

Université de Montréal

**Synthèse et étude des caractéristiques thermodynamiques du $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
monocristallin**

par
Jérémi Dudemaine

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique de la matière condensée

Août, 2019

© Jérémi Dudemaine, 2019.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé:

**Synthèse et étude des caractéristiques thermodynamiques du $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
monocristallin**

présenté par:

Jérémi Dudemaine

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Richard Leonelli, président-rapporteur
Andrea Bianchi, directeur de recherche
Michel Côté, membre du jury

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Le but de ce projet était de synthétiser des échantillons monocristallins de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et d'en étudier les propriétés thermodynamiques. Ce système pyrochlore, une fois à basse température, ne présente pas d'ordre magnétique, malgré des interactions magnétiques dictées par la loi de Curie à haute température. Pour des systèmes de pyrochlores avec des ions de terres rares dont le moment magnétique est plus fort que le Ce^{3+} , ce qui est le cas de la majorité d'entre eux, on trouve comme état fondamental du système une glace de spins, avec des excitations qui s'apparentent à des monopôles magnétiques. Dans le cas du Ce^{3+} , on s'attend à ce que les interactions soient davantage quantiques, comme dans le cas du Yb^{3+} . En présence de l'environnement cristallin de la structure pyrochlore, on s'attend plutôt à obtenir un état fondamental s'apparentant à un liquide de spins dipolaire-octopolaire. À l'aide de mesures de chaleur spécifique et d'ultrasons, on peut aller sonder ces interactions à basses énergies. Pour les mesures de chaleur spécifique à pression constante en présence d'un champ magnétique, on remarque un déplacement du maximum de la chaleur spécifique vers des températures plus hautes, comme précédemment mesuré pour des échantillons polycristallins du même composé. Dans le cas de l'entropie du système, celle-ci respecte l'entropie prévue pour les systèmes de glaces de spins à basse température. Dans le cas des mesures de propagation d'ondes acoustiques, on a étudié la variation de la vitesse du son et de l'atténuation des ondes sonores dans le système, pour les modes de propagation transverses, avec un champ magnétique orienté selon le plan cristallin [111]. On remarque d'abord un adoucissement dans la variation de la vitesse du son à haut champ magnétique pour une température $T < 0,8\text{K}$, signe de fluctuations quantiques. L'hystérésis mesurée, tant pour le mode transverse que longitudinal, à température $T < 0,8\text{K}$, serait due à une phase ferromagnétique coulombienne du système. On observe également une transition de premier ordre similaire à la transition gaz-liquide avec l'apparition d'un pic dans la variation de la vitesse du son et d'une diminution abrupte dans l'atténuation à température $T < 0,04\text{K}$.

Mots clés: Glaces de spins, Fluctuations quantiques, Monopôles magnétiques, Mesures par ultrasons, Pyrochlores, Monocristaux.

ABSTRACT

The goal of this project was to grow single crystal samples of $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and to study their thermodynamic properties. $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ is a rare-earth pyrochlore compound and a quantum spin liquid candidate at low temperatures. Pyrochlores based on Dy and Ho rose to prominence due to their spin ice ground state whose primary excitations of the ground state are delocalized magnetic dipoles: so-called magnetic monopoles. The small magnetic moment of Ce^{3+} ions, compared to the previously studied isostructural compounds Dy^{3+} and Ho^{3+} , might allow quantum effects to be dominant like in the case of Yb. Theoretical studies of the Ce^{3+} placed on the pyrochlore lattice predicted a dipole-octopole quantum spin liquid ground state. Specific heat and ultrasound measurements allow us to probe these low energy interactions. The peak in specific heat measurements at constant pressure follows the same magnetic dependence as previously measured for polycrystalline samples, and the entropy of the system follows that of a spin ice system, at low temperatures. For the acoustic wave measurements, we measured the change in sound velocity and the ultrasound attenuation for both transverse and longitudinal propagation modes, with magnetic field applied along the (111) crystallographic direction. The softening of the velocity measurements at high field for both transverse and longitudinal modes for temperatures below 0.8K are trademarks of quantum fluctuations in the system. The global hysteresis measured for those parameters appears to be from a ferromagnetic coulomb phase of the system. We also observe a first order gas-liquid type transition for $T < 0.04\text{K}$, with the sudden drop of attenuation and a broad peak in the velocity around 2.5 T.

Keywords: Spin ice, Quantum fluctuations, Magnetic monopoles, Ultrasound measurements, Pyrochlores, Single crystals

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	viii
Liste des annexes	xi
Liste des abréviations	xii
Liste des sigles	xiii
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 : PYROCHLORES, GLACES DE SPINS ET MONOPÔLES MAGNÉTIQUES	3
2.1 Thermodynamique	3
2.1.1 La chaleur spécifique	5
2.1.2 L'entropie	9
2.2 Glaces de spins	11
2.3 Liquides de spins quantiques et le doublet dipolaire-octopolaire	17
2.4 Monopôles magnétiques	19
2.5 «Monopôles magnétiques» dans les glaces de spins.....	22
CHAPITRE 3 : MESURES EN ULTRASONS DU $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	26
3.1 Constantes élastiques dans le solide	26
3.2 Conséquences des symétries du système sur les constantes électriques .	29

3.3	Symétries dans un solide élastique.....	32
3.4	Prise de mesures pour propagation d'ultrasons dans un milieu élastique.....	34
3.5	Interactions entre les ondes sonores et les ions magnétiques.....	39
3.5.1	Ions magnétiques.....	40
3.5.2	Paramagnétisme.....	41
3.5.3	Interactions des ions magnétiques dans le solide.....	41
3.5.4	L'ordre magnétique dans les matériaux.....	46
3.5.5	Loi de Curie.....	47
3.5.6	Le couplage Van Vleck.....	48
3.5.7	Échanges de strictions.....	49
CHAPITRE 4 : SYNTHÈSE ET MÉTHODOLOGIE.....		52
4.1	Synthèse des échantillons.....	52
4.1.1	Synthèse par zone fondue à l'aide d'un four optique.....	53
4.2	Diffraction par rayons X.....	57
4.2.1	Production des rayons X.....	59
4.2.2	Diffraction par méthode de Laue.....	62
4.2.3	Rayons X sur échantillon polycristallin.....	63
4.2.4	Rayons X par rotation de l'échantillon monocristallin.....	65
CHAPITRE 5 : PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DU $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.....		67
5.1	Analyses par rayons X.....	67
5.2	Mesures en chaleur spécifique.....	71
5.3	Mesures par ultrasons.....	75
CHAPITRE 6 : CONCLUSION.....		86
BIBLIOGRAPHIE.....		88

LISTE DES TABLEAUX

3.I	Tables des indices des tenseurs de stress et de tension dans un solide homogène	28
3.II	Table des constantes élastiques en fonction des modes de propagation	31
3.III	Table de caractères du groupe ponctuel O	34
3.IV	Table des facteurs de Stevens en fonction des ions de terres rares .	43

LISTE DES FIGURES

2.1	Schéma des configurations possibles pour les liaisons de la glace à l'état fondamental.....	13
2.2	Schéma d'une molécule d'eau sous forme de glace et son homologue pyrochlore.....	14
2.3	Schéma de la structure des pyrochlores sous forme de tétraèdres .	15
2.4	Diagramme de phase des pyrochlores avec des interactions au plus proche voisin et interaction dipolaire.....	17
2.5	Schéma de la configuration électronique et de la séparation des états d'énergie de l'ion Ce^{3+} sur un réseau pyrochlore.	18
2.6	Schéma d'un monopôle magnétique.....	20
2.7	Visualisation de la délocalisation d'un dipôle dans les structures pyrochlores	22
2.8	Visualisation du modèle des spins et du modèle des haltères dans les pyrochlores	23
2.9	Évaluation numérique de l'énergie d'interaction coulombienne des «monopôles»	24
3.1	Schéma des modes acoustiques dans la structure cubique	32
3.2	Schéma du montage pour les mesures en ultrasons	36
3.3	Schéma de la superposition des fonctions de deux électrons	45
3.4	Schéma de l'interaction des électrons magnétiques par superéchange	45
3.5	Schéma de l'échange de striction entre deux ions magnétiques	51
4.1	Coupe transversale d'un four optique.....	54
4.2	Schéma de la formation du monocristal dans la technique de fusion de zone	56
4.3	Schéma d'un réseau carré 2-D expliquant la loi de Bragg	58
4.4	Schéma d'un tube à rayons X	61
4.5	Spectre d'émission d'un tube à rayon X pour une cible de cuivre .	61

4.6	Schéma des orientations des détecteurs pour la méthode de diffraction par Laue	62
4.7	Schéma des réflexions du faisceau principal par différents plans cristallins pour la méthode de Laue	63
4.8	Patron de diffraction Laue pour du $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ monocristallin	64
4.9	Schéma explicatif de la méthode de diffraction sur des échantillons polycristallins	64
4.10	Patron de diffraction obtenu sur des échantillons polycristallins de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	65
4.11	Schéma d'un montage de diffraction par rotation du cristal	66
5.1	Spectre de diffraction sur échantillons polycristallins des composés majoritairement présents pour les échantillons de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.	68
5.2	Spectre de diffraction sur échantillons polycristallins des traces de composés pour les échantillons de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	68
5.3	Schéma du réseau obtenu par la méthode d'analyse par rotation du cristal pour l'échantillon monocristallin de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	69
5.4	Paramètre de maille (a_0/nm) en fonction du niveau d'oxydation x des échantillons de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$ monocristallins.	70
5.5	Patron de diffraction Laue pour les échantillons monocristallins de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	70
5.6	Photos des échantillons monocristallins produits par la méthode de la zone fondue	71
5.7	Mesures en chaleur spécifique à pression constante pour le $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ monocristallin et polycristallin.....	72
5.8	Mesures de C_p/T en fonction de la température faites à Los Alamos, pour les échantillons monocristallins de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	73
5.9	Graphique des mesures en chaleur spécifique pour différentes intensités de champ magnétique pour les échantillons monocristallins	74

5.10	Graphique des mesures en chaleur spécifique pour différentes intensités de champ magnétique pour les échantillons polycristallins	74
5.11	Photo d'un échantillon de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ monocristallin installé sur une sonde de réfrigérateur à dilution	76
5.12	Dépendance de $\Delta V/V$ en fonction de la température pour le mode de propagation longitudinal ($k//u//b//[111]$)	77
5.14	Dépendance en température du changement de la vitesse du son $\Delta V/V$ à basses températures pour deux modes de propagation d'ondes sonores	77
5.13	Agrandissement de l'intervalle de températures (5K, 50K) de la figure 5.12, avec les mesures de $\Delta\alpha$	78
5.15	Dépendance en champ magnétique de $\Delta V/V$ et $\Delta\alpha$ pour le mode de propagation transverse C_T ($k//b//[111], u//[113]$)	78
5.16	Dépendance en champ magnétique de la vitesse du son $\Delta V/V$ et de l'atténuation du son $\Delta\alpha$ pour le mode de propagation transverse pour le $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	80
5.17	Dépendance en champ magnétique de $\Delta V/V$ et $\Delta\alpha$ pour le mode de propagation longitudinal C_L ($k//u//b//[111]$)	81
5.18	Dépendance de la vitesse du son et l'atténuation pour les mesures en mode de propagation transverse sur échantillon de $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à 0.29 K pour différents taux de variation du champ magnétique.	82
5.19	Diagramme de phases du $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en champ magnétique et température	83
5.20	Dépendance en champ magnétique de $\Delta V/V$ et $\Delta\alpha$ pour le mode longitudinal C_L ($k//u//b//[111]$), avec hystérésis	84
5.21	Dépendance en champ magnétique de $\Delta V/V$ et $\Delta\alpha$ pour le mode transverse C_T ($k//b//[111], u//[113]$), avec hystérésis	84
5.22	Graphique de la dépendance en champ magnétique de la vitesse de propagation des ultrasons et de l'atténuation pour des balayages en champ magnétique en allers-retours.	85

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Rapport de diffraction par rayons X des échantillons $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ monocristallins	xvii
-------------------	---	-------------

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AFM	Antiferromagnétique
FM	Ferromagnétique
CFC	Cubique à faces centrées
HZDR	Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
PPMS	Physical Property Measurement System
UdeM	Université de Montréal
XRD	Diffraction par rayons x

LISTE DES SIGLES

- A Ion de terre rare de la structure pyrochlore $A_2B_2O_7$
 B Ion de métal de transition de la structure pyrochlore $A_2B_2O_7$
 τ Temps de relaxation
 a, b, c Axes cristallins/paramètres de maille
 P_i Probabilité qu'un système soit dans l'état i
 g_i Dégénérescence de l'état i
 ε_i Énergie de l'état i
 k_B Constante de Boltzmann
 T Température
 Z Fonction de partition du système
 U Énergie totale du système
 dW Travail infinitésimal exercé sur un système
 dQ Échange infinitésimal de chaleur du système
 H Champ magnétique appliqué sur un système
 dV Variation infinitésimale de volume
 $F(E, T)$ Distribution en énergie et température des fermions
 $C_{ve}(T)$ Chaleur spécifique électronique
 T_F Température de Fermi
 V Volume
 C_L Vitesse de propagation en mode longitudinal
 C_T Vitesse de propagation en mode transverse
 \hbar Constante de Planck réduite
 ω Pulsation du système
 C_p Chaleur spécifique à pression constante
 N Nombre d'atomes dans le cristal
 Θ Température de Debye
 ω_D Fréquence de Debye
 C_v Chaleur spécifique à volume constant

α et β Constantes des matériaux pour la chaleur spécifique

P Pression

Ω Nombre d'états accessibles au système

$S(\Omega)$ Entropie du système

$Fd\bar{3}m$ Groupe d'espace du $Ce_2Zr_2O_7$

R Constante des gaz parfaits

J Constante de couplage

\vec{S}_i^z Vecteur du spin du site i

\hat{z}_i Axes d'Ising locaux

r_{ij} Distance séparant les ions i et j

τ_a Composante a du pseudospin

$\tilde{\tau}_a$ Composante a du pseudospin dans le modèle XYZ

g Charge élémentaire magnétique

e Charge élémentaire électrique

c Vitesse de la lumière

\dot{J}_m Densité de courant des charges magnétiques

\dot{E} Champ électrique

\dot{B} Champ magnétique

a_D Distance entre les plus proches voisins de la structure cubique à faces centrées

Q_i Charge magnétique totale au centre d'un tétraèdre

F_m Force coulombienne magnétique

μ_0 Perméabilité du vide

π Pi

λ_c Longueur d'onde de Compton.

T Période d'oscillation

ω_0 Vitesse angulaire propre d'un ressort

k Constante de rappel d'un ressort

m Masse

$V(r_{ij})$ Potentiel magnétique

$V(u)$ Potentiel harmonique

σ_{ik}	Tenseur de stress
ε_{jl}	Tenseur de pression
c_{ijkl}	Constante élastique
ρ	Densité
t	Temps
\vec{u}	Vecteur d'ondes planes
v	Vitesse
α	Coefficient d'atténuation de l'onde sonore
γ	Variation relative de la vitesse de propagation du son de l'onde sonore
t_0	Temps nécessaire pour que le pulse traverse l'échantillon
Φ	Facteur de phase
L_0	Largeur de l'échantillon
J	Moment angulaire total
L	Moment angulaire orbital
S	Spin total
μ	Moment magnétique du système
γ	Ratio gyromagnétique
μ_B	Magnéton de Bohr
χ_M	Susceptibilité magnétique
μ_{eff}	Moment magnétique effectif
H_{Cib}	Hamiltonien des interactions coulombiennes
H_{SO}	Hamiltonien des interactions spin-orbite
H_{CEF}	Hamiltonien des interactions provenant du champ électrique cristallin
H_{ex}	Hamiltonien des interactions d'échange
H_{dip}	Hamiltonien des interactions provenant du moment dipolaire
H_Z	Hamiltonien des interactions Zeeman
H_{me}	Hamiltonien des interactions du couplage de Van Vleck
H_{exs}	Hamiltonien des interactions provenant des échanges de strictions
M	Magnétisation
T_c	Température de Curie

T_N Température de Néel

λ Longueur d'onde

d Distance entre deux plans cristallins successifs

h, l et k Indices de Miller

θ Angle d'incidence

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Depuis la découverte de l'effet de Hall quantique en 1980 [1], la physique de la matière condensée s'est lancée dans une reclassification de la matière par topologie plutôt que par transitions de phases. Ce modèle a été mis sur pied par Ginzburg et Landau en 1950 [2] et permet de classer les matériaux selon leur capacité à conserver leur symétrie d'ensemble et leur paramètre d'ordre lors d'une transition. Cette approche a mené à la découverte d'états exotiques de la matière, comme les isolants topologiques et les liquides de spins quantiques dans les systèmes d'aimants frustrés. L'absence d'ordre en présence de fluctuations dites classiques met en évidence un de ces états exotiques : les glaces de spins. L'état des glaces de spins est défini par son état d'énergie fondamental dégénéré ainsi que par ses états excités ressemblants à des monopôles magnétiques. On pourrait penser que la dégénérescence des états fondamentaux de ce type de composé ne respecte pas la troisième loi de la thermodynamique [3], soit que l'entropie d'un système dont la température tend vers le zéro absolu doit être nulle. Cependant, par une distorsion du réseau pour des températures avoisinant le zéro absolu, la dégénérescence est levée sur l'état fondamental et on respecte la troisième loi de la thermodynamique [4, 5]. On retrouve les glaces de spins dans les réseaux Kagomé [6, 7], où la frustration magnétique s'opère sur un plan 2-D, ainsi que dans les systèmes de pyrochlore et les réseaux cristallins cubiques 3-D de terres rares. La frustration magnétique provient, dans leurs cas, de l'arrangement géométrique des ions de terres rares et du moment magnétique contenu dans leurs électrons $4f$. Dans les pyrochlores, chaque ion est placé sur le réseau cristallin de façon à former des tétraèdres réguliers lorsqu'on les relie entre eux par les sommets des octaèdres. L'état fondamental de ce système suit la règle de glace de Pauli [8], où deux des quatre spins du tétraèdre pointent vers son centre et les deux autres pointent plutôt vers l'extérieur. Récemment, un état plus apparent aux liquides de spins a été proposé pour les pyrochlores de cérium, qui se séparerait selon un doublet dipôle-octopôle. Cet état fondamental serait dû au fort couplage spin-orbite entre les spins des électrons

$4f$ du cérium et de son moment angulaire orbital, en plus de la contribution du champ électrique dû au réseau cristallin [9].

Le but de ce projet de maîtrise était de synthétiser des échantillons monocristallins de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, une structure pyrochlore, ayant pour ion de terre rare le Ce^{3+} , et d'en étudier ses propriétés thermodynamiques. L'avantage du cérium sur les autres ions de terre rare vient de son moment magnétique relativement petit, garantissant une dynamique plus quantique que classique des spins à basse température. L'échantillon obtenu par la croissance dans un four optique fut caractérisé par la diffraction de rayons X, à la fois sur échantillon polycristallin, sur monocristal et par Laue. Par la suite, la chaleur spécifique du $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ à pression constante a été mesurée afin d'en déduire les interactions internes à basse température. Finalement, l'utilisation des ultrasons a permis d'étudier la propagation des ondes sonores dans les modes acoustiques transverses et longitudinales afin de mesurer indirectement les interactions des monopôles pour des températures allant de 0,02 K à 150 K, avec des champs magnétiques pouvant atteindre 10 T.

Le présent mémoire est séparé comme suit. Le chapitre 2 est consacré aux pyrochlores, aux systèmes de glaces de spins et aux monopôles magnétiques. Le chapitre 3 porte sur les propriétés élastiques des solides en plus de résumer la théorie des mesures par ultrasons. Le chapitre 4 détaille la synthèse $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ monocristallin et introduit brièvement la théorie derrière les mesures par rayons X. Finalement, au chapitre 5, on présente les résultats obtenus pour les patrons de diffraction en rayons X, pour la chaleur spécifique ainsi que pour les ultrasons.

CHAPITRE 2

PYROCHLORES, GLACES DE SPINS ET MONOPÔLES MAGNÉTIQUES

Le chapitre qui suit traitera des mécanismes entourant les pyrochlores de terres rares. L'étude de ces composés s'est accrue au cours des dernières années car ils sont des systèmes intéressants pour étudier expérimentalement les interactions entre les monopôles magnétiques. Bien qu'il ne s'agisse pas de véritables monopôles, les états excités de ce type de composé peuvent être considérés localement comme des charges magnétiques. En effet, il est possible, pour les matériaux ayant comme composition chimique $A_2B_2O_7$ (où A est un ion de terre rare et B un ion métallique), d'avoir des caractéristiques semblables à des liquides et des glaces de spins, autant classiques que quantiques.

Ce chapitre commencera par une brève introduction à la thermodynamique. Par la suite, il traitera des propriétés des pyrochlores de terre rare et de la théorie traitant des glaces de spins et des liquides de spins quantiques. Finalement, la théorie derrière les monopôles magnétiques sera abordée en plus de l'importance des quasi-particules produites par les états excités des glaces de spins et les monopôles magnétiques.

2.1 Thermodynamique

La grande force de la thermodynamique provient de simples postulats, regroupés en trois grandes lois. Elles vont comme suit:

1. Principe de conservation de l'énergie : Pour une transformation d'un système donné, la variation d'énergie du système est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu, soit par transfert thermique ou par un travail.
2. Principe de Carnot : L'entropie globale S , incluant l'entropie du système et celle du milieu extérieur, augmente pour toute transformation d'un système ou reste la même. L'entropie globale ne peut pas diminuer.

3. Principe de Nerst : L'entropie d'un système à $T=0\text{K}$, soit le zéro absolu, est nulle.

Ces trois lois peuvent décrire un vaste spectre de systèmes et en déduire ses propriétés d'ensemble [10]. Pour ce faire, on se sert de la quantité physique mentionnée précédemment, qui permet de décrire les propriétés d'ensemble des systèmes physiques, soit la température.

De façon macroscopique, la température détermine la quantité de chaleur dans un système. Si deux systèmes entrent en contact, il y aura un transfert de chaleur entre ceux-ci : la chaleur, sous forme d'énergie, sera transmise du corps ayant la température la plus élevée au corps avec la température la moins élevée. Il ne peut pas y avoir un déplacement de chaleur spontané du système froid au système chaud, en vertu de la deuxième loi de la thermodynamique. L'échange d'énergie se poursuivra jusqu'à ce que les deux systèmes aient la même température. Généralement, un système isolé à l'équilibre ne varie pas en fonction du temps. Lorsque, toutefois, un tel système est poussé hors de son état d'équilibre, celui-ci cherchera toujours à y retourner. On dit d'un système revenant à son état d'équilibre qu'il se relaxe, et le temps nécessaire à un tel mécanisme est défini comme étant le temps de relaxation τ [10].

De façon microscopique, la température d'un système détermine plutôt la probabilité que les diverses particules qui le composent soient dans un état donné, avec une certaine énergie donnée. La probabilité que le système soit dans cet état suit une distribution de Boltzmann, telle que :

$$P_i = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{Z}, \quad (2.1)$$

où g_i est la dégénérescence de l'état i , ε_i son énergie et $Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}$ est la fonction de partition du système. Cette quantité décrit les propriétés statistiques lorsque le système étudié est à l'équilibre thermodynamique.

L'énergie totale interne U d'un système est donnée par la somme de son énergie ciné-

tique et des diverses contributions de son énergie potentielle. Cette dernière peut autant provenir des interactions entre les différentes composantes dans le système que de l'interaction entre ces dernières et des champs externes, comme la gravité pour les particules ayant une masse ou un champ magnétique pour les particules chargées. De manière générale, il est plus intéressant de mesurer les variations de cette énergie plutôt que sa valeur exacte car elle permet de caractériser les réactions du système à un stimulus. Il existe de nombreux mécanismes qui induisent un changement d'énergie, allant de l'échange de chaleur entre l'environnement et le système à un travail engendré par le système dans le but de rééquilibrer la pression ambiante par une expansion volumique [10].

L'échange d'énergie s'écrit généralement sous la forme $dU = dW + dQ$, avec dQ l'échange de chaleur et dW le travail provoqué. Pour un système où les variations d'énergie peuvent provenir à la fois des propriétés physiques et magnétiques du matériau, dU peut s'écrire sous la forme :

$$dU = HdI - PdV + dQ, \quad (2.2)$$

où H est le champ magnétique appliqué sur le système, dI la variation du moment magnétique total, P la pression et dV la variation du volume. Il est important de noter que l'équation (2.2) n'est valide que pour des processus réversibles. Cela est possible si et seulement si le système et son environnement peuvent être retournés à leur état initial, sans force dissipative. Dans ce type de processus, le système passe à travers plusieurs états à l'équilibre avant d'atteindre son état final : on qualifie ces mécanismes de «processus quasi-statiques».

2.1.1 La chaleur spécifique

La chaleur spécifique est déterminée comme étant la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter la température d'un certain incrément en l'absence de processus externes. Pour des variations infinitésimales de chaleur et de température, la chaleur spécifique est donnée par :

$$C = \frac{dQ}{dT}. \quad (2.3)$$

Il existe plusieurs mécanismes réversibles pour une même variation de température, avec différentes quantités d'énergie et chaleur spécifique associées. On reconnaît deux cas classiques, soit la chaleur spécifique à pression constante C_p et la chaleur spécifique à volume constant C_v .

Dans le cas de la chaleur spécifique à pression constante, on introduit une nouvelle quantité : l'enthalpie H_E . Cette quantité est décrite par l'équation suivante :

$$H_E = U + PV. \quad (2.4)$$

En l'absence d'un champ magnétique externe, une variation infinitésimale de celle-ci s'écrit comme :

$$dH_E = dU + VdP + PdV = dQ + VdP. \quad (2.5)$$

À pression constante, $dP = 0$, on obtient $dH_E = dQ_p$. De cela, on en déduit que :

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dH_E}{dT}. \quad (2.6)$$

Dans le cas d'un processus à volume constant, soit $dV = 0$, et en l'absence d'un champ magnétique, l'équation (2.2) devient alors $dQ = dU$ puisqu'il n'y a pas de travail produit ou appliqué sur le système. Ainsi, en remplaçant cette dernière expression dans l'équation (2.3), on obtient :

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \frac{dU}{dT}. \quad (2.7)$$

La chaleur spécifique à volume constant est une quantité thermodynamique intéressante pour étudier les solides. Dans les métaux, on dénote deux contributions importantes à la chaleur spécifique : celle des électrons et celle des phonons. On dérive la contribution électronique à la chaleur spécifique à partir de l'énergie des électrons du système. Dans

un métal, on peut approximer la distribution en énergie des électrons comme étant similaire à celle d'électrons libres dans un puits de potentiel périodique. On peut alors calculer l'énergie totale de ce système à une température T , sachant que les électrons vont suivre une distribution de Fermi. Une telle distribution prend la forme suivante [11] :

$$F(E, T) = \frac{1}{e^{E - \mu/k_B T} + 1}. \quad (2.8)$$

Dans la dernière équation, E est l'énergie de l'électron, μ le potentiel chimique du système, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température du système. Avec l'énergie totale interne des électrons, on peut en déduire leur contribution à la chaleur spécifique :

$$C_{ve}(T) \approx \frac{\pi^2 n}{2} k_B \frac{T}{T_F} \quad (2.9)$$

où $C_{ve}(T)$ est la chaleur spécifique électronique, n le nombre d'électrons, T la température et T_F la température de Fermi [11]. La température de Fermi, quant à elle, vaut :

$$T_F = E_F/k_B, \quad (2.10)$$

où E_F est l'énergie de Fermi, soit la différence entre l'énergie minimale et l'énergie maximale que peut avoir un fermion dans un gaz d'électrons libres à température nulle. L'équation (2.9) n'est valide que pour les basses températures, soit $T \leq T_F$ [12]. On remarque que la contribution des électrons à la chaleur spécifique est linéaire en température.

Pour la contribution des phonons à la chaleur spécifique, on parle plutôt de l'énergie associée aux oscillations des atomes dans le métal. Pour se faire, on peut approximer chaque atome du solide comme étant un oscillateur harmonique sur un réseau, sans que les atomes soient couplés entre eux [12]. L'énergie d'un tel système peut être calculée en se servant de la densité d'état $Z(\omega)$, soit le nombre d'oscillateurs compris dans un certain intervalle d'énergie infinitésimale. Par unité de volume, la fonction de densité prend la forme :

$$Z(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi} \left[\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right] \omega^2 d\omega, \quad (2.11)$$

avec c_L et c_T les vitesses de propagation du son dans le solide en mode longitudinal et transverse respectivement. L'énergie d'un oscillateur harmonique étant $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ [10], l'énergie moyenne d'un tel système, obtenue à partir de la distribution de Boltzmann, est représentée par :

$$\varepsilon(\omega, T) = \hbar\omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right]. \quad (2.12)$$

De ces deux définitions, il est possible de déterminer une équation pour la chaleur spécifique des solides assez fidèle à celle mesurée expérimentalement. On obtient [12] :

$$C_p = \frac{9N}{V} \frac{1}{\omega_D^3} \frac{d}{dT} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}. \quad (2.13)$$

La fréquence de Debye ω_D , soit la borne supérieure de l'intégrale de l'équation (2.13), limite le nombre total d'états du système à $3N$, qui provient des trois degrés de liberté de chaque atome du cristal. On introduit une nouvelle quantité, la température de Debye :

$$\Theta = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}. \quad (2.14)$$

Cette équation permet de déterminer une plage de températures où l'approximation des phonons comme oscillateurs harmoniques est valide. En faisant le changement de variable suivant : $y = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$, on obtient enfin :

$$C_p = \frac{9Nk_B T}{V \Theta^3} \int_0^{\Theta/T} \frac{y^4 e^{-y} dy}{(e^y - 1)^2}. \quad (2.15)$$

On dénote deux régimes de températures où cette dernière équation peut être simplifiée. D'abord, à haute température, soit pour $T > \Theta$, on obtient :

$$C_p = \frac{3Nk_B}{V}. \quad (2.16)$$

Pour cette plage de températures, la contribution des phonons à la chaleur spécifique ne dépend plus de la température. On retombe sur la valeur de la chaleur spécifique du modèle de Dulong-Petit [10].

Inversement, dans la limite où $T \ll \Theta$, l'équation (2.15) devient :

$$C_p = \frac{3Nk_B}{V} \frac{4\pi^4}{5} \frac{T^3}{\Theta^3}. \quad (2.17)$$

Pour le régime à très basse température, la chaleur spécifique due aux phonons varie cette fois en T^3 . En y ajoutant la contribution électronique à basse température, on obtient :

$$C_v = \gamma T + \beta T^3, \quad (2.18)$$

où γ et β sont des constantes propres à chaque matériau, représentant l'amplitude de chaque contribution à la chaleur spécifique [11].

2.1.2 L'entropie

On sait que, pour un système à température T en présence d'un réservoir de chaleur passant d'un état initial à un état final similaire, celui-ci doit obéir à la relation suivante :

$$\frac{dQ}{T} \geq 0. \quad (2.19)$$

Plus précisément, un tel mécanisme se produit dans deux situations : soit la différence de chaleur est absorbée par le réservoir, soit elle est nulle. Dans le cas où $dQ = 0$, comme l'énergie du système doit être conservée, il y a production d'un travail sur le système, tel que :

$$dU = dW + dQ \rightarrow dW = -dQ. \quad (2.20)$$

En présence d'un processus réversible, lorsque la variation suit un trajet fermé dans le diagramme de température et de pression, une condition supplémentaire est obtenue,

soit :

$$\oint_C \frac{dQ}{T} = 0. \quad (2.21)$$

En séparant un trajet fermé en deux, deux chemins sont obtenus, allant d'un état initial i à un état final f . Toujours pour des processus réversibles, on déduit de l'équation (2.21) :

$$\begin{aligned} \oint_C \frac{dQ}{T} &= 0 \\ \int_i^f \frac{dQ}{T} + \int_f^i \frac{dQ}{T} &= 0, \\ \int_i^f \frac{dQ}{T} &= - \int_f^i \frac{dQ}{T}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Tant que le processus est réversible, l'intégrale ne dépend pas du chemin suivi dans le diagramme de température et de pression. On peut alors définir une nouvelle variable d'état, l'entropie, telle que :

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{CdT}{T}. \quad (2.23)$$

Cette dernière équation ne définit l'entropie qu'en fonction des variations de celle-ci. Une entropie globale peut être définie pour un système donné, dénotée S . Celle-ci mesure la totalité des états accessibles pour un système. On peut également déterminer une formulation microscopique de l'entropie à partir de la définition de la variation d'énergie, telle que :

$$dU = TdS - PdV. \quad (2.24)$$

Pour calculer l'entropie d'un système, un dénombrement de la totalité des états accessibles en fonction des contraintes qui lui sont appliquées est nécessaire. Il existe également plusieurs configurations distinctes qui donneront les mêmes valeurs de variables d'états. Par exemple, dans le cas d'un aimant paramagnétique avec N spins $1/2$ soumis

à un champ magnétique externe \dot{H} . Les spins ne peuvent être qu'alignés ou anti-alignés avec le champ \dot{H} . L'énergie d'un tel système est donnée par :

$$E = (N - 2n)\mu H, \quad (2.25)$$

avec n le nombre de spins alignés selon \dot{H} et μ est le moment magnétique des spins. L'énergie et la magnétisation du système ne dépendent que du nombre de spins n , cependant il existe plusieurs configurations de spins donnant la même énergie. Une nouvelle quantité est introduite, soit le poids statistique Ω , qui définit la dégénérescence d'un système pour un ensemble de variables d'états donné.

Comme mentionné plus tôt, l'entropie du système est intimement liée au nombre d'états accessibles par celui-ci, donné par Ω . L'entropie est une quantité additive ; en considérant deux systèmes indépendants A_1 et A_2 , ayant respectivement pour entropies S_1 et S_2 , l'entropie totale donnée par la combinaison de ces systèmes est $S_{Tot} = S_1 + S_2$. Quant au poids statistique de l'ensemble du système, celui-ci est multiplicatif ; dans l'exemple en question, il serait donné par $\Omega_{Tot} = \Omega_1 \Omega_2$. De cette façon, en se servant de la définition du poids statistique, on obtient l'équation pour l'entropie totale pour un système [10] :

$$S(\Omega) = k_B \ln(\Omega). \quad (2.26)$$

Cette définition est justifiée par la troisième loi de la thermodynamique. Lorsque la température d'un système tend vers le zéro absolu, celui-ci bascule dans son état fondamental, de dégénérescence $\Omega = 1$. Ainsi, quand $T \rightarrow 0$ K, l'entropie tend également vers 0.

2.2 Glaces de spins

L'étude des systèmes frustrés a connu une forte croissance ces dernières décennies. Ils présentent des contraintes dans la façon d'ordonner certaines de leurs composantes, par exemple des spins sur un réseau, ce qui introduit de la frustration géométrique dans

leur structure. Ces contraintes donnent une multitude d'états exotiques de la matière. Par exemple, dans le cas de l'eau à très basses températures. Chaque molécule d'eau est composée d'un atome d'oxygène, lié de façon covalente à deux atomes d'hydrogène. Sous forme solide, chaque molécule se rapproche les unes des autres. Dans sa configuration cristalline, chaque molécule d'eau a pour plus proches voisines quatre autres molécules d'eau. Ainsi, l'atome d'oxygène acquiert deux liaisons supplémentaires avec les atomes d'hydrogène des molécules avoisinantes sous la forme de pont d'hydrogène. Il s'agit d'un type de liaison partiellement électrostatique entre un hydrogène lié à un atome électronégatif, comme l'oxygène ou l'azote, et un atome avec un doublet non liant [13]. Ce type de liaison qui est responsable de l'augmentation du volume occupé par l'eau lorsqu'elle passe de la phase liquide à la phase solide.

Sous sa forme cristalline, une molécule d'eau peut être imaginée comme étant un tétraèdre régulier, avec en son centre un atome d'oxygène et sur ses sommets les atomes d'hydrogène des liaisons covalents et des ponts d'hydrogène. Six configurations distinctes de liens entre l'oxygène et les atomes d'hydrogène peuvent être dénombrées qui vont satisfaire la condition de la glace, soit deux liens covalents et deux ponts d'hydrogène. Ainsi, à $T = 0\text{K}$, l'état fondamental de la glace est dégénéré, résultant en une entropie résiduelle, dite de Pauling [14]:

$$S_{T=0} = k_B \ln \Omega_{T=0} = \frac{Nk_B}{2} \ln \frac{3}{2} \quad (2.27)$$

La structure de l'eau à l'état solide comporte de nombreuses similitudes à la structure cristalline des pyrochlores. Il s'agit d'un groupe de matériaux ayant une multitude d'applications physiques, notamment dans la neutralisation de déchets radioactifs [16, 17] ou comme conducteurs ioniques et électriques [18, 19]. Ils peuvent prendre la forme de supraconducteurs [20–22] et de verres de spins [22, 23]. Ils ont comme formule chimique $A_2B_2O_7$, où A est une terre rare et B un métal de transition. Les pyrochlores ont une structure chimique presque identique à celle des fluorites : $A_2B_2O_8$. L'oxygène manquant du pyrochlore, comparativement au fluorite, se trouve dans l'espace entre cer-

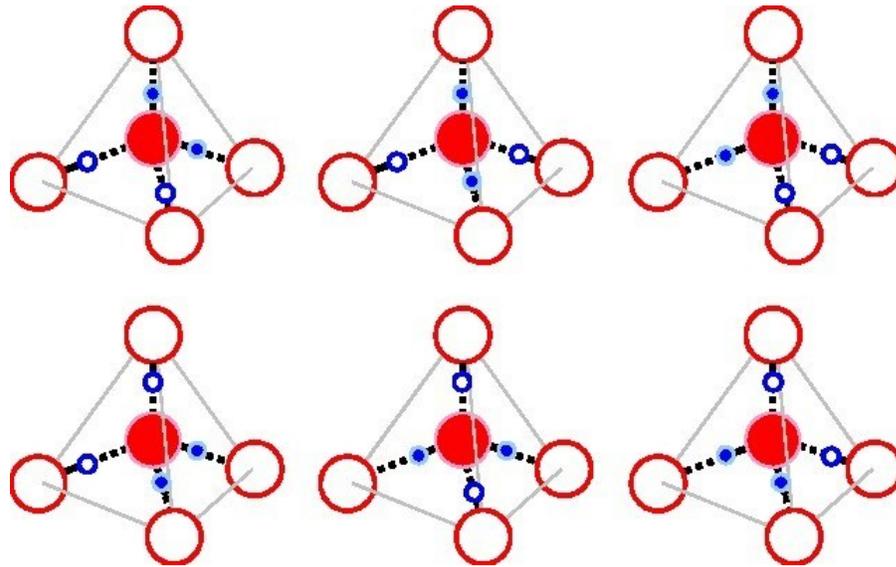


FIGURE 2.1 – Schéma des six configurations possibles pour les liens covalents (en bleu) et les ponts d'hydrogène (en blanc) de l'atome d'oxygène dans une molécule de glace à l'état fondamental. Comme ces différentes configurations ont la même énergie associée, l'état fondamental de la glace est dégénéré, et son entropie est alors non nulle [15].

tains cations B adjacents. Certains pyrochlores se dégradent avec le temps, notamment lorsqu'ils sont exposés à l'air libre, et deviennent leur homologue fluorite $A_2B_2O_8$. Les pyrochlores ont une structure cubique à faces centrées (CFC) et font partie du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les atomes de métal et de terre rare sont placés sur deux structures distinctes de tétraèdres connectés par leurs sommets qui s'alternent selon le plan cristallin [110]. Les atomes de terre rare, avec leurs électrons de valence sur la couche électronique f , engendrent de la frustration géométrique sur la structure à cause de l'orientation du spin de l'électron. L'orientation optimale des spins d'un point de vue énergétique pour ce type de système est la même que pour la glace, soit deux spins «entrants» et deux spins «sortants». Expérimentalement, il est possible de mesurer cette entropie résiduelle par des mesures de chaleur spécifique. À très basses températures, l'entropie devrait tendre vers :

$$S = NR(\ln(2) - \frac{1}{2} \ln(3/2)), \quad (2.28)$$

avec N le nombre total de spins dans le cristal [24]. En mesurant cette entropie résiduelle,

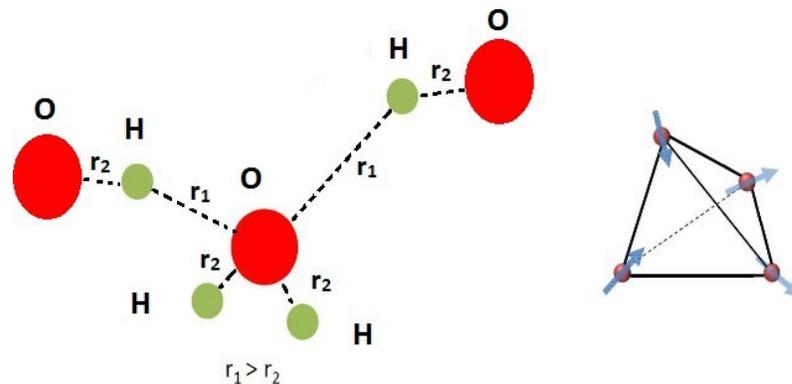


FIGURE 2.2 – Schéma d’une molécule d’eau dans la glace (A) et de l’orientation des moments magnétiques à l’équilibre dans une glace de spins (B). Dans le cas de la molécule d’eau, chaque atome d’oxygène est lié à quatre atomes d’hydrogène : deux par liens covalents, et deux par liaison d’hydrogène, avec $r_2 < r_1$. L’orientation des spins entrants et sortants du tétraèdre en glace de spins est similaire à l’orientation des liens covalents et des liens hydrogène dans la glace [8].

alors il est possible d’affirmer que le système est dans une phase de glace de spins. Expérimentalement, il n’est pas possible de mesurer directement l’entropie pour une température donnée [8], sachant que seules les variations sont détectables. Néanmoins, l’entropie à basse température peut être déterminée de façon indirecte : l’entropie d’une glace de spins à basse température tend vers la valeur de l’équation (2.28) avec l’augmentation de la température du système. Le premier terme de l’équation, $S = R \ln(2)$, est l’entropie associée à l’état où chaque spin a deux états possibles, «up» ou «down», alors que le second est l’entropie résiduelle de Pauling, provenant de l’équation (2.27).

De prime abord, il est facile de penser que ces systèmes ne respectent pas la troisième loi de la thermodynamique, soit que l’entropie du système est nulle à $T = 0$ K. Cependant, une distorsion géométrique du réseau à très basses températures permet de lever la dégénérescence du niveau d’énergie fondamental. Ainsi, avec un seul niveau de plus basse énergie, la troisième loi de la thermodynamique est respectée [24].

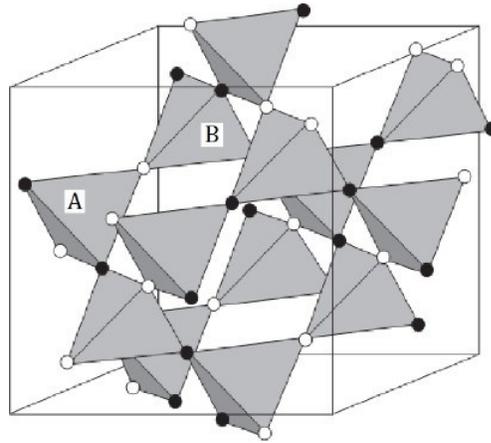


FIGURE 2.3 – Schéma montrant les tétraèdres de l'ion de terre rare d'une structure de pyrochlore $Fd\bar{3}m$. Les points blancs représentent les spins entrants et les points noirs les spins sortants pour les tétraèdres A (l'orientation est inversée pour les tétraèdres B) [8].

La dynamique des glaces de spins peut être décrite par un hamiltonien composé d'un terme d'échange des spins au plus proche voisin avec en plus un terme d'interaction dipolaire à longue portée. L'hamiltonien s'écrit comme suit :

$$H = J \sum_{\langle i, j \rangle} S_i^{\hat{z}_i} \cdot S_j^{\hat{z}_j} + D r_{mn}^3 \sum_{j>i} \frac{S_i^{\hat{z}_i} \cdot S_j^{\hat{z}_j}}{|r_{ij}|^3} - \frac{(3S_i^{\hat{z}_i} \cdot r_{ij})(S_j^{\hat{z}_j} \cdot r_{ij})}{|r_{ij}|^5}, \quad (2.29)$$

où J est la constante de couplage entre les spins, $S_i^{\hat{z}_i}$ est le vecteur du spin d'amplitude $|S_i^{\hat{z}_i}| = 1$ du site i , avec les axes d'Ising locaux \hat{z}_i , soit les vecteurs orientés selon le plan [111] et r_{ij} la distance séparant l'ion i et j [8]. D est la constante d'interaction dipolaire. La somme sur les indices $\langle i, j \rangle$ signifie que les plus proches voisins ne sont pas considérés. Avec les symétries des réseaux CFC les termes énergétiques de l'hamiltonien (2.29) sont simplifiés tels que [8]:

$$J_{mn} = \frac{J}{3} \quad D_{mn} = \frac{5D}{3} = \frac{5}{3} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu^2}{r_{mn}^3}, \quad (2.30)$$

Les termes $1/3$ et $5/3$ proviennent de la géométrie du système pyrochlore et de l'emplacement des ions magnétiques les plus rapprochés. Le moment magnétique μ est décrit comme étant le moment magnétique de l'ion de terre rare du composé, alors que r_{nn} est la plus petite distance séparant les deux ions. À l'aide des expressions de l'équation (2.30), il est possible de définir un terme d'énergie effective pour les interactions au plus proche voisin, soit $J_{eff} = J_{nn} + D_{nn}$. Pour que le système pyrochlore puisse exhiber un caractère de glace de spins, il faut que l'énergie effective dérivée de l'hamiltonien (2.29) soit positive ($J_{eff} > 0$). Ainsi, il est quand même possible d'obtenir une phase de glaces de spins pour une interaction aux plus proches voisins antiferromagnétique ($J_{nn} < 0$), tant que la contribution due à l'interaction dipolaire est plus importante [25].

De ces états fondamentaux dégénérés, l'introduction d'excitations à basse température révèle des propriétés fort intéressantes qui seront abordées plus tard.

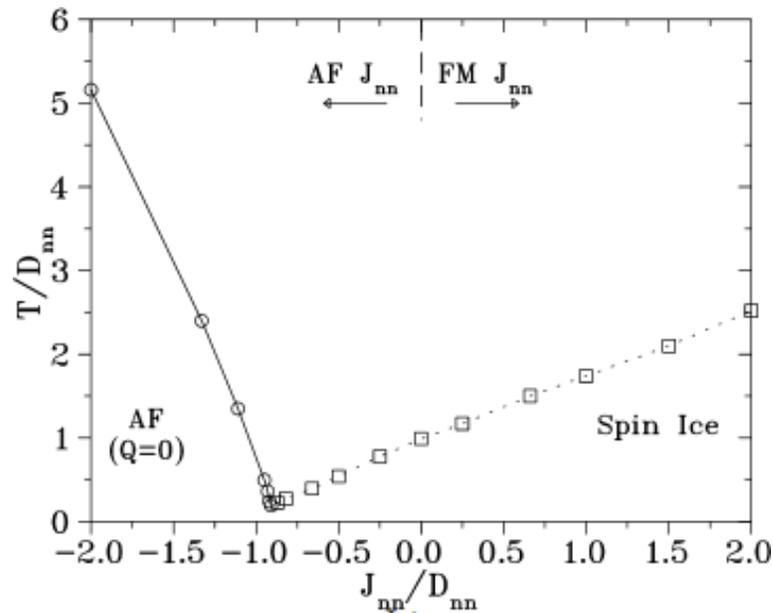


FIGURE 2.4 – Diagramme de phase des aimants pyrochlores avec interactions aux plus proches voisins, modulées par J_{nn} , et interactions dipolaires à longue portée, modulées par D_{nn} . Le diagramme est divisé en deux parties, séparant la phase ferromagnétique de la phase antiferromagnétique, selon le signe de J_{nn} . Il y a la phase antiferromagnétique avec $Q = 0$, le vecteur d'ordre du système, en bas à gauche du diagramme, et la phase de glace de spins en bas à droite, pour toutes les valeurs de $J_{eff} > 0$ [25].

2.3 Liquides de spins quantiques et le doublet dipolaire-octopolaire

Dans les systèmes frustrés, il n'est pas tout le temps possible d'obtenir un ordre à longue portée dans la distribution des spins. Un tel comportement se produit lorsque la température du système est de la même amplitude que l'écart entre les niveaux d'énergie de celui-ci. Il en découle un désordre considérable, pouvant être discerné lors de mesures en chaleur spécifique par un pic à basse température : il s'agit-là de l'anomalie de Schottky [26]. Dans ces conditions, on parle plutôt de liquides de spins quantiques.

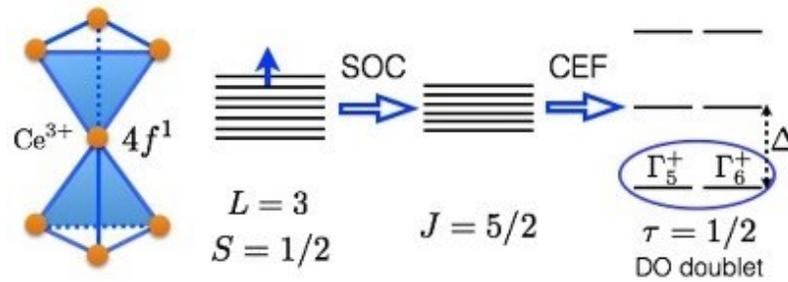


FIGURE 2.5 – Schéma de la configuration électronique et de la séparation des états d'énergie de l'ion Ce^{3+} sur un réseau pyrochlore. L'état fondamental est d'abord fractionné par le couplage spin-orbite, puis par le champ électrique du réseau cristallin pour donner trois doublets de Kramers. L'état fondamental ainsi obtenu, soit le doublet dipolaire-octopolaire, peut s'écrire selon les représentations irréductibles Γ_5^+ et Γ_6^+ du groupe de symétrie ponctuel O_h [27].

Il a été postulé que cet état pourrait être retrouvé dans les réseaux pyrochlores de cérium [28]. Le couplage entre le spin $1/2$ de l'électron $4f$ du Ce^{3+} et le moment angulaire de son orbite $L = 3$ donne un moment magnétique total de $J = 5/2$. Le champ électrique généré par les atomes voisins de l'oxygène lève la dégénérescence à l'état fondamental, donnant alors trois doublets de Kramers. L'hamiltonien associé à l'interaction au plus proche voisin, en prenant en compte les symétries du réseau pour ce système est représenté par :

$$H_{DO} = \sum_{\langle i, j \rangle} [J_x \tau_i^x \tau_j^x + J_x \tau_i^y \tau_j^y + J_x \tau_i^z \tau_j^z + J_{xz} (\tau_i^x \tau_j^z + \tau_i^z \tau_j^x)], \quad (2.31)$$

où la somme est sur les plus proches voisins. J_a représente la constante de couplage selon l'orientation a et τ_i^a la composante selon l'axe a du pseudospin du site i . En vertu des symétries du groupe ponctuel O_h décrivant le système, les composantes τ^x et τ^z se transforment en moment dipolaire et la composante τ^y en moment octopolaire. Sous une rotation du système autour de l'axe y , il est possible de réécrire l'équation (2.31) en fonction du modèle XYZ :

$$H_{XYZ} = \sum_{\langle i, j \rangle} [\tilde{J}_x \tilde{\tau}_i^x \tilde{\tau}_j^x + \tilde{J}_y \tilde{\tau}_i^y \tilde{\tau}_j^y + \tilde{J}_z \tilde{\tau}_i^z \tilde{\tau}_j^z], \quad (2.32)$$

où $\tilde{\tau}^x$ et $\tilde{\tau}^z$ (\tilde{J}_x et \tilde{J}_z) sont une combinaison linéaire de τ^x et τ^z (J_x et J_z), $\tilde{\tau}^y = \tau^y$ et $\tilde{J}_y = J_y$. Dépendamment de quelle constante de couplage \tilde{J}_a antiferromagnétique domine le système, le pseudospin associé $\tilde{\tau}_a$ se comporte comme dans le modèle d'Ising et l'état fondamental du système est un liquide de spins quantiques. Lorsque \tilde{J}_z ou \tilde{J}_x domine, l'état dipolaire pour les liquides de spins est obtenu. Dans le cas où la composante \tilde{J}_y domine, c'est plutôt la phase octopolaire des liquides de spins qui est présente. Le pseudospin $\tilde{\tau}_y$ de cette dernière phase n'interagit pas avec un champ magnétique externe, contrairement à la composante de $\tilde{\tau}_z$. Ainsi, il serait possible de mesurer une corrélation différente avec un champ magnétique appliqué pour les spins en fonction de la phase étudiée lors des mesures en diffraction neutronique [27, 29].

2.4 Monopôles magnétiques

Depuis leur introduction dans l'article de Dirac [30] en 1931, la communauté scientifique a tenté de trouver les monopôles magnétiques par l'entremise de divers moyens. Selon Dirac, les monopôles magnétiques seraient en fait une conséquence directe du formalisme de la mécanique quantique [11, 30]. En effet, lorsque les équations de la mécanique quantique sont développées en posant comme unique condition que les charges électriques soient quantifiées, une nouvelle formulation des équations d'ondes décrivant la dynamique d'un électron dans un champ engendré par un monopôle magnétique en est déduite. L'existence de «charges magnétiques» aurait pour conséquence immédiate de symétriser les lois de l'électromagnétisme de Maxwell. Comme son nom l'indique, un monopôle magnétique serait une source ponctuelle de flux magnétique \dot{B} tel que :

$$4\pi g = \oint_S \dot{B} \cdot d\dot{A} \rightarrow \nabla \cdot \dot{B} = 0, \quad (2.33)$$

avec g la charge magnétique, S une surface entourant le monopôle et $d\dot{A}$ un élément

infinitésimal de la surface orienté perpendiculairement à celle-ci. Le deuxième terme de l'équation (2.33), $\nabla \cdot \dot{\mathbf{B}} = \mathbf{j} = 0$, viendrait symétriser les équations de Maxwell. Dans le formalisme actuel des équations de Maxwell, $\nabla \cdot \dot{\mathbf{B}} = 0$ puisque la plus petite charge magnétique possible est un dipôle, et les lignes de champs sortantes s'annuleraient avec les lignes de champs entrantes. Un monopôle magnétique générerait plutôt un champ radial similaire à un électron, mais, à l'instar de la charge électrique, il générerait également un flux de champ singulier, orienté vers lui-même. Il est toutefois possible, par un changement de jauge, de rendre ce second flux inobservable, le rendant ainsi non physique et rendant plus simple la comparaison avec la charge électrique. [11].

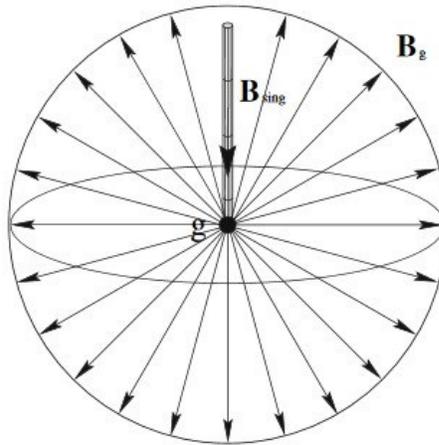


FIGURE 2.6—Le champ magnétique produit par un monopôle magnétique est divisé en 2 parties : une composante radiale, similaire à l'électron, et un flux singulier, aussi appelé corde de Dirac [11].

De plus, de la même manière qu'un électron en mouvement génère un champ magnétique autour de sa trajectoire, un monopôle magnétique en mouvement engendrerait un champ électrique, selon la relation suivante :

$$\nabla \times \dot{\mathbf{E}} + \frac{1}{c} \frac{\partial \dot{\mathbf{B}}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_m, \quad (2.34)$$

avec $\dot{\mathbf{j}}_m$ la densité de courant des charges magnétiques. De ces deux équations, il est possible, par un argument similaire à celui pour les charges électriques, de développer

une équation de courant continu pour les charges magnétiques. Ainsi, la charge magnétique est conservée et ne peut pas être décomposée en une particule magnétique neutre, comme dans le cas des charges électriques.

Par le postulat stipulant que les charges électriques doivent être quantifiées, il en va de même pour les charges magnétiques. En effet, selon Dirac, puisqu'un électron diffuserait lorsqu'il interagit avec un monopôle magnétique, même à de très grandes distances, les charges magnétiques doivent d'être quantifiées :

$$g = \nu g_0, \quad (2.35)$$

avec ν un entier contraint à des multiples de 2 ou de 4 [30] et g_0 l'unité élémentaire de charge magnétique. En unité gaussienne, elle est décrite par :

$$g_0 = \frac{e \hbar c}{2 e^2} = \frac{e}{2 \alpha}, \quad (2.36)$$

où $\alpha \approx \frac{1}{137}$ est la constante de structure fine et e la charge électrique. La plus petite charge magnétique non nulle serait donc approximativement 63,5 fois plus grande que l'électron. La constante de couplage au champ électrique pour une telle charge serait beaucoup plus grande que celle par interaction forte. Ces particules seraient tellement massives que la seule façon d'en trouver des traces serait dans les rayons cosmiques. Les niveaux de radiation atteignables expérimentalement sont largement insuffisants.

Les physiciens ont d'abord sondé les rayons cosmiques [31–33] et les matériaux lunaires [34, 35] dans le but de déceler des traces de monopôles magnétiques produits durant le Big Bang, sans succès. Ils ont également tenté d'en produire, dans les accélérateurs de particules [36, 37]. Bien que l'énergie requise pour produire des monopôles soit largement supérieure à la limite du collisionneur par plusieurs ordres de grandeur, ils espèrent trouver des monopôles avec une masse intermédiaire. Les physiciens se sont ensuite tournés vers la matière condensée pour en trouver. Les candidats prometteurs dans lesquels on pourrait retrouver les monopôles sous la forme de quasi-particules se-

raient les isolants topologiques, par leurs états de surfaces exotiques caractérisés par la dynamique entre ses spins et ses moments cinétiques [38], et les glaces de spins [39–41], lesquelles seront abordées en plus de détails dans la section qui suit.

2.5 «Monopôles magnétiques» dans les glaces de spins

En prenant en compte la maille élémentaire des systèmes pyrochlores, on se rappelle que leur état fondamental est décrit par la règle de la glace : chaque tétraèdre de cérium possède deux spins entrants et deux spins sortants à leur sommet. Chaque spin peut être considéré comme un haltère [42] c'est-à-dire un dipôle orienté avec une charge effective à chaque extrémité. Afin de conserver le moment dipolaire du spin, la valeur de ces charges est fixée à $\pm\mu/a_D$, avec $a_D = \sqrt{3/2}a$, la distance entre les plus proches voisins de la structure cubique à faces centrées. La plus petite excitation pour ce genre de système serait de tourner un spin de 180° sur lui-même, donnant ainsi une configuration «trois entrants et un sortant» (ou «un entrant et trois sortants»). Sachant que chaque tétraèdre est joint par un de ses sommets à un autre tétraèdre, le changement d'un seul spin a un impact sur les deux tétraèdres qu'il occupe. Suite à la rotation du spin, chacun de ses tétraèdres se dote d'une charge magnétique effective de $\pm 2\mu/a_D$ en leur centre [39].

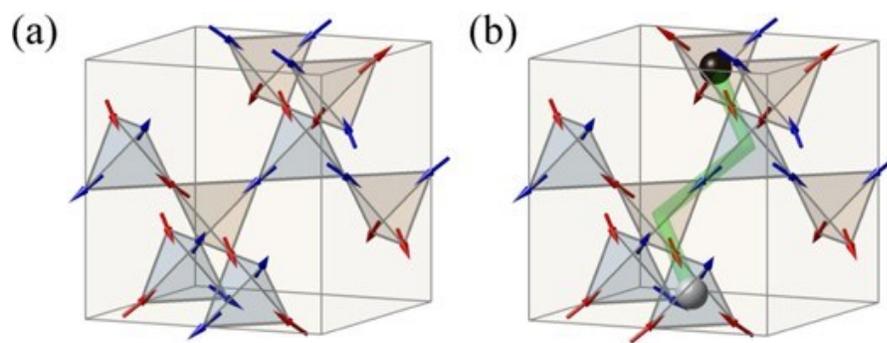


FIGURE 2.7 – Visualisation d'un dipôle délocalisé dans la structure CFC des glaces de spins. Les charges sont reliées par une corde de Dirac. On remarque que les tétraèdres traversés par la corde de Dirac sont dans l'état fondamental des glaces de spins [43].

L'énergie associée à l'interaction entre les paires de charges est donnée par l'équation de

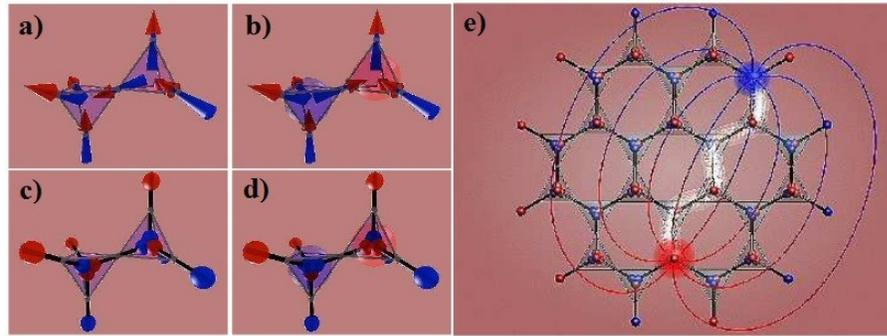


FIGURE 2.8 – En a) et b), le passage de l'état fondamental à l'état excité où un spin est retourné sur lui-même est observé. En c) et d), le même phénomène est visualisé, mais cette fois-ci dans le formalisme des haltères. En e), une corde de Dirac est représentée reliant les charges délocalisées du dipôle dans un réseau Kagomé [42].

Maxwell pour les charges magnétiques :

$$V(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{\mu_0 Q_i Q_j}{4\pi r_{ij}} & : i \neq j, \\ \frac{1}{2} V_0 Q^2 & : i = j, \end{cases}$$

où Q_i est la charge magnétique totale au centre du tétraèdre i et r_{ij} la distance entre les sites i et j . Le terme $V_0/2$ est nécessaire afin de reproduire l'énergie associée à l'hamiltonien au plus proche voisin de l'équation (2.29), moyennant des petits termes de corrections à courte portée, et devenant nulle à longue portée. L'état fondamental du système d'haltères est identique à celui de l'hamiltonien ; les haltères sont orientés de façon à ce que chaque site ait une charge $Q_i = 0$, respectant ainsi la règle des glaces de spins. La plus petite excitation possible pour ce système, soit un des haltères au sommet d'un tétraèdre qui se retourne sur lui-même, crée ainsi un dipôle au centre du sablier formé par les deux tétraèdres joints par leurs sommets. Ces deux «monopôles», séparés par une distance r , subissent une force coulombienne purement magnétique de l'ordre de :

$$F_m = -\frac{\mu_0 Q_m^2}{4\pi r}, \quad (2.37)$$

est modulée par les champs magnétiques monopolaires. Par la nature de cette force, le coût énergétique pour éloigner ces «monopôles», en retournant un second haltère sur

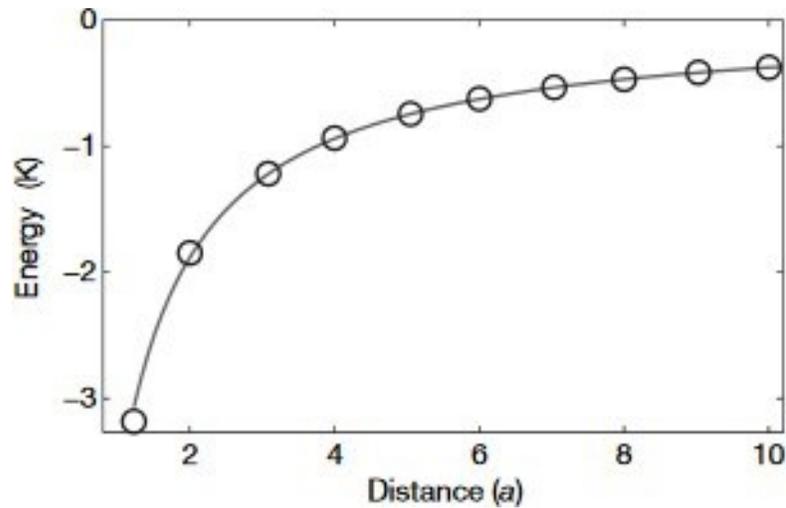


FIGURE 2.9 – Évaluation numérique de l'énergie d'interaction coulombienne des «monopôles», $\mu_0 Q^2 / (4\pi r)$, dans un réseau Kagomé en fonction de la séparation des pôles, où a est la constante du réseau. Le résultat est similaire pour les réseaux pyrochlores [42].

l'un des deux tétraèdres, ne diverge pas lorsque r tend vers l'infini. On remarque que cette manipulation conserve la charge magnétique totale du système. Il est donc possible, d'un point de vue énergétique, de séparer les monopôles avec une distance suffisamment grande pour que ceux-ci ne se voient plus et soient traités comme des particules délocalisées. Toutefois, il ne s'agit pas de particules élémentaires, mais bien de quasi-particules associées à un état fondamental. En effet, en passant au formalisme des haltères, on avait déjà établi la séparation des dipôles en deux monopôles. Il n'existe pas de surface fermée pouvant isoler les «monopôles» ; l'équation de Gauss pour le magnétisme, $\nabla \cdot \dot{B} = 0$, est ainsi respectée [39].

Les monopôles magnétiques sur les réseaux pyrochlores ne sont pas identiques aux monopôles décrits dans l'article de Dirac. Selon Dirac, les monopôles magnétiques doivent avoir une charge quantifiée, comme les charges électriques, puisque la corde de Dirac attachée à ceux-ci ne doit pas être observable. Toutefois, dans le réseau pyrochlore, la corde de Dirac séparant les monopôles à basse température a une énergie finie et obser-

vable, quoique minuscule. Ce faisant, les «monopôles» des structures pyrochlores ont une charge définie par :

$$\begin{aligned}
 q_m &= \frac{2\mu}{a_d} \\
 &= \frac{2\mu \sigma \lambda_c}{\mu_b 2\pi a_d} q_{dr}
 \end{aligned}
 \tag{2.38}$$

où σ est la constante de structure fine et λ_c la longueur d'onde de Compton. Puisque a_d et μ peuvent prendre un large spectre de valeurs, les charges magnétiques ne sont pas contraintes à être quantifiées. En appliquant une pression sur le réseau, il serait théoriquement possible d'ajuster l'amplitude des charges magnétiques, en changeant la maille du réseau [42]. Une fois délocalisés, ces «monopôles» agissent comme des sources et des puits ponctuels de champ magnétique H . Pour l'induction magnétique B , celle-ci prend également la forme d'un monopôle, à la différence de la présence d'un flux magnétique compensatoire traversant la corde de Dirac, formé des spins retournés entre les deux «monopôles». Cela vient du fait qu'il est impossible de discerner la corde de Dirac des monopôles. Il n'est donc pas possible de considérer ces derniers comme de véritables particules, mais plutôt des quasi-particules, puisque la corde de Dirac ne peut pas en être dissociée [42].

CHAPITRE 3

MESURES EN ULTRASONS DU $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

L'analyse des matériaux par propagation d'ondes ultrasoniques est une technique permettant de mesurer les interactions magnétiques et élastiques des matériaux en étudiant leurs réponses à un stimulus. Avec cette technique, la vitesse de propagation et l'atténuation des ondes dans la matière sont mesurées à l'aide d'ondes ayant des fréquences de 20 kHz à 1000MHz. En physique des matériaux il existe deux types de mesures par ultrasons, soient celles qui nécessitent l'utilisation de transducteurs et celles qui n'en utilisent pas. La diffusion Raman [44], la diffusion de Brillouin en haute résolution [45, 46] et la méthode de l'anche en vibration [47, 48] sont des exemples communs de mesures en ultrasons qui n'utilisent pas de transducteur. Les méthodes les plus répandues qui utilisent des transducteurs sont la spectroscopie résonante en ultrasons [49] et la mesure par phases sensibles, permettant de mesurer à la fois la vitesse de propagation et l'atténuation des ondes transmises.

Le chapitre suivant traitera en premier lieu des propriétés élastiques du solide, et les divers mécanismes d'interactions entre l'onde sonore et le milieu propagatif. La méthode permettant de mesurer ces mécanismes ainsi que le montage expérimental employé seront ensuite discutés. Finalement, les mécanismes d'interactions entre les ions magnétiques et les ondes sonores seront abordés.

3.1 Constantes élastiques dans le solide

Il est possible d'approximer un solide comme un arrangement d'atomes dans un équilibre semi-statique, où chaque atome est lié à ses plus proches voisins par des ressorts. Au 17^e siècle, Hooke a découvert que pour n'importe quel déplacement par rapport à sa position d'équilibre d'un objet attaché à un ressort, celui-ci revient à son point d'origine

avec la même période en l'absence de frottement. Cette périodicité est déterminée par la constante de rappel du ressort, donnée par l'équation :

$$T = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k'}} \quad (3.1)$$

où T est la période d'oscillation du ressort, ω_0 la vitesse angulaire propre de celui-ci, k' sa constante de rappel et m la masse de l'objet attaché au ressort.

Considérons maintenant un réseau d'atomes, séparés par une distance a . Il est possible de décrire les interactions interatomiques de ce système en fonction d'un potentiel qui ne dépend que du déplacement par rapport à la position initiale u des atomes [50]. Ce terme peut être développé en fonction du déplacement u , ce qui donne :

$$V(u) = V_o + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial u^2} u^2 + \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 V}{\partial u^3} u^3 + \dots \quad (3.2)$$

Pour de petites valeurs de déplacement autour de la position d'équilibre, il est possible de tronquer l'expression 3.2 en ne conservant que les deux premiers termes : il s'agit de l'approximation du potentiel harmonique $V(u) \approx V_o + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u^2} \right) u^2$. L'énergie associée à ce potentiel ne dépend que du déplacement par rapport à l'équilibre u et de la constante de couplage entre les atomes, donnée par $\frac{\partial^2 V}{\partial u^2}$.

Lorsqu'une onde sonore se déplace à l'intérieur d'un milieu solide homogène, celui-ci peut être considéré comme un milieu de propagation élastique continu si la longueur d'onde λ est beaucoup plus grande que la distance interatomique du réseau a . En effet, dans ces conditions, la perturbation de l'onde due au déplacement des atomes est négligeable. Cette approximation n'est toutefois plus valide lorsque λ est du même ordre de grandeur que a , en raison de l'apparition de phénomènes de résonance. En restant dans l'approximation du solide continu, il est possible de décrire celui-ci par les équations d'élasticité de Cauchy et Poisson [51]. Dans un solide élastique, il existe une relation entre le tenseur de stress σ_{ik} et le tenseur de pression ε_{jl} donnée par la loi de Hooke :

$$\sigma_{ik} = \sum_{jl} c_{ikjl} \varepsilon_{jl}, \quad (3.3)$$

où c_{ikjl} sont les constantes élastiques caractéristiques du solide, définies par un tenseur d'ordre 4.

Le tenseur de stress σ_{ik} représente la force par unité de surface agissant sur un élément du solide, alors que le tenseur de tension ε_{jl} est la réponse du solide due à la déformation causée par le stress. Ce dernier représente un point x du solide avant et après la déformation du solide. Le premier indice de ces tenseurs donne l'orientation du vecteur normal au plan où est appliquée la force (produite dans le cas de la tension) et le second indique la direction de la force.

En l'absence de torsion dans le système, le tenseur de stress doit être symétrique : $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Cette contrainte permet d'interchanger les indices i et j en plus des indices k et l à l'intérieur d'une même paire. Ainsi, le nombre de constantes nécessaires pour décrire le système est réduit. Le potentiel harmonique V défini précédemment donne l'énergie en fonction de la tension dans le matériau. Les tenseurs de stress sont donc décrits par :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial V}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad \text{ou} \quad c_{ijkl} = \frac{\partial^2 w}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}}. \quad (3.4)$$

Il est possible de remarquer à partir de ces derniers que les paires d'indices ij et kl sont interchangeables.

La notation décrivant les constantes élastiques peut être simplifiée davantage en passant de la notation de Cauchy à un formalisme matriciel [49]. Pour y arriver, les paires d'indices ij et kl sont jumelés en un seul indice, passant de c_{ijkl} à c_{mn} . La notation peut être réduite davantage en utilisant le formalisme de Voigt [52], donnant ainsi :

TABLE 3.I – Tables des indices des tenseurs de stress et de tension dans un solide homogène

Cauchy (Tenseur)	11	22	33	23 et 32	13 et 31	12 et 21
Voigt (Matrice)	1	2	3	4	5	6

En considérant la propagation des ondes planes dans un milieu isotrope, les équations décrivant leurs déplacements prennent la forme suivante :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_k \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}, \quad (3.5)$$

où u désigne le vecteur de déplacement dans le solide [53]. En insérant l'équation 3.3 dans cette dernière, une équation du mouvement décrivant les oscillations dans un milieu élastique isotrope de densité ρ est obtenue :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_{j,k,l} c_{ijkl} \frac{\partial u_j}{\partial x_j \partial x_k}. \quad (3.6)$$

Dans le cas des ondes planes $u = u_{oi} e^{i(k \cdot r - \omega t)}$, la vitesse de propagation v est donnée par cette dernière équation. On peut obtenir une expression pour les coefficients élastiques en fonction de la densité du volume ρ et la vitesse de propagation de l'onde :

$$c_{ij} = \rho v^2. \quad (3.7)$$

3.2 Conséquences des symétries du système sur les constantes élastiques

Tel que mentionné plus tôt, on a besoin de 36 constantes élastiques indépendantes pour décrire la relation entre le stress et la tension dans un solide. Ainsi, le tenseur c_{ij} prendra la forme suivante [54] :

$$\begin{array}{cccccc}
 \square & & & & & \\
 c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\
 \square & c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\
 \square & c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\
 & & & & & & \square \\
 & c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\
 \square & c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\
 \square & & & & & & \\
 c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66}
 \end{array} \tag{3.8}$$

En se servant des diverses symétries présentes dans les systèmes en 3 dimensions, il est possible de réduire le nombre de coefficients dans la matrice (3.8). Tout d'abord, en supposant que le système ne peut pas se tordre, il est alors possible d'interchanger les indices i et j : $c_{ij} = c_{ji}$, passant de 36 constantes à 21. Il s'agit-là du nombre maximal de constantes nécessaire pour décrire les relations entre le stress et la tension. Il représente le cas comportant le moins de symétries possible, soit les systèmes tricliniques, pour lesquels les vecteurs et les angles décrivant le réseau ne sont pas égaux: $|a| \neq |b| \neq |c|$ et $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ [54].

$$\begin{array}{cccccc}
 \square & c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\
 & & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\
 & & & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\
 \square & c_{41} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\
 \square & & & & & & \\
 \square & c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} & c_{55} & c_{56} \\
 & & & & & & \\
 c_{16} & c_{26} & c_{36} & c_{46} & c_{56} & c_{66}
 \end{array} \tag{3.9}$$

Le $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, soit le système pyrochlore étudié dans ce mémoire, s'organise selon une maille CFC. Les symétries de cet arrangement réduisent davantage le nombre de constantes nécessaires pour le décrire. En effet, pour une rotation de 90° selon l'un des trois axes du réseau cubique, on retombe toujours sur la même configuration. Par conséquent, le nombre de constantes est encore réduit, passant de 21 à 3: $C_{11} \equiv C_{22} \equiv C_{33}$, $C_{12} \equiv C_{13} \equiv C_{23}$, $C_{44} \equiv C_{55} \equiv C_{66}$ et les constantes restantes sont nulles [54].

$$\begin{array}{cccccc}
 \square & & & & & \\
 & c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 \square & 12 & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 \square & c_{12} & c_{12} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & 44 & & \\
 \square & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44}
 \end{array} \quad (3.10)_0$$

Les constantes élastiques du système peuvent être déterminées par la transmission d'ondes planes polarisées, selon les différents axes de symétrie du cristal. Deux modes de propagation d'ondes sonores sont principalement utilisés, soit le mode longitudinal, où le vecteur de propagation de l'onde \vec{k} est dans la même direction que le vecteur de polarisation \vec{u} , et le mode transverse, où le vecteur de polarisation \vec{u} est perpendiculaire au vecteur de propagation \vec{k} . Selon l'orientation et le mode de l'onde sonore envoyée dans le système, il est possible d'en dériver les constantes élastiques à partir de l'équation du mouvement (3.7), de la vitesse du son dans le système et de la masse volumique du cristal. Les constantes élastiques en fonction des différents modes de propagation et orientations du réseau sont illustrées dans le tableau 3.II.

TABLE 3.II – Table des constantes élastiques en fonction des modes de propagation

Mode	Propagation \vec{k}	Polarisation \vec{u}	Constante élastique	Vitesse du son
Long.	[100]	[100]	C_{11}	$v_L = \frac{\sqrt{C_{11}}}{\rho}$
Trans.	[100]	\perp [100]	C_{44}	$v_T = \frac{C_{44}}{\rho}$
Long.	[110]	[110]	$C_L = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2}$	$v_L = \frac{C_L}{\rho}$
<i>Trans.1</i>	[110]	[$\bar{1}\bar{1}$ 0]	$C_T = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$	$v_T = \frac{C_T}{\rho}$
<i>Trans.2</i>	[110]	[001]	C_{44}	$v_T = \frac{C_{44}}{\rho}$
Long.	[111]	[111]	$C_L = \frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3}$	$v_L = \frac{C_L}{\rho}$
Trans.	[111]	\perp [111]	$C_T = \frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3}$	$v_T = \frac{C_T}{\rho}$

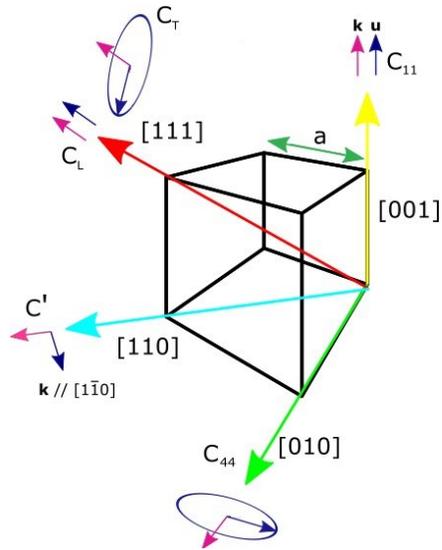


FIGURE 3.1 – Représentation des modes acoustiques et des constantes élastiques d'un cristal à structure cubique en fonction de ses plans cristallins [49].

3.3 Symétries dans un solide continu élastique

L'application des groupes de symétries est un puissant outil permettant de décrire les propriétés intrinsèques d'une panoplie de systèmes. Dans cette approche, trois familles de groupes de symétries sont considérées, soit les groupes ponctuels de symétries, les groupes d'espaces de symétries et les symétries locales. Par exemple, les groupes d'espaces de symétries et leurs représentations irréductibles sont utilisés pour classifier les états des électrons et des phonons dans les systèmes cristallins. En cristallographie, 230 groupes de symétries d'espaces sont connus et répertoriés en 65 classes [55, 56].

Dans le cas des groupes ponctuels de symétries, il en existe 32 en 3 dimensions, séparées en 7 grandes classes : cubiques, monocliniques, tricliniques, orthorhombiques, trigonales, tétraogales et hexagonales. Les représentations irréductibles du groupe ponctuel de symétrie sont utilisées pour décrire le tenseur de tension du système étudié [57]. Ainsi, la densité d'énergie potentielle élastique du système est calculée à partir de la relation entre le tenseur de stress et le tenseur de tension. La densité d'énergie est donnée par :

$$E_{el} = \sum_{ijkl} \frac{1}{2} c_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} = \sum_{mn} \frac{1}{2} c_{mn} \varepsilon_m \varepsilon_n. \quad (3.11)$$

En l'absence de torsion dans le cristal, le formalisme de Voigt peut être directement utilisé, avec c_{mn} les constantes élastiques et ε_m le tenseur de tension [49]. Dans le cas d'une symétrie cubique, les seules constantes élastiques requises pour décrire ces systèmes étaient c_{11} , c_{12} et c_{44} , tel qu'illustré dans la section 3.2. La densité d'énergie potentielle élastique pour un système cubique est donc :

$$E_{el} = \frac{1}{2} c_{11} (\varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2 + \varepsilon_z^2) + c_{12} (\varepsilon_x \varepsilon_y + \varepsilon_y \varepsilon_z + \varepsilon_z \varepsilon_x) + 2c_{44} (\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{xy}^2). \quad (3.12)$$

La densité d'énergie élastique dépend ainsi quadratiquement de la tension. Il est possible de réorganiser cette dernière équation en fonction des représentations irréductibles du groupe ponctuel O [49] :

$$E_{el} = \frac{1}{2} \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} (\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z)^2 + \frac{1}{2} \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \left[\frac{(2\varepsilon_z - \varepsilon_x - \varepsilon_y)^2}{3 + 2c_{44}(\varepsilon_{yz}^2 + \varepsilon_{zx}^2 + \varepsilon_{xy}^2)} + (\varepsilon_x - \varepsilon_y)^2 \right] \quad (3.13)$$

En effet, l'équation (3.13) représente la somme des représentations irréductibles $A_1 + E + T_2$, comme illustrées dans leurs représentations au tableau 3.III [49]. Le terme $(\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z)$ dans l'équation (3.13) représente le terme de tension volumique ε_B du cristal associé à la constante élastique volumique $c_B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}$. Ce terme englobe les déformations du solide qui ne conservent pas le volume occupé par le cristal. Les termes $\varepsilon_x = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$ et $\varepsilon_y = \frac{2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}}{2}$ sont associés au mode transverse $\frac{c_{11} - c_{12}}{2}$, alors que ε_{xy} , ε_{yz} et ε_{zx} sont associés au mode transverse C_{44} . Ces trois dernières constantes englobent les déformations conservant le volume du cristal [49].

TABLE 3.III – Table de caractères du groupe ponctuel O

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$	Fonction de base
$A_1\Gamma_1$	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$A_2\Gamma_2$	1	1	1	-1	-1	
$E\Gamma_3$	2	-1	2	0	0	$x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2$
$T_1\Gamma_4$	3	0	-1	-1	1	x, y, z
$T_2\Gamma_5$	3	0	-1	1	-1	xy, yz, zx
$\chi_v = T_1$	3	0	-1	-1	1	x, y, z
$[\chi_v(Q)]^2$	0	0	1	1	-1	
$\chi_v(Q^2)$	3	0	3	3	-1	
$[\chi_v\chi_v]_s$	6	0	2	2	0	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_5$

3.4 Prise de mesures pour propagation d'ultrasons dans un milieu élastique

Dans la section qui suit, la méthode utilisée pour mesurer la propagation des ultrasons à l'intérieur des cristaux sera expliquée. Le montage permet de mesurer à la fois l'atténuation σ du signal ainsi que la variation relative de la vitesse du son $\frac{\Delta V}{V}$ dans l'échantillon. La température, l'intensité du champ magnétique ainsi que son orientation peuvent toutes être modulées.

Tout d'abord, deux transducteurs, un émetteur et un récepteur, sont installés de chaque côté du cristal, placés sur des faces parallèles de l'échantillon. Un transducteur est composé de deux électrodes et d'un matériau piézoélectrique qui convertit le signal électrique reçu par les électrodes en un signal sonore qui se propagera dans l'échantillon. Le type de matériau piézoélectrique employé dicte le type de signal envoyé dans l'échantillon (longitudinal ou transverse) ainsi que les fréquences pouvant être utilisées. Les seules fréquences utilisables pour ce type de mesures sont la fréquence de résonance du transducteur et les multiples impairs de celle-ci.

En faisant passer une impulsion électromagnétique dans le matériau piézoélectrique, celui-ci subit une déformation. Cette distorsion génère une impulsion acoustique qui se propage à travers l'échantillon. Lorsqu'il arrive à l'extrémité du cristal, une partie du signal est captée par l'émetteur et reconvertie en signal électrique, tandis que le reste du signal est réfléchi et continue de se propager à l'intérieur du fragment étudié. Ce va-et-vient du signal forme des échos détectables à l'aide d'un oscilloscope. Il est également possible d'utiliser un seul transducteur, qui sert à la fois d'émetteur et receveur. Cependant, cela nécessite l'utilisation d'un coupleur directif, en plus de réduire la plage de fréquences que l'on peut utiliser.

À l'aide d'un générateur de fréquence, un signal avec une fréquence entre 10 et 500 MHz est sélectionné selon le type de transducteur employé. Le signal est d'abord passé à travers un diviseur de potentiel, donnant à la fois un signal de référence et un signal envoyé dans l'échantillon. Ce signal est pulsé grâce à un interrupteur contrôlé par un générateur d'impulsion. L'impulsion est généralement d'une durée de 0,1 - 1 μ s, avec un taux de répétition de 10 kHz. L'intensité du signal est accrue avec un amplificateur et transformée en impulsion ultrasonique par les transducteurs. L'impulsion acquiert une phase à mesure qu'il traverse l'échantillon. Si l'impulsion prend t_0 pour traverser l'échantillon, alors $2t_0$ est le temps entre 2 échos successifs ; après chaque passage, l'impulsion acquiert une phase supplémentaire de $\Phi = kL_0$, où L_0 est la distance entre les deux transducteurs. Le n-ième écho a donc accumulé une phase :

$$\Phi_n = kL_0(2n + 1) = \frac{\omega}{v}L_0(2n + 1), \quad (3.14)$$

où k est le nombre d'onde, $\frac{\omega}{2\pi}$ la fréquence de l'impulsion et v la vitesse du son dans l'échantillon [49].

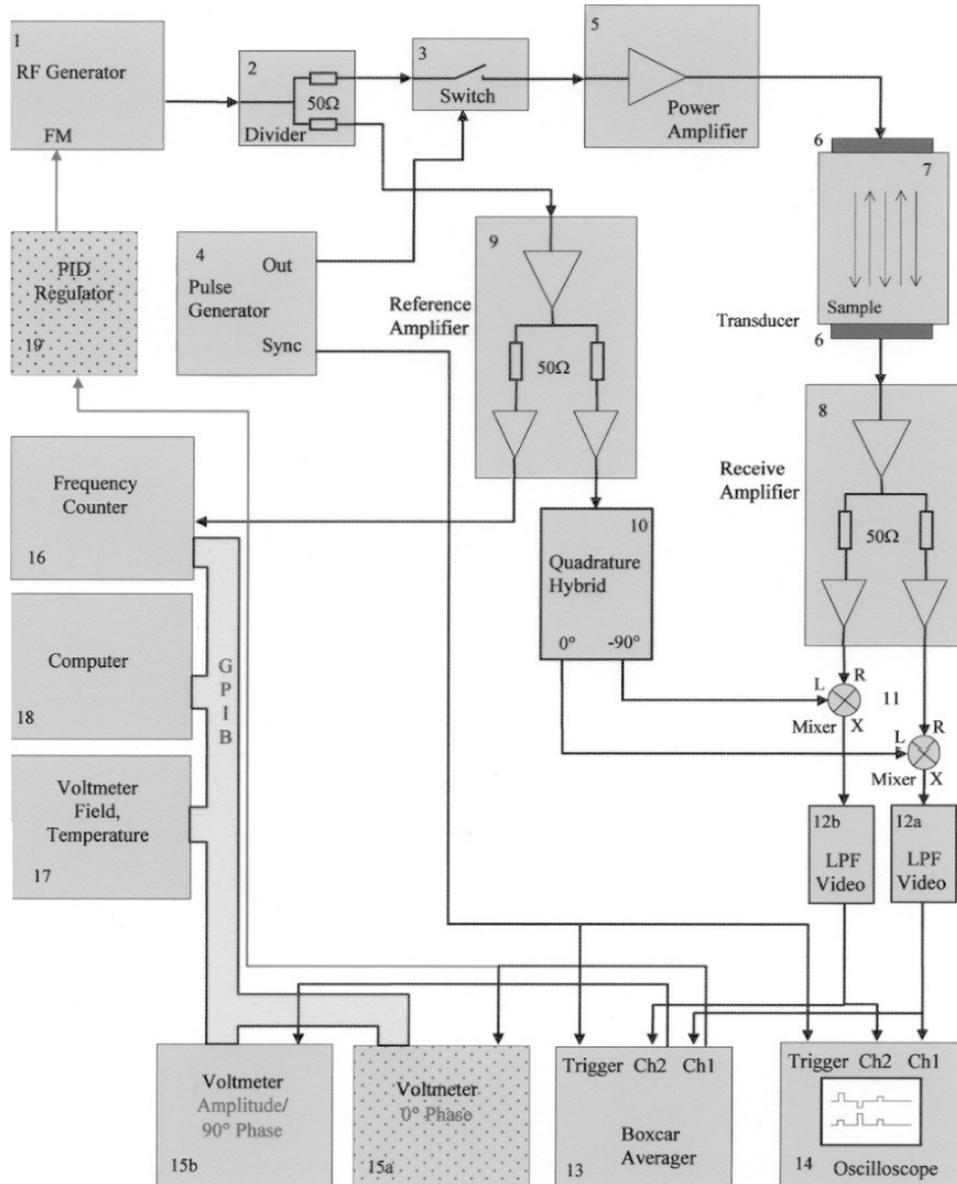


FIGURE 3.2 – Schéma du montage expérimental utilisé pour mesurer l'atténuation et la variation de la vitesse des ondes sonores dans des échantillons monocristallins [49].

Le signal provenant de l'échantillon $C = C_0 \cos(\omega t + \Phi_n)$, une fois reconverti par le receveur d'ondes électromagnétiques, est alors redivisé en 2. L'un d'eux est mélangé avec le signal d'origine $A_1 = A_0 \cos(\omega t)$, et le second est mélangé avec le signal d'origine déphasé de $\frac{\pi}{2}$, soit $A_2 = A_0 \cos(\omega t + \frac{\pi}{2})$. Les signaux obtenus prennent la forme sui-

vante [49] :

$$A_1C = A_0C_0 \cos(\omega t + \Phi_n) \cos(\omega t) = \frac{1}{2}A_0C_0(\cos(\Phi_n) + \cos(2\omega t + \Phi_n)), \quad (3.15)$$

$$A_2C = A_0C_0 \cos(\omega t + \Phi_n) \sin(\omega t) = \frac{1}{2}A_0C_0(\sin(\Phi_n) + \sin(2\omega t + \Phi_n)). \quad (3.16)$$

En faisant passer les deux signaux dans un filtre qui ne laisse passer que les basses fréquences, on obtient les signaux suivants:

$$\square I_n = \frac{1}{2}A_0B_0 \cos(\Phi_n), \quad (3.17)$$

$$\square Q_n = \frac{1}{2}A_0B_0 \sin(\Phi_n).$$

Les signaux sont visualisés avec l'oscilloscope et un écho est sélectionné. Par la suite, les deux signaux passent à travers un intégrateur borné permettant de mesurer leurs intensités. Le déphasage du signal I_n est fixé à l'aide d'un régulateur PID. Finalement, l'intensité du signal Q_n et le changement de fréquence sont mesurés automatiquement à l'aide d'un ordinateur.

Les caractéristiques physiques de l'échantillon peuvent être déterminées à partir de l'atténuation et du déphasage du signal à mesure que celui-ci ait traversé l'échantillon. En prenant la différentielle de l'équation (3.14), l'impact de la variation peut être décrit par chacun des termes obtenus :

$$\frac{d\Phi_n}{\Phi_n} = \frac{d\omega}{\omega} - \frac{dv}{v} + \frac{dL_0}{L_0}. \quad (3.18)$$

où $d\omega$ est la variation de la fréquence envoyée dans l'échantillon, dv la variation de la vitesse et dL_0 la variation de la longueur en fixant le déphasage, la variation de la fréquence angulaire est alors proportionnelle à la variation de la vitesse du son dans l'échantillon. Les effets de magnétostriction, de dilatation et de contraction de l'échantillon dû aux changements de température n'affectent pas les mesures significativement pour être considérés. L'incertitude instrumentale de cette méthode d'acquisition est de

l'ordre de 1 partie par 10^6 pour les valeurs de Δv .

Pour ce qui est de l'atténuation du signal, on sait que les ondes élastiques perdent une partie de leur énergie à mesure qu'elles se propagent à travers un solide [58]. Les différents mécanismes de dissipation donnent de l'information sur les propriétés des matériaux. Il existe deux catégories de processus de perte d'énergie : soit les mécanismes de diffusion et les mécanismes d'absorption [54]. La perte d'intensité des ondes sonores peut autant provenir des propriétés volumiques du solide, telles que les pertes d'énergie par viscosité, la dissipation par chaleur et par les processus moléculaires internes, que des interactions se passant aux extrémités du solide.

Le coefficient d'atténuation de l'intensité du signal peut être obtenu en fonction de la distance parcourue dans le milieu élastique. La propagation des ondes planes est régie par l'équation suivante :

$$\dot{u}(\dot{r}) = \dot{u}_0 e^{i(\omega t - \dot{k} \cdot \dot{r})}, \quad (3.19)$$

où \dot{k} est le vecteur de propagation [49]. Puisque l'onde voyage dans un solide, les paramètres ω et v sont complexes :

$$\omega = \omega_1 + i\alpha \quad \text{et} \quad \dot{v} = \dot{v}_1 + i\dot{v}_2. \quad (3.20)$$

En réinsérant ces dernières expressions, l'équation (3.19) se réduit à :

$$\dot{u}(\dot{r}, t) = \dot{u}_0 e^{-\alpha_1 t} e^{i(\omega_1 t - \dot{k}_1 \cdot \dot{r})}. \quad (3.21)$$

Le coefficient d'atténuation peut être déterminé à partir de l'amplitude du terme à haute fréquence, soit le premier terme exponentiel. En réécrivant le temps en fonction de la distance parcourue par le signal, on obtient :

$$u(x) = u_0 e^{-(\alpha x)}, \quad (3.22)$$

représentant l'amplitude du signal en fonction de l'intensité de base u_0 , du coefficient d'atténuation α et de la distance parcourue x . En prenant le logarithme de cette dernière expression, on obtient :

$$\log_{10}(u(x)) = \log_{10}(u_0) - \alpha x. \quad (3.23)$$

En mesurant l'intensité de deux échos consécutifs, il est possible de calculer le rapport de leurs logarithmes. De cette équation, il est finalement possible d'isoler le coefficient d'atténuation α , tel que :

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{\ln u(r_n)}{\ln u(r_{n+1})} \text{ (Np/cm)}, \quad \alpha = \frac{20}{L_0} \frac{\log_{10}[u(r_n)]}{\log_{10}[u(r_{n+1})]} \text{ (dB/cm)}, \quad (3.24)$$

où u_n est l'intensité de l'écho n et L_0 est la longueur de l'échantillon.

Dans la prochaine section, les interactions entre les ions magnétiques des structures pyrochlores et les ondes sonores qui se propagent à l'intérieur lors des mesures par ultrasons.

3.5 Interactions entre les ondes sonores et les ions magnétiques

Dans ce mémoire, deux types de couplages d'interaction entre les ions magnétiques du système et les phonons du réseau sont considérés. D'abord, les interactions entre un ion magnétique et son environnement, qui sont modulées par les ondes acoustiques déformant le réseau cristallin, altérant les liaisons atomiques et le champ électrique cristallin autour de l'ion. Il y a également le couplage ion-ion, modulé par la déformation du réseau, changeant la distance entre ceux-ci. Les ions magnétiques et les deux mécanismes de couplage seront davantage détaillés.

3.5.1 Ions magnétiques

Les interactions de base menant à des moments magnétiques, plus précisément le cas d'un ion magnétique localisé, sont discutées en premier lieu. Les moments magnétiques des ions sont dus aux électrons qui les entourent. En effet, puisque ces derniers sont des fermions de spin $1/2$, ils sont donc régis par le principe d'exclusion de Pauli. Il ne peut y avoir qu'un électron par état quantique. Le moment angulaire de ces particules est donné par $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ tandis que sa composante orientée selon un axe fixe est donnée par $m_l = l\hbar$ où l et m_l sont des nombres quantiques. Sans perdre de généralité, on prend l'axe z . L'indice l est un entier, et m_l ne peut prendre que les valeurs $m_l = l, l-1, \dots, -l+1, -l$. De façon similaire, le spin de l'électron est modulé par les nombres quantiques S, s et m_s , avec $S = 1/2$.

Le moment magnétique créé par un ion magnétique est proportionnel au moment angulaire total $\dot{J} = \dot{L} + \dot{S}$, où \dot{L} et \dot{S} sont respectivement la somme des moments angulaires des orbitales et des spins de l'ion. Le moment magnétique vaut ainsi $\mu = \gamma \dot{J}$, avec γ le ratio gyromagnétique. Celui-ci est donné par $\gamma = \mu_B g_J$, où g_J est le facteur de Landé et μ_B est le magnéton de Bohr, soit le moment angulaire magnétique de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène. Ce dernier est donné par $|\mu_B| = \frac{e\hbar}{2m_e}$ [49].

Dans le cas des ions magnétiques, les électrons interagissent selon 3 types d'interactions, données ici en ordre décroissant de leur amplitude : les interactions spin-spin, les interactions orbite-orbite et les interactions spin-orbite [59–61]. De ces interactions découlent 2 types de couplages : le couplage Russel-Saunders et le couplage $j-j$. Pour le premier, les états fondamentaux sont caractérisés par le nombre quantique $^{2S+1}L_J$. Celui-ci est déterminé par les trois règles de Hund [59] :

1. Le spin total de l'ion, S , doit prendre la valeur maximale. Pour ce faire, les électrons sont tous alignés dans la même direction, à la façon d'un ferro aimant. Cela réduit l'énergie répulsive due aux interactions coulombiennes en distançant le plus

possible les électrons entourant l'ion.

2. Le moment angulaire orbital total L doit également avoir la valeur maximale, tout en suivant le principe d'exclusion de Pauli. Cela réduit également l'énergie répulsive coulombienne puisque les électrons orbitent dans la même direction. Dans le formalisme classique, ceux-ci passeront moins de temps à proximité les uns des autres.
3. Le moment angulaire total J prend la valeur $|L - S|$ lorsque la couche électronique est moins qu'à moitié remplie et $L + S$ lorsque la couche électronique est plus qu'à moitié remplie. Ce terme provient des interactions spin-orbite s_i et l_i d'un même électron. Il est normalement négligeable par rapport aux autres termes d'interactions, mais apporte une contribution non négligeable dans le cas des ions de terres rares.

3.5.2 Paramagnétisme

Dans la limite des faibles champs magnétiques, la susceptibilité des aimants paramagnétiques est donnée par la loi de Curie :

$$\chi_M = \frac{n\mu_0\mu_{eff}^2}{3k_B T}, \quad (3.25)$$

où le moment magnétique effectif $\mu_{eff} = g_j\mu_B \sqrt{J(J+1)}$ [62].

3.5.3 Interactions des ions magnétiques dans le solide

À la base, l'hamiltonien décrivant les propriétés des spins des ions magnétiques dans le solide peut être séparé en 4 termes distincts [49] :

$$H = H_{CEF} + H_{ex} + H_{dip} + H_Z. \quad (3.26)$$

Dans le cas d'un aimant paramagnétique dit idéal, les spins n'interagissent ni entre eux ni avec le réseau cristallin. En réalité, le champ électrique engendré par le cristal affecte les orbitales électroniques, ce qui modifie les propriétés magnétiques de l'atome.

Il change les distributions spatiales des électrons et lève les dégénérescences favorisant les configurations qui éloignent au maximum les électrons voisins. Les moments magnétiques, associés aux orbitales favorisées par le champ électrique généré par le cristal, seront avantagés par rapport aux autres puisque ceux-ci dépendent des moments angulaires des électrons [63].

Le potentiel électrostatique provenant de la distribution des charges sur le réseau cristallin satisfait l'équation de Laplace $\Delta V(r) = 0$. Ainsi, celui-ci peut être exprimé en termes des fonctions des multipôles des électrons $3d$ et $4f$. Pour des ions dont les couches électroniques sont partiellement remplies, le terme en énergie dû au champ électrique du cristal est donné par :

$$H_{CEF} = e \sum_i V(r_i), \quad (3.27)$$

où la somme est appliquée sur tous les électrons $4f$. Il est possible de simplifier le calcul des éléments matriciels de H_{CEF} en considérant uniquement les multiplets J de plus basses énergies. La somme sur les polynômes en termes de x_i, y_i et z_i peut être remplacée par une somme de polynômes des opérateurs de Stevens J_x, J_y et J_z , qui correspondent aux opérateurs du moment magnétique. À partir des règles de Stevens et Elliot[64], l'hamiltonien peut être réécrit sous une forme symétrique :

$$H_{CEF} = \sum_{l,m} B_l^m O_l^m. \quad (3.28)$$

Pour les groupes ponctuels cubiques, ce dernier terme prend la forme de :

$$H_{CEF}(cubique) = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + B_6(O_6^0 - 21O_6^4) \quad (3.29)$$

où les termes O_l^m sont des polynômes exprimés en fonction du moment angulaire J_i [64]. Les termes B_l , quant à eux, prennent la forme suivante :

$$B_2 = A_2 \langle r^2 \rangle \alpha \quad B_4 = A_4 \langle r^4 \rangle \beta \quad B_6 = A_6 \langle r^6 \rangle \gamma, \quad (3.30)$$

où $\langle r^l \rangle$ est le terme d'intégration radiale sur les fonctions d'ondes et α, β et γ sont les facteurs de Stevens [64]. Ils dépendent de l'ion de terre rare, et sont catalogués dans la table 3.IV. Il est possible de remarquer que, pour les ions $4f$, les polynômes utilisés n'ont pas besoin d'avoir un ordre supérieur à 6, puisque $2l = 6$.

TABLE 3.IV – Table des facteurs de Stevens en fonction des ions de terres rares

Ion de Terre rare	État fondamental $2S+1L_J$	Facteur de Landé g_J	Facteur α	Facteur $\beta \times 10^4$	Facteur $\gamma \times 10^6$
Ce^{3+}	$4f^{12}F_{5/2}$	6/7	-2/35	63492	0.0
Pr^{3+}	$4f^{22}H_4$	4/5	-52/2475	-7.3462	61.0
Nd^{3+}	$4f^{32}I_{9/2}$	8/11	-7/1089	-2.9111	-38.0
Sm^{3+}	$4f^{52}H_{5/2}$	2/7	13/315	25.012	0.0
$Gd^{3+} Eu^{2+}$	$4f^{72}S_{7/2}$	2/1			
Tb^{3+}	$4f^{82}F_6$	3/2	-1/99	1.2244	-1.12
Dy^{3+}	$4f^{92}H_{15/2}$	4/3	-2/315	-0.59200	1.03
Ho^{3+}	$4f^{102}I_8$	5/4	-1/450	-0.33300	-1.30
Er^{3+}	$4f^{112}I_{15/2}$	6/5	4/1575	0,44400	2.37
Tm^{3+}	$4f^{122}H_6$	7/6	1/99	1.6325	-5.60
Yb^{3+}	$4f^{132}F_{7/2}$	8/7	2/63	17316	148.0

Le second terme, H_{ex} , provient des contraintes dues au principe d'exclusion de Pauli. Dans le cas des fermions, leurs équations d'onde doivent être antisymétriques sous permutation. L'équation d'onde de deux électrons est le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction de spin; le produit de celles-ci doit donner une fonction antisymétrique.

Sachant que les électrons sont des particules chargées, une modification dans leur distribution spatiale induit un changement dans leur énergie. En effet, si les fonctions spa-

tiales de deux électrons sont couplées, il en va de même pour leurs fonctions de spins et leurs moments magnétiques associés. L'hamiltonien décrivant l'interaction d'échange peut s'écrire sous la forme d'Heisenberg :

$$H_{ex} = \sum_{i < j} J_{ij} \dot{S}_i \cdot \dot{S}_j, \quad (3.31)$$

avec J_{ij} , la constante de couplage entre les spins i et j . Celle-ci est positive pour une interaction d'échange ferromagnétique, ce qui favorise une distribution de spins alignés dans la même direction. À l'opposé, elle est négative pour les interactions antiferromagnétiques, où les spins sont plutôt anti-alignés.

Il existe de nombreux mécanismes d'échange. Tout d'abord, l'échange direct entre deux électrons vient du chevauchement de leurs fonctions d'ondes spatiales. Les électrons deviennent corrélés et peuvent former une orbitale liée (avec une fonction d'onde spatiale symétrique) ou anti-liée (avec une fonction d'onde spatiale antisymétrique). Ce couplage réduit l'énergie totale du système. Classiquement, on peut voir cela comme si le volume contenant l'électron était plus grand, ce qui diminue son énergie cinétique associée. L'argument est similaire à celui d'une particule confinée dans une boîte : avec l'augmentation du volume de la boîte, l'énergie de la particule diminue. Ce type d'échange est dominant dans les systèmes moléculaires où les liaisons covalentes sont importantes. Cependant, il est moins présent dans les systèmes magnétiques, puisqu'il n'y a pas de chevauchement entre les fonctions d'ondes [65].

Il existe également le couplage par superéchange : un mécanisme indirect nécessitant un atome intermédiaire. Dans ce type de couplage, les orbitales des moments magnétiques sont superposées aux orbitales électroniques d'un troisième atome, ce qui cause la délocalisation de leurs électrons magnétiques. Similairement à l'échange direct, l'énergie globale du système est réduite par l'augmentation du volume occupé par les électrons. Dans le cas où les électrons responsables des moments magnétiques auraient le même spin, ceux-ci ne peuvent pas occuper le même atome selon le principe d'exclusion de Pauli. Toutefois, si les électrons sont anti-alignés, alors ceux-ci peuvent occuper le même

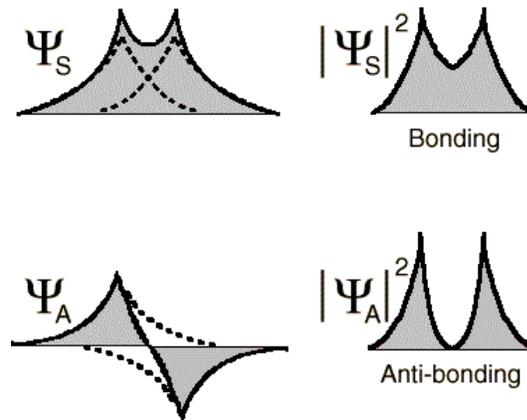


FIGURE 3.3 – Visualisation de la superposition des fonctions de deux électrons, engendrant des états liés, et donc symétriques, soit des états anti-liés, qui sont quant à eux antisymétriques [66].

atome ou être séparés à travers les trois atomes, comme on peut le voir dans la figure 3.4. L'interaction par superéchange favorise ainsi une interaction antiferromagnétique, mais il y est également possible d'avoir un superéchange ferromagnétique [65].

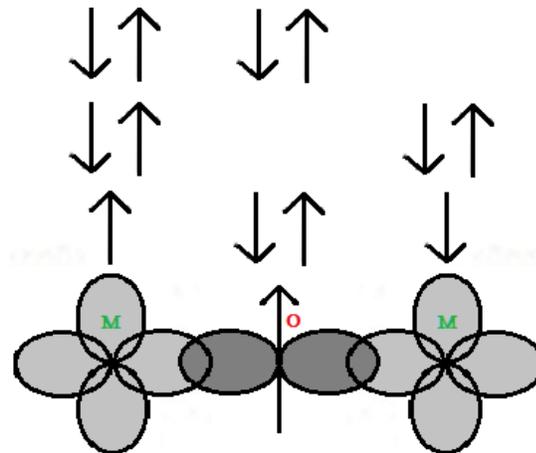


FIGURE 3.4 – Schéma de l'interaction par superéchange antiferromagnétique entre deux atomes magnétiques (M) avec un seul électron dans les orbitales externes et un atome d'oxygène comme atome intermédiaire. La configuration des spins de l'état fondamental de ce système, suivi des deux états excités, est affichée au-dessus [67].

Le terme dipolaire H_{dip} , quant à lui, est généralement plus faible que les autres mention-

nés précédemment. Cependant, il devient important à très basses températures, notamment dans le cas des glaces de spins. Le dernier terme, H_Z , est le terme de Zeeman, et apparaît lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur la structure. Il prend la forme de :

$$H_Z = g_j \mu_B (\mathbf{J} \cdot \mathbf{B}), \quad (3.32)$$

où g_j est le facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr, \mathbf{J} le moment magnétique et \mathbf{B} le champ magnétique [49].

3.5.4 L'ordre magnétique dans les matériaux

Les diverses interactions mentionnées précédemment introduisent un ordre dans les systèmes magnétiques. Dans le cas des matériaux ferromagnétiques, les interactions menant à un alignement des spins dans la même direction sont privilégiées.

Pour un aimant ferromagnétique, les spins sont sensiblement tous orientés dans la même direction ; la constante de couplage au plus proche voisin J_{nn} est positive. De façon macroscopique, l'interaction des spins dans de tels systèmes peut être représentée par un champ magnétique global effectif B_{mf} , similaire à un champ moléculaire. Ainsi, même en l'absence d'un champ externe, les spins du système subissent un champ magnétique créé par les moments magnétiques. Selon le modèle de Weiss, B_{mf} est lié à la magnétisation du matériau selon l'équation :

$$B_{mf} = \lambda M, \quad (3.33)$$

avec λ , un facteur d'échelle .

À basse température, la magnétisation d'un tel système peut se maintenir malgré les fluctuations thermiques de ce dernier grâce au champ induit par la magnétisation. Cependant, cela ne veut pas dire que tous les électrons du système ont la même orientation. En effet, ils peuvent être regroupés en domaine avec la même direction qui change d'un domaine à l'autre. En appliquant un champ magnétique externe, tous les domaines s'alignent se-

lon l'orientation du champ appliqué. À faible température, les domaines conserveront cette nouvelle orientation, même après avoir enlevé le champ externe. Pour des températures plus hautes, les fluctuations thermiques du système sont plus importantes. Ainsi, il n'y a plus d'ordre magnétique à longue portée en l'absence de champ magnétique. La température critique où l'ordre magnétique disparaît en l'absence de champs externes est appelée la température de Curie, soit la température de transition ferromagnétique.

Dans le cas d'un système antiferromagnétique, où la constante de couplage au plus proche voisin J_{nn} est négative, les interactions favorisent plutôt l'alternance d'un spin à l'autre. Ces systèmes peuvent être vus comme deux sous-réseaux ferromagnétiques s'alternant sur les points du réseau. D'après le modèle de Weiss, chaque sous-réseau possède un champ moléculaire $B_{\pm} = -|\lambda| M_{\pm}$. Ceux-ci sont étiquetés par \pm , selon leur orientation relative. À basse température, le système est identique à deux systèmes ferromagnétiques anti-alignés ; chaque sous-réseau pointe dans une direction diamétralement opposée et le moment magnétique total du système est nul. À haute température, l'ordre antiferromagnétique disparaît à cause des fluctuations thermiques, comme pour l'ordre ferromagnétique. La température de transition où l'ordre antiferromagnétique disparaît est appelée la température de Néel.

Pour les verres de spins, un désordre dans l'organisation des moments magnétiques du réseau est plutôt observé. Cela est dû aux faibles couplages entre ces moments magnétiques, ce qui introduit une distribution aléatoire des spins plutôt qu'un ordre à longue portée. La particularité de ces systèmes réside dans leurs spins qui sont maintenus en place dans un état fondamental non singulier et désordonné sous l'effet d'une température critique [68].

3.5.5 Loi de Curie

En revenant au modèle de Weiss, la susceptibilité magnétique d'un aimant ferromagnétique dans l'état paramagnétique pour des températures au-dessus de la température

de Curie s'écrit :

$$\chi_{FM} \propto \frac{1}{T - T_C}. \quad (3.34)$$

Dans le cas d'un système antiferromagnétique, pour des températures supérieures à la température de Neel, on obtient plutôt :

$$\chi_{AFM} \propto \frac{1}{T + T_N}. \quad (3.35)$$

Pour ces deux cas, la susceptibilité magnétique a une forme similaire. En les joignant ensemble, on obtient la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (3.36)$$

Avec Θ , la température de Curie-Weiss et C , une constante propre au matériau. À partir de l'équation précédente, il y a trois cas possibles ;

1. $\Theta > 0$: Le matériau est antiferromagnétique, avec $\Theta = T_C$,
2. $\Theta = 0$: Le matériau est paramagnétique, donnant la loi de Curie $\chi = \frac{C}{T}$,
3. $\Theta < 0$: Le matériau est antiferromagnétique, avec $\Theta = T_N$.

3.5.6 Le couplage Van Vleck

Pour les systèmes magnétiques ordonnés, le couplage entre un ion magnétique et la déformation du réseau l'entourant peut être dérivé à partir du tenseur de tension décrivant les symétries du système [69, 70]. En développant les opérateurs multipolaires selon les symétries du système, il est possible de les combiner avec les représentations irréductibles du tenseur de tension, donnant ainsi le terme d'interaction ion-tension. Les opérateurs multipolaires sont développés jusqu'à $l = 6$ pour les ions ayant comme électrons $4f$ comme électrons de valence. L'hamiltonien qui décrit l'interaction magnéto-élastique d'un ion dans le réseau est :

$$H_{me} = \sum_{\gamma, n} g_{\gamma, n} \varepsilon_{\gamma} O_{\gamma, nr} \quad (3.37)$$

où l'on somme sur les ordres multipolaires $n = 2, 4, 6$ et sur les symétries γ du groupe du cristal. Également, ε_{γ} représente le terme de tension pour la symétrie donnée, $g_{\gamma, n}$ la constante de couplage magnéto-élastique et $O_{\gamma, n}$ l'opérateur multipolaire. Pour les termes quadripolaires $O_{\gamma, 2}$, ceux-ci peuvent être réécrits comme des combinaisons linéaires des opérateurs de Stevens, eux-mêmes pouvant être retranscrits en termes des opérateurs de moments angulaires J_i [49]. La dépendance en champ et en température des constantes élastiques pour les cristaux de terres rares peut être expliquée par cette interaction entre les ions et les déformations appliquées sur le réseau [71].

3.5.7 Échanges de strictions

L'échange par strictions, aussi connu sous le nom de couplage ion-ion magnéto-élastique, est un mécanisme d'interactions basé sur le mouvement du réseau cristallin. Ce mécanisme d'échange est donné par l'hamiltonien suivant :

$$H_{exs} = \sum_{i, j} [J_{mn} (\dot{\delta} + \dot{u}_i + \dot{u}_j) - J_{mn} (\dot{\delta})] \dot{S}_i \cdot \dot{S}_j \quad (3.38)$$

où J_{mn} est la constante de couplage au plus proche voisin, $\dot{\delta} = \dot{R}_i + \dot{R}_j$ la distance séparant les ions i et j et \dot{u}_i le vecteur de déplacement de l'ion situé en \dot{R}_i . En perturbant le réseau avec une onde sonore, laquelle est donnée par l'équation :

$$\dot{u} = U \dot{e}_q e^{i(q \cdot r - \omega t)}, \quad (3.39)$$

avec une intensité U , un vecteur de polarisation \dot{e}_q et une fréquence ω . En substituant l'équation (3.38), on développe l'hamiltonien :

$$H_{exs} = \sum_i \sum_j \frac{dJ_{mn}}{dr} \frac{\dot{\delta}}{\delta} \times (\dot{u}_i - \dot{u}_j) (\dot{S}_i \cdot \dot{S}_j). \quad (3.40)$$

En retravaillant la dernière expression, et en développant l'exponentielle, on obtient :

$$H_{\text{exs}} = \sum_i \frac{dJ_{nn}}{dr} \frac{\dot{\delta}}{\dot{e}_q} \cdot \dot{e}_q \cdot (\dot{q} \cdot \dot{\delta}) (\dot{S}_i \cdot \dot{S}_{i+\delta}) e^{i(\dot{q} \cdot \dot{R}_i - \omega t)}. \quad (3.41)$$

Le terme de l'onde acoustique n'est développé qu'au premier ordre, car $q\delta \ll 1$ pour les ondes acoustiques avoisinant 100 MHz et δ est de l'ordre de la constante du réseau a [49]. Selon l'équation (3.41), seulement les ondes longitudinales se coupleront au réseau de spins, puisque :

$$\dot{q} // \dot{\delta} \quad \text{et} \quad \frac{dJ_{nn}}{dr} \dot{\delta} // \dot{e}_q. \quad (3.42)$$

La constante de couplage au plus proche voisin J_{nn} , de façon générale, ne peut pas être calculée de manière théorique pour ces systèmes. À l'exception de quelques cas spécifiques, dJ_{nn}/dr est tout aussi compliqué à déterminer. Cependant, il y a deux cas où le terme de couplage par échange de strictions peut être dérivé. En premier lieu, dans les systèmes à dimensionnalité réduite, on peut le déterminer à partir des dépendances en champ magnétique et en température des constantes élastiques [72, 73]. On peut également déterminer le terme de couplage par la dépendance en pression de la température de Curie et des anomalies de T_C et de T_N lorsque le système prend de l'expansion lorsque chauffé. On peut déterminer un paramètre de Grüneisen magnétique, donné par la dérivée variationnelle du logarithme volumique de la constante de couplage :

$$\Gamma_m = \frac{\partial \ln J_{nn}}{\partial \ln V} = \frac{V}{J_{nn}} \frac{\partial J_{nn}}{\partial V} = \frac{\partial \ln T_C}{\partial \ln V} = \frac{V}{T_C} \frac{\partial T_C}{\partial V} = -c_B \frac{\partial \ln T_C}{\partial p}, \quad (3.43)$$

où c_B est la constante de tension volumique [74]. Grâce à l'équation précédente, une valeur moyenne pour la constante d'échange peut être trouvée à partir de la dépendance en pression de la température de transition magnétique. De façon générale, Γ_m est de l'ordre de l'unité [75]. Si l'interaction au plus proche voisin J_{nn} est antiferromagnétique, et que le terme d'interaction diminue à mesure que les ions sont éloignés, alors le système va se contracter pour diminuer son énergie. Si, toutefois, $\frac{\partial \ln J_{nn}}{\partial p}$ est positif, l'expansion du réseau est avantagée d'un point de vue énergétique [49].

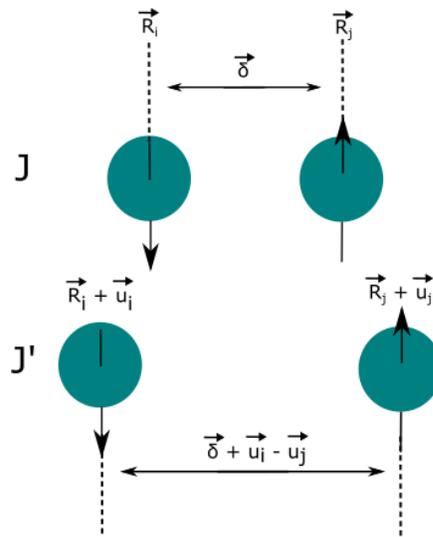


FIGURE 3.5 – Visualisation de l'échange de strictions entre deux ions magnétiques. Le déplacement des ions aux positions \vec{R}_i et \vec{R}_j est donné par les vecteurs de déplacement \vec{u}_i et \vec{u}_j . La constante d'échange passe de J à $J' = J + \left(\frac{dJ}{dr}\right)_{\delta} \cdot (\vec{u}_i - \vec{u}_j)$ pendant que la distance interionique passe de δ à $\delta + \vec{u}_i - \vec{u}_j$ [49].

CHAPITRE 4

SYNTHÈSE ET MÉTHODOLOGIE

L'intérêt pour des échantillons monocristallins plutôt que des échantillons polycristallins vient du fait qu'ils permettent une plus grande variété de techniques expérimentales pour étudier en profondeur les interactions de ces systèmes. Il est néanmoins beaucoup plus difficile de produire des monocristaux de qualité, à cause de la taille et de la complexité des systèmes produits. À travers le temps, de nombreuses techniques ont été mises au point dans le but de simplifier la production de ce type d'échantillons, notamment le procédé de Czochralski, la technique de Bridgman–Stockbarger et le raffinement par fusion de zone à l'aide d'un four optique.

Dans le chapitre suivant, la préparation des échantillons de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et le fonctionnement d'un four optique seront expliqués. Par la suite, les divers processus de diffraction par rayons X (XRD) permettant de caractériser la structure obtenue seront décrits.

4.1 Synthèse des échantillons

L'intérêt d'étudier des échantillons de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ provient de sa structure cubique et de la façon dont les ions de Ce^{3+} se couplent à basse température par leur électron $4f$, le seul électron de valence à l'état fondamental. Chaque ion de terre rare dans le pyrochlore est entouré par six atomes d'oxygène, ce qui perturbera l'état fondamental de l'électron $4f$ et lèvera la dégénérescence du $J = 5/2$, donnant trois doublets. Ainsi, à basse température, l'entropie du Ce^{3+} perturbé tend vers $S = R \ln(2)$, selon l'équation (2.26) de l'entropie. Plus particulièrement dans le cas du $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, le moment magnétique de son ion de terre rare Ce^{3+} est plus faible que celui des autres terres rares. Cela favorise la mesure des fluctuations quantiques à basses températures dans les composés pyrochlores [76].

Afin de préparer les échantillons monocristallins de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, on a d'abord mesuré des quantités stœchiométriques de ZrN (Alfa Aesar, 99.5% ; Hf contenu, 0.35%) et de CeO_2 (Alfa Aesar, 99.99%). Les poudres furent ensuite mélangées dans un broyeur à billes pendant 20 minutes. La poudre de CeO_2 a préalablement été calcinée à 500°C pendant 5h, puis entreposée dans une boîte à gants jusqu'à son utilisation afin d'éviter qu'elle soit contaminée par de l'eau. Le mélange de poudre a par la suite été chauffé à 900°C dans l'air pendant 5 heures, puis broyé de nouveau pendant 20 minutes. Le mélange a ensuite été inséré dans un tube de latex, scellé sous vide puis compacté dans une presse hydrostatique. Ainsi, des tiges de 6 cm et de 8 cm de longueur, avec un diamètre allant de 5 à 8 mm sont obtenues. Plus les cylindres de poudre sont longs et uniformes, plus le processus de croissance dans le four optique sera facile et plus les monocristaux obtenus seront de meilleure qualité. Malheureusement, les tiges produites dans cette croissance étaient de petite taille parce que la zone effective du four utilisé pour calciner celles-ci ne mesurait que 6 cm. Lorsque la production des tiges de taille standard fut tentée, soit entre 12 à 15 cm de longueur, les extrémités de celles-ci se tordaient, les rendant inutilisables.

Après avoir été compacté, un petit trou fut percé le long du diamètre à l'une des extrémités de la tige avec un mince foret. Ensuite, on a calciné les cylindres de poudre dans une atmosphère d'argon et d'hydrogène (95% - 5%), à 1510°C pendant 2 jours. Le processus de broyage, d'empilage et de cuisson a été refait entre 2 et 3 fois, afin de s'assurer que les tiges produites soient bien homogènes. Le processus de synthèse, jusqu'à maintenant, est similaire à celui employé dans la production d'échantillons polycristallins. Pour raffiner davantage ces échantillons dans le but d'obtenir des monocristaux, il faut ensuite les faire passer dans un four optique.

4.1.1 Synthèse par zone fondue à l'aide d'un four optique

Un four optique est un type de fournaise qui permet la production d'échantillons monocristallins purs et homogènes, grâce à sa capacité de produire une très petite zone extrêmement chaude. Pour ce faire, cet appareil converge les rayons lumineux de plusieurs

lampes en un seul point focal à l'aide de miroirs ellipsoïdaux dans le but de produire une zone atteignant de très hautes températures. Le modèle utilisé pendant la synthèse comptait 4 lampes au xénon ayant chacune une puissance de 3000W, montées au centre de 4 miroirs, pouvant ainsi produire une zone localisée atteignant jusqu'à 3000°C.

Les tiges sont montées sur des supports motorisés placés au centre d'une alcôve scellée sous vide. Les supports peuvent monter, descendre et tourner autour d'un axe, dans le sens horaire et antihoraire, le tout à un rythme ajustable et programmable. L'alcôve est délimitée par un tube de quartz transparent pouvant résister les longues expositions à de hautes températures et à de fortes pressions. Cela permet d'introduire un flot de gaz dans la région scellée. Ces conditions sont idéales pour faire de la synthèse par la technique de la zone fondue.

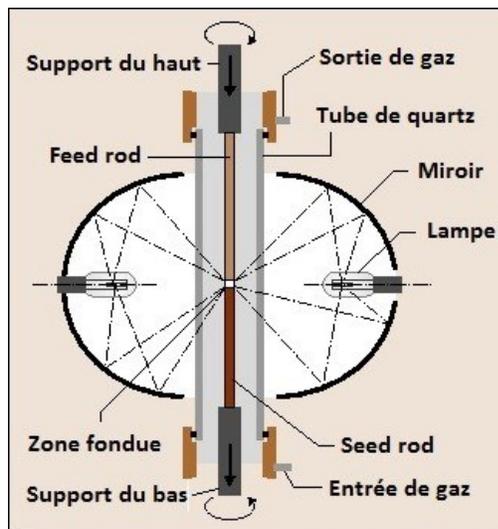


FIGURE 4.1 – Coupe transversale d'un four optique. De haut en bas se trouve tout d'abord la sortie de gaz de l'alcôve. Puis, il y a le support rotatif de la tige du dessus, muni d'un crochet pour y accrocher une première tige (feed rod). Le support pousse celle-ci vers le bas dans un mouvement hélicoïdal. La zone unissant les deux tiges est composée des matériaux fondus par la lumière des lampes réfléchiée par les miroirs ellipsoïdaux. La tige du bas (seed rod) est maintenue en place par un second support rotatif, qui permet aussi un mouvement hélicoïdal de la tige. Finalement, à l'extrémité inférieure du dispositif se trouve l'entrée de gaz, qui permet d'introduire dans l'alcôve le flot de gaz désiré [77].

La méthode de la zone fondue, aussi connue sous le nom de raffinage par zone fondue ou de fusion de zone, est une technique de synthèse de monocristaux. Deux tiges composées des réactifs de base sont pilées et calcinées. Ensuite, celles-ci sont par la suite montées bout à bout dans la zone scellée dans un four optique à l'endroit où la lumière est focalisée, légèrement séparées l'une de l'autre. Les deux cylindres de poudre sont alors tournés dans le sens horaire, tout en augmentant graduellement la température dans le four, jusqu'à atteindre le point de fusion des tiges. Les deux zones fondues sont alors connectées en abaissant lentement la tige du dessus. Le sens de rotation de cette dernière est progressivement changé après avoir connecté les deux tiges dans le but d'homogénéiser la zone fondue et la garder le plus au centre possible de la zone chaude. Une fois la zone stabilisée, les deux tiges sont lentement abaissées, sensiblement au même rythme. Le bas de la zone fondue, quittant la zone de haute température, se restructure en refroidissant, tandis que les contaminants et l'excédent de matériau inutiles à la cristallisation resteront dans la zone fondue. Finalement, un monocristal est obtenu après la cuisson.

Tel qu'illustré à la figure 4.2, au début de la cuisson, de larges domaines monocristallins distincts sont obtenus. À mesure que des couches subséquentes de réactifs fondus se rajoutent sur le dessus, un domaine uniforme se formera à partir du centre et le diamètre de celui-ci va s'accroître jusqu'à atteindre le diamètre total du cristal. Les couches de substrat qui s'y déposent par la suite assument la même orientation et la même composition chimique que le reste du cristal. Lorsque la tige du dessus est presque utilisée en totalité, celle-ci est déconnectée en arrêtant le mouvement de celle-ci, tout en continuant la descente du support inférieur. L'extrémité supérieure du cristal, une fois solidifiée, contient les impuretés qui étaient présentes dans la zone fondue. L'intensité des lampes du four optique est ensuite lentement diminuée, jusqu'à la fermeture totale de celles-ci. Ce processus peut prendre jusqu'à 10 heures, afin de ne pas endommager le cristal par un choc thermique.

Le modèle de four optique utilisé pour la synthèse était le FZ-T-12000-X-1-VPM-MII-PC. Les tiges ont d'abord été montées sur leur support respectif, avant d'être placées

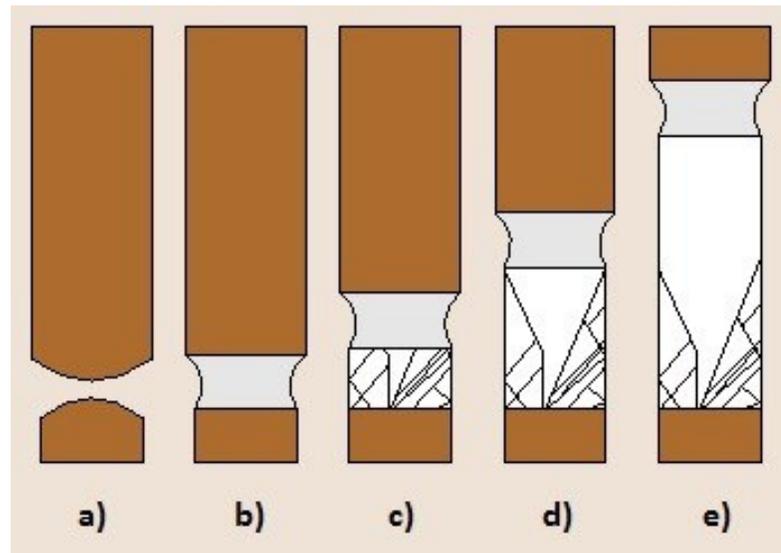


FIGURE 4.2 – a) Les cylindres de poudre, en brun, sont approchées de la zone chaude, faisant fondre leurs extrémités, formant une bulle de masse fondue sur celles-ci. b) Les bulles sont connectées, la rotation de la tige du dessus est inversée. La région grise représente la zone fondue. On abaisse alors les deux tiges sensiblement au même rythme. c) En refroidissant, la zone fondue se recristallise, les plans cristallins, en blanc, sont orientés de façon aléatoire. d) Le mélange fondu continue de se déposer sur le cristal refroidi. Un domaine cristallin, partant du centre, croît en diamètre, jusqu'à assumer la totalité du diamètre du cristal. e) Les couches de substrat continuent de se déposer sur le cristal selon l'orientation du domaine dominant [77].

dans le four. La tige du bas a été insérée dans un demi-cylindre de céramique Al_2O_3 monté sur une vis et était retenue par des fils de molybdène. Pour la tige du dessus, on perce un petit trou le long du diamètre, dans lequel on insère un fil de Mo, qu'on tord par la suite en anneau. On accroche cet anneau dans le crochet du support motorisé supérieur du four. On aligne alors les deux tiges en tordant l'anneau et le crochet du support, afin que l'orientation longitudinale des deux tiges soit la même. On encapsule alors les deux cylindres de poudre dans le tube de quartz et on scelle l'alcôve. On s'assure de l'étanchéité en alternant des cycles de pompage et de remplissage de gaz inerte, en restant à l'affût pour des fuites potentielles. Ensuite, on introduit un flot d'hydrostar, un mélange d'argon et d'hydrogène (95% Ar + 5% H_2). L'atmosphère d'hydrostar a été préférée à une atmosphère d'argon pur afin de maintenir le niveau d'oxydation du Ce^{3+} dans l'échantillon final, dans le but d'obtenir la phase pyrochlore du $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$ et non

sa phase fluorite.

La méthode de cuisson a été optimisée afin d'obtenir un cristal uniforme, avec le moins de défauts et de fissures. Les meilleurs cristaux ont été obtenus avec les paramètres de croissance suivants : les lampes étaient poussées à 35%-37% de leur puissance maximale, les tiges tournaient sur elles-mêmes à raison de 15 tours/minute en sens inverse, alors que la croissance était maintenue à 4mm/h. On ajustait la vitesse de la tige du haut afin de garder le diamètre de la zone fondue constant. Les cristaux obtenus avaient 5mm de diamètre, avec deux facettes diamétralement opposées. Après vérification à l'aide d'un patron de diffraction Laue, les facettes étaient alignées selon le plan cristallin [111] pour un réseau CFC. Une fois la tige du haut achevée, le four a été refroidi pendant la nuit, en conservant l'atmosphère du mélange d'argon et d'hydrogène. Les cristaux ont alors été entreposés dans des éprouvettes de plastique et dans une boîte à gants, pour éviter que ceux-ci s'oxydent avec le temps ; le $Ce_2Zr_2O_7$ pouvant être endommagé, lorsque laissé à l'air libre à température pièce. Le cristal subit une oxydation relativement rapide : l'état d'oxydation du Ce passe de 3+ à 4+ alors que la structure se change en fluorite. Les éprouvettes ont été scellées une fois mises dans la boîte à gants, afin de ne pas contaminer les échantillons dans la boîte à gants.

4.2 Diffraction par rayons X

La diffraction par rayons X est une méthode d'analyse permettant de sonder en profondeur la structure des matériaux. Il est possible de connaître, par cette technique, leur composition chimique ainsi que l'organisation des atomes sur le réseau. La gamme de fréquences des rayons X, de 10^{-12} m à 10^{-8} m, peut être utilisée dans une grande variété d'applications à cause des multiples interactions possibles avec la matière. On dénombre, notamment, l'effet Compton en imagerie médicale [78], l'effet photoélectrique [79, 80] ainsi que l'interaction lumière-matière, responsable du phénomène de la diffraction dans les matériaux [81]. On abordera en détail cette dernière dans la section qui suit.

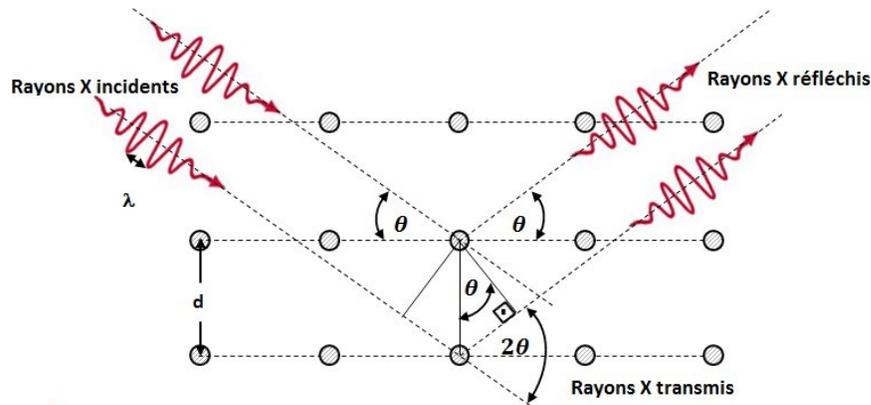


FIGURE 4.3 – Schéma d’un réseau carré 2-D expliquant la loi de Bragg. Un premier rayon incident est réfléchi par un plan du réseau cristallin. Le trajet supplémentaire parcouru par le second rayon qui vient frapper le prochain plan est donné par $2d\sin\theta$. Cette distance est également le déphasage accumulé par ce rayon lumineux. Pour qu’il y ait de l’interférence constructive, le déphasage doit être égal à un multiple entier de la longueur d’onde λ du rayon lumineux.

La diffraction est un phénomène d’interférence qui se produit lorsque la lumière passe à travers un réseau de fentes ou une structure solide avec une symétrie connue. Lorsque la longueur d’onde de la lumière incidente est du même ordre de grandeur que l’espacement des fentes ou des atomes dans le réseau, celle-ci interagira avec le milieu comme s’il s’agissait d’une seconde source de lumière. De cette interaction, on obtient des patrons d’interférence, composés de maximums et de minimums d’intensité s’alternant de l’un à l’autre. Dans le cas d’un réseau cristallin, on obtient de l’interférence constructive lorsque la condition de Bragg est respectée, soit :

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (4.1)$$

où d est la distance entre les plans cristallins, θ l’angle d’incidence des rayons X, n un nombre entier et λ la longueur d’onde des rayons X envoyés [81]. Tel qu’illustré à la figure 4.3, pour qu’il y ait de l’interférence constructive, il faut que la distance supplémentaire parcourue par le second rayon de lumière réfléchi, ici donnée par $2d\sin\theta$, soit un multiple entier de la longueur d’onde λ du rayon. La distance entre deux plans

cristallins successifs d est donnée par :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (4.2)$$

avec h, k et l , les indices de Miller et a, b et c les dimensions de la maille du cristal [81].

Pour un matériau donné, les distances entre les différents plans cristallins sont fixes. Cela limite ainsi la longueur d'onde qui engendrera de la diffraction, et du même coup les plans cristallins observables par cette méthode [81]. À partir de la loi de Bragg, la longueur d'onde minimale pour laquelle il y aura de l'interférence constructive est :

$$\sin \theta = n = 1 \rightarrow d_{min} = \frac{\lambda_{min}}{2}. \quad (4.3)$$

Cette contrainte a une conséquence directe sur les indices de Miller qui peuvent être observés. Ils doivent respecter la condition suivante [81] :

$$\frac{4}{\lambda^2} > \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (4.4)$$

Cela explique également pourquoi on obtient un nombre discret de points de diffraction sur les patrons, malgré l'infinité de plans cristallins dans un échantillon monocristallin.

À partir de la loi de Bragg, on peut remarquer que les dimensions de l'échantillon ne sont pas prises en compte. Il suffit de faire varier l'angle incident θ des rayons X et leur longueur d'onde λ pour sonder un échantillon. De cette loi découlent trois techniques d'analyse par diffraction, soit la méthode de Laue, la méthode sur échantillon polycristallin et la méthode par rotation du cristal. Avant de décrire en plus amples détails ces dernières, le procédé par lequel on produit des rayons X sera d'abord décrit.

4.2.1 Production des rayons X

Les rayons X sont un type de radiation découvert par le physicien allemand Wilhelm Conrad Röntgen en 1895. Ces rayons, produits par une lampe cathodique couverte d'un

papier noir, traversaient aisément une multitude de matériaux, mais étaient rapidement arrêtés par le plomb. À l'aide de pellicules photographiques et de ce type de radiation, Röntgen était capable de produire des images d'os à travers des tissus humains et des organes ; c'est le début de l'imagerie médicale [82]. En physique des matériaux, on s'en sert plutôt afin d'étudier les structures et la composition des matériaux, comme mentionné dans la dernière section. Pour produire ces types de radiation, on emploie un tube à rayons X [83].

Cet appareil fonctionne de la façon suivante : on chauffe d'abord un filament de tungstène encapsulé dans une ampoule sous-vide. Le filament émet des électrons par émission thermoionique. Les électrons sont ensuite accélérés par une différence de potentiel, de l'ordre de 30 à 150 kV et propulsés vers une cible métallique. Les rayons X sont alors produits par deux mécanismes. Premièrement, à l'approche de la cible, les électrons sont ralentis, ce qui engendre un rayonnement continu dû à la dispersion énergétique. Il s'agit du phénomène de Bremsstrahlung, dont le spectre d'émission est principalement dans les rayons X. Le second mécanisme intervient lorsque les électrons entrent en contact avec la cible. Ceux-ci peuvent éjecter des électrons avoisinant le noyau en raison de leur grande énergie. Un électron des couches supérieures émettra un photon pour aller le remplacer ; le rayonnement produit est également dans les rayons X. Ces deux phénomènes engendrent un large spectre de radiation, appelé radiation blanche. Un monochromateur est utilisé pour sélectionner une seule longueur d'onde, qu'on envoie par la suite sur l'échantillon. Les monochromateurs utilisent la condition de Bragg afin de laisser passer une longueur d'onde unique [81].

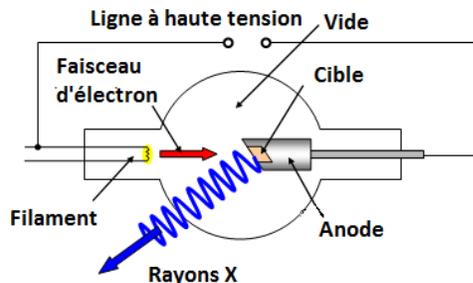


FIGURE 4.4 – Schéma d'un tube à rayons X. Les électrons qui s'échappent du filament, lorsque chauffé, sont accélérés par une différence de potentiel. Le processus se déroulant sous vide, les électrons n'interagissent qu'avec la cible, soit par contact direct, soit par Bremsstrahlung. Il y aura alors émission d'un large spectre d'émission dans les rayons X, appelé radiation blanche. On peut l'utiliser telle quelle ou la filtrer pour obtenir la longueur d'onde voulue à l'aide d'un monochromateur. (<http://www.schoolphysics.co.uk/age16-19/Medicalphysics/text/Xrays/index.html>)

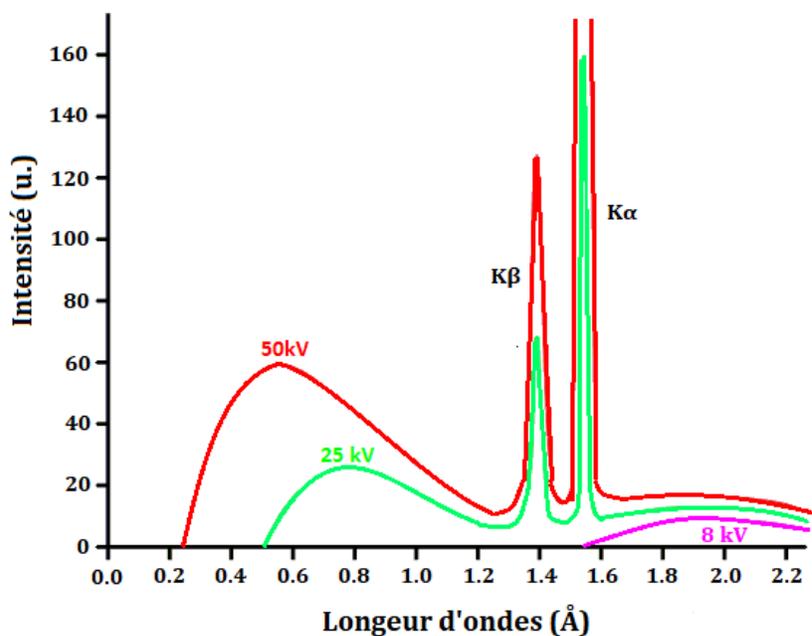


FIGURE 4.5 – Spectre de distribution en longueur d'onde des rayons X produits par un tube à rayons X, avec une cible de cuivre, pour des énergies de 25 et 50 keV. Les raies d'émission $K\alpha$ et $K\beta$ du cuivre sont plus intenses que le rayonnement Bremsstrahlung. (<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/xrays.htm>)

4.2.2 Diffraction par méthode de Laue

Il existe deux types de diffraction par Laue : le Laue par réflexion et le Laue par transmission. Dans les deux cas, on fixe un échantillon monocristallin sur un support et on dirige un faisceau non filtré de rayons X sur lui. Comme l'échantillon ne bouge pas, tous les plans cristallins sont orientés selon un angle fixe. En envoyant un large spectre de rayons X, la condition de Bragg est respectée pour chaque plan cristallin [81]. Les rayons diffractés sont alors détectés par une caméra pouvant être placée avant ou après l'échantillon, orientée perpendiculairement au rayon incident. Si le détecteur est placé avant l'échantillon, il s'agit de Laue par réflexion, alors que dans le montage où le détecteur est placé après l'échantillon, il est plutôt question de Laue par transmission. Dans le premier cas, la distribution des points sur le patron de diffraction aura une forme hyperbolique, tandis que le patron sera parabolique dans le second cas. Puisque leur angle est fixe, les ordres d'interférence subséquents pour un plan donné (par exemple les plans [111], [222], [333], etc.) ne formeront qu'un seul point sur le patron de diffraction. Cette technique permet de vérifier l'orientation du monocristal, mais pas d'en déterminer la composition chimique.

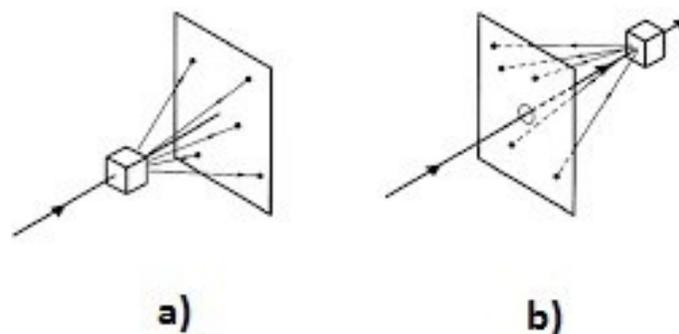


FIGURE 4.6 – Schéma de la méthode de diffraction par Laue. a) représente la méthode par transmission et b) celle par réflexion. La méthode dépend de l'endroit où l'on recueille les rayons après leur interaction avec l'échantillon. (<http://physicsopenlab.org/2018/01/18/laue-diffraction/>)

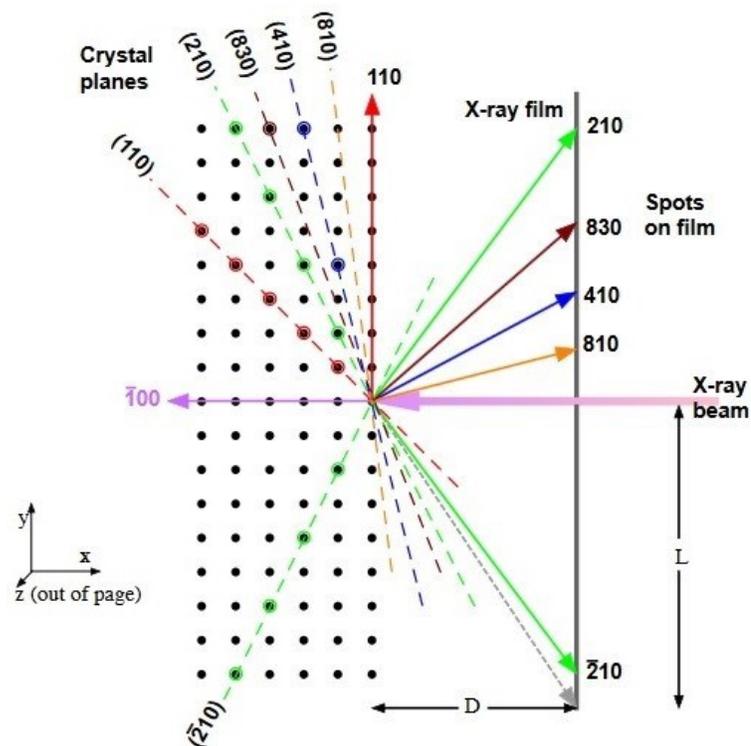


FIGURE 4.7 – Vue en plan du réseau cubique $P3m3$. On y voit aussi quelques plans cristallins et la réflexion du faisceau principal qu'ils engendrent. (<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff2/kinemat2.htm>)

4.2.3 Rayons X sur échantillon polycristallin

Dans la méthode précédente, les plans cristallins étaient fixes. Il n'y avait donc de la diffraction que pour certains angles θ de rayons incidents prédéterminés. Dans le cas de l'analyse rayons X sur échantillon polycristallin, on utilise un échantillon monocristallin réduit en poudre. Une fois broyé, chaque grain de l'échantillon initial sera orienté de façon aléatoire. En envoyant un faisceau monochromatique de rayons X plutôt que de la radiation blanche sur l'agglomération de ces minuscules échantillons monocristallins, la condition de diffraction sera remplie pour un même plan cristallin à travers toute la poudre pour une valeur unique d'angle θ . Les rayons ainsi diffractés formeront un cône de demi-angle 2θ , tel qu'illustré à la figure 4.9. L'intersection entre ces cônes et un plan perpendiculaire au faisceau forme des cercles, nommés anneaux de Debye-

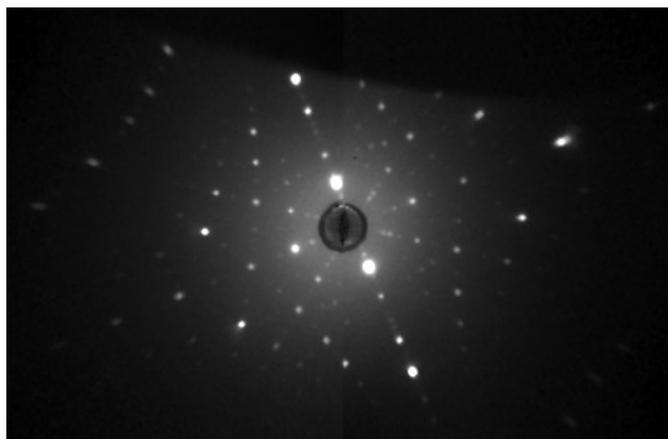


FIGURE 4.8 – Exemple de patron de diffraction obtenu par méthode Laue en réflexion sur un échantillon de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Sur ce patron, le plan $[100]$ pour le groupe de symétrie $Fd\bar{3}m$ est observé au centre du patron.

Scherrer. Pour recueillir le patron de diffraction, on utilise un spectromètre, donnant à la fois l'angle θ du cône et l'intensité des anneaux. L'échantillon polycristallin est balayé avec le rayon monochromatique, en variant l'angle d'attaque θ du rayon et en plaçant le spectromètre à 2θ . Chaque composé chimique ayant sa signature d'intensité en fonction de 2θ , il suffit donc de comparer le patron de diffraction obtenu avec la poudre avec ceux déjà catalogués. Il est ainsi possible d'analyser la composition chimique d'un échantillon par cette méthode.

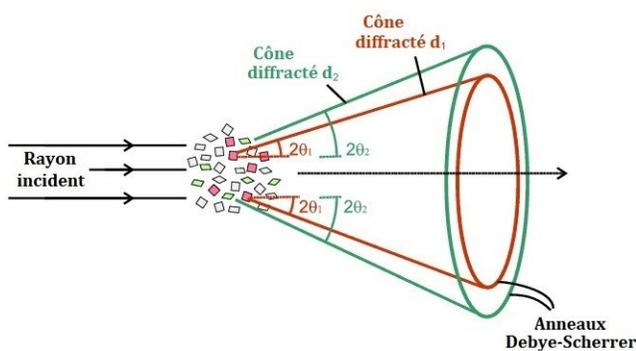


FIGURE 4.9 – Schéma du patron de diffraction obtenu lorsqu'un échantillon réduit en poudre est exposé à un faisceau de rayons X. On visualise également les anneaux de Debye-Scherrer, à l'intersection des cônes diffractés et d'un plan perpendiculaire au rayon incident. (<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff2/kinemat2.htm>)

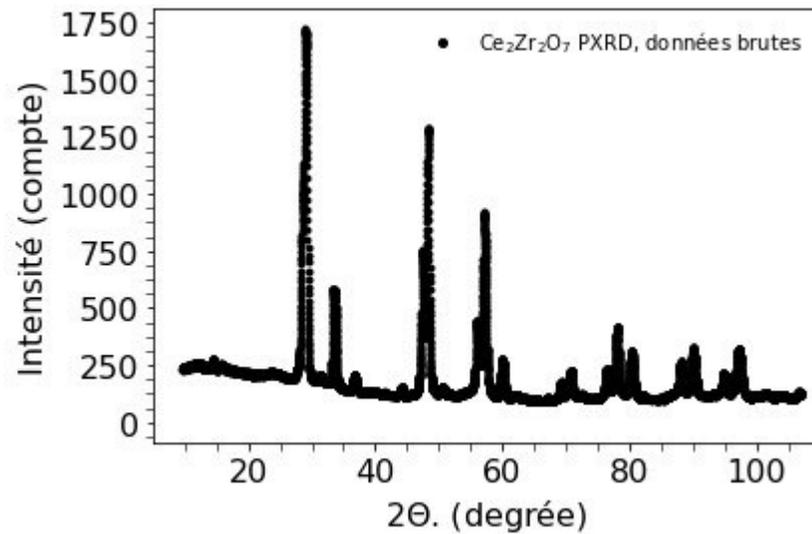


FIGURE 4.10 – Patron de diffraction obtenu par sur des échantillons polycristallins de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Il mesure l'intensité des rayons diffractés par l'échantillon polycristallin en fonction de l'angle d'acquisition 2θ .

4.2.4 Rayons X par rotation de l'échantillon monocristallin

La méthode par rotation du monocristal permet de déterminer la structure de la maille élémentaire de celui-ci. En se servant d'une source monochromatique de rayons X, on éclaire un échantillon monocristallin. Celui-ci est tourné autour d'un certain axe, jusqu'à obtenir la condition de Bragg. Le patron de diffraction est alors recueilli sur un film en forme de cylindre placé autour de l'échantillon. Une fois que le cristal aura subi une rotation complète, les points de diffraction formeront des lignes horizontales sur la pellicule, provenant de plans cristallins ayant le même axe de zone. À partir de ces spectres, il est possible de déduire la forme de la cellule unitaire pour un échantillon donné [81].

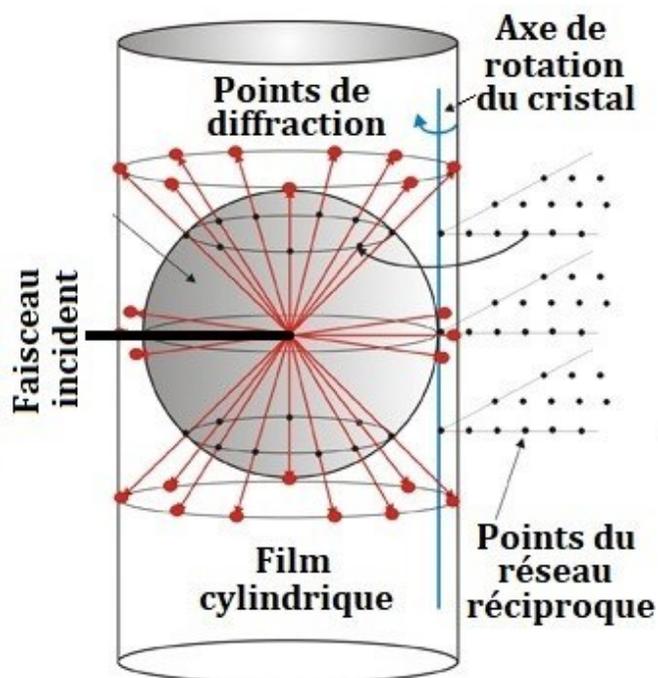


FIGURE 4.11 – Schéma de la méthode d'analyse de diffraction par rotation du monocristal. Le faisceau incident est dirigé sur un échantillon monocristallin. En le faisant tourner sur lui-même, selon l'axe de rotation du schéma, la condition de Bragg sera éventuellement remplie et produira un point de diffraction sur le capteur (dans le schéma, il s'agit du film cylindrique). Il est possible de déduire, à partir du patron obtenu, la structure de la maille primitive du réseau. (http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_06-en.html)

CHAPITRE 5

PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DU $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Dans ce chapitre, les résultats des mesures faites sur les échantillons monocristallins de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ seront analysés en détail. Tel que mentionné auparavant, le caractère monocristallin de l'échantillon ouvre un large éventail de mesures pour sonder les interactions à basses énergies de ce système en appliquant un champ magnétique selon différents axes cristallins, ce qui n'est pas possible sur des échantillons polycristallins [76]. Le petit moment magnétique de l'ion de terre rare Ce^{3+} facilite également la mesure de fluctuations quantiques pour les régimes à basses températures.

L'analyse des résultats par XRD sera présentée. Par la suite, les mesures de chaleur spécifique à pression constante à basses températures seront traitées. Pour finir avec les mesures de propagations acoustiques en ultrasons sous l'effet d'un champ magnétique.

5.1 Analyses par rayons X

Tel que mentionné auparavant, l'analyse d'échantillons par rayons X permet à la fois de connaître la composition, la structure et l'orientation du monocristal étudié, selon le type d'analyse utilisé.

Tout d'abord, pour l'analyse sur l'échantillon réduit en poudre, un morceau du monocristal a d'abord été broyé avec un mortier, puis mélangé avec une poudre de silicium 99.995% Alfa Aesar et déposé sur un support avec de la graisse cryogénique. Le silicium permet de calibrer la caméra utilisée pour ce type de mesure puisque son spectre de diffraction et ses propriétés sont bien connus. Tel qu'observé dans le spectre de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, des traces d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium sont présentes, mais aucune trace d'azote. Cet élément était présent dans les matériaux initiaux de la synthèse sous la forme de nitrure de zirconium. Cependant, il s'est évaporé lors de la fusion par zone fondue.

Les traces de Ce_2SiO_5 ne sont pas considérées comme un potentiel contaminant, puisque le silicium n'a été ajouté au composé qu'après la synthèse, à des fins de calibration de l'équipement d'analyse.

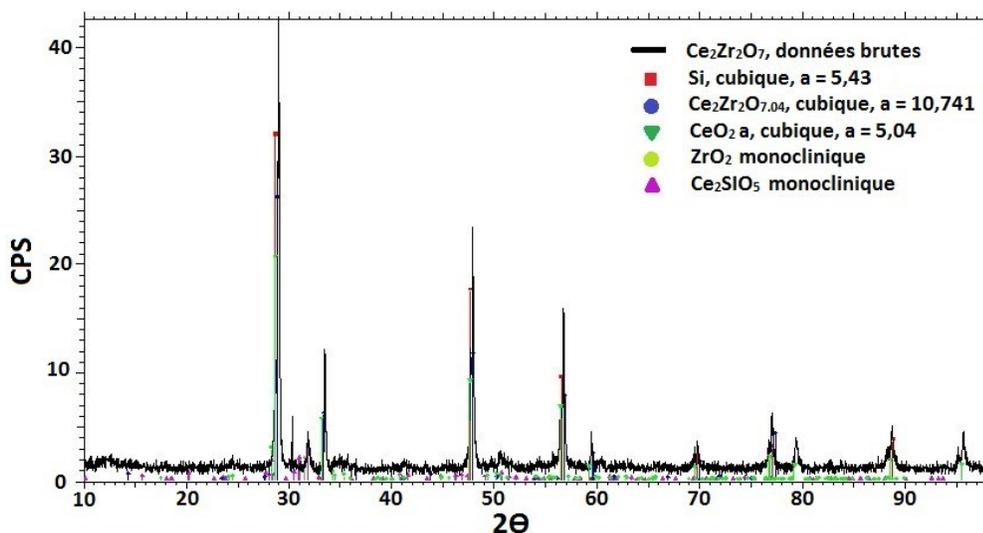


FIGURE 5.1 – Le spectre de XRD sur des échantillons polycristallins de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ à température pièce, en présence de silicium. Celui-ci présente les composés de l'échantillon les plus en abondance.

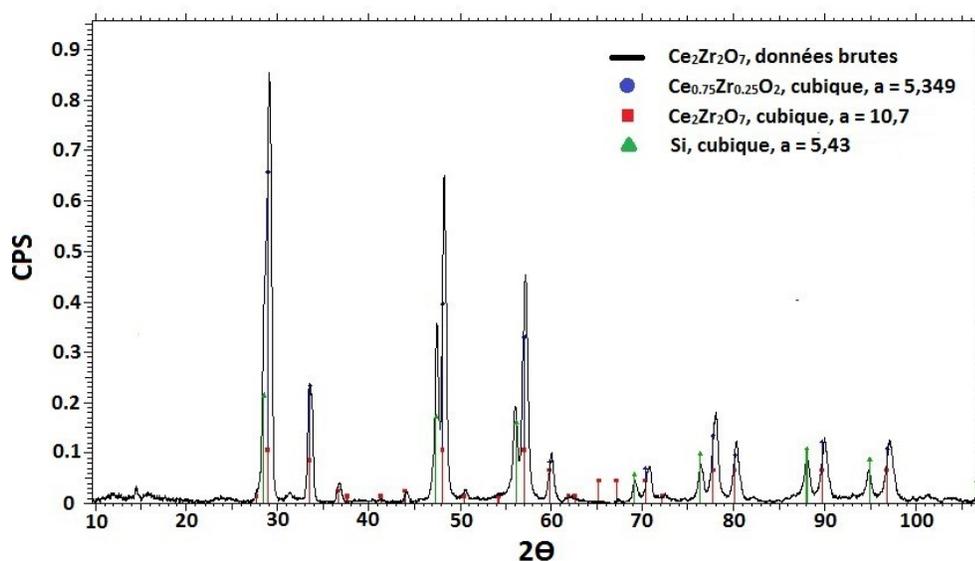


FIGURE 5.2 – Le spectre de XRD sur des échantillons polycristallins de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ à température pièce montrant les composés les moins présents.

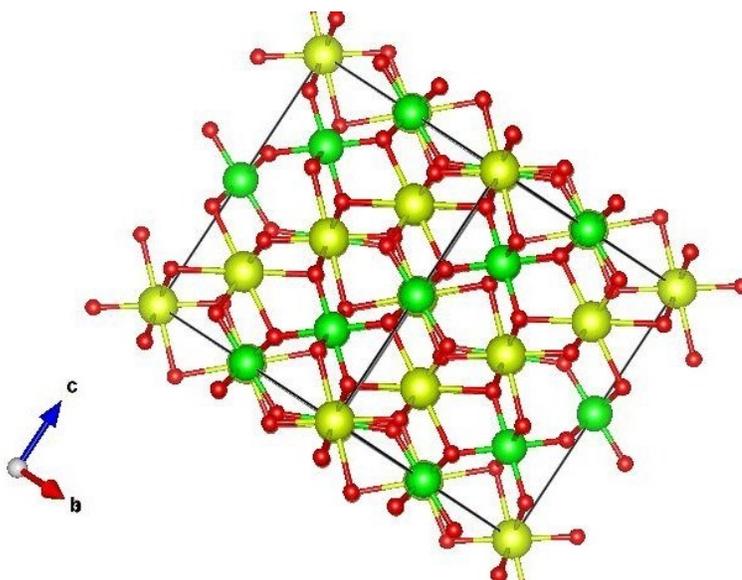


FIGURE 5.3 – Reconstruction du réseau de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ à partir du spectre obtenu par rayons X par rotation du monocristal. Les trois principaux axes du cristal sont présentés en bas à gauche, avec l'axe a qui sort de la page.

À partir du spectre XRD de l'échantillon monocristallin, la structure du cristal a pu être déterminée. Le spectre a permis de confirmer que l'échantillon avait une symétrie d'ensemble cubique, avec pour groupe de symétrie $Fd\bar{3}m$, soit la structure attendue pour ce type de pyrochlore, à l'exception d'une charge électrique supplémentaire avoisinant l'atome de cérium de la cellule primitive. Comme ce type de composé s'oxyde rapidement à l'air libre, il se peut que la surface du monocristal se soit endommagée par oxydation. Éventuellement, après une exposition prolongée de l'échantillon à l'air libre et à température pièce, le cristal se transforme dans la phase fluorite, avec pour groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et comme composition chimique $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$. Le rapport complet de cette analyse peut être trouvé en annexe. Le niveau d'oxydation x de notre cristal de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$ peut être déterminé à l'aide de la constante de maille selon Otake *et al.* [84] qui a montré une relation linéaire entre le paramètre de maille a_0 et la concentration d'oxygène x . Notre paramètre de maille a_0 de 10.7092(3) nm correspond à un contenu d'oxygène x de 0.2 comme est présenté dans la figure 5.4

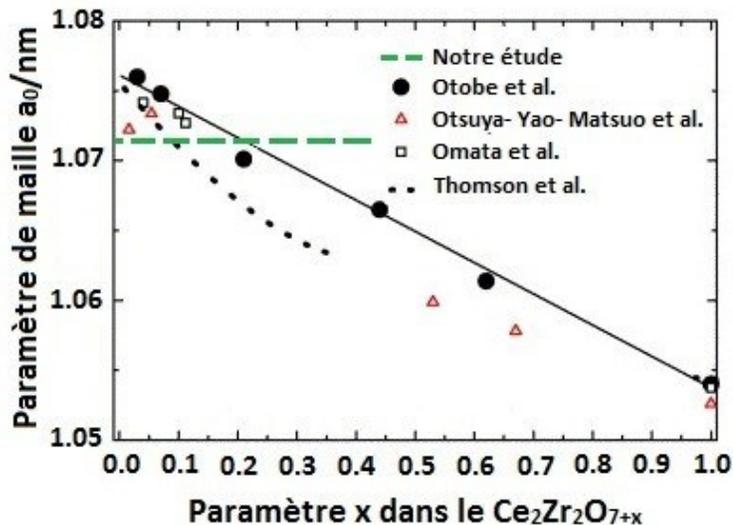


FIGURE 5.4 – Paramètre de maille (a_0 /nm) en fonction du niveau d'oxydation x des échantillons $Ce_2Zr_2O_{7+x}$ monocristallins. Le graphique original est tiré de l'article Otobe *et al.* [84], avec les données additionnelles d'Otsuya-Yao-Matsuo *et al.* [85], Omata *et al.* [86] et Thomson *et al.* [87].

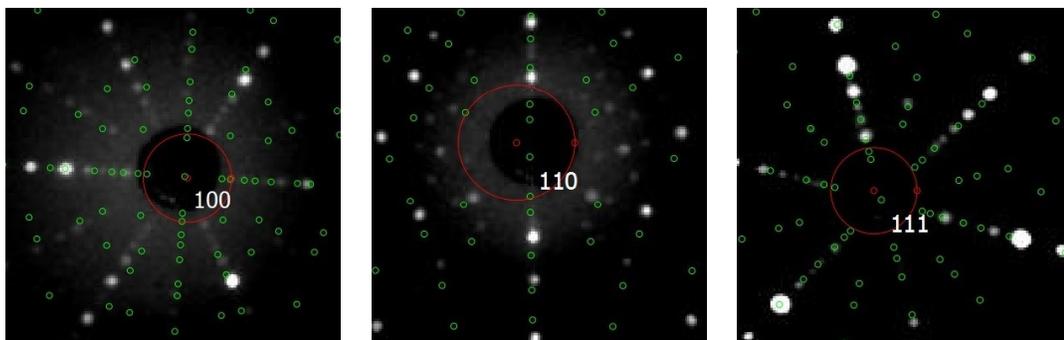


FIGURE 5.5 – Patron de diffraction Laue pour les échantillons monocristallins de $Ce_2Zr_2O_7$. De gauche à droite, les plans cristallins [100], [110] et [111] sont représentés pour le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$.

La méthode par Laue a permis de déterminer que l'échantillon obtenu était bien monocristallin grâce à son patron XRD sur toute la longueur. À l'exception de fissures présentes à l'extrémité inférieure et de la zone de fonte refroidie sur l'extrémité supérieure, la totalité du cristal obtenu avait la même orientation cristalline. Cette méthode fut également utilisée afin d'orienter le cristal lors de la préparation des échantillons pour

les mesures en ultrasons. Des morceaux en forme de prismes à base carrée, avec pour dimensions 3 mm x 3 mm x 5 mm, ont été taillés. Trois types d'échantillons ont été préparés, dont les faces carrées étaient orientées respectivement selon les plans cristallins [100], [110] et [111] du groupe de symétries $Fd\bar{3}m$.



FIGURE 5.6 – Sur la photo de gauche, on a un échantillon de $Ce_2Zr_2O_7$ obtenu par croissance par zone fondue dans le four optique en décembre 2017, pour les mesures en ultrasons et pour les mesures en chaleur spécifique. Sur la photo de droite, on a un échantillon taillé et poli pour les mesures en ultrasons. La surface plane est perpendiculaire au plan cristallin [111].

5.2 Mesures en chaleur spécifique

À partir de la chaleur spécifique de l'échantillon, il est possible de déterminer la température de Debye en plus d'étudier son comportement en fonction d'un champ magnétique appliqué. Pour ce faire, un PPMS (Physical Property Measurement System) est utilisé, soit un appareil qui permet la mesure d'une foule de propriétés thermodynamiques sur des échantillons à des températures cryogéniques.

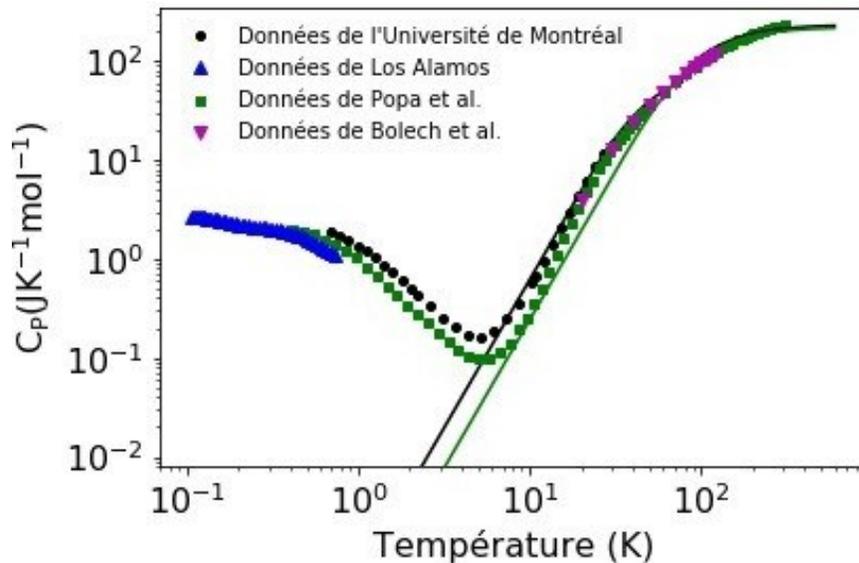


FIGURE 5.7 – Mesures de la chaleur spécifique à pression constante pour le $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ monocristallin (mesurée à l'Université de Montréal et à Los Alamos) et polycristallins (les données de Popa *et al.* [76] et de Bolech *et al.* [88]) en fonction de la température. Les traits pleins représentent l'ajustement sur les données de la valeur théorique de C_p en fonction de T , donnée par l'équation 2.15. Pour les données mesurées à l'UdeM, la température de Debye obtenue est de 225K alors qu'elle est de 293K pour les mesures de Popa *et al.*

Pour commencer, avec la mesure de la chaleur spécifique à pression constante à champ nul ($\mu_0 H = 0$), il n'a pas été possible de mesurer la température de Debye de l'échantillon monocristallin. Le thermomètre du support utilisé pour la prise de mesures avec le PPMS de l'Université de Montréal était défectueux et ne pouvait pas mesurer adéquatement la température de l'échantillon. Cela explique le fait que les résultats obtenus sur l'échantillon polycristallin (Popa *et al.* [76] et Bolech *et al.* [88]) et l'échantillon monocristallin (Université de Montréal) ne concordent pas. Cette caractéristique ne peut provenir de l'échantillon lui-même, parce qu'à basses températures dans le cryostat au centre de recherche de Los Alamos, les mesures concordent avec celle de Popa *et al.* [76]. Les mesures à Los Alamos étaient prise par le Dr. Roman Movshovich dans un réfrigérateur à dilution par la méthode des impulsions de chaleur.

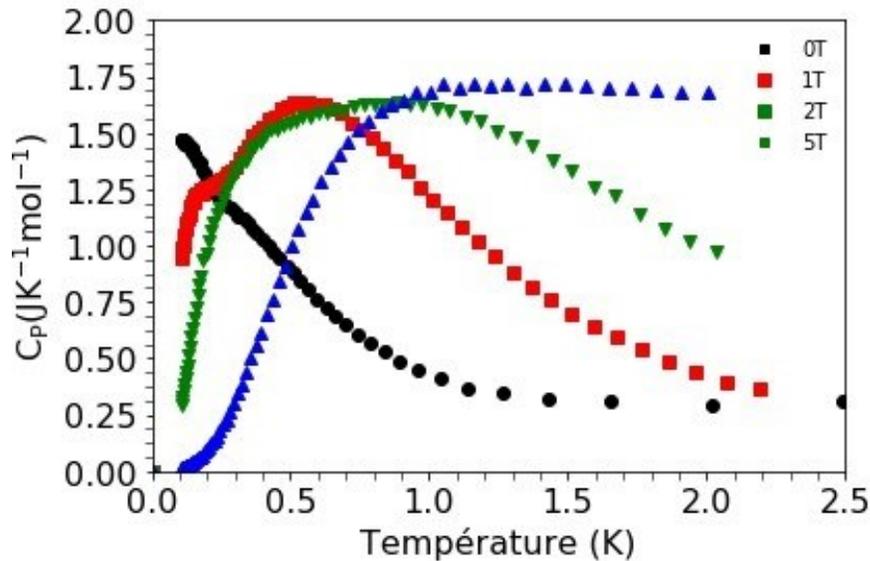


FIGURE 5.8—Mesures de C_p/T en fonction de la température faites à Los Alamos. En augmentant le champ magnétique appliqué sur l'échantillon, parallèle au plan cristallin [100], un maximum en C_p/T apparaît en présence d'un champ magnétique. Celui-ci se déplace vers des températures plus hautes à mesure que l'intensité du champ est augmentée.

Par la suite, le comportement de la chaleur spécifique est mesuré en fonction de la température à mesure qu'un champ magnétique parallèle au plan cristallin [100] est appliqué. Le maximum dans la mesure de chaleur spécifique se déplace vers des températures plus hautes à mesure qu'on augmente l'intensité du champ magnétique. Un comportement similaire avait été observé pour des mesures semblables réalisées sur des échantillons polycristallins [76, 88]. Le décalage en température serait dû au passage d'une interaction antiferromagnétique entre les ions de cérium à une anomalie de type Schottky à plus fort champ magnétique. Ce comportement avait déjà été mesuré dans les composés de CeF [89] et de Ce_2O_3 [90]. Dans le cas de nos échantillons monocristallins, le plateau en chaleur spécifique apparaît pour des valeurs de champ plus faibles que pour les échantillons polycristallins. Cela serait probablement dû au fait que, dans le cas d'un monocristal, tous les plans cristallins sont alignés dans le même sens alors que les mesures faites par Popa *et al.* et Bolech *et al.* étaient sur des échantillons polycristallins, avec de nombreuses orientations aléatoires.

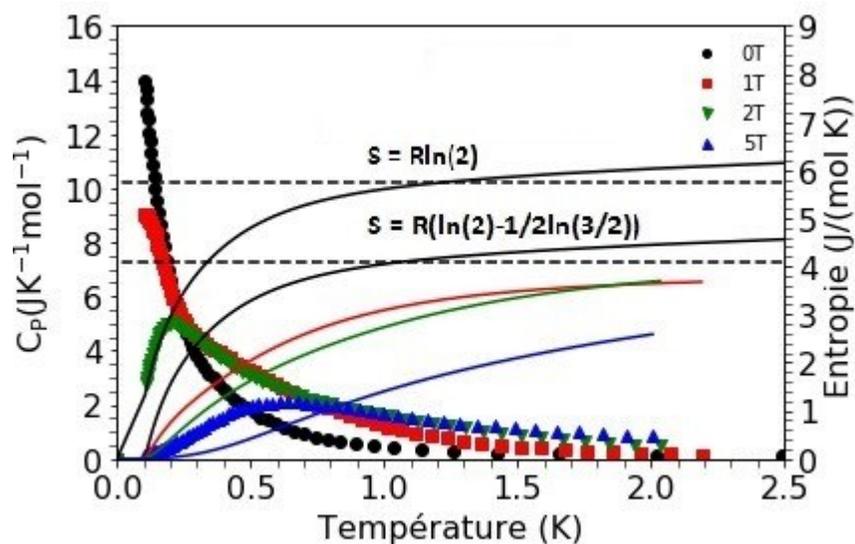


FIGURE 5.9 – Les valeurs de C_p/T en fonction de la température et de l'entropie (ligne pleine), obtenue par l'intégration des premières sur toute la température, pour les échantillons monocristallins. On remarque qu'en augmentant le champ magnétique, le maximum se déplace à des températures plus grandes. La seconde ligne pleine à 0T est ajoutant une donnée supplémentaire à l'origine, pour imiter l'entropie à température nulle.

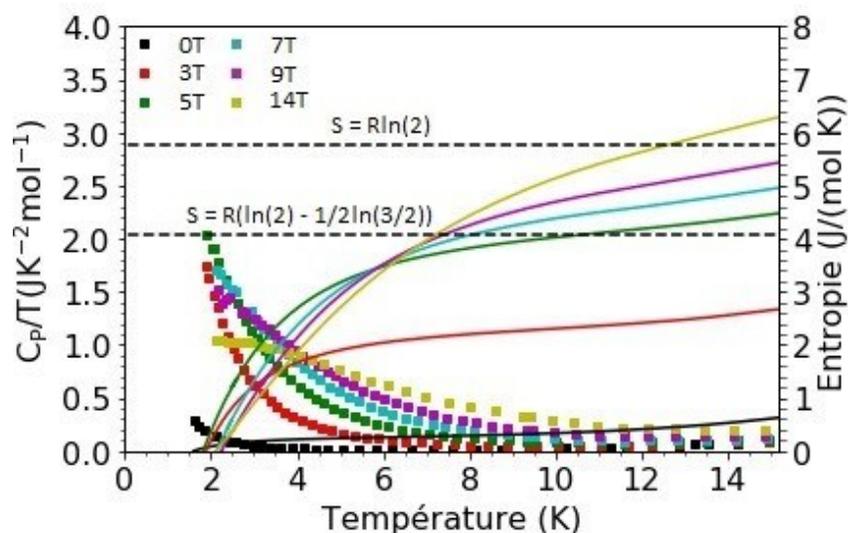


FIGURE 5.10 – Les valeurs de C_p/T en fonction de la température et de l'entropie (ligne solide), obtenue par l'intégration des premières sur toute la température, pour les échantillons polycristallins [76].

Pour la mesure de la chaleur spécifique à champ nul de la figure 5.9, en intégrant depuis l'origine plutôt qu'à partir de la plus basse température, l'entropie tend en effet vers $S = R \ln(2)$, selon l'équation 2.26. Les systèmes de glaces de spins devraient donc atteindre un premier plateau en entropie à :

$$S = R[\ln(2) - 1/2 \ln(3/2)], \quad (5.1)$$

par contre, ce qui n'est pas observé pour $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

soit la différence entre l'entropie associée à l'état fondamental d'un doublet et l'entropie résiduelle des glaces de spins. Puisque l'entropie mesurée pour le $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ monocristallin atteint un plateau avec l'augmentation de la température avant cette valeur, il est alors possible d'affirmer que le composé étudié était bel et bien une glace de spins. Le fait que les valeurs des plateaux en entropie augmentent avec l'application d'un champ magnétique externe peut être attribué au fait que d'un champ magnétique sur la glace de spins diminue la température nécessaire pour briser la règle des glaces de spins [8]. De cette façon, l'entropie de l'état fondamental est atteinte plus rapidement sans toutefois la dépasser pour les températures étudiées. Une augmentation similaire de l'entropie du $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dans sa forme polycristalline, peut être observée à la figure 5.10 [76].

5.3 Mesures par ultrasons

Tel qu'expliqué précédemment, les ions magnétiques d'un système placés sur un réseau peuvent interagir avec un stimulus sonore via deux mécanismes : l'échange magnétoélastique ion-réseau et l'échange par constriction. Dans cette sous-section, les mesures de l'atténuation sonore et des variations de la vitesse du son dans l'échantillon de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sont traitées pour diverses conditions expérimentales. Ces mesures ont été effectuées au centre de recherche Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), à Dresden, en Allemagne. Un montage tel que décrit dans la section 3.4 a été utilisé pour deux types de réfrigérateurs employés, soit un VTI pour les mesures allant jusqu'à 2K et un réfrigérateur à dilution pour les mesures descendant jusqu'à 20mK. Les fréquences employées tout au long de cette méthode ont été choisies pour qu'il y ait une interfé-

rence constructive lorsque le signal est réfléchi plusieurs fois dans l'échantillon, tel que mentionné dans le chapitre 3.



FIGURE 5.11 – Photo d'un échantillon de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ monocristallin installé sur une sonde avant d'être inséré dans un réfrigérateur à dilution à HZDR. Les transducteurs collés de part et d'autre de l'échantillon avec de la colle cryogénique sont ensuite connectés à la sonde par des fils d'or avec de la pâte en argent afin d'obtenir une bonne conductivité électrique.

En observant la figure 5.12, la variation de la vitesse à très basses températures n'atteint pas un plateau, dû normalement à l'inharmonicité du potentiel ionique [49]. Toutefois, des irrégularités sont présentes dans la variation de la vitesse sous la forme d'un changement dans la courbe. Une première variation est observée entre $T = (25\text{K}, 30\text{K})$ et est plus accentuée avec l'application d'un champ magnétique externe. Tel qu'illustré sur la figure 5.13, un maximum pour les mesures en atténuation est également observé pour cet intervalle et persiste en présence du champ magnétique. Une caractéristique similaire apparaît autour de $T = 70\text{K}$ en l'absence de champ magnétique.

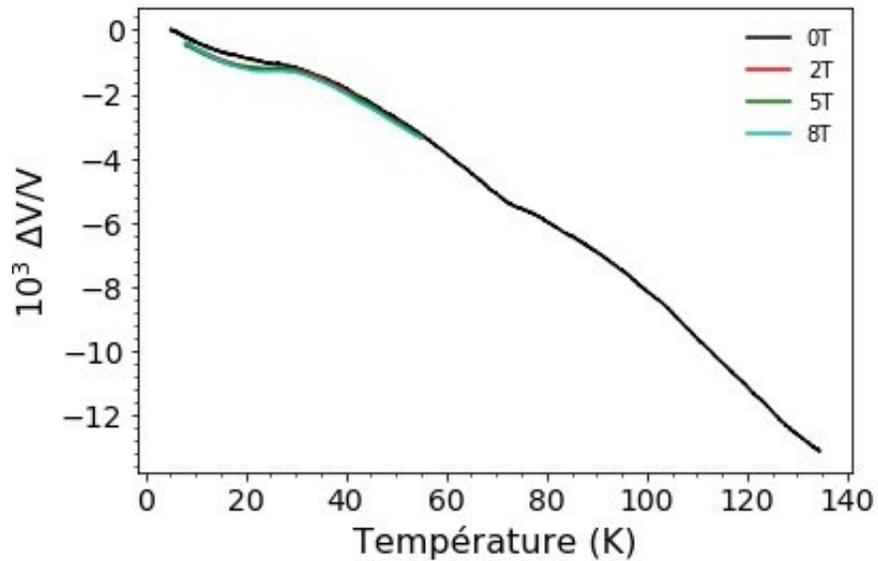


FIGURE 5.12 – Rapport de $\Delta V/V$ en fonction de la température pour le mode de propagation longitudinal C_L ($k//u//b//[111]$) pour les mesures faites sur les échantillons de $Ce_2Zr_2O_7$ dans le VTI, pour divers champs magnétiques. Les mesures furent prises sur le premier écho, avec une fréquence 110MHz.

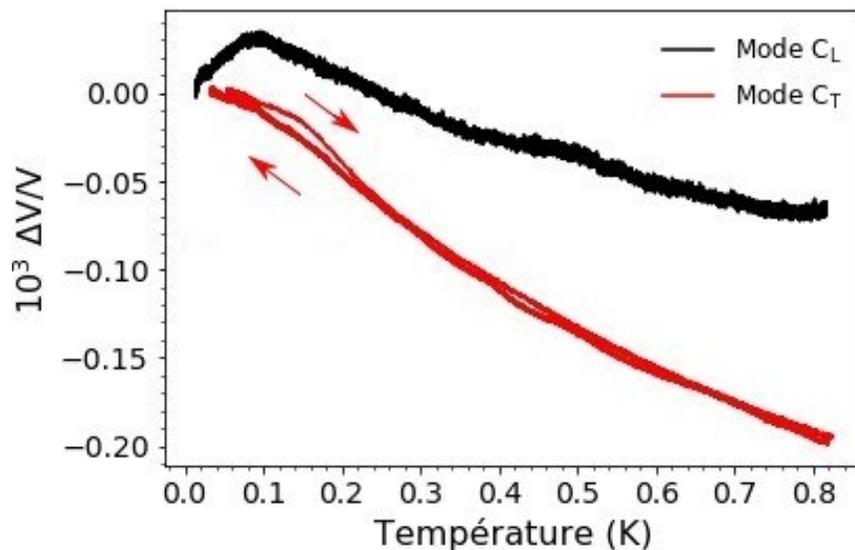


FIGURE 5.14 – Dépendance en température du changement de la vitesse du son V/V prise à très basses températures (10mK,800mK) pour les modes transverses ($k//b//[111]$, $u//[113]$) et longitudinaux ($k//u//b//[111]$) de propagation.

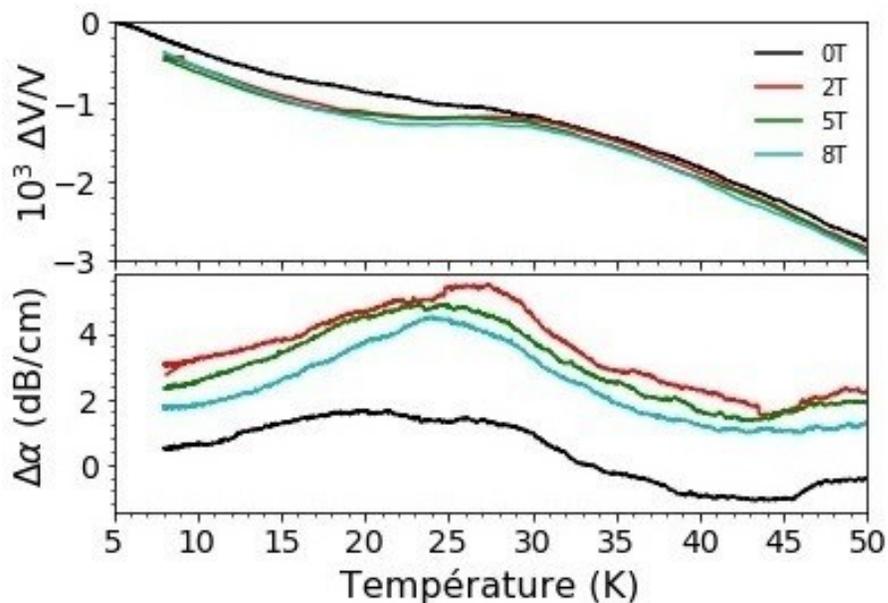


FIGURE 5.13 – Agrandissement de l’intervalle de températures (5K, 50K) de la figure 5.12, ainsi que les mesures de $\Delta\alpha$ sur le même intervalle. Ces deux mesures ont été prises sur le premier écho, avec une fréquence 110MHz.

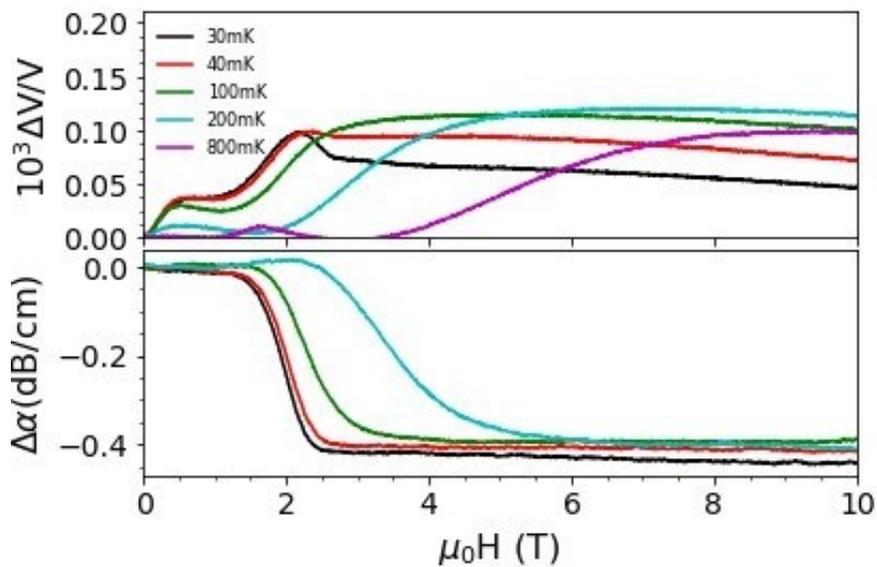


FIGURE 5.15 – Les mesures de $\Delta V/V$ et $\Delta\alpha$ en fonction du champ magnétique appliqué pour le mode de propagation transverse ($k//b//[111], u//[113]$) fait sur les échantillons de $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Elles ont été prises sur le signal immédiatement reçu de l’échantillon (l’écho 0), avec pour fréquence 110MHz. Le taux de variation du champ magnétique était de 0.5T/min.

De la figure 5.15, on remarque d'abord deux maximums locaux pour $\Delta V/V$, avant de s'adoucir pour des valeurs de champs plus grandes. Pour $T = (0.03\text{K}, 0.08\text{K})$, après le deuxième pic, il y a une décroissance accentuée en $\Delta V/V$ avant de se radoucir. Pour de plus hautes températures, cette caractéristique disparaît, pour plutôt se radoucir immédiatement une fois le maximum atteint. L'atténuation de $\Delta V/V$ à champ magnétique élevé est possiblement due aux fluctuations quantiques dans le système [91]. Un déplacement des maximums vers des champs magnétiques plus grands est observé suite à une augmentation de la température, quoique cet effet est moins prononcé pour le premier pic. Dans le cas de l'atténuation, une diminution rapide est observée pour des valeurs de champs magnétiques similaires au deuxième pic, sans obtenir un comportement similaire pour le premier.

Dans le cas du $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Erfanifam *et al.* [91] dénotent une anomalie pour les mesures de $\Delta\sigma$, en plus d'une descente abrupte en $\Delta V/V$ autour de 1.25T pour le mode transversal. Celle-ci devient moins abrupte à mesure que la température augmente, tandis que la caractéristique en $\Delta\sigma$ disparaît pour $T > 0.7\text{K}$. À $T = 0.29\text{K}$, comme on peut le voir dans la figure 5.16. Ils observent également des pics pour les basses valeurs de champs magnétiques. Sur la figure 5.18, Erfanifam *et al.* étudient l'effet de la vitesse du balayage sur les mesures de vitesse et d'atténuation du son dans le solide. Ils remarquent que plus le balayage en champ magnétique est lent, plus les maximums observés sur la figure 5.16 sont fins, et ils disparaissent complètement pour des balayages excédant 0.15 T/min. On n'a pas pu observer ces caractéristiques dans le cas du $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, puisque le plus lent balayage en champ magnétique était de 0.15 T/min. Les pics mesurés pour les échantillons de $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ seraient dus à un mécanisme d'avalanche de monopôles [92]. Les quelques monopôles créés par les excitations thermiques sont orientés par le champ externe. Plus le champ externe augmente, plus le système doit créer des monopôles pour contrebalancer celui-ci. Il y a alors une compétition entre le gain en énergie associé à l'interaction de Zeeman et le coût nécessaire en énergie pour créer des monopôles. L'énergie libérée due à la création de monopôles mène ensuite à un réchauffement du réseau, ce qui en retour active d'autres monopôles. C'est par cette capacité à générer ce déferlement de

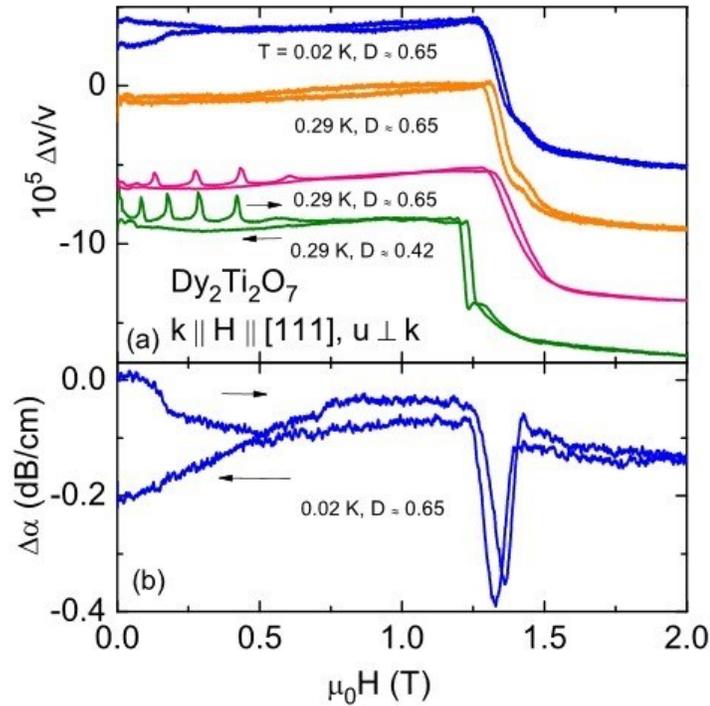


FIGURE 5.16–Dépendance en champ magnétique de la vitesse du son $\Delta V/V$ (graphique (a)) et de l'atténuation du son $\Delta \alpha$ (graphique (b)) pour le mode de propagation transverse pour le $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Le sens du balayage magnétique est indiqué par les flèches. Le taux de variation du champ était de 0.015T/min, à l'exception de l'échantillon ayant un facteur de démagnétisation $D = 0.65$ à 0.29K, qui était plutôt de 0.03T/min. Les courbes ont été décalées sur l'axe vertical pour plus de visibilité [91].

monopôles que vient le nom d'avalanche de monopôles. Lorsque le champ magnétique est coupé, le système se relaxe comme un système dissipant un excédent de chaleur dans l'environnement qui l'entoure [92].

En observant la figure 5.17, un premier maximum pour $\Delta V/V$ est présent autour de $\mu_0 H = 2$ T pour $T = (0.03\text{K}, 0.04\text{K})$. Après ce pic, il y a une décroissance prononcée suivie d'un radoucissement à mesure que le champ magnétique augmente. Ce radoucissement serait également dû aux fluctuations quantiques du système passé un certain stimulus magnétique. On observe le même type de radoucissement sur les échantillons de $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, à $T = 0.29\text{K}$, pour les valeurs de $\Delta V/V$ [91]. Il s'opère pour des champs au-

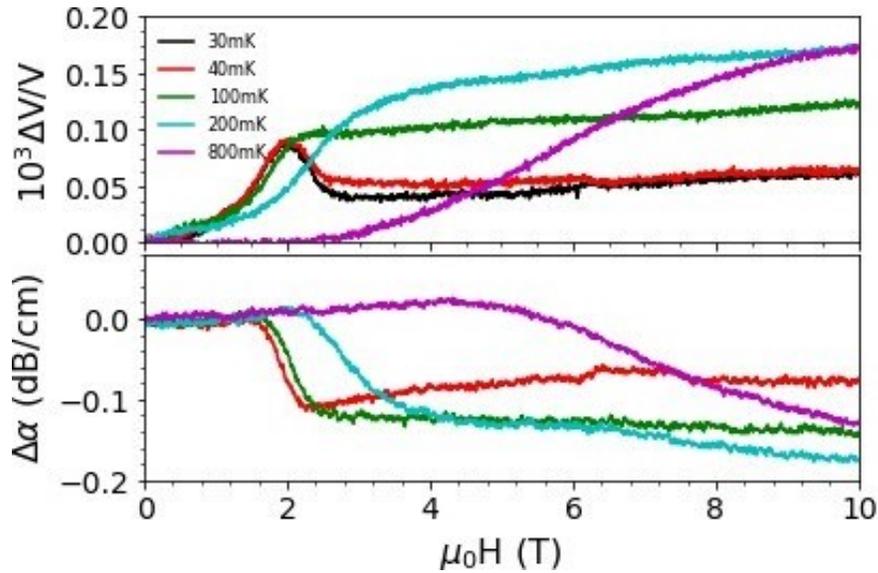


FIGURE 5.17 – Les mesures de $\Delta V/V$ et $\Delta\alpha$ en fonction du champ magnétique appliqué pour le mode de propagation longitudinal C_L ($k//u//b//[111]$) fait sur les échantillons de $Ce_2Zr_2O_7$. Elles ont été prises sur le premier écho, avec pour fréquence 37.486MHz. Le taux de variation du champ magnétique était de 0.3T/min.

delà de 2T pour le $Ho_2Ti_2O_7$ et passé 7T pour le $Dy_2Ti_2O_7$. Le changement de régime s'opère à des champs plus grands avec l'augmentation de la température de l'échantillon, pareillement aux mesures de $\Delta V/V$ pour le mode transversal. Pour les mesures de $\Delta\alpha$ pour le $Ce_2Zr_2O_7$, une soudaine diminution à basses températures est observée, pour les mêmes valeurs de champ que les maximas. La pente devient moins prononcée avec l'augmentation de la température. Un comportement similaire est observé pour les mesures faites en mode transverse. Dans le cas du $Ho_2Ti_2O_7$ et du $Dy_2Ti_2O_7$, cette dépendance en champ n'est pas présente à basses températures.

Les deux types de caractéristiques observés pour l'échantillon de $Ce_2Zr_2O_7$, à la fois pour le mode transverse et pour le mode longitudinal, seraient dus à une transition de premier ordre sans changement de symétrie, similaire à une transition entre une phase gazeuse à une phase liquide. La réponse du réseau pyrochlore à un champ magnétique orienté parallèle au plan [111] induit une transition entre l'état de glaces de spins avec

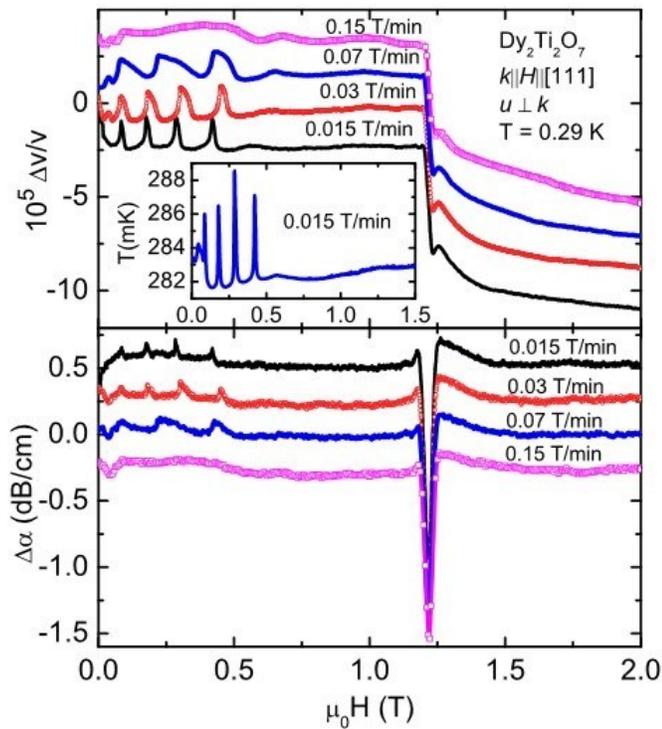


FIGURE 5.18 – Dépendance de la vitesse du son (graphique du dessus) et l’atténuation (graphique du dessous) pour les mesures en mode de propagation transverse sur échantillon de $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ à 0.29K avec différents taux de variation du champ. Les échantillons sont refroidis en l’absence de champ magnétique pour toutes les mesures. Les courbes sont décalées sur l’axe vertical pour plus de visibilité. L’encadré présente la variation en température de l’échantillon mesurée lors de l’augmentation du champ magnétique [91].

deux spins orientés entrants et deux sortants pour chaque tétraèdre vers une phase partiellement alignée avec trois spins entrants et un sortant [93]. Ce type de transition a également été observé dans le cas du $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pour des conditions expérimentales similaires [91].

Un phénomène d’hystérèse est observé aux figures 5.20 et 5.21 sous la forme d’une grande différence entre les valeurs de $\Delta V/V$ lors du balayage ascendant et descendant du champ magnétique. Pour le mode longitudinal, une différence importante en $\Delta V/V$ est présente pendant toute la durée du balayage. La différence en champ nul au début et à la fin du balayage décroît à mesure que la température augmente. Dans le cas du mode

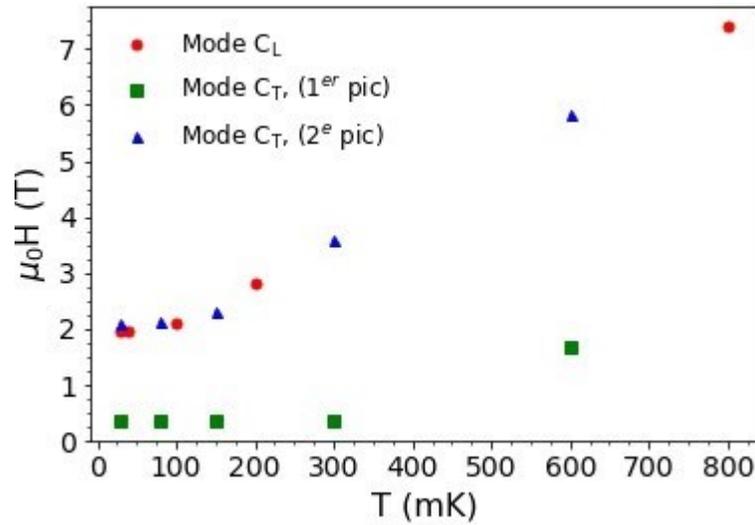


FIGURE 5.19 – Positions des maximums de $\Delta V/V$ en fonction du champ magnétique $\mu_0 H$ appliqué et de la température pour les modes de propagation transverses ($k//b//[111]$, $u//[113]$) et longitudinaux ($k//u//b//[111]$), pour l'échantillon de $Ce_2Zr_2O_7$.

transverse, cette différence en $\Delta V/V$ croît à mesure que la température augmente. Pour le mode longitudinal, une diminution rapide en $\Delta V/V$ est observée pour $T < 0.04 K$ aux alentours de $\mu_0 H = 0.8 T$. Une hystérèse similaire a été mesurée pour les échantillons de $Ho_2Ti_2O_7$ et de $Dy_2Ti_2O_7$, également sur toute la grandeur du balayage en champ [91]. Cette hystérèse, accompagnée d'une augmentation en $\Delta V/V$ et d'une diminution en $\Delta \alpha$, peut être attribuée à un état ferromagnétique coulombien, où les fluctuations quantiques sont presque totalement supprimées [94]. Comme présenté dans la figure 5.22, le caractère de l'hystérèse peut être reproduit lorsque le champ magnétique est balayé de $-5 T$ à $5 T$. L'allure relative de la courbe en $\Delta V/V$ et $\Delta \alpha$ est reproductible après plusieurs balayages successifs.

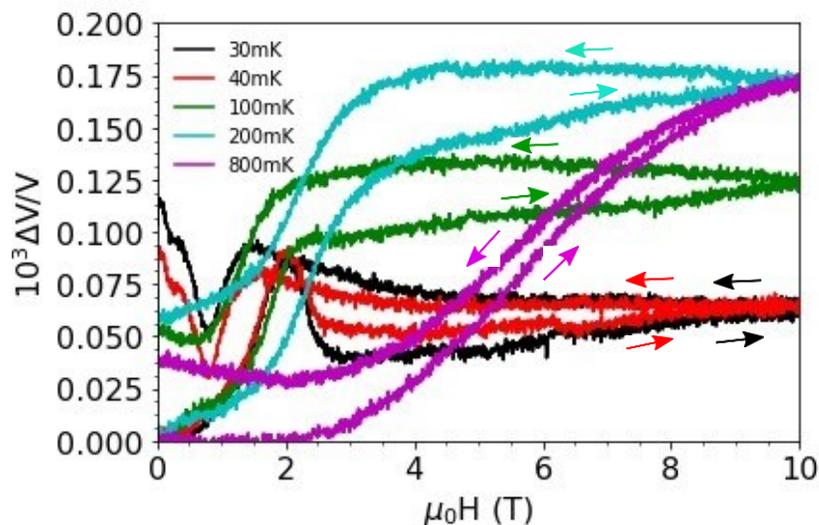


FIGURE 5.20 – $\Delta V/V$ en fonction du champ magnétique appliqué pour tout le balayage pour le mode longitudinal C_L ($k//u//b//[111]$) sur les échantillons de $Ce_2Zr_2O_7$. Les mesures ont été prises sur le signal obtenu après un seul passage dans l'échantillon, avec une fréquence de 110MHz. Le taux de variation du champ magnétique était de 0.5T/min.

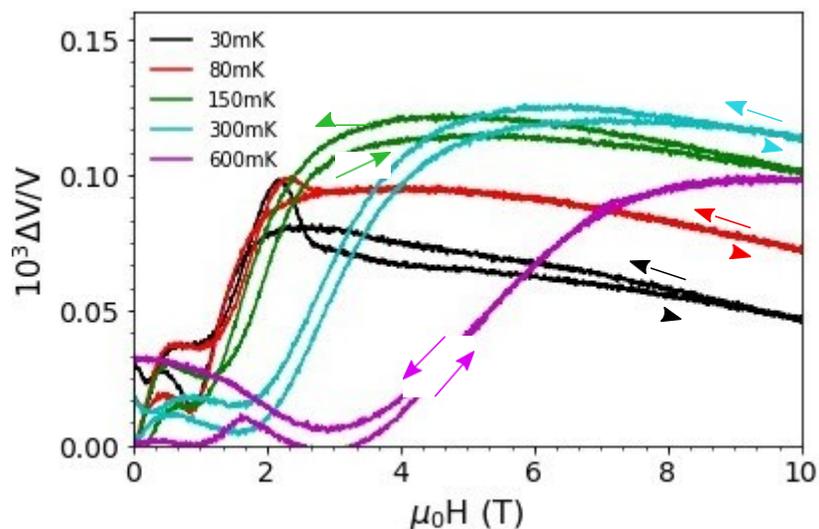


FIGURE 5.21 – $\Delta V/V$ en fonction du champ magnétique appliqué pour tout le balayage pour le mode transverse C_T ($k//b//[111]$, $u//[113]$) sur les échantillons de $Ce_2Zr_2O_7$. Les mesures ont été prises sur le premier écho, avec pour fréquence 37.486MHz. Le taux de variation du champ magnétique était de 0.3T/min.

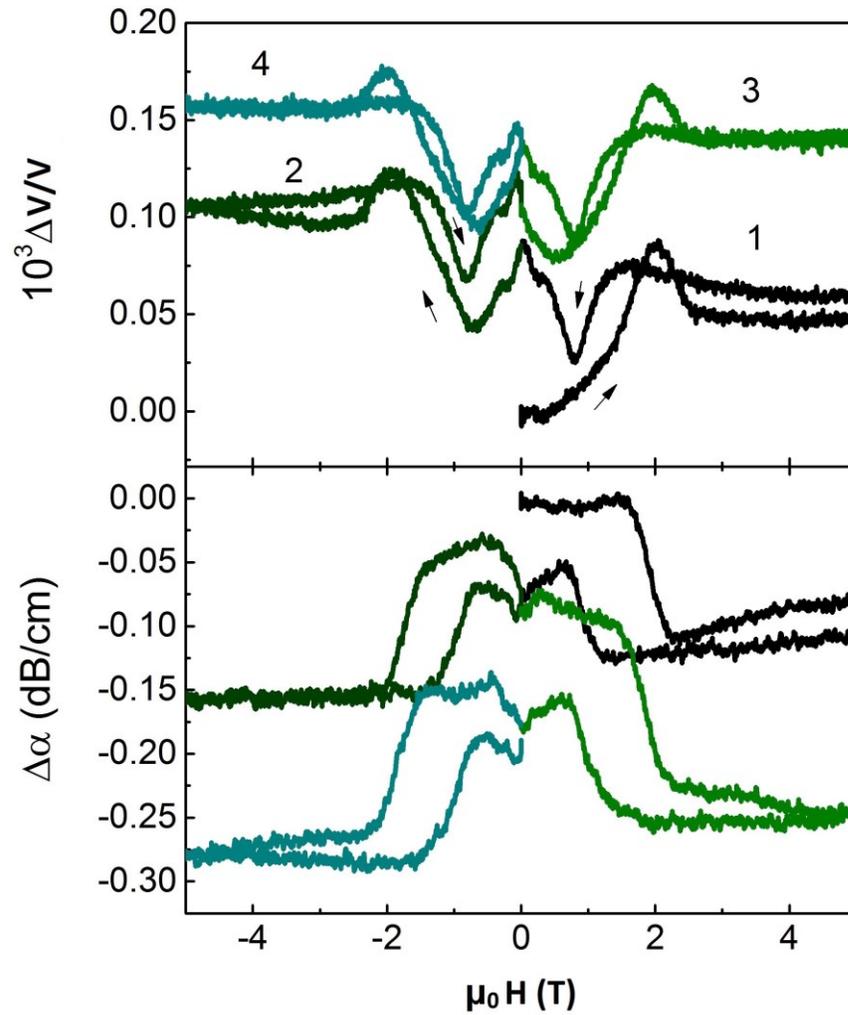


FIGURE 5.22 – Dépendance en champ magnétique de la vitesse de propagation des ultrasons et de l'atténuation pour des balayages en champ magnétique en allers-retours. Ces mesures ont été prises à 40 mK pour le mode longitudinal ($k//u//b//[111]$). Le sens du balayage magnétique est indiqué par les flèches.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

Le travail présenté dans ce mémoire avait pour but de caractériser les interactions à basses énergies du $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sous sa forme monocristalline et d'en déduire ses propriétés thermodynamiques. Après avoir confirmé la nature de l'échantillon synthétisé à l'aide de la XRD, il fut déterminé que, pour des températures avoisinant le zéro absolu, le composé se comportait comme un système de glace de spins. En effet, à partir des mesures de chaleur spécifique à pression constante, il a été conclu que l'entropie à basses températures du $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ se comportait de façon similaire à celle d'une glace de spins et ce, même en présence d'un champ magnétique appliqué. Quant aux mesures faites en ultrasons, des caractéristiques intéressantes furent déduites. Tout d'abord, il y a l'hystérésis observée pour les modes transverses et longitudinales de transmission. Celle-ci serait due probablement à une phase ferromagnétique coulombienne. La tendance à fort champ magnétique au radoucissement de $\Delta V/V$, encore une fois pour les deux modes de transmissions étudiés, témoignerait des fluctuations quantiques s'opérant pour ces régimes de champs magnétiques. De plus, une variation abrupte dans l'atténuation $\Delta\sigma$ fut observée, accompagnée d'un maximum en $\Delta V/V$, et ce pour les deux modes de transmission du signal acoustique. Ces caractéristiques pourraient être provoquées par une transition de premier ordre dans le système par l'application d'un champ magnétique externe, comparables à une transition gaz-liquide. Il serait également intéressant d'étudier si, lorsque soumis à une très lente augmentation du champ magnétique appliqué, des variations abruptes en $\Delta V/V$ seraient observées, signe de potentielles avalanches de monopôles, comme il a déjà été observé dans le cas du $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [91].

Ainsi, les propriétés thermodynamiques du $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ commencent à peine à être comprises. La réussite d'une synthèse d'échantillons monocristallins ouvre la possibilité de mesures qui étaient impossibles à réaliser sur des échantillons polycristallins. Par exemple, la diffusion neutronique, qui requiert des échantillons gros et massifs, peut

être utilisée pour étudier en plus de détails les excitations élémentaires des états fondamentaux de du composé, notamment le doublet dipolaire-octopolaire attendu [27]. Des mesures de susceptibilité magnétique pourraient également être faites pour étudier la transition de l'état «deux spins entrants/deux spins sortants» à l'état «trois spins entrants/un spin sortant», en plus de pouvoir déterminer la température de Curie-Weiss du $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [95]. Le degré d'oxydation du $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, qui module la transition entre la phase pyrochlore et fluorite du système pourrait également être une avenue intéressante pour étudier ces composés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Stone. *Quantum Hall Effect*. World Scientific, Singapore, 1ère édition, (1992).
- [2] Q. Du, M. D. Gunzburger, and J. S. Peterson. Analysis and approximation of the ginzburg–landau model of superconductivity. *SIAM Review*, 34(1) :54–81, (1992).
- [3] A. P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, R. Siddharthan, and B. S. Shastry. Zero-point entropy in ‘spin ice’. *Nature*, 399(6734) :333–335, (1999).
- [4] L. D. C. Jaubert, J. T. Chalker, P. C. W. Holdsworth, and R. Moessner. Spin ice under pressure : symmetry enhancement and infinite order multicriticality. *Physical Review Letters*, 105 :087201, (2010).
- [5] L. Bovo, X. Moya, D. Prabhakaran, Yeong-Ah Soh, A. T. Boothroyd, N. D. Mathur, G. Aeppli, and S. T. Bramwell. Restoration of the third law in spin ice thin films. *Nature Communications*, 5 :3439, (2014).
- [6] G.-W. Chern and O. Tchernyshyov. Magnetic charge and ordering in kagome spin ice. *Philosophical Transactions of the royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1981) :5718–5737, (2012).
- [7] N. Greenberg and A. Kunz. Disordered kagomé spin ice. *AIP Advances*, 8(5) :055711, (2018).
- [8] S. T. Bramwell. Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials. *Science*, 294(5546) :1495–1501, (2001).
- [9] Y.-D. Li and G. Chen. Symmetry enriched $u(1)$ topological orders for dipole-octupole doublets on a pyrochlore lattice. *Physical Review B*, 95(4) :041106, (2017).
- [10] C. Kittel and H. Kramer. *Thermal physics*. W. H. Freeman, 2^e édition, (1980).
- [11] H. Ibach and H. Lüth. *Solid-state physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 4^e édition, (2009).

- [12] F Mandl. *Statistical physics, 2nd edition*. John Wiley & Sons Ltd., 2^e edition, (1988).
- [13] A. Luzar and D. Chandler. Hydrogen-bond kinetics in liquid water. *Nature*, 379:55, (1996).
- [14] E. A. DiMarzio and F. H. Stillinger. Residual entropy of ice. *The Journal of Chemical Physics*, 40(6) :1577–1581, (1964).
- [15] Fei Yen and Zhenhua Chi. Proton ordering dynamics of H₂O ice. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 19 :12458–61, (2015).
- [16] Lian J. Fuentes A.F. Zhang F. Lang M. Lu F. Zhang, J. and R.C. Ewing. Enhanced radiation resistance of nanocrystalline pyrochlore Gd₂(Ti_{0.65}Zr_{0.35})₂O₇. *Applied Physical Letters*, 94 :243110, (2009).
- [17] Minervini L. Grimes R.W. Valdez J.A. Ishimaru M. Li F. Sickafus, K.E. and T. Hartmann. Radiation tolerance of complex oxides. *Science*, 289 :741–751.
- [18] Abrantes J.C.C. Levchenko A.V. Knot'ko A.V. Karyagina O.K. Shlyakhtina, A.V. and L.G. Shcherbakova. Synthesis and electrical transport properties of Lu_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2} oxide-ion conductors. *Solid State Ionics*, 177 :1149–1155, (2006).
- [19] Spears M. Kramer, S. and H.L. Tuller. Conduction in titanate pyrochlores : role of dopants. *Solid State Ionics*, 72 :59–66, (1994).
- [20] Z. Hiroi, J. Yamaura, T. C. Kobayashi, Y. Matsubayashi, and D. Hirai. Pyrochlore oxide superconductor Cd₂Re₂O₇ revisited. *Journal of the Physical Society of Japan*, 87(2) :024702, (2018).
- [21] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita, and Z. Hiroi. New pyrochlore oxide superconductor RbOs₂O₆. *Journal of the Physical Society of Japan*, 73(4) :819–821, (2004).

- [22] O.G. Ellert, A.V. Egorysheva, O.M. Gajtko, D.I. Kirdyankin, and R.D. Svetogorov. Highly frustrated Bi-Cr-Sb-O pyrochlore with spin-glass transition. *463*:13–18, (2018).
- [23] C. C. Lee, W. L. Lee, J. Y. Lin, C. C. Tsuei, J. G. Lin, and F. C. Chou. Superconducting to spin-glass state transformation in pyrochlore $KxOs_2O_6$. *83*(10), (2011).
- [24] S. Scharffe, O. Breunig, V. Cho, P. Laschitzky, M. Valldor, J. F. Welter, and T. Lorenz. Suppression of Pauling's residual entropy in the dilute spin ice $(Dy_{1-x}Y_x)_2Ti_2O_7$. *Physical Review B*, *92*(18), (2015).
- [25] B. C. den Hertog and M. J. P. Gingras. Dipolar interactions and origin of spin ice in Ising pyrochlore magnets. *Physical Review Letters*, *84*(15):3430–3433.
- [26] V.F. Sears. Theory of the Schottky anomaly for strong spin-lattice coupling. *Proceedings of the Physical Society*, *84*:951–1967, (1964).
- [27] Y.-P. Huang, G. Chen, and M. Hermele. Quantum spin ices and topological phases from dipolar-octupolar doublets on the pyrochlore lattice. *Physical Review Letters*, *112*:167203, (2014).
- [28] R. Sibille, E. Lhotel, V. Pomjakushin, C. Baines, T. Fennell, and M. Kenzelmann. Candidate quantum spin liquid in the ce^{3+} pyrochlore stannate $ce_2sn_2o_7$. *Physical Review Letters*.
- [29] M. Hermele, M. P. A. Fisher, and L. Balents. Pyrochlore photons : the $U(1)$ spin liquid in a $S = \frac{1}{2}$ three-dimensional frustrated magnet. *Physical Review B*, *69*:064404, (2004).
- [30] P. A. M. Dirac. The theory of magnetic poles. *Physical Review*, *74*(7):817–830, (1948).
- [31] M. Bonnardeau and A. K. Drukier. Creation of magnetic monopoles in pulsars. *Astrophysics and Space Science*, *60*(2):375–399, (1979).

- [32] T. W. Kephart and T. J. Weiler. Magnetic monopoles as the highest energy cosmic ray primaries. *Astroparticle Physics*, 4(3) :271–279, (1996).
- [33] C. O. Escobar and R. A. Vázquez. Are high energy cosmic rays magnetic monopoles ? *10(2)* :197–202, (1999).
- [34] L. W. Alvarez, P. H. Eberhard, R. R. Ross, and R. D. Watt. Search for magnetic monopoles in the lunar sample. *Science*, 167(3918) :701–703, (1970).
- [35] R. R. Ross, P. H. Eberhard, L. W. Alvarez, and R. D. Watt. Search for magnetic monopoles in lunar material using an electromagnetic detector. *Physical Review D*, 8(3) :698–702, (1973).
- [36] M. Fairbairn, A. C. Kraan, D. A. Milstead, T. Sjöstrand, P. Skands, and T. Sloan. Stable massive particles at colliders. *438(1)* :1–63, (2007).
- [37] J. Pinfold. Moedal becomes the lhc’s magnificent seventh. *CERN Cour*, 50(4) :19–20, (2010).
- [38] X.-L. Qi, R. Li, J. Zang, and S.-C. Zhang. Inducing a magnetic monopole with topological surface states. *Science*, 323(5918) :1184–1187, (2009).
- [39] D. J. P. Morris, D. A. Tennant, S. A. Grigera, B. Klemke, C. Castelnovo, R. Moessner ..., and R. S. Perry. Dirac strings and magnetic monopoles in the spin ice $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Science*, 326(5951) :411–414, (2009).
- [40] A. A. Zvyagin. New physics in frustrated magnets : Spin ices, monopoles, etc. (review article). *Low Temperature Physics*, 39(11) :901–922, (2013).
- [41] N. R. Hayre, K. A. Ross, R. Applegate, T. Lin, R. R. P. Singh, B. D. Gaulin, and M. J. P. Gingras. Thermodynamic properties of $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore as a function of temperature and magnetic field : Validation of a quantum spin ice exchange Hamiltonian. *Physical Review B*, 87(18), (2013).
- [42] C. Castelnovo, R. Moessner, and S. L. Sondhi. Magnetic monopoles in spin ice. *Nature*, 451(7174) :42–45, (2008).

- [43] L. Lin, Y. L. Xie, J.-J. Wen, S. Dong, Z. B. Yan, and J.-M. Liu. Experimental observation of magnetoelectricity in spin ice $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *New Journal of Physics*, 17(12) :123018, (2015).
- [44] E. Anastassakis. Selection rules of raman scattering by optical phonons in strained cubic crystals. *Journal of Applied Physics*, 82(4) :1582–1591, (1997).
- [45] Y. Mizuno, N. Hayashi, H. Fukuda, K. Y. Song, and K. Nakamura. Ultrahigh-speed distributed brillouin reflectometry. *Light : Science & Applications*, 5 :e16184, (2016).
- [46] J.M.S. Domingo, J. Pelayo, F. Villuendas, C. Heras, and E. Pellejer. Very high resolution optical spectrometry by stimulated brillouin scattering. *Photonics Technology Letters*, 17 :855–857, (2005).
- [47] T. M. Huber, M. Fatemi, R. Kinnick, and J. Greenleaf. Noncontact modal analysis of a pipe organ reed using airborne ultrasound stimulated vibrometry. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 119(4) :2476–2482, (2006).
- [48] D. Rovšček, J. Slavič, and M. Boltežar. The use of strain sensors in an experimental modal analysis of small and light structures with free–free boundary conditions. *Journal of Vibration and Control*, 19(7) :1072–1079, (2013).
- [49] B. Lüthi. *Physical acoustics in the solid state*, volume 148. Springer Berlin Heidelberg, (2005).
- [50] R. S. Krishnan and E. S. Rajagopal. The atomistic and the continuum theories of crystal elasticity. *Annalen der Physik*, 463(3) :121–136, (1961).
- [51] F. W. Hehl and Y. Itin. The cauchy relations in linear elasticity theory. *Journal of Elasticity and the Physical Science of Solids*, 66(2) :185–192, (2002).
- [52] J. W. Jaeken and S. Cottenier. Solving the christoffel equation : Phase and group velocities. *Computer Physics Communications*, 207 :445–451, (2016).

- [53] D. J. Meredith. Microwave ultrasonics in solid state physics. *Ultrasonics*, 11(5) :234–235, 1973.
- [54] R. Truell, C. Elbaum, and B. C. Bruce. *Ultrasonic methods in solid state physics*. Academic press, 1^{re} edition, (1969).
- [55] S. Bhagavantam and D. Suryanarayana. Crystal symmetry and physical properties : application of group theory. *Acta Crystallographica*, 2(1) :21–26, (1949).
- [56] R.R. Birss. *Symmetry and magnetism*, volume 3 of *Selected topics in solid state physics*. North-Holland Pub. Co., Ann Arbor, MI, (1964).
- [57] P. H. Butler. *Point group symmetry applications*. Springer US, (1981).
- [58] R. Kishore. Acoustic attenuation in solids. *Physical Review*, 173(3) :856–859, (1968).
- [59] W. Kutzelnigg and J. D. Morgan. Hund's rules. *Itschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 36(3) :197–214, (1996).
- [60] O. Guillot-Noël, Ph. Goldner, E. Antic-Fidancev, and J. L. Le Gouët. Analysis of magnetic interactions in rare-earth-doped crystals for quantum manipulation. *Physical Review B*, 71(17) :174409, (2005).
- [61] M. J. Caola. Orbit-lattice interaction of paramagnetic ions in ionic crystals : acoustic resonance of Dy^{3+} in CaF_2 . *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 3(1) :27–39, (1970).
- [62] J. M. D. Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, (2010).
- [63] W. E. Wallace. *Rare earth intermetallics*. Academic press, (1973).
- [64] R. J. Elliott and K. W. H. Stevens. The theory of magnetic resonance experiments on salts of the rare earths. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 218(1135) :553–566, (1953).

- [65] M Suzuki and I. S. Suzuki. Lecture note on solid state physics superexchange interaction. (2009).
- [66] A. Patel. Wave algorithms : optimal database search and catalysis. *AIP Conference Proceedings*, 864, (2006).
- [67] T. Hotta. Orbital ordering phenomena in d- and f-electron systems. *Reports on Progress in Physics*, 69(7) :2061–2155, (2006).
- [68] S. Dhar, O. Brandt, A. Trampert, K. J. Friedland, Y. J. Sun, and K. H. Ploog. Observation of spin-glass behavior in homogeneous (ga,mn)n layers grown by reactive molecular-beam epitaxy. *Physical Review B*, 67(16) :165205, (2003).
- [69] J. H. Van Vleck. The Jahn-Teller effect and crystalline stark splitting for clusters of the form XY_6 . *The Journal of Chemical Physics*, 7(1) :72–84, (1939).
- [70] R. Dronskowski. In_2ZrBr_6 : A van Vleck-type paramagnetism by indirect coupling. *Journal of the American Chemical Society*, 117(7) :1991–1995, (1995).
- [71] R. T. Harley, C. H. Perry, and W. Richter. Magnetic field dependence of the cooperative Jahn-Teller distortion in $DyVO_4$. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 10(8) :L187, (1977).
- [72] S. Schmidt, S. Zherlitsyn, B. Wolf, H. Schwenk, B. Lüthi, and H. Tanaka. Phonon effects and ESR in NH_4CuCl_3 . *Europhysics Letters*, 54(4) :554, (2001).
- [73] M. Steiner, K. Kakurai, J. K. Kjems, D. Petitgrand, and R. Pynn. Inelastic neutron scattering studies on 1D near-Heisenberg antiferromagnets: A test of the Haldane conjecture. *Journal of Applied Physics*, 61(8) :3953–3955, (1987).
- [74] H. Yang and S. Ghose. Thermal expansion, debye temperature and grüneisen parameter of synthetic (fe, mg) SiO_3 orthopyroxenes. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20(8) :575–586, (1994).
- [75] I. K. Kamilov and Kh K. Aliev. Ultrasonic studies of the critical dynamics of magnetically ordered crystals. *Physics-Uspekhi*, 41(9) :865–884, (1998).

- [76] K. Popa, R. J. M. Konings, F. Wastin, E. Colineau, N. Magnani, and P. E. Raison. A re-evaluation of the heat capacity of cerium zirconate ($Ce_2Zr_2O_7$). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(1) :70–75, (2008).
- [77] H. A. Dabkowska and A. B. Dabkowski. *Springer handbook of crystal growth*. Springer Berlin Heidelberg, (2010).
- [78] J. T. Bushberg and J. M. Boone. *The essential physics of medical imaging*. Lippincott Williams & Wilkins, (2011).
- [79] R. H. Pratt, A. Ron, and H. K. Tseng. Atomic photoelectric effect above 10 kev. *Reviews of Modern Physics*, 45 :273–325, (1973).
- [80] A. A. Sorokin, S. V. Bobashev, T. Feigl, K. Tiedtke, H. Wabnitz, and M. Richter. Photoelectric effect at ultrahigh intensities. *Physical Review Letters*, 99:213002, (2007).
- [81] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda. *X-ray diffraction crystallography*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1ère edition, (2011).
- [82] W.C. Röntgen. *Ueber eine neue art von strahlen*. Phys.-med. Gesellschaft, (1895).
- [83] H. Stanjek and W. Häusler. Basics of x-ray diffraction. *Hyperfine Interactions*, 154(1) :107–119, (2004).
- [84] H. Otake, A. Nakamura, T. Yamashita, and K. Minato. Oxygen potential and defect structure of oxygen-excess pyrochlore $Ce_2Zr_2O_{7+x}$. 66(2) :329–334, (2005).
- [85] S. Otsuka-Yao-Matsuo, N. Izu, T. Omata, and K. Ikeda. Thermodynamic behavior of various phases appearing in the $CeZrO_4$ - $CeZrO_{3.5}$ system and the formation of metastable solid solutions. 145 :1406–1412, (1998).
- [86] T. Omata, H. Kishimoto, S. Otsuka-Yao-Matsuo, N. Ohtori, and N. Umesaki. Vibrational spectroscopic and x-ray diffraction studies of cerium zirconium oxides with ce/zr composition ratio=1 prepared by reduction and successive oxidation of t-($Ce_{0.5}Zr_{0.5}$) O_2 Phase. 147(2) :573–583, (1999).

- [87] J. B. Thomson, A. R. Armstrong, and P. G. Bruce. An oxygen-rich pyrochlore with fluorite composition. *148*(1) :56–62, (1999).
- [88] M. Bolech, E. H. P. Cordfunke, A. C. G. V. Genderen, R. R. V. D. Laan, F. J. J. G. Janssen, and J. C. V. Miltenburg. The heat capacity and derived thermodynamic functions of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ from 4 to 1000 k. *58*(3) :433–439, (1997).
- [89] E. F. Westrum Jr and A. F. Beale Jr. Heat capacities and chemical thermodynamics of cerium(III) fluoride and of cerium(IV) oxide from 5 to 300°k. *Journal of Physical Chemistry*, *65* :353–355.
- [90] M. E. Huntelaar, A. S. Booij, E. H. P. Cordfunke, R. R. v. d. Laan, A. C. G. v. Genderen, and J. C. v. Miltenburg. The thermodynamic properties of Ce_2O_3 (s) from $t \rightarrow 0$ k to 1500 k. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *32*(4) :465–482, (2000).
- [91] S. Erfanifam, S. Zherlitsyn, S. Yasin, Y. Skourski, J. Wosnitza, A. A. Zvyagin, P. McClarty, R. Moessner, G. Balakrishnan, and O. A. Petrenko. Ultrasonic investigations of the spin ices $\text{dy}_2\text{ti}_2\text{o}_7$ and $\text{ho}_2\text{ti}_2\text{o}_7$ in and out of equilibrium. *Physical Review B*, *90*(6) :064409, (2014).
- [92] D. Slobinsky, C. Castelnovo, R. A. Borzi, A. S. Gibbs, A. P. Mackenzie, R. Moessner, and S. A. Grigera. Unconventional magnetization processes and thermal runaway in spin-ice $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Physical Review Letters*, *105*(26) :267205, (2010).
- [93] T. Sakakibara, T. Tayama, Z. Hiroi, K. Matsuhira, and S. Takagi. Observation of a liquid-gas-type transition in the pyrochlore spin ice compound $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ in a magnetic field. *Physical Review Letters*, *90*(20) :207205, (2003).
- [94] H. B. Cao, A. Gukasov, I. Mirebeau, and P. Bonville. Anisotropic exchange in frustrated pyrochlore $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Journal of Physics : Condensed Matter*, *21*(49) :492202, (2009).
- [95] S. V. Isakov, K. S. Raman, R. Moessner, and S. L. Sondhi. Magnetization curve of spin ice in a [111] magnetic field. *Physical Review B*, (70) :104418, (2004).

Annexe I

Rapport de diffraction par rayons X des échantillons $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ monocristallins

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) bian46

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: bian46

Bond precision: Ce- O = 0.0023 Å Wavelength=1.34139

Cell: a=10.7092 (3) b=10.7092 (3) c=10.7092 (3)
 alpha=90 beta=90 gamma=90

Temperature: 150 K

	Calculated	Reported
Volume	1228.21 (10)	1228.21 (10)
Space group	F d -3 m	F d -3 m
Hall group	-F 4vw 2vw	-F 4vw 2vw
Moiety formula	Ce8 O28 Zr8	0.25 (Ce8 O28 Zr8)
Sum formula	Ce8 O28 Zr8	Ce2 O7 Zr2
Mr	2298.72	574.68
Dx, g cm ⁻³	6.216	6.216
Z	2	8
Mu (mm ⁻¹)	95.824	95.823
F000	2016.0	2016.0
F000'	2006.09	
h, k, lmax	14, 14, 14	14, 14, 14
Nref	102	102
Tmin, Tmax	0.001, 0.002	0.018, 0.129
Tmin'	0.000	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.018 Tmax=0.129
 AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 1.000 Theta (max)= 65.766

R(reflections)= 0.0308 (96) wR2(reflections)= 0.0874 (102)

S = 1.093 Npar= 11

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format
test-name_ALERT_alert-type_alert-level.
 Click on the hyperlinks for more details of the test.

Alert level C

PLAT088_ALERT_3_C	Poor Data / Parameter Ratio	9.27	Note
PLAT906_ALERT_3_C	Large K Value in the Analysis of Variance	5.373	Check
PLAT975_ALERT_2_C	Check Calcd Resid. Dens. 0.41A From O1	0.74	eA-3

Alert level G

ABSMU01_ALERT_1_G	Calculation of _exptl_absorpt_correction_mu not performed for this radiation type.		
PLAT042_ALERT_1_G	Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ		Please Check
PLAT045_ALERT_1_G	Calculated and Reported Z Differ by a Factor ...	0.25	Check
PLAT304_ALERT_4_G	Non-Integer Number of Atoms in Resd1	39.88	Check
PLAT794_ALERT_5_G	Tentative Bond Valency for Ce1 (III) .	1.27	Info
PLAT794_ALERT_5_G	Tentative Bond Valency for Zr1 (IV) .	3.84	Info
PLAT961_ALERT_5_G	Dataset Contains no Negative Intensities		Please Check

-
- 0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain
 0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully
 3 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
 7 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected
- 3 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
 1 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
 2 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
 1 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
 3 ALERT type 5 Informative message, check
-

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 13/12/2017; check.def file version of 12/12/2017

Datablock bian46 - ellipsoid plot

