Physical Review B* **77**, 094404 (2008).
- [78] Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter* **192**, 55–69 (1993).

- [79] Li, H.-F., Zhang, C., Senyshyn, A., Wildes, A., Schmalzl, K., Schmidt, W., Boehm, M., Ressouche, E., Hou, B., Meuffels, P., Roth, G. & Brückel, T. Incommensurate antiferromagnetic order in the manifoldly-frustrated  $\text{SrTb}_2\text{O}_4$  with transition temperature up to 4.28 K. *Frontiers in Physics* **2**, 42 (2014).
- [80] Malkin, B. Z., Nikitin, S. I., Mumdzhi, I. E., Zverev, D. G., Yusupov, R. V., Gilmudinov, I. F., Batulin, R., Gabbasov, B. F., Kiiamov, A. G., Adroja, D. T., Young, O. & Petrenko, O. A. Magnetic and spectral properties of the multisublattice oxides  $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Er}^{3+}$  and  $\text{SrEr}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B* **92**, 094415 (2015).
- [81] Yamani, Z., Tun, Z. & Ryan, D. H. Neutron scattering study of the classical antiferromagnet  $\text{MnF}_2$ : a perfect hands-on neutron scattering teaching course. *Canadian Journal of Physics* **88**, 771–797 (2010).
- [82] Stephenson, J. Two one-dimensional Ising models with disorder points. *Canadian Journal of Physics* **48**, 1724–1734 (1970).
- [83] Haraldsen, J. T., Barnes, T. & Musfeldt, J. L. Neutron scattering and magnetic observables for  $S = 1/2$  spin clusters and molecular magnets. *Physical Review B* **71**, 064403 (2005).
- [84] Aczel, A. A., Li, L., Garlea, V. O., Yan, J. Q., Weickert, F., Jaime, M., Maiorov, B., Movshovich, R., Civale, L., Keppens, V. & Mandrus, D. Magnetic ordering in the frustrated  $J_1$ - $J_2$  Ising chain candidate  $\text{BaNd}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B* **90**, 134403 (2014).
- [85] Aczel, A. A., Li, L., Garlea, V. O., Yan, J. Q., Weickert, F., Zapf, V. S., Movshovich, R., Jaime, M., Baker, P. J., Keppens, V. & Mandrus, D. Spin-liquid ground state in the frustrated  $J_1$ - $J_2$  zigzag chain system  $\text{BaTb}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B* **92**, 041110 (2015).
- [86] Young, O., Balakrishnan, G., Lees, M. R. & Petrenko, O. A. Magnetic properties of geometrically frustrated  $\text{SrGd}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B* **90**, 094421 (2014).
- [87] Brooks-Bartlett, M. E., Banks, S. T., Jaubert, L. D. C., Harman-Clarke, A. & Holdsworth, P. C. W. Magnetic-Moment Fragmentation and Monopole Crystallization. *Physical Review X* **4**, 011007 (2014).
- [88] Gauthier, N., Prévost, B., Amato, A., Baines, C., Pomjakushin, V., Bianchi, A. D., Cava, R. J. & Kenzelmann, M. Evidence for spin liquid ground state in  $\text{SrDy}_2\text{O}_4$  frustrated magnet probed by  $\mu\text{SR}$ . *Journal of Physics: Conference Series* **828**, 012014 (2017).

- [89] Morita, T. & Horiguchi, T. Spin orderings of the one-dimensional Ising magnet with the nearest and next nearest neighbor interaction. *Physics Letters A* **38**, 223–224 (1972).
- [90] Balakrishnan, G., Hayes, T. J., Petrenko, O. A. & McK Paul, D. High quality single crystals of the  $\text{SrR}_2\text{O}_4$  family of frustrated magnets. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 012202 (2008).
- [91] Institut Laue-Langevin (ILL). D23 - Thermal neutron lifting-counter two-axis diffractometer (2017). URL [www.ill.eu/d23](http://www.ill.eu/d23).
- [92] Schollwöck, U., Richter, J., Farnell, D. J. J. & Bishop, R. F. *Quantum Magnetism*, vol. 645 (Springer, Berlin Heidelberg, 2004).