

Université de Montréal

Étude des phases induites en champ magnétique dans le
 SrHo_2O_4 et des propriétés thermodynamiques du
 BaCe_2O_4

par

Amanda Narayanan

Département de mathématiques et de statistique
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

31 août 2018

Université de Montréal

Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé

Étude des phases induites en champ magnétique dans le SrHo₂O₄ et des propriétés thermodynamiques du BaCe₂O₄

présenté par

Amanda Narayanan

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Sjoerd Roorda

(président-rapporteur)

Andrea Bianchi

(directeur de recherche)

Laurent J. Lewis

(membre du jury)

Mémoire accepté le :

Sommaire

Dans ce mémoire, il sera question des propriétés de deux composés appartenant à la famille avec la composition $AkLn_2O_4$ (où Ak sont des métaux alcalino-terreux et Ln des lanthanides). Certains membres de cette famille ont démontré des comportements associés à une chaîne monodimensionnelle zigzag incluant des interactions au deuxième plus proche voisin (ANNNI, acronyme de l'anglais *anisotropic next-nearest neighbours Ising model*). En particulier, une étude de diffusion neutronique en champ sur le $SrHo_2O_4$ a montré des plateaux dans l'intensité du pic (200). Si on identifie l'intensité avec l'aimantation au carré, ceci indiquerait la présence d'un plateau dans l'aimantation et peut-être la présence d'une phase magnétique. En conséquence, des mesures de chaleur spécifique et d'aimantation ont été prises pour chercher cette transition de phase. Les mesures de chaleur spécifique et d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué parallèle à l'axe b montrent qu'il y a des phases induites en champ dans ce composé. En particulier, l'aimantation montre la formation de plateaux suggérant une phase robuste à l'augmentation du champ magnétique pour un intervalle de température de $T = 0.6$ K à 1.3 K. Les champs critiques déterminés à partir des mesures de chaleur spécifique et d'aimantation sont comparés à l'aide d'un diagramme de phase. Les champs critiques des données de diffraction de neutrons précédemment obtenus par [1] sont aussi comparés. Cependant, ces résultats ne montrent pas encore avec certitude où se trouvent les limites de phase.

Comme l'état fondamental magnétique dépend du niveau du champ cristallin électrique (CEF, acronyme de l'anglais *crystalline electric field*), changer l'ion Sr^{2+} pour un plus grand ion Ba^{2+} va changer la structure cristalline et donc le CEF. De plus, le moment magnétique J du Ce^{3+} est $5/2$ qui est plus petit que celui du Ho^{3+} ($J = 8$) ou du Dy^{3+} ($J = 15/2$), deux ions qui ont beaucoup été étudiés dans les composés $SrLn_2O_4$ et $BaLn_2O_4$. Un moment magnétique plus petit devrait rendre le système plus quantique et ainsi obtenir une chaîne de

spin quantique. Nous avons donc essayé de synthétiser le BaCe_2O_4 et d'étudier ses propriétés. L'étude de chaleur spécifique et de l'entropie à champ nul de l'aimant frustré BaCe_2O_4 est présentée. Ces mesures ont été faites sur des monocristaux synthétisés par la méthode de flux métallique. Les résultats de la chaleur spécifique ont démontré une transition de phase à un ordre magnétique à longue portée à la température de $T = 0.43$ K. L'entropie magnétique a été calculée à partir des résultats de la chaleur spécifique dans l'intervalle de température $T = 0$ K à 5 K. L'entropie magnétique dans cet intervalle de température a été trouvée à être en dessous de celle correspondant à l'état doublet des champs cristallins. Les résultats de la chaleur spécifique et de l'entropie indiquent la présence de frustration géométrique dans le composé BaCe_2O_4 .

Mots-clés : Aimants frustrés, plateaux dans l'aimantation, croissance de cristaux, transition de phase

Summary

The focus of this master's thesis is on the properties of two members of the family with the general composition $AkLn_2O_4$ (where Ak are alkaline earth metals and Ln are lanthanides). Some members of this family showed behaviours associated with a one-dimensional zigzag chain with next-nearest neighbors interactions (ANNNI model). In particular, an in-field neutron diffraction study of $SrHo_2O_4$ showed plateaus in the intensity of the peak (200). If we identify the intensity as the square of the magnetization, this would indicate the presence of a plateau in the magnetization and perhaps the presence of a magnetic phase which was not previously observed. Thus, specific heat and magnetization measurements were carried out to search for this phase transition. Measurements of the field dependent specific heat and magnetization with a field applied parallel to the b -axis showed the presence of field induced phase transitions in this compound. In particular, the magnetization shows the formation of plateaus suggesting a phase robust to the increase of the magnetic field for the temperature interval $T = 0.6$ K to 1.3 K. The critical fields determined from the specific heat and magnetization are compared using a phase diagram. The critical fields from neutron diffraction previously obtained by [1] are also compared. However, the results do not yet show clearly where the phase boundaries are.

Since the magnetic ground state depends on the crystalline electric field (CEF), changing the Sr^{2+} ion for the bigger Ba^{2+} ion will change the crystal structure and thus the CEF levels. Furthermore, the magnetic moment J of Ce^{3+} is $5/2$ which is smaller than that of Ho^{3+} ($J = 8$) or of Dy^{3+} ($J = 15/2$), two ions that have been extensively studied in the $SrLn_2O_4$ and the $BaLn_2O_4$ series. A smaller magnetic moment should result in a more quantum mechanical system and the hope is to obtain a quantum spin chain. We thus tried to synthesize $BaCe_2O_4$ and study its properties. To this end, a study of the heat capacity and entropy at zero field of the frustrated magnet $BaCe_2O_4$ will be presented. The measurements

were taken on single crystals grown from a metallic flux method. The results from the specific heat show a phase transition to a long range magnetic order at a temperature of $T = 0.43$ K. The magnetic entropy was calculated from the results of specific heat in the temperature range from $T = 0$ K to 5 K. In this range of temperature, the magnetic entropy was found to be below the value expected for a crystalline electric field doublet as the ground state. The results from the specific heat and the entropy indicate the presence of geometrical frustration in the compound BaCe_2O_4 .

Keywords : Frustrated magnets, magnetization plateaus, crystal growth, phase transition

Table des matières

Sommaire	iii
Summary	v
Liste des tableaux	ix
Table des figures	xi
Liste des sigles et des abréviations	xiii
Dédicaces	xv
Remerciements	xvii
Chapitre 1. Introduction	1
1.1. Frustration magnétique	2
1.1.1. Modèle $J_1 - J_2$	2
1.1.2. Champs cristallins électriques	4
1.1.3. Plateaux dans l'aimantation	5
1.2. La famille $AkLn_2O_4$	7
1.3. Chaleur spécifique	9
1.4. Aimantation	11
Chapitre 2. Étude des phases induites en champs dans le $SrHo_2O_4$	13
2.1. Motivation	13
2.2. Échantillon	15
2.2.1. Structure cristalline et magnétique	15

2.2.2.	Coissance et alignement.....	16
2.2.3.	Facteur de désaimantation.....	17
2.3.	Résultats.....	18
2.3.1.	Intensité du pic (2, 0, 0) de la diffraction de neutrons.....	18
2.3.2.	Dépendence en champ magnétique de la chaleur spécifique.....	20
2.3.3.	Aimantation.....	21
2.3.4.	Diagramme de phase.....	28
2.4.	Conclusion.....	31
Chapitre 3.	Étude des propriétés thermodynamiques du BaCe₂O₄.....	33
3.1.	Échantillon.....	33
3.1.1.	Croissance.....	33
3.1.2.	Autres méthodes de croissance essayées.....	35
3.1.3.	Structure cristalline.....	41
3.2.	Résultats.....	42
3.2.1.	Chaleur spécifique.....	42
3.2.2.	Entropie.....	46
3.3.	Conclusion.....	49
Chapitre 4.	Conclusion.....	51
Bibliographie.....		53

Liste des tableaux

2.1	Caractéristiques du premier plateau dans l'aimantation des courbes présentées dans les figures 2.8 à 2.10.	27
-----	---	----

Table des figures

1.1	Modèle $J_1 - J_2$ et frustration géométrique.....	3
1.2	Plateau dans l'aimantation d'un réseau triangulaire	7
1.3	Schéma du montage de l'option chaleur spécifique pour le <i>PPMS</i>	10
2.1	Diffraction de neutrons pour le vecteur de diffusion $\mathbf{Q} = (2, 0, 0)$ [1]	14
2.2	Structure cristalline du SrHo_2O_4	16
2.3	Échantillon de SrHo_2O_4 utilisé pour les mesures.....	17
2.4	Système de coordonnées utilisé pour le calcul du facteur de désaimantation.....	18
2.5	Dérivée de l'intensité de diffraction de neutrons par rapport au champ.....	19
2.6	Dépendance en champ de la chaleur spécifique pour des températures entre $T = 0.6$ K et 1.2 K pour $H \parallel b$	21
2.7	Courbes d'aimantation à des températures entre $T = 0.5$ K et 1.3 K avec un champ appliqué parallèle à l'axe b du SrHo_2O_4	22
2.8	Courbe d'aimantation à $T = 0.5$ K avec un champ appliqué parallèle à l'axe b du SrHo_2O_4 et sa dérivée.....	23
2.9	Courbes d'aimantation et leur dérivée entre $T = 0.6$ K et 0.9 K avec un champ appliqué parallèle à l'axe b du SrHo_2O_4 dans un intervalle de $H = 0$ T à 4 T....	25
2.10	Courbes d'aimantation et leur dérivée entre $T = 1.0$ K et 1.3 K avec un champ appliqué parallèle à l'axe b du SrHo_2O_4	26
2.11	Diagramme de phase du SrHo_2O_4 pour un champ magnétique parallèle à son axe b	29

2.12	Champs critiques pour les mesures de chaleur spécifique et d'aimantation à $T = 0.9$ K.....	30
3.1	(a) Ampoule de quartz et creuset en acier inoxydable. (b) Crystaux de BaCe_2O_4 dans la poudre de BaCO_3 . (c) Crystaux de BaCe_2O_4	35
3.2	Patron de diffraction du BaCe_2O_4	36
3.3	Schéma du montage pour une croissance effectuée par la méthode de Bridgman..	38
3.4	Programme utilisé pour une croissance par la technique de rotation accélérée du creuset.....	40
3.5	Schéma du montage pour une croissance effectuée par la méthode de Bridgman utilisant un monocristal à la base du creuset.....	41
3.6	Structure cristalline du BaCe_2O_4	42
3.7	Contribution de la graisse Apiezon N à la chaleur spécifique à champ nul.	43
3.8	Contribution des phonons à la chaleur spécifique du BaCe_2O_4 à champ nul.	45
3.9	Pic dans la chaleur spécifique du BaCe_2O_4	47
3.10	L'entropie magnétique pour un intervalle de $T = 0.4$ K à 5 K.....	48

Liste des sigles et des abréviations

1D	Une dimension
2D	Deux dimensions
3D	Trois dimensions
ANNNI	De l'anglais <i>Anisotropic Next-Nearest Neighbours Ising</i>
CCM	Méthode de regroupement couplé de l'anglais <i>Coupled Cluster Method</i>
CEF	Champ électrique cristallin de l'anglais <i>Crystalline Electric Field</i>
HPM	Méthode de chaleur-pulsé de l'anglais <i>Heat-Pulse Method</i>
Ln	Lanthanide
MPMS	De l'anglais <i>Magnetic Property Measurement System</i>
MPI-CPFS	Institut Max Planck pour la Chimie Physique des Solides de l'allemand <i>Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe</i>
NN	Plus proche voisin, de l'anglais <i>Nearest Neighbor</i>
NNN	Deuxième plus proche voisin, de l'anglais <i>Next Nearest Neighbor</i>
PPMS	De l'anglais <i>Physical Property Measurement System</i>
SQUID	De l'anglais <i>Superconducting Quantum Interference Device</i>

Dédicaces

À mon petit frère, Tery. Ta persévérance est une source d'inspiration.

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier mon superviseur de recherche Andrea Bianchi de m'avoir permis de travailler sur ce projet fort intéressant. Merci pour ton aide tout au long de ma maîtrise. J'ai beaucoup appris durant ma maîtrise et j'en suis très reconnaissante.

J'aimerais également remercier tout mon groupe de recherche pour leur aide technique dans le laboratoire. C'était agréable de travailler avec vous.

Merci à Vlad, Simon, Jérémie et Massimiliano pour tous les moments où l'on a beaucoup ri ensemble et aussi pour nos conversations plus sérieuses. Vous avez rendu ces deux dernières années mémorables.

Merci à tous et toutes mes ami(e)s à l'extérieur de l'université. Merci à ma « gang » du secondaire et du cégep pour votre écoute et votre amitié. Vous êtes des ami(e)s exceptionnelles. J'ai de la chance d'avoir des ami(e)s comme vous.

Et finalement un gros merci à ma famille pour votre soutien, vos conseils et vos encouragements tout au long de mon parcours. Je ne me serais jamais rendue ici sans vous.

Chapitre 1

Introduction

Le magnétisme est un sujet très actif dans le domaine de la physique de la matière condensée. Autant les systèmes 1D que les systèmes 2D et 3D sont étudiés. Par contre, ce qui rend les systèmes 1D intéressants c'est qu'ils nous permettent de vérifier plusieurs modèles quantiques. Bien que les systèmes 1D soient conceptuellement simples, leur diagramme de phase peut être très riche. La complexité de ces diagrammes de phase provient entre autres des fluctuations quantiques, des interactions d'échange et de la géométrie du réseau, qui bien souvent mènent à la frustration magnétique. Deux composés de la famille des $AkLn_2O_4$ (Ak = métaux alcalino-terreux et Ln = lanthanide), soit le $SrHo_2O_4$ et le $BaCe_2O_4$, seront investigués dans ce mémoire. Plusieurs membres des séries $SrLn_2O_4$ et $BaLn_2O_4$, dont l'arrangement de leurs ions magnétiques peut être considéré comme étant des chaînes anisotropiques avec des échanges entre les deuxièmes plus proches voisins (ANNNI de l'anglais *anisotropic next nearest neighbour Ising model*) [2, 3], ont démontré de la frustration magnétique [4, 5]. D'ailleurs, le $SrHo_2O_4$, ayant démontré des caractéristiques d'une chaîne magnétique 1D et des plateaux dans son aimantation à basse température, sera investigué afin de comprendre son diagramme de phase en champ magnétique et en température. Pour le $BaCe_2O_4$, le spin de $J = 5/2$ du Ce^{3+} étant beaucoup plus petit que le spin de $J = 8$ du Ho^{3+} pourrait mener à des propriétés plus quantiques. La première partie de ce chapitre sera consacré à expliquer la frustration magnétique en général et pour un système ANNNI en particulier. La deuxième partie sera consacrée à expliquer l'importance des plateaux dans l'aimantation des systèmes 1D, puisque des membres de la famille $AkLn_2O_4$ ont démontré des plateaux dans leur aimantation.

1.1. Frustration magnétique

Le terme de frustration en magnétisme a été utilisé pour la première fois pour décrire la difficulté que les systèmes de glace de spins ont à atteindre leur état fondamental en présence de désordre et de frustration. La frustration dans un système de spins émerge de la compétition entre les interactions. Les interactions antiferromagnétiques empêchent le système de minimiser son énergie sur tous les liens simultanément. Pour mieux comprendre la frustration magnétique, il est utile de commencer par définir un système antiferromagnétique non frustré. Un exemple d'un tel système est donné par le modèle d'Heisenberg pour des grands spins ($S \rightarrow \infty$) avec une interaction, J , seulement au premier voisin sur un réseau carré. Dans ce système, le réseau est bipartite de sorte qu'il est composé de deux sous-réseaux ferromagnétiques interpénétrés. Donc, les sites d'un sous-réseau ont comme premiers voisins seulement les sites de l'autre sous-réseau. L'état fondamental est l'état Néel simple, $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$, dans lequel tous les spins sur un sous-réseau ont la même orientation et ceux de l'autre sous-réseau ont une orientation opposée. Par contre, pour un réseau carré ayant des interactions au premier voisin et au deuxième voisin (voir figure 1.1), un système qui sera discuté dans la prochaine section, la compétition entre ces deux interactions induira une frustration qui viendra déstabiliser l'ordre Néel. Le modèle $J_1 - J_2$ décrit ce genre de système.

1.1.1. Modèle $J_1 - J_2$

Dans le modèle $J_1 - J_2$, il y a deux interactions différentes nommées J_1 et J_2 qui prennent leur origine dans l'échange [6]. J_1 étant l'interaction au plus proche voisin (NN, acronyme pour nearest-neighbor en anglais) et J_2 , l'interaction au deuxième plus proche voisin (NNN pour next-nearest-neighbor) [7]. Pour $J < 0$ il y a une interaction ferromagnétique, qui veut aligner les spins dans la même direction et pour $J > 0$, l'interaction est antiferromagnétique et les spins sont alignés dans le sens opposé. Pour des spins classiques, l'état fondamental de ce système va dépendre du ratio J_1/J_2 . Prenons par exemple le réseau carré Heisenberg à la figure 1.1 dont l'Hamiltonian est donné par

$$\mathcal{H} = J_1 \sum_{\langle ij \rangle} \hat{S}_i \hat{S}_j + J_2 \sum_{\langle ii' \rangle} \hat{S}_i \hat{S}_{i'} + J_2 \sum_{\langle jj' \rangle} \hat{S}_j \hat{S}_{j'}, \quad (1.1.1)$$

où \hat{S}_i est l'opérateur de spin- S agissant sur le site i et l'indice $i(j)$ correspond aux sites du sous-réseau $A(B)$. Pour ce système, si $2J_1 > J_2 > 0$, l'état fondamental (figure 1.1 gauche)

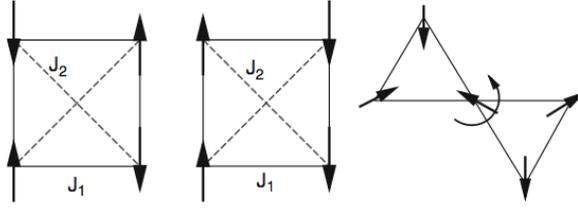


FIGURE 1.1. (Gauche) État fondamental du modèle $J_1 - J_2$ pour $2J_1 > J_2$. (Centre) État fondamental du modèle $J_1 - J_2$ pour $J_2 > 2J_1$. (Droite) États fondamentaux de spins Heisenberg au sommet de deux triangles ayant un sommet en commun. La dégénérescence de cet état vient de la rotation du spin commun aux deux triangles. La figure provient de la référence [6].

sera celui où les plus proches voisins seront alignés de façon antiparallèle entre eux, forçant un alignement parallèle des deuxièmes plus proches voisins et la frustration de l'interaction J_2 . Dans le cas de $J_2 > 2J_1 > 0$ (figure 1.1 centre), les deuxièmes plus proches voisins seront antiparallèle engendrant la frustration de la moitié des interactions J_1 . Lorsque $J_1 = 2J_2$, ces deux états deviennent dégénérés et la frustration est à son maximum. Une autre façon de générer de la frustration est par la géométrie. Ceci peut être suffisant pour déstabiliser l'ordre Néel. Un exemple d'un système où la frustration est causée par la géométrie est présenté dans la figure 1.1 (droite). Les spins Heisenberg au sommet des deux triangles, ayant un sommet en commun, ont des interactions antiferromagnétiques entre premiers voisins. Dans l'état fondamental, les spins sont coplanaires, ayant un angle relatif de 120° . Dans cette géométrie, les interactions antiferromagnétiques ne peuvent pas être simultanément satisfaites. La dégénérescence de cet état vient de la rotation du spin commun aux deux triangles.

Cependant, dans la famille des composés $AkLn_2O_4$ la cause principale de la frustration magnétique ne semble pas provenir juste de la géométrie du réseau cristallin, mais de la compétition entre les interactions d'échanges J_1 et J_2 . En effet, il a été démontré que le modèle $J_1 - J_2$ sur une chaîne zigzag est applicable au $SrHo_2O_4$ (voir section 2.2.1) [2]. Le type de frustration ressemblerait donc à la situation du réseau carré, discutée précédemment, mais en 1D. Une explication de pourquoi un tel modèle 1D dans un cristal 3D peut émerger sera discuté dans la prochaine section. L'Hamiltonian décrivant une chaîne zigzag frustrée

du type Ising s'écrit comme suit :

$$\mathcal{H} = \sum_i J_1 \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+1}^z + J_2 \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+2}^z, \quad (1.1.2)$$

où \hat{S}_i^z est l'opérateur de spin-S agissant le long de l'axe z sur le site i . Si $J_2 > 0$, la chaîne sera frustrée peu importe le signe de J_1 . Dans le cas où $J_1 < 0$, il y aura une compétition entre un ordre antiferromagnétique et un ordre ferromagnétique. Par contre, si $J_1 > 0$, il y aura une compétition entre deux ordres antiferromagnétiques. Comme dans le cas du réseau carré, l'état fondamental dépend du ratio J_1/J_2 . L'état fondamental est l'état Néel simple $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ pour $J_2 < 0.5|J_1|$ et Néel double $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ pour $J_2 > 0.5|J_1|$. À $J_2 = J_1/2$, ces deux états sont dégénérés et la frustration est à son maximum. Mais d'où viennent les interactions qui mènent aux J_s ?

Dans le cas le plus simple, l'échange est le résultat du chevauchement des orbitales d'atomes magnétiques voisins, un phénomène connu sous le nom d'échange direct. Par contre, dans les systèmes $AkLn_2O_4$, les atomes magnétiques ne sont pas voisins et les orbitales 4f localisées des terres rares empêchent un échange direct. En fait, les terres rares dans les composés $AkLn_2O_4$ ont comme plus proche voisin des ions d'oxygènes. L'échange se produit donc indirectement par la médiation des atomes non magnétiques d'oxygène. Ce phénomène porte le nom de superéchange. L'environnement immédiat d'un atome dans un solide a aussi d'autres conséquences. Dans notre cas, l'effet du champ cristallin électrique enlève la dégénérescence des niveaux atomiques du moment cinétique de l'atome de terre rare.

1.1.2. Champs cristallins électriques

Lorsqu'un atome magnétique est inséré dans une structure cristalline, le champ électrique des atomes voisins brise la symétrie sphérique de l'Hamiltonien. Le champ électrique produit par les atomes voisins, porte le nom de champ cristallin électrique. En première approximation le moment cinétique quantique J d'un atome d'un élément ayant des couches f, comme les terres rares, est donné par l'interaction Russell-Saunders. L'interaction Russell-Saunders prend en considération la répulsion entre les électrons de l'orbitale et, dans la limite où le couplage spin-orbite est petit, \vec{J} provient de la combinaison vectorielle du moment cinétique orbital total \vec{L} (obtenu en additionnant le moment cinétique orbital de chaque électron) et du moment cinétique spin total \vec{S} (obtenu en additionnant le moment cinétique spin de

chaque électron), soit $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. En conséquence, les niveaux énergétiques pour un moment cinétique J ont une dégénérescence. Dans le cas des composés de la famille $AkLn_2O_4$, les ions magnétiques Ln^{3+} se trouvent au centre d'un octaèdre d'oxygène déformé (voir section 2). La dégénérescence du multiplet J est levée si le potentiel électrostatique des ions voisins est pris en considération. Cette perturbation peut être calculée en théorie des perturbations en développant les potentiels des voisins en harmonique sphériques. La solution sera des harmoniques sphériques qui ont la symétrie et qui se transforment selon le groupe d'espace de la géométrie locale. Comme la symétrie locale a seulement un plan miroir, la levée de la dégénérescence est maximale. Pour le cas du Ho^{3+} , qui est un ion non-Kramers, c'est-à-dire un ion avec un nombre pair d'électrons 4f, le résultat est des pseudo-doublets [3]. Pour l'ion Kramers du Ce^{3+} , le résultat est des doublets. Pour le cas du Ho^{3+} , le spin se comporte comme un spin d'Ising et les interactions sont limitées dans les chaînes selon l'axe c , réduisant la dimensionnalité du système 3D à une chaîne zigzag 1D (voir sous-section 2.2.1 pour la structure).

1.1.3. Plateaux dans l'aimantation

L'application d'un champ magnétique externe peut avoir des effets importants sur un système. Par exemple, si un système de spins à basse dimension ayant une bande interdite est soumis à un champ magnétique assez fort, $H = H_c$, le champ magnétique va éliminer la bande interdite. Comme dans le cas des semi-conducteurs, où les excitations des porteurs de charge sont interdites s'ils n'ont pas l'énergie nécessaire, ici ce sont les excitations magnétiques qui sont interdites. Si on continue à augmenter le champ, $H > H_c$, l'aimantation, M , va augmenter jusqu'à un champ de saturation, $H = H_s$. Au-dessus de H_s , le système sera dans un état ferromagnétique saturé. Par contre, dans certaines conditions, l'application d'un champ magnétique peut également ouvrir d'autres bandes interdites et donc former des plateaux dans l'aimantation. Ce type de plateau a été le sujet de plusieurs études [7–9]. Alors que le champ magnétique appliqué augmente, la transition d'un plateau à un autre peut être associée à des transitions entre différents états quantiques. Un exemple d'un système qui démontre des plateaux dans l'aimantation serait le un système Heisenberg antiferromagnétique de spin-1/2 sur un réseau triangulaire en présence d'un champ magnétique externe décrit

par l'Hamiltonian

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B H \sum_i S_i^z, \quad (1.1.3)$$

où la somme dans le premier terme est sur les plus proches voisins et \mathbf{S}_i est un opérateur de spin- S . Le deuxième terme est le terme Zeeman, où g est le facteur- g Landé, μ_B est le Bohr magneton et H le champ magnétique appliqué. L'état fondamental est celui où les spins aux plus proches voisins s'alignent à des angles de 120° de chacun. À l'application d'un champ magnétique externe, les spins vont commencer à s'aligner avec le champ en ayant différents angles entre eux jusqu'à la saturation de l'aimantation, où tous les spins seront alignés avec le champ. Par contre, le comportement quantique sera très différent. En effet, il y aura la formation d'un plateau au tiers de l'aimantation, comme démontré à la figure 1.2. Ce plateau est un effet purement quantique. À ce plateau, le système est dans l'état $\uparrow\uparrow\downarrow$. Les spins sont colinéaires, c'est-à-dire que tous les spins sont parallèles ou antiparallèles au champ magnétique. Ce plateau nous donne un exemple où les fluctuations quantiques favorisent des états colinéaires, un phénomène connu sous le nom d'ordre par le désordre [11]. La formation d'un plateau dans l'aimantation veut dire que même si on augmente le champ magnétique il est impossible d'augmenter le spin total $S_{total}^z = \sum_i S_i^z$, ce qui suggère une bande interdite dans les excitations magnétiques [6].

Tous les plateaux découverts à ce jour, autant expérimentalement que théoriquement, apparaissent à des valeurs rationnelles de la saturation de l'aimantation, M_S . Pour une chaîne de spin- S , à l'intérieur du plateau, le nombre de sites n dans la cellule unitaire est tel que

$$n(S - s) \text{ est un nombre entier,} \quad (1.1.4)$$

où s est la fraction de la saturation de l'aimantation, soit $s = M/M_S$ [8]. Cette condition doit nécessairement être respectée pour l'apparition d'un plateau dans l'aimantation. Par contre, elle ne garantit pas l'existence du plateau. Le raisonnement qui mène à l'équation 1.1.4 provient de la généralisation du théorème de Lieb–Schultz–Mattis aux systèmes frustrés sans la supposition d'unicité de l'état fondamental en utilisant un argument similaire au théorème des gendarmes. Plutôt, la généralisation du théorème de Lieb–Schultz–Mattis suppose la symétrie $U(1)$, l'invariance sous les translations et l'interaction à courte portée [12]. La condition donnée par l'équation 1.1.4, permet l'existence d'une bande interdite à une aimantation donnée, de sorte que le champ magnétique externe doit être augmenté

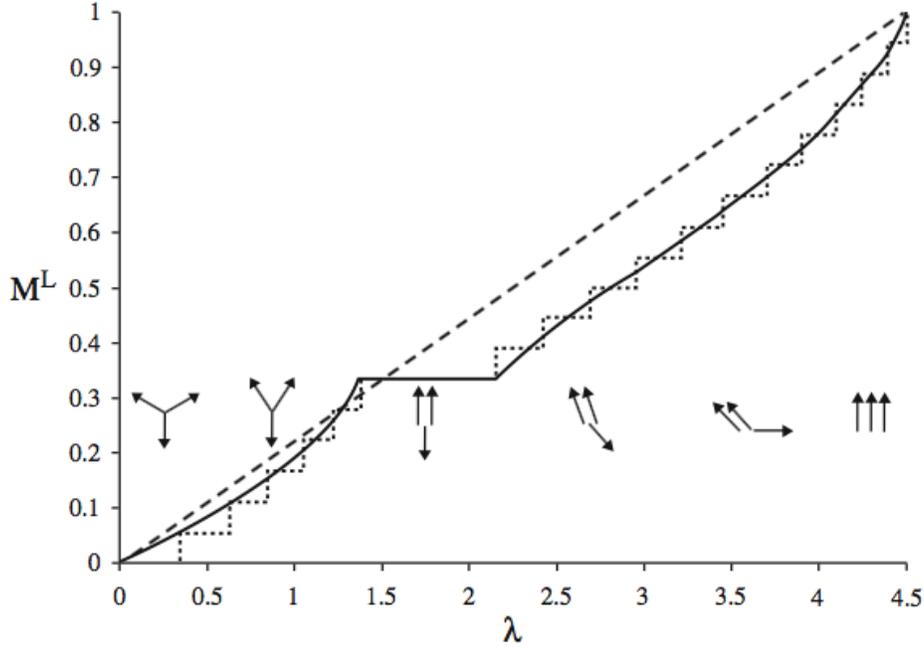


FIGURE 1.2. Aimantation d'un réseau triangulaire antiferroaimant Heisenberg avec spin-1/2. M est la fraction de l'aimantation totale et λ est le champ appliqué. La ligne pointillée ayant les plus gros traits est le comportement classique de l'aimantation. La ligne solide et la deuxième ligne pointillée sont des calculs numériques du comportement quantique selon la CCM (acronyme de l'anglais *coupled cluster method*) et selon la diagonalisation exacte respectivement. Les flèches indiquent la direction des spins. Cette figure est une figure adaptée de la référence [10].

au-dessus d'une valeur critique pour que l'aimantation du système puisse augmenter à nouveau. Certains membres de la famille $AkLn_2O_4$ ont démontré ce genre de plateau dans leur aimantation, comme discuté dans la sous-section suivante.

1.2. La famille $AkLn_2O_4$

Comme mentionné au début de ce chapitre, plusieurs membres appartenant à la famille des $AkLn_2O_4$, ont démontré de la frustration magnétique. Plus précisément, tous les membres de la série $SrLn_2O_4$ indiquent un ordre à courte portée et à champ nul, plusieurs membres ($Ln = Er, Yb, Ho, Gd$) ont démontré une transition à un ordre à longue portée [13–16]. D'un autre côté, le $SrDy_2O_4$ a démontré une transition à longue portée seulement en présence d'un champ magnétique externe [17]. Dans les composés $SrHo_2O_4$ et $SrEr_2O_4$ une coexistence

d'un ordre à longue portée ainsi qu'un ordre à courte portée a également été observé [2, 18]. Pour tous les membres de la série SrLn_2O_4 démontrant une transition à longue portée, la température de transition est beaucoup plus basse que la température de Weiss obtenue d'une courbe d'ajustement de la susceptibilité magnétique à haute température [4]. Ceci suggère la présence de frustration dans ces composés. Dans le cas d'un système non-frustré, l'ordre apparaît à une température qui est proche de la température de Weiss. De plus, pour plusieurs de ces composés (SrHo_2O_4 , SrEr_2O_4 , SrDy_2O_4 , SrGd_2O_4), la présence de plateaux dans leur aimantation a été observée pour un champ magnétique appliqué parallèle à certains de leurs axes cristallographiques [16, 19]. Ces comportements magnétiques en présence ou non d'un champ magnétique externe et à différentes températures produisent des diagrammes de phase complexes. La première partie de ce mémoire, sera dédié à l'investigation d'une partie du diagramme de phase du SrHo_2O_4 motivé par les observations précédentes de l'apparition de plateaux dans son aimantation à plusieurs températures [1, 19]. Le but est d'obtenir une meilleure compréhension du diagramme de phase en champ magnétique et en température du SrHo_2O_4 .

Tous les membres connus de la série BaLn_2O_4 démontrent également de la frustration [5]. Les composés de SrLn_2O_4 sont isostructuraux aux composés de BaLn_2O_4 . L'effet principal de la substitution de l'ion alcalino-terreux Sr^{2+} pour un ion plus grand est l'expansion anisotropique de la cellule unitaire. Les propriétés magnétiques de la série BaLn_2O_4 sont généralement similaires à celles de la série SrLn_2O_4 [5]. Cependant, le changement des paramètres de maille de la cellule unitaire modifie les niveaux d'énergies cristallins, ce qui aura comme conséquence de changer les constantes J_1 et J_2 et donc aura un impacte sur la formation d'un ordre magnétique. Par exemple, à champ nul, aucun ordre à longue portée n'a été observé dans le composé SrDy_2O_4 alors que dans le BaDy_2O_4 , deux ordres à longue portée ont été trouvés [3]. Dans la deuxième partie de ce mémoire, il sera question du composé BaCe_2O_4 . Aucune indication d'une transition à un ordre à longue portée n'a encore été découverte dans ce composé au-dessus de $T = 2$ K [5]. Des mesures de chaleur spécifique allant jusqu'à $T = 0.4$ K pourrait révéler la présence d'une transition, si une telle transition existe en haut de $T = 0.4$ K. Pour ce composé, la constante de Weiss pour l'intervalle de température de $T = 2$ K à 20 K a été calculée à être $\theta_W \approx -4.95$ K [5]. Dans un système

non frustré et pour $\theta_W < 0$, c'est-à-dire pour des interactions antiferromagnétiques, la température à laquelle la transition à un ordre à longue portée se fait, soit la température de Néel, T_N , devrait être à $T_N \approx |\theta_W|$ [20]. Puisque même à $T = 2$ K aucune transition n'a été observée suggère la présence de frustration et pourrait mener à des propriétés magnétiques intéressantes comme dans le cas des composés de SrLn_2O_4 . D'un autre côté, le BaCe_2O_4 possède, par ion magnétique, le moment magnétique le plus petit dans la série BaLn_2O_4 [5]. En ayant un plus petit spin, ce système se rapprocherait d'un système plus quantique et donc les propriétés magnétiques pourraient être différentes des autres membres de la série BaLn_2O_4 . Par exemple, l'intervalle du champ magnétique pour lequel un plateau se forme au tiers de l'aimantation augmente généralement pour un plus petit spin, mais la formation d'un tel plateau disparaît dans la limite classique ($S \rightarrow \infty$) [7]. Expérimentalement, des mesures de chaleur spécifique et d'aimantation sont utilisées pour détecter la présence de ces plateaux et d'autres phases induites en champ.

1.3. Chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique ont été prises dans un *Physical Property Measurement System* (PPMS[®]) de *Quantum Design*. La chaleur spécifique dans ce système est prise à pression constante

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p, \quad (1.3.1)$$

où dQ et dT sont les changements dans la chaleur et la température, respectivement. L'option pour les mesures de chaleur spécifique de *Quantum Design* utilise une méthode modifiée de la méthode chaleur pulsée (HPM, de l'anglais *Heat-Pulse Method*) [21]. Pour la prise de mesures, l'échantillon est mis sur une plateforme à l'aide d'une fine couche de graisse cryogénique (Apiezon N) qui assure un bon contact thermique avec la plateforme. Cette plateforme est elle-même connectée à un support par des fils conducteurs (voir figure 1.3). Ces fils sont des fils de sortie d'un élément chauffant et d'un thermomètre intégrés à la plateforme, mais elles servent également de connexion thermique entre la plateforme et le support. Le support sert de bain thermique et sa température peut être réglée. Lors de la prise de mesures, la température de la plateforme et du support sont premièrement stabilisés à une température initiale. Durant le cycle complet, la température du support est maintenue à cette température initiale. Une quantité connue de chaleur à puissance constante est fournie de

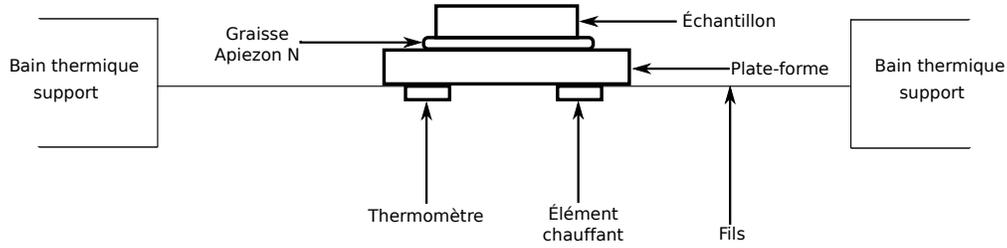


FIGURE 1.3. Schéma du montage de l'option chaleur spécifique pour le *PPMS*.

l'élément chauffant à la plateforme pendant un temps donné. En conséquence, la température de l'échantillon et de la plateforme augmente vers un nouvel équilibre à une température plus élevée. Lorsque la puissance fournie à l'élément chauffant arrête, la température de la plateforme tend vers celle du support. La température de la plateforme est suivie en temps tout au long de ce cycle de réchauffement et de refroidissement, ce qui servira de données brutes pour le calcul de chaleur spécifique. Ces données brutes seront traitées automatiquement par le modèle du *two-tau model* TM [21]. Le modèle *two-tau* décrit l'échange de chaleur entre la plateforme et l'échantillon ainsi que l'échange de chaleur entre la plateforme et le support. Ce modèle est décrit par les équations différentielles suivantes :

$$\begin{aligned} C_p \frac{dT_p}{dt} &= P(t) - K_w(T_p(t) - T_b) + K_g(T_s(t) - T_p(t)) \\ C_s \frac{dT_s}{dt} &= -K_g(T_s(t) - T_p(t)), \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

où C_s et $T_s(t)$ sont la capacité thermique et la température de l'échantillon respectivement, C_p et $T_p(t)$ sont ceux de la plateforme, $P(t)$ est la chaleur à puissance connue transmise à la plateforme par l'élément chauffant, T_b est la température du support (T_b est une constante), K_w est la conductance thermique des fils conducteurs entre la plateforme et le support qui est connue d'une calibration, et K_g est la conductance thermique entre l'échantillon et la plateforme par l'intermédiaire de la graisse. Les constantes de temps τ_1 et τ_2 , sont obtenues du système d'équations 1.3.2 à être :

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{2}{k_1 - \sqrt{k_1^2 - 4k_2}} \\ \tau_2 &= \frac{2}{k_1 + \sqrt{k_1^2 - 4k_2}}, \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

où $k_1 \equiv \frac{K_g + K_w}{C_p} + \frac{K_g}{C_s}$ et $k_2 \equiv \frac{K_g K_w}{C_s C_p}$. Dans ce modèle, la première constante de temps, τ_1 , est le temps de relaxation entre la plateforme et le support, alors que la deuxième constante

de temps, τ_2 est le temps de relaxation entre la plateforme et l'échantillon. Normalement, $\tau_1 \gg \tau_2$ et τ_2 est proche de zéro.

1.4. Aimantation

Les mesures d'aimantation ont été prises à l'aide d'un *Magnetic Property Measurement System* (MPMS[®]) de *Quantum Design* pouvant générer un champ magnétique jusqu'à 7 T. Au coeur de ce système se trouve un *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID). Un SQUID est formé d'une boucle supraconductrice dans laquelle sont placées deux jonctions Josephson [22, 23]. Ceci permet de percevoir des changements très subtils dans l'aimantation, allant jusqu'à 10^{-15} T, dans le champ magnétique, même en travaillant dans des champs de 7 T. C'est pourquoi cet appareil est utilisé dans les mesures des moments magnétiques des matériaux. Pour descendre à des températures en dessous de 1.8 K, un système de réfrigération *iQuantum* ^3He a été utilisé.

Chapitre 2

Étude des phases induites en champs dans le SrHo_2O_4

Ce chapitre porte sur l'étude des phases induites en champ dans le SrHo_2O_4 , en particulier pour un champ magnétique parallèle à l'axe cristallographique b . Les phases induites en champ menant à la formation de plateaux ont déjà été observées selon le même axe [1, 19] et seront discutées dans un premier temps. Dans un deuxième temps, il sera question de l'échantillon utilisé pour la prise de mesures. Entre autres, la structure cristalline, la croissance et le facteur de désaimantation de l'échantillon seront présentés. Par la suite, il sera mentionné des résultats expérimentaux de la chaleur spécifique et de l'aimantation en fonction du champ magnétique. À l'aide d'un diagramme de phase, une discussion des champs critiques déterminés à partir de ces résultats suivra.

2.1. Motivation

L'émergence de plateaux dans l'aimantation du SrHo_2O_4 avec un champ magnétique appliqué parallèle à son axe b a récemment été trouvé pour des températures de $T < 0.5$ K dans des mesures d'aimantation [19] et de diffraction de neutrons [1], mais également pour certaines températures entre $T = 0.6$ K et 1.2 K [1] dans des mesures de diffraction des neutrons comme montre la figure 2.1. Ces mesures sont les résultats de la diffraction de neutrons pour le vecteur de diffusion $\mathbf{Q} = (2,0,0)$. Le pic $(2,0,0)$ est aussi permis par la structure nucléaire, donc le pic a d'abord une intensité fixe et indépendante de la température dû à la structure. Cette technique permet d'étudier la structure magnétique de l'échantillon et par conséquent son aimantation à l'application d'un champ magnétique. Ici la température de Néel, T_N , à champ nul est de 0.66 K. Pour toutes les températures au-dessus de T_N , il y aurait un premier plateau où on mesure seulement l'intensité du pic nucléaire jusqu'à un

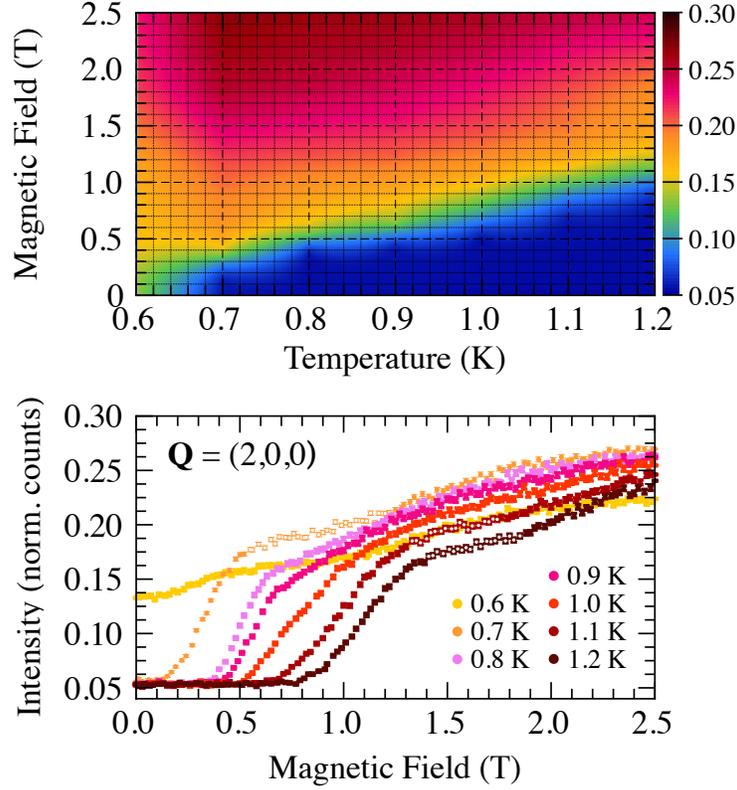


FIGURE 2.1. Intensité obtenue des mesures de diffraction de neutrons sur l'échantillon de SrHo_2O_4 pour le vecteur de diffusion $\mathbf{Q} = (2,0,0)$ avec un champ magnétique appliqué parallèle à l'axe b du SrHo_2O_4 dans un intervalle de $H = 0$ T à 2.5 T à différentes températures. (Haut) Graphique en deux dimensions du diagramme de phase construit à partir de courbes isothermes. (Bas) Courbes sélectionnées des températures $T = 0.6$ K à 1.2 K. Pour les températures au-dessus de 0.6 K, c'est-à-dire en haut de T_N , il y a un champ critique H_{c1} en haut duquel l'intensité augmente rapidement. Après cette augmentation rapide, il y a un changement de régime, où l'intensité augmente toujours, mais moins rapidement. Pour certaines températures, il y a un deuxième régime qui apparaît caractérisé par la formation d'un plateau indiqué par les symboles ouverts. La figure provient de la référence [1].

certain champ critique H_{c1} . En haut de H_{c1} , le changement dans l'intensité de la diffraction correspond à une aimantation non nulle. Au-dessus de H_{c1} , l'intensité de la diffraction augmente brusquement avec le champ magnétique appliqué avant de changer de régime. Ce changement de régime est indiqué par une augmentation de l'aimantation moins prononcée. Par contre, il semblerait avoir une formation d'un deuxième plateau pour les mesures à

$T = 0.7$ K, 1.1 K et 1.2 K. Le but de ce chapitre sera d'investiguer ces plateaux dans l'aimantation du SrHo_2O_4 le long de l'axe b . Afin de vérifier l'existence de ces plateaux, des mesures de chaleur spécifique $C_p(H)$ à l'aide d'un PPMS et d'aimantation $M(H)$ à l'aide d'un SQUID en fonction du champ magnétique ont été prises.

2.2. Échantillon

2.2.1. Structure cristalline et magnétique

Le SrHo_2O_4 est un composé ayant été identifié comme étant un aimant frustré [4]. La structure cristalline du SrHo_2O_4 est montrée à la figure 2.2 et fait partie du groupe d'espace $Pnam$.

Dans le plan ab , les ions magnétiques d'holmium Ho^{3+} forment un réseau d'hexagones déformés ayant deux sites inéquivalents : Ho_1 en bleu pâle et Ho_2 en bleu foncé. Dans le plan ac , ces deux sites cristallographiques inéquivalents forment chacun un sous-réseau de triangles isocèles où chaque triangle partage un côté. La frustration dans le SrHo_2O_4 émerge de ces sous-réseaux magnétiques du lanthanide. À l'aide d'un raffinement de la structure magnétique, il a été démontré que le modèle $J_1 - J_2$ sur une chaîne zigzag est applicable au SrHo_2O_4 [2]. Ici, J_1 est l'interaction entre les plus proches voisins et J_2 , l'interaction aux deuxièmes plus proches voisins. En effet, le sous-réseau d'échelle zigzag triangulaire est équivalent à une chaîne en une dimension avec des interactions au premier et deuxième plus proches voisins [19]. Comme discuté à la section 1.1.1, la compétition entre ces deux interactions donne lieu à la frustration magnétique. Bien qu'il y ait des interactions, J_3 et J_4 , entre les deux chaînes de sites inéquivalents, les interactions intrachânes sont plus importantes que les interactions interchaînes [4]. En première approximation, ceci nous permet de considérer seulement les interactions J_1 et J_2 et de négliger les interactions J_3 et J_4 . Si on doit inclure les interactions J_3 et J_4 , le système à considérer serait en 3D. D'ailleurs, ce sont les interactions J_3 et J_4 qui mènent à l'ordre à longue portée. L'existence des sites inéquivalents est causé par le fait que chaque ion Ho^{3+} se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygène déformé différemment. Donc, chacun des sites inéquivalents se trouve dans un environnement de champ cristallin différent causant les moments magnétiques à s'aligner le long de deux axes cristallins différents. À champ nul, les moments du site Ho_1 s'alignent sur l'axe c et forment une chaîne Néel simple $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$, alors que les moments du site Ho_2 s'alignent sur l'axe b et forment un chaîne Néel

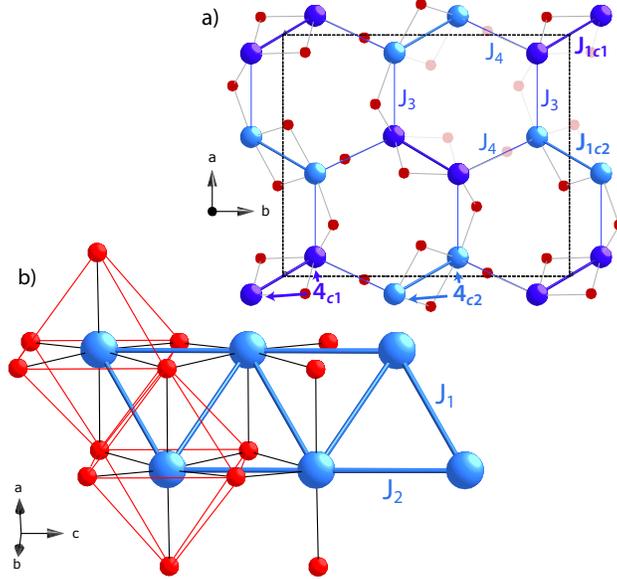


FIGURE 2.2. Structure cristalline du SrHo_2O_4 . (a) Vue du plan ab . En bleu sont les atomes d’Ho et en rouge les atomes d’O. Les deux sites inéquivalents de Ho sont montrés par les deux nuances de bleu, soit Ho_1 en bleu pâle et Ho_2 . Ensemble, ils forment un réseau hexagonal. (b) Le long de l’axe c , les sites inéquivalents créent des chaînes zigzags triangulaires formés d’uniquement de Ho_1 , ou d’uniquement de Ho_2 . Une cellule unitaire contient quatre chaînes, donc deux de chaque type. La figure montre une chaîne zigzag triangulaire formée par le premier site inéquivalent. La figure provient de la référence [2].

double $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ [2]. L’anisotropie des spins causés par le champ cristallin et le nature 1D des interactions font que le SrHo_2O_4 , ainsi que les autres composés de la famille $AkLn_2\text{O}_4$, sont des bons candidats de systèmes pouvant être décrits par le modèle $J_1 - J_2$ sur une chaîne zigzag.

2.2.2. Coissance et alignement

La croissance de l’échantillon utilisé pour les mesures de chaleur spécifique et d’aimantation a été faite par Bobby Prévost à l’Université de Montréal par la méthode optique à zone flottante (OZF). L’échantillon a été coupé du même monocristal qui a été utilisé pour les mesures de la diffraction neutronique dans la référence [1]. La coupe, l’alignement ainsi que le polissage de l’échantillon utilisé pour les mesures de chaleur spécifique et d’aimantation ont été faits par moi. L’alignement de l’échantillon dans son axe cristallographique b a été effectué à l’aide de la méthode de diffraction Laue avec une précision estimée de 2° . L’échantillon

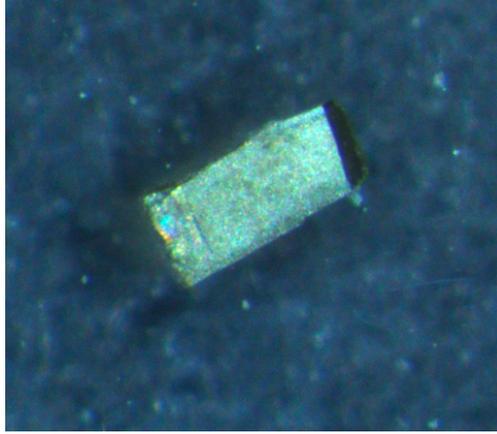


FIGURE 2.3. Échantillon de SrHo_2O_4 utilisé pour les mesures. L'échantillon a les dimensions $0.958(4) \text{ mm} \times 0.38(8) \text{ mm} \times 0.26(4) \text{ mm}$. Sa masse est de $0.47 \pm 0.01 \text{ mg}$.

a été coupé et poli de sorte à avoir une forme rectangulaire avec une face perpendiculaire à l'axe cristallographique b . La photo de l'échantillon utilisé pour les mesures est présentée à la figure 2.3. Dans cette photo, l'échantillon a déjà été coupé, aligné et poli. La masse de l'échantillon utilisé pour les mesures est de $0.47 \pm 0.01 \text{ mg}$.

2.2.3. Facteur de désaimantation

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un échantillon, l'aimantation mesurée vient à la fois du champ magnétique appliqué H_{appl} et du champ H produit par la résultante des pôles magnétiques à la surface de l'échantillon. En effet, comme l'échantillon n'a pas une surface infinie, des pôles apparaissent à la surface de l'échantillon à l'application d'un champ magnétique externe et produisent un champ interne opposé à la direction du champ appliqué. La correction pour cette désaimantation est donnée par

$$H = H_{appl} - DM, \quad (2.2.1)$$

où D est le facteur de désaimantation, qui est déterminé par la forme géométrique de l'échantillon, et M est l'aimantation mesurée. Cette correction permet la comparaison entre des mesures effectuées sur des échantillons de formes différentes [24]. Généralement, le facteur de désaimantation D est un tenseur dont les valeurs ont été tabulées pour quelques formes simples comme des cylindres et des prismes rectangulaires [25]. La référence [26] donne une expression pour le facteur de désaimantation pour un prisme rectangulaire qui a comme paramètres les dimensions du prisme. Cette expression a été utilisée pour déterminer le facteur

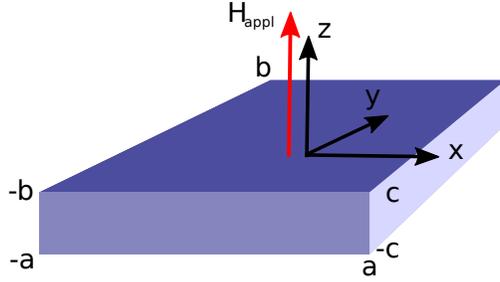


FIGURE 2.4. Système de coordonnées utilisé pour le calcul du facteur de désaimantation suivant celui de la référence [26]. L'origine du système de coordonnées est au centre du prisme. Le champ magnétique appliqué, H_{appl} , est parallèle à de l'axe z .

de désaimantation de l'échantillon SrHo_2O_4 qui a une forme quasi rectangulaire. Le facteur de désaimantation déterminé a une valeur de $D = 0.5074$ en utilisant $a = 0.19$ mm, $b = 0.48$ mm et $c = 0.13$ mm (voir figure 2.4). Il est important de prendre note que cette valeur de D représente une valeur moyenne, puisque l'échantillon n'était pas parfaitement rectangulaire et que la valeur utilisée pour chacune des dimensions, a , b , c , correspond à leur valeur moyenne respective. Par exemple, pour obtenir a , la moyenne de trois mesures a été prise. La même méthode a été utilisée pour déterminer la valeur de b et c .

2.3. Résultats

2.3.1. Intensité du pic (2,0,0) de la diffraction de neutrons

Dans le but éventuel de comparer les mesures de chaleur spécifique, d'aimantation et de diffraction de neutrons, nous avons essayé de prendre la dérivée des mesures de diffraction de la figure 2.1. La formation de plateaux dans les mesures de diffraction de neutrons indique une transition de phase, plus précisément une transition dans l'ordre magnétique [24]. L'intensité d'un pic magnétique est proportionnelle au carré de la taille du moment magnétique qui est lié à l'aimantation. Les pics dans la dérivée de ces mesures indiqueront les champs critiques pour lesquels ces transitions de phase ont lieu. Des exemples de la dérivée des courbes sélectionnées de la figure 2.1 sont montrés à la figure 2.5. Pour prendre la dérivée des mesures de diffraction, une droite est d'abord ajustée à un nombre n de points des mesures de diffraction. La dérivée est considérée comme la pente de la droite. Dans la figure 2.5, $n = 7$. Le premier point de la dérivée provient de la pente de la droite entre les points 1 à 7 des mesures de diffraction. Le

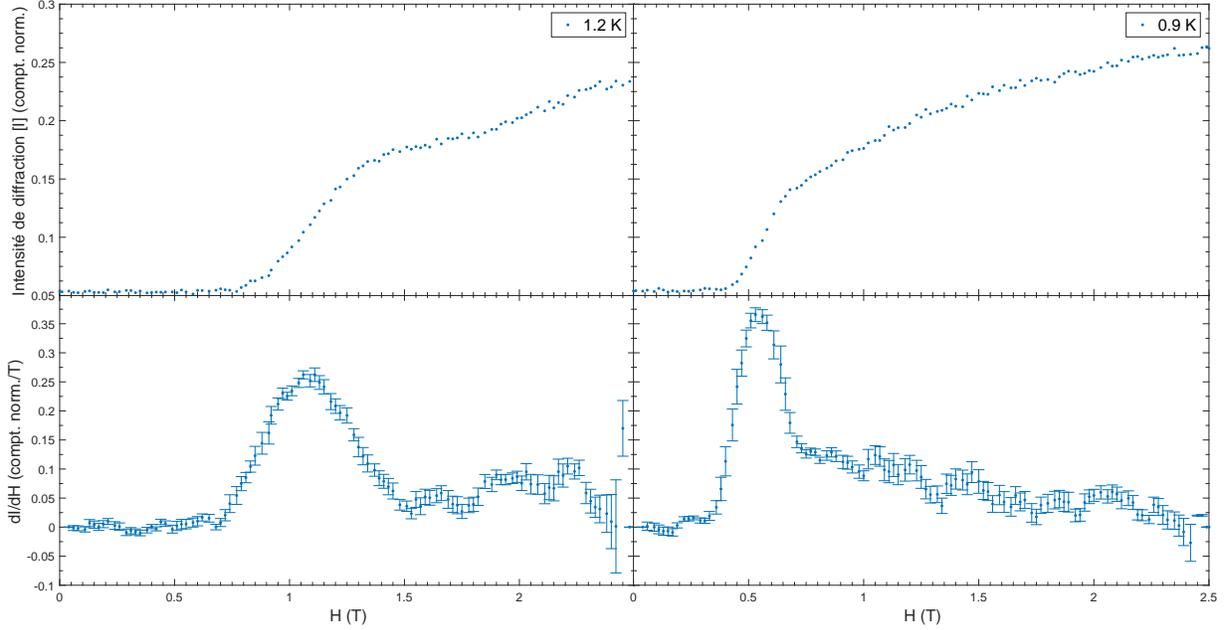


FIGURE 2.5. (Haut) Intensité obtenue des mesures de diffraction de neutron à $T = 1.2$ K et à $T = 0.9$ K tirée de la figure 2.1. (Bas) Dérivée de l’intensité par rapport au champ. Un pic principal suivi de quelques autres variations qui pourraient inclure des pics est observé pour les deux températures indiquant peut-être la présence de plusieurs petits plateaux.

deuxième point de la dérivée provient de la pente de la droite entre les points 2 à 8 et ainsi de suite. Pour les sept derniers points, le nombre de points utilisés dans lequel la droite est ajustée diminue. La barre d’erreur de chaque point est la déviation standard du paramètre de la pente obtenue à partir de la matrice de covariance des paramètres de la droite. Les deux courbes sélectionnées pour la figure 2.5 sont représentatives des courbes pour les températures entre $T = 0.7$ K et $T = 1.2$ K de la figure 2.1. Le haut de la figure 2.5 reprend les données à $T = 0.9$ K et à $T = 1.2$ K de la figure 2.1 et le bas montre leur dérivée de l’intensité de la diffraction par rapport au champ appliqué, H . Pour la plupart des températures entre $T = 0.7$ K et $T = 1.2$ K, il y a un pic principal suivi d’autres variations dans la dérivée qui pourraient inclure des pics. La formation d’un plateau est indiquée par un minimum entre deux maximums dans la dérivée. Il n’est pas clair si les variations dans la dérivée qui suivent le pic principal contiennent des pics qui suggéraient l’existence d’un plateau (pour un seul minimum) ou de plusieurs plateaux (pour plusieurs minimums). Du point de vue théorique, pour une chaîne ANNNI, un seul plateau devrait se former [7]. Il est donc difficile de faire

un lien direct entre les données de diffraction neutronique et la théorie du modèle ANNNI. D'un autre côté, il existe des limitations en essayant de déterminer l'existence des plateaux et l'intervalle sur lequel ces plateaux existent à partir de la dérivée numérique des données de diffraction. Le bruit dans les données de diffraction font que si on prend n trop petit, il devient encore plus difficile d'identifier les pics dans la dérivée (à part le pic principal) et par conséquent d'identifier le(s) plateau(x). D'un autre côté, en augmentant n , la dérivée devient de plus en plus uniforme et l'information quant à la formation des plateaux est perdue. Des mesures en chaleur spécifique et en aimantation devraient fournir plus d'information sur l'existence de plateaux dans ce composé.

2.3.2. Dépendance en champ magnétique de la chaleur spécifique

Une deuxième façon de vérifier une transition de phase est d'observer les maximums dans la chaleur spécifique. Effectivement, il est connu que des mesures en chaleur spécifique en fonction du champ magnétique peuvent nous donner des informations à propos d'où se trouvent les limites des transitions [16, 27, 28]. Des mesures de la chaleur spécifique C en fonction du champ magnétique H parallèle à l'axe b de l'échantillon ont donc été prises. La figure 2.6 montre les courbes C en fonction de H à température constante, T . Chaque courbe a trois maximums. Aucun des trois maximums ne semble suivre une tendance en fonction de la température. Cependant, le troisième maximum n'est pas aussi prononcé que les deux premiers à l'exception de la courbe $T = 1.2$ K et $T = 0.6$ K, où le troisième maximum est prononcé. La courbe à $T = 1.1$ K a un deuxième et un troisième maximum moins prononcé comparativement aux autres courbes. En général, après le troisième maximum, les courbes sont constantes, à l'exception de la courbe à $T = 0.6$ K, et diminuent abruptement à partir d'une certaine valeur de H , qui elle semble dépendre de la température. En effet, le H pour lequel la chaleur spécifique diminue brusquement diminue avec la température. Par la suite, la chaleur spécifique reste à une valeur constante. Cette valeur constante de la chaleur spécifique augmente en diminuant la température. La présence des pics dans les mesures de chaleur spécifique semble indiquer la présence des transitions de phases induites en champs dans le SrHo_2O_4 .

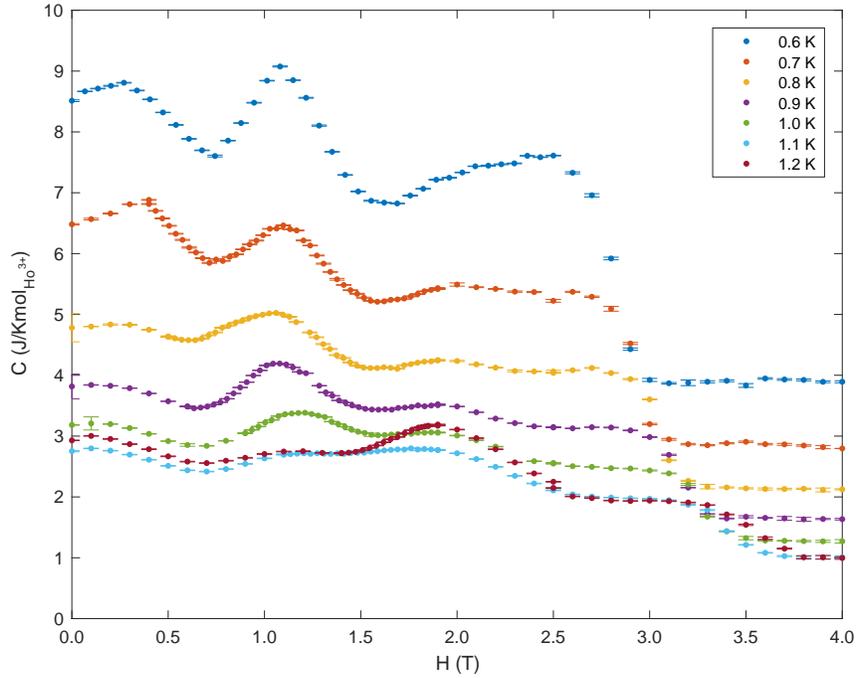


FIGURE 2.6. Dépendance en champ de la chaleur spécifique pour des températures entre $T = 0.6$ K et 1.2 K pour $H \parallel b$. Chaque courbe a trois maximums. Les valeurs de H pour lesquelles ces maximums apparaissent ne semblent pas dépendre de la température. Par contre, la valeur de H pour laquelle la chaleur spécifique diminue abruptement après le troisième maximum de chaque courbe semble dépendre de la température. Par la suite la chaleur spécifique reste à une valeur constante qui est également dépendante de la température.

2.3.3. Aimantation

Une troisième façon d’observer les transitions de phases magnétiques dans un échantillon est de mesurer son aimantation en fonction du champ magnétique à l’aide d’un SQUID [16, 19]. Les mesures d’aimantation sur le même échantillon ont été prises par Christoph Klausnitzer de l’institut Max Planck pour de la chimie physique des solides (*MPI-CPFS*) à Dresden en Allemagne, puisqu’un SQUID allant en dessous de $T = 1.8$ K n’était pas disponible dans notre laboratoire.

La figure 2.7 présente ces mesures d’aimantation pour plusieurs températures allant de $T = 0.5$ K à 1.3 K avec un champ appliqué parallèle à l’axe b de l’échantillon dans un intervalle de $H = 0$ à 4 T. Pour toutes les courbes, l’aimantation augmente en fonction du

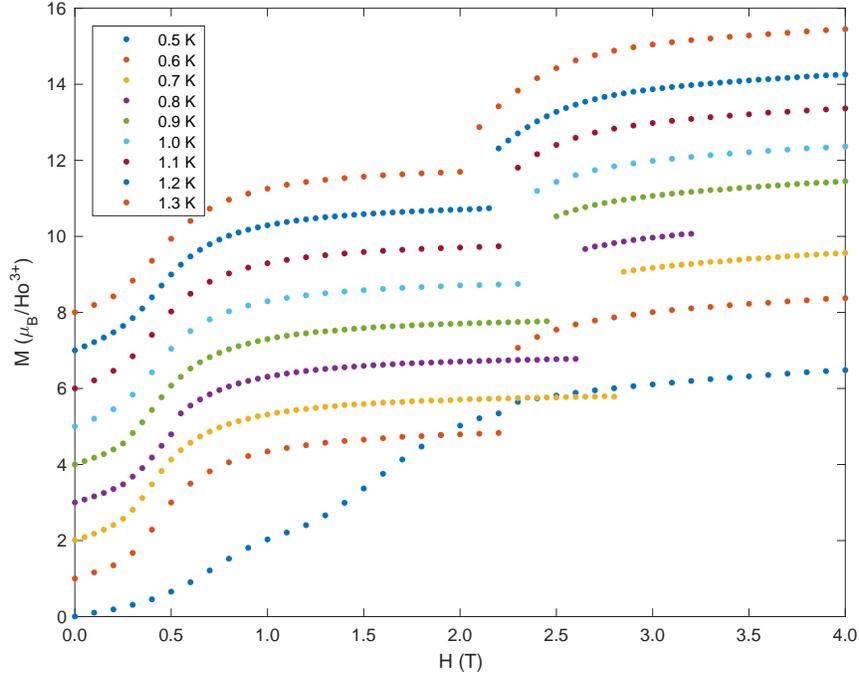


FIGURE 2.7. Courbes d'aimantation à des températures entre $T = 0.5$ K et 1.3 K avec un champ appliqué parallèle à l'axe b du SrHo_2O_4 . Les champs appliqués varient entre 0 T et 4 T. Un décalage de n unités a été ajoutées à chaque courbe sur l'axe vertical ($n = 0$ à 9 unités). Les courbes de $T = 0.6$ K à 1.2 K augmentent initialement en champ avant d'atteindre un large plateau suivi d'une discontinuité. L'aimantation semble ensuite tendre vers une valeur de saturation. La courbe à $T = 0.5$ K quant à elle ne possède qu'un petit plateau et ne présente pas une aussi grande discontinuité que les autres courbes.

champ magnétique et atteint un premier plateau à partir d'un champ critique, H_{c1} . La valeur de ce champ critique ne varie presque pas en augmentant la température. L'intervalle de champ magnétique pour lequel il y a un plateau est étonnement grand pour les températures de $T = 0.6$ K à 1.3 K en comparaison avec le plateau à $T = 0.5$ K. En comparant ces résultats aux résultats de la diffraction de neutrons (figure 2.1 [1]), un tel plateau n'était pas attendu. Ceci suggère que le l'état formé à ce plateau est très stable pour les températures de $T = 0.6$ K à 1.3 K. Le seul composé dans la famille des SrLn_2O_4 ayant démontré un plateau aussi large est le SrDy_2O_4 . La référence [19] avait observé pour ce composé un plateau de $H_{c1} \approx 0.16$ T à $H_{c2} \approx 2.03$ T à une température de $T = 0.5$ K et pour un champ appliqué parallèle à l'axe b . Après le premier plateau dans les courbes de $T = 0.6$ K à 1.3 K à la

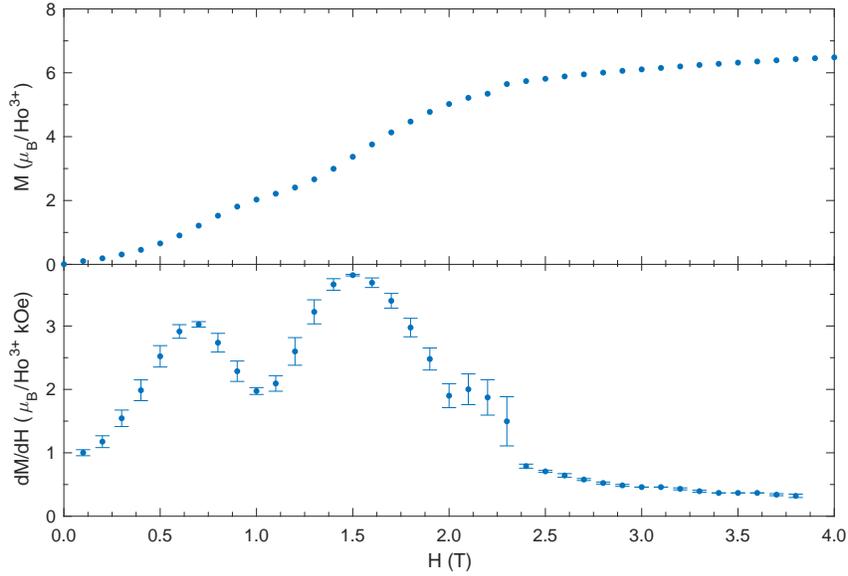


FIGURE 2.8. (Haut) Courbe d'aimantation à $T = 0.5$ K avec un champ appliqué parallèle à l'axe b du SrHo_2O_4 . Les champs appliqués varient entre $H = 0$ T et 4 T. (Bas) Dérivée de l'aimantation par rapport au champ. Il y a deux transitions de phase induites en champ correspondant aux maximums dans la dérivée à $H_{c1} \approx 0.7$ T et $H_{c2} \approx 1.5$ T. L'anomalie autour de $H \approx 2.2$ T n'est probablement qu'une mauvaise donnée. Entre les champs H_{c1} et H_{c2} , la dérivée atteint un minimum à ~ 1.1 T, indiquant la formation d'un plateau dans l'aimantation. Ce graphique ne prend pas en considération le facteur de désaimantation.

figure 2.7 il y a une discontinuité dans l'aimantation, suivie d'une légère augmentation, avant d'atteindre un dernier plateau marquant la saturation de l'aimantation dans l'échantillon.

Afin de déterminer les champs critiques, H_{c1} et H_{c2} , dans l'aimantation du SrHo_2O_4 qui serviront ensuite à faire le diagramme de phase $H - T$, les figures 2.8 à 2.10 présentent les mesures de la figure 2.7, mais cette fois-ci avec leurs dérivés. En effet, les champs critiques devraient marquer des transitions de phases induites en champ [16, 19].

Puisque le comportement des mesures à $T = 0.5$ K est différent des autres, les mesures sont présentées dans une figure séparée (figure 2.8). L'aimantation dans cette figure, comme pour toutes les autres températures, augmente initialement et atteint un premier maximum dans sa dérivée, dM/dH (panneau du bas), correspondant à un premier champ critique

$H_{c_1} \approx 0.7$ T. Ensuite, pour un certain intervalle du champ appliqué, l'augmentation dans l'aimantation est moins prononcée. On peut observer un minimum dans dM/dH à ~ 1.1 T. La dérivée de l'aimantation augmente encore une fois avant d'atteindre un deuxième maximum à $H_{c_2} \approx 1.5$ T. L'anomalie autour de $H \approx 2.2$ T semble être causée par un seul point et serait donc juste une mauvaise donnée. Ici, puisque les données sont moins bruyantes que dans le cas de la diffraction neutronique, seulement trois points sont utilisés pour calculer un point de la dérivée. Il faut noter que les mesures présentées dans les figures 2.7 à 2.10 ne prennent pas en considération le facteur de désaimantation. Si on considère le facteur de désaimantation, les champs critiques deviennent $H_{c_1} \approx 0.64$ T et $H_{c_2} \approx 1.33$ T. Le minimum entre les champs H_{c_1} et H_{c_2} devient ~ 0.99 T. [19] avait plutôt identifié ces transitions à $H_{c_1} \approx 0.59$ T et $H_{c_2} \approx 1.2$ T. En comparant ces champs critiques obtenus à ceux présentés dans [19], on trouve une différence pour les champs critiques H_{c_1} et H_{c_2} de $\sim 6\%$ et $\sim 10\%$ respectivement. Par contre, il est important de prendre note que les données de [19] et les données présentées à la figure 2.8 concordent pour les champs jusqu'à 0.5 T et pour les champs au-dessus de 2.5 T. Donc les différences entre les deux mesures se trouvent dans la région où se trouvent les transitions. Puisque les transitions sont généralement plus sensibles à l'orientation du champ magnétique, une petite différence dans l'alignement de l'axe cristallographique b par rapport au champ magnétique pourrait être à l'origine de cette différence. L'intervalle entre H_{c_1} et H_{c_2} à la figure 2.8 pour lequel l'augmentation de l'aimantation est moins prononcée, indique la présence d'un plateau ayant une valeur moyenne de $M = 2.25 \mu_B$, une valeur en dessous de ce qu'avait précédemment remarqué [19] qui était de $2.5 \mu_B$. Cependant, ces valeurs correspondent à environ un tiers de la saturation dans leur série de mesures respective.

La figure 2.9 et 2.10 montrent les mesures de l'aimantation pour des températures entre 0.6 K et 0.9 K et entre 1.0 K et 1.3 K respectivement. Dans ces figures, on remarque que le premier maximum dans dM/dH est à $H_{c_1} \approx 0.4$ T pour toutes les températures à comparer à $H_{c_1} \approx 0.7$ T pour les mesures à 0.5 K. La seule courbe qui fait exception est celle de $T = 0.8$ K. Son maximum est à $H_{c_1} \approx 0.5$ T. Le deuxième maximum, H_{c_2} , qui apparaît dans dM/dH est associé à la discontinuité dans la courbe d'aimantation. Initialement la valeur de ce champ critique augmente en augmentant la température de 0.5 K à 0.7 K et puis le contraire qui se passe, elle diminue en augmentant la température. Ce changement dans la dépendance en température du champ critique serait peut-être associé à la transition

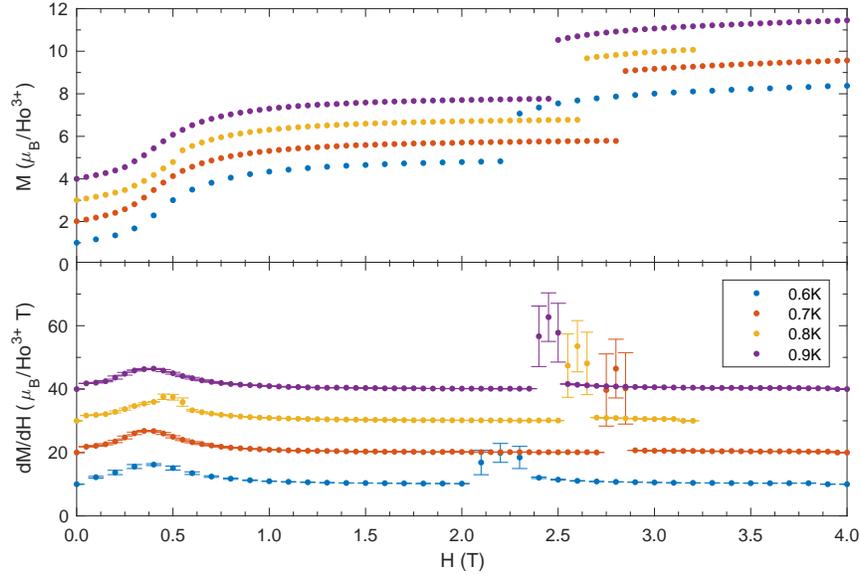


FIGURE 2.9. (Haut) Courbes d'aimantation entre $T = 0.6$ K et 0.9 K avec un champ appliqué parallèle à l'axe b du SrHo_2O_4 dans un intervalle de $H = 0$ T à 4 T. Le même décalage ajouté aux courbes à la figure 2.7 est utilisé dans cette figure. (Bas) Dérivé de l'aimantation par rapport au champ. Un décalage de n unités a également été ajouté aux courbes de dM/dH . Les courbes sont caractérisées par deux transitions induites en champ indiqué par un maximum dans dM/dH à ~ 0.4 T pour la majorité des courbes, ainsi qu'un maximum associé à la discontinuité dans l'aimantation.

à champ nul qui a lieu dans la chaleur spécifique en fonction de la température à $T = 0.61 \pm 0.02$ K [15]. Après ce maximum, l'aimantation tend vers sa valeur de saturation. En effet, dM/dH tend rapidement vers des valeurs constantes après le deuxième maximum. Les valeurs moyennes de l'aimantation du premier plateau pour chaque température ainsi que la fraction approximative de l'aimantation par rapport à la saturation sont présentées dans le tableau 2.1. On remarque que la valeur moyenne de l'aimantation au premier plateau à $T = 0.5$ K est plus petit comparativement aux autres températures. On remarque également que le plateau correspond au tiers de la saturation seulement pour $T = 0.5$ K et que pour toutes les autres températures, il correspond plutôt à la demie. Ceci est surprenant puisqu'il a été démontré que pour le modèle Ising $J_1 - J_2$, un plateau se forme au tiers de la saturation

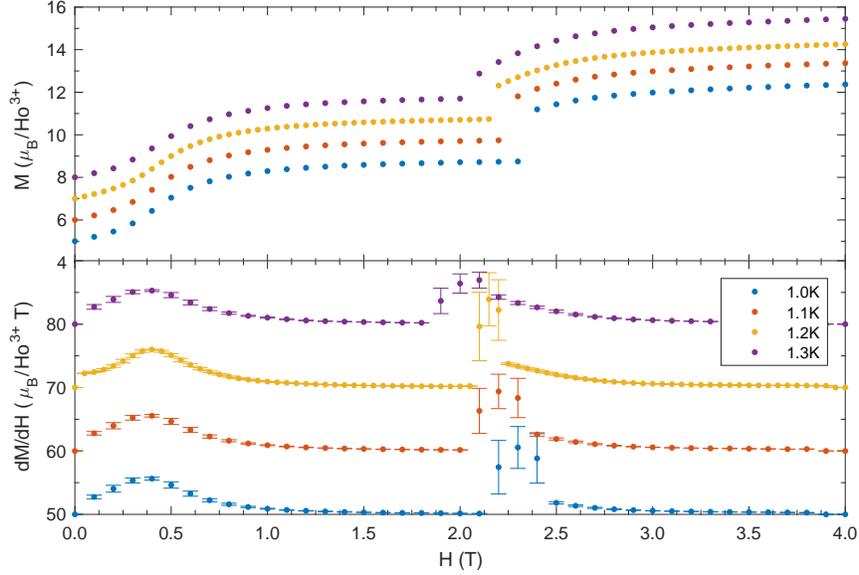


FIGURE 2.10. (Haut) Courbes d'aimantation entre $T = 1.0$ K et 1.3 K avec un champ appliqué parallèle à l'axe b du SrHo_2O_4 dans un intervalle de $H = 0$ T à 4 T. Le même décalage ajouté aux courbes à la figure 2.7 est utilisé respecté dans cette figure. (Bas) Dérivée de l'aimantation par rapport au champ. Encore une fois, un décalage de n unités a également été ajouté aux courbes de dM/dH . Comme pour les courbes de dM/dH entre 0.6 K et 0.9 K, les courbes sont caractérisées par deux transitions induites en champ indiqué par un maximum dans dM/dH à ~ 0.4 T pour la majorité des courbes, ainsi qu'un maximum associé à la discontinuité dans l'aimantation.

de l'aimantation pour un champ parallèle à la chaîne [7]. Par contre, nous avons appliqué un champ perpendiculaire à la chaîne. Ceci devrait augmenter les fluctuations quantiques et l'état $\uparrow\uparrow\downarrow$ n'est pas nécessairement attendue [29]. Un plateau à la demie de la saturation est observé pour certains composés [30–32], mais ce ne sont pas des chaînes zigzag respectant le modèle de Ising $J_1 - J_2$. Le plateau à une demie de la saturation serait associé à la phase $\uparrow\uparrow\downarrow$ [33] à comparer à la phase $\uparrow\uparrow\downarrow$ pour le plateau un tiers. Le fait que le plateau change de $1/3$ à $1/2$ indique peut-être un changement dans la cellule unitaire et donc une brisure de symétrie de translation. Comme présenté dans la section 1.1.3, dans un système 1D, $n(S - s)$ doit être un chiffre entier à l'intérieur du plateau. Des techniques qui peuvent détecter un

changement dans la symétrie du réseau, comme la résonance magnétique nucléaire, pourraient être utilisées pour vérifier cette hypothèse [34].

TABLE 2.1. Caractéristiques du premier plateau dans l’aimantation des courbes présentées dans les figures 2.8 à 2.10.

Température (K)	Valeur moyenne de l’aimantation du premier plateau (μ_B/Ho^{3+})	Fraction de la aimantation par rapport à la saturation
0.5	2.2 ± 0.7	1/3
0.6	3.3 ± 0.7	1/2
0.7	3.4 ± 0.6	1/2
0.8	3.3 ± 0.5	1/2
0.9	3.3 ± 0.6	1/2
1.0	3.3 ± 0.6	1/2
1.1	3.2 ± 0.6	1/2
1.2	3.2 ± 0.6	1/2
1.3	3.1 ± 0.7	1/2

Plusieurs différences distinguent les résultats des figures 2.7 à 2.10 aux mesures présentées à la figure 2.1 de [1]. Premièrement, l’allure de la courbe à 0.6 K dans la figure 2.1 est différente de celle des autres températures, mais ce n’est pas le cas dans nos mesures (fig.2.7). La seule courbe qui est différente par rapport aux autres courbes est plutôt à 0.5 K qui est une température en dessous de T_N , comme discuté précédemment. Deuxièmement, [1] remarquait la présence d’un plateau pour seulement certaines températures (1.2 K, 1.1 K et 0.7 K), par contre comme le montre la figure 2.7, un plateau est observé pour toutes les températures. Comme discuté précédemment, l’intervalle du champ magnétique pour lequel un plateau existe selon la figure 2.7 est beaucoup plus grand que prévoit la figure 2.1 et les dérivées. Finalement, la discontinuité dans l’aimantation (voir fig.2.7) à toutes les températures n’est pas présente dans les mesures présentées à la figure 2.1, puisque les mesures ont été prises

seulement jusqu'à 2.5 T. En effet, pour les températures de 0.7 K à 1.3 K cette discontinuité apparaît après 2.5 T (fig.2.7). À 0.6 K, par contre elle apparaît à 2.3 T, ce qui est peut-être trop proche de 2.5 T pour vraiment être vu à la figure 2.1. Ces différences sont surprenantes, puisque ces deux méthodes, la diffraction de neutron et le SQUID devraient nous donner des résultats similaires.

2.3.4. Diagramme de phase

À partir des maximums dans la chaleur spécifique, $C(H)$, des maximums dans la dérivée de l'aimantation en fonction du champ magnétique, $M(H)$, ainsi que des maximums dans la dérivée de l'intensité de la diffraction de neutrons, $I(H)$, on peut essayer de construire un diagramme de phase $H - T$. Un tel diagramme est présenté à la figure 2.11 pour le SrHo_2O_4 pour $H \parallel b$.

Des mesures à $T = 0.5$ K et 1.3 K n'ont pas été prises pour la chaleur spécifique ainsi que pour la diffraction de neutrons. Seulement le pic principal de l'intensité de diffraction de neutron (voir figure 2.5 pour un exemple) est montré dans cette figure, puisqu'il était difficile d'identifier d'autres pics. Normalement, on s'attend que les maximums dans la chaleur spécifique, dans la dérivée de l'aimantation et dans la dérivée de l'intensité en fonction du champ devraient suivre une ou des tendances à partir desquelles on pourrait tracer une ou des limites de phase [16, 24, 31]. Les points dans la figure 2.11 représentent les champs critiques, H_c , auxquels ont lieu les transitions. La première série de points pour les mesures de $C(H)$ et $M(H)$ en dessous de $H = 0.5$ T suivent la même tendance dans le sens que le H_c de ces points ne semble pas dépendre de la température. Donc cette première série de points en $C(H)$ et en $M(H)$ pourrait correspondre à la même transition. Par contre, la série de points venant de la diffraction de neutrons, associée au point d'inflexion après le premier plateau (voir figure 2.1), ne suivent pas les points de $C(H)$ et $M(H)$. En effet, le champ critique de $I(H)$ croît avec la température. De plus, le champ critique de la deuxième transition en $M(H)$ descend en température ce qui n'est pas le cas pour les points de $C(H)$ de la troisième transition en $C(H)$. Le seul point pour lequel les H_c de $C(H)$ et $M(H)$ sont les mêmes est à (0.6 K, 2.3 T). De la figure 2.11, il est difficile de conclure que la deuxième transition en $M(H)$ correspond à la troisième transition en $C(H)$. De plus, la deuxième transition en $C(H)$ n'apparaît pas dans les mesures de $M(H)$.

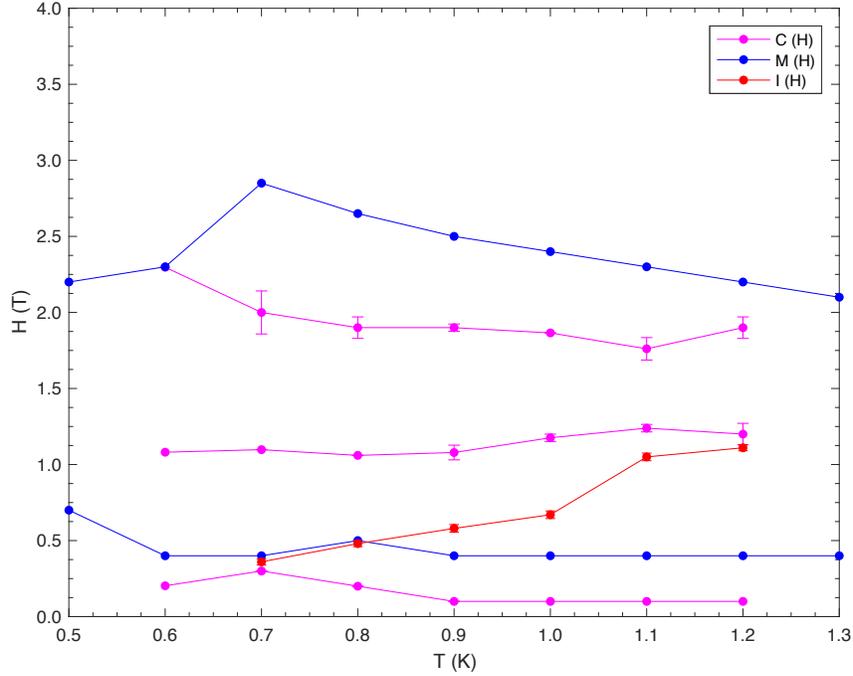


FIGURE 2.11. Diagramme de phase du SrHo_2O_4 pour un champ magnétique parallèle à son axe b . Les points de la chaleur spécifique, $C(H)$ démontrés par les cercles roses sont les maximums locaux (voir la figure 2.6), les points de l'aimantation, $M(H)$ démontrés par les cercles bleus sont ceux des maximums locaux dans la dérivée dM/dH (fig.2.8 à 2.10) et les points de la diffraction de neutrons, $I(H)$ démontrés par les cercles rouges sont ceux du maximum principal dans la dérivée dI/dH (voir la figure 2.5 pour un exemple).

Pour mieux comprendre où se trouvent les transitions en $C(H)$ et en $M(H)$, la figure 2.12, présente les deux mesures à une température de $T = 0.9$ K avec la même échelle. La position des champs critiques des mesures en dM/dH est indiquée en rouge et les champs critiques des mesures en $C(H)$ en noir. Nous avons décidé de ne pas montrer dans cette figure le maximum de dI/dH puisqu'il a une dépendance en température différente. De cette figure, la première transition en $C(H)$ peut être associée à une aimantation $M(H)$ presque nul. Les mesures à $T = 0.7$ K font exception à ça. La première transition en $C(H)$ à cette température arrive à un point où $M(H)$ est loin d'être nul. En général, la première transition en $M(H)$, quant à elle, se trouve plus à correspondre à un point d'inflexion en $C(H)$. Encore une fois, les mesure à $T = 0.7$ K font exception, la première transition en $M(H)$ est très proche de la première transition en $C(H)$. Pour toutes les autres températures, les deux autres transitions

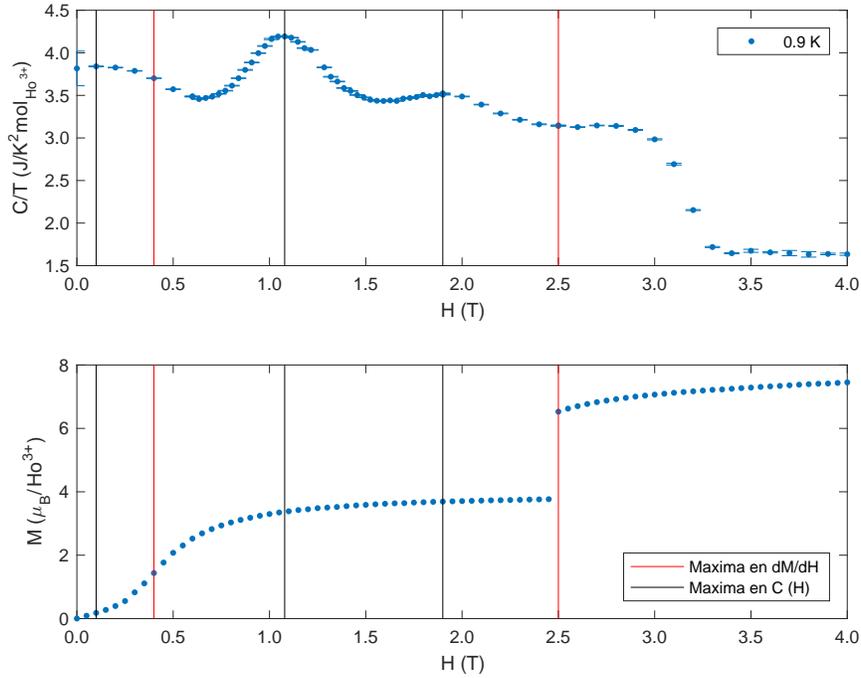


FIGURE 2.12. Champs critiques pour les mesures de chaleur spécifique et d'aimantation à $T = 0.9$ K. Les lignes rouges indiquent les champs critiques trouvés à partir des maximums dans dM/dH et les lignes noires, les maximums dans $C(H)$.

en $C(H)$ se trouvent dans le plateau de $M(H)$. D'ailleurs, la deuxième transition avec une discontinuité en $M(H)$ n'a aucune transition en correspondance en $C(H)$ comme discuté pour le diagramme de phase (figure 2.11).

Un composé ayant un plateau à $1/2$ de son aimantation est le NIT-2Py. Le NIT-2Py est un aimant organique où des spin- $1/2$ du radical libre sont groupés en quatre et forment un état fondamental d'un tétramère avec $S = 0$ [31]. Dans le cas du NIT-2Py, on trouve des pics dans $C(H)$ jusqu'à avant et après le plateau en $M(H)$ [31]. Des signaux si clairs sont absents pour le SrHo_2O_4 , ce qui limite notre capacité de produire un diagramme de phase cohérent. Le diagramme de phase présenté à la figure 2.11 suggère donc que la structure magnétique induite par champ est plus complexe qu'une structure $\uparrow\uparrow\downarrow$ attendu pour un modèle ANNNI. En conséquence, la structure magnétique proposée dans la référence [1] doit être revisitée.

2.4. Conclusion

Le but des études présentées dans ce chapitre était de confirmer la formation de plateaux dans les mesures de diffraction de neutrons prises par [1] sur un échantillon de SrHo_2O_4 dans un champ magnétique parallèle à son axe b . Pour ce faire, des mesures de chaleur spécifique et d'aimantation en fonction du champ magnétique ont été prises dans la même région du diagramme de phase. Bien que les mesures d'aimantation montrent clairement la formation d'un plateau à toutes les températures allant de $T = 0.5$ K à 1.3 K, aucune des mesures de diffraction de neutrons, de chaleur spécifique et d'aimantation ne sont en accord. En général, les champs critiques tirés de ces mesures ne forment pas de limites de phases claires, un fait illustré par le diagramme de phase tentatif à la figure 2.11. Par contre, il est clair que des transitions de phase induites par un champ magnétique $H \parallel b$ dans le SrHo_2O_4 ont lieu, mais la nature exacte de ces transitions reste à être élucidée. De plus, alors que la formation d'un plateau à un tiers de la saturation de l'aimantation était attendue, la formation d'un plateau à une demie de la valeur de la saturation a été observée pour les températures de $T = 0.6$ K à 1.3 K. Nos résultats suggèrent que des mesures de diffractions de neutrons devraient être faites pour des champs magnétiques plus hauts. Pour l'instant, une réanalyse préliminaire des données de diffraction de neutrons montre que l'état induit en champ serait plutôt un état spiral au lieu d'un état $\uparrow\uparrow\downarrow$. L'état spiral pourrait expliquer la réponse magnétique vue dans l'aimantation [35].

Chapitre 3

Étude des propriétés thermodynamiques du BaCe_2O_4

Dans ce chapitre il sera question du composé BaCe_2O_4 , un composé isostructural au SrHo_2O_4 . Premièrement, la méthode de croissance utilisée pour obtenir des monocristaux de ce composé ainsi que les tentatives faites pour obtenir des monocristaux de plus grandes tailles seront discutées. Il s'en suivra une présentation de sa structure cristalline. Ensuite, les résultats expérimentaux de la chaleur spécifique en fonction de la température à champ nul ainsi que le calcul de l'entropie seront présentés et discutés.

3.1. Échantillon

3.1.1. Croissance

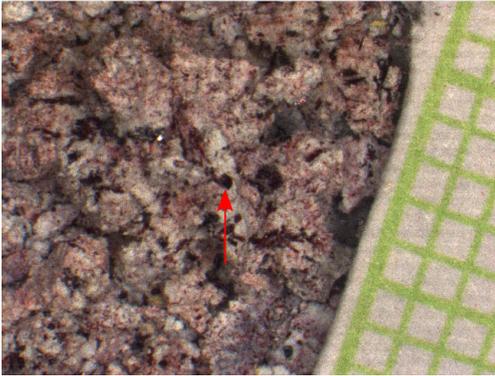
La méthode suivie pour la croissance de monocristaux du BaCe_2O_4 est celle en flux métallique comme décrit par [5]. Dans une atmosphère d'argon, des morceaux de baryum métalliques (*Electronic space products international*, 2N5) et de la poudre d'oxyde de cérium, CeO_2 (*Alfa Aesar*, 99.99%) ont été placés dans un creuset d'acier inoxydable de type 304L selon les proportions molaires de 20 : 1.5. Le creuset a ensuite été scellé dans une atmosphère d'argon en utilisant un soudeur à arc. Puisque le baryum a une grande pression de vapeur, il est nécessaire de le mettre dans le creuset d'acier. Pour que le creuset d'acier inoxydable ne réagisse pas à l'air aux hautes températures pendant la croissance, le creuset a été lui-même scellé dans une ampoule de quartz remplie d'argon (voir figure 3.1). L'ampoule de quartz a été placée dans la chambre d'un four *Nabertherm* pouvant atteindre une température de 1200°C. L'ampoule a été chauffée à une température de 1000°C en 10 heures. Cette température a ensuite été maintenue pendant 20 heures pour s'assurer que l'oxyde de terre rare soit

dissous dans le flux de baryum. La température a ensuite été descendue à 820°C pendant une période de plus de 150 heures. Cette dernière température a été maintenue pendant 24 heures. L'ampoule a ensuite été retirée du four, inversée et mise dans une centrifugeuse pendant 30 secondes afin que le flux, toujours sous forme liquide, puisse se retrouver du côté vide du creuset. L'ampoule a été ouverte simplement en la brisant. Un coupe-tube a été utilisé pour ouvrir le creuset en acier inoxydable, qui a été ouvert à l'air. Beaucoup des cristaux de BaCe_2O_4 se sont retrouvés collés aux parois du creuset toujours mélangé au flux solidifié de baryum. Il été difficile de récupérer immédiatement ces cristaux. Par contre, exposé à l'air, le baryum réagit avec l'oxygène dans l'air pour former de l'oxyde de baryum. La composition de cette poudre blanche a été vérifiée par des mesures de diffraction de rayons X, comme décrites plus bas. Le BaO réagit avec le dioxyde de carbone dans l'air et forme du carbonate de baryum. Alors que le baryum a une texture de métal mou, le BaCO_3 est une poudre blanche ce qui permet de facilement séparer mécaniquement les cristaux de BaCe_2O_4 du carbonate de baryum (voir figure 3.1). Cependant, la taille des cristaux ne dépasse pas le 1 mm, donc séparer les cristaux mécaniquement peut être long. Au lieu de séparer mécaniquement les cristaux de la poudre, il est aussi possible de faire réagir l'excès de carbonate de baryum avec de l'eau distillée. Pour enlever le reste du BaCO_3 incrusté dans les défauts externes des monocristaux, il est possible de les mettre dans un bain sonore avec de l'eau distillée pour une dizaine de minutes.

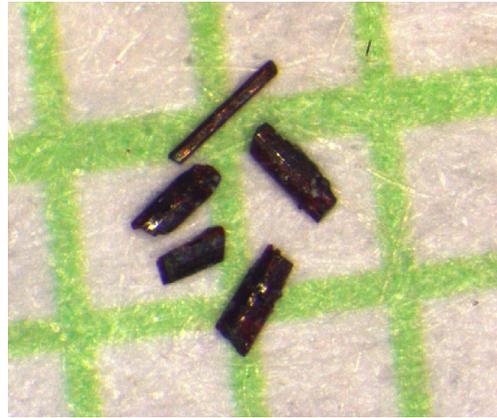
Pour connaître la composition chimique de la poudre blanche qui entourait les cristaux (voir figure 3.1(b)), des mesures de diffraction de rayons X ont été effectuées sur le mélange de poudre blanche et de cristaux (écrasé dans un mortier pour réduire les cristaux en poudre). Une poudre de silicium a également été ajoutée au mélange. Le silicium est utilisé comme standard pour la calibration de la position des pics de diffraction. De cette façon, l'erreur sur la position des pics liée au déplacement de l'échantillon par rapport au détecteur est éliminée. Les mesures ont été prises au Laboratoire de diffraction de rayons X du Département de Chimie de l'Université de Montréal par Thierry Marris. Ces mesures ont confirmé que la poudre blanche était bien du BaCO_3 . Le patron de diffraction ainsi que son analyse faite à l'aide du programme GSAS-II sont montrés à la figure 3.2. La courbe d'ajustement de l'analyse, indiqué par la ligne verte, considère les différentes proportions des composés BaCe_2O_4 , de BaCO_3 et de Si présent dans la poudre. Cette courbe considère aussi un bruit



(a)



(b)



(c)

FIGURE 3.1. (a) Ampoule de quartz contenant un creuset en acier inoxydable. Le creuset contient la préparation pour la croissance. (b) Cristaux de BaCe_2O_4 de couleur rouge-brun dans la poudre de BaCO_3 . Un côté des carrés de la feuille quadrillée mesure 1 mm. La flèche rouge montre un des cristaux. (c) Cristaux de BaCe_2O_4 séparé de la poudre.

de fond en utilisant la fonction Chebyshev. Le résiduel pondéré obtenu, qui décrit l'écart entre les intensités mesurées et les intensités calculées, est $R \approx 15\%$. Une analyse de rayons X sur un monocristal de BaCe_2O_4 a aussi été faite. De cette analyse, les paramètres de mailles suivants ont été obtenus : $a = 10.6273(12) \text{ \AA}$, $b = 3.6555(4) \text{ \AA}$, $c = 12.5568(13) \text{ \AA}$. Le groupe d'espace a été identifié comme étant le groupe d'espace $Pnam$. Ces résultats correspondent à ceux présentés dans la littérature [5].

3.1.2. Autres méthodes de croissance essayées

La méthode en flux métallique est la seule méthode de croissance jusqu'à maintenant à produire des monocristaux dans la série des BaLn_2O_4 . Bien que cette méthode permet la

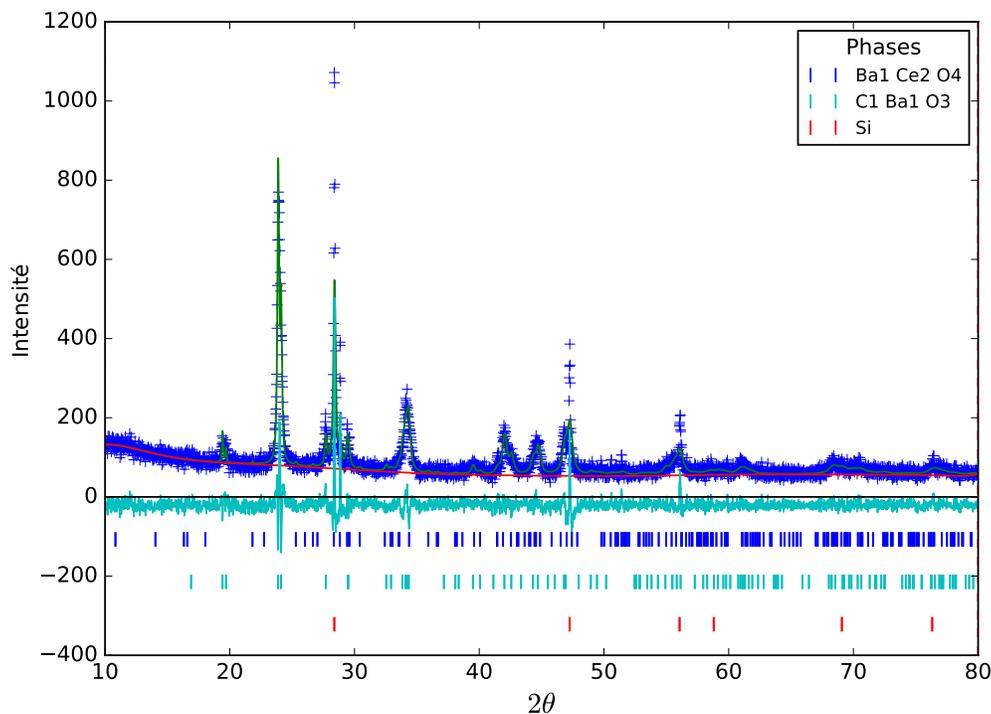


FIGURE 3.2. Patron de diffraction de rayons X sur le contenu du creuset après la croissance (figure 3.1(b)). Les pics théoriques de BaCe_2O_4 , de BaCO_3 et de Si sont indiqués par les traits bleus, turquoises et rouges respectivement. Les points expérimentaux sont montrés en bleus. La ligne rouge est le bruit de fond obtenu en utilisant la fonction Chebyshev. Les points turquoise représentent la soustraction entre les points expérimentaux et le bruit de fond. La ligne verte indique la courbe d'ajustement de l'analyse en considérant les différentes proportions des composés BaCe_2O_4 , de BaCO_3 et de Si dans la poudre et en considérant le bruit de fond.

réaction pour la formation de cristaux de la phase BaCe_2O_4 , les monocristaux résultants ne dépassent pas les 1 mm. Cette taille est trop petite pour aligner un monocristal selon un axe cristallin pour ensuite faire des mesures de ses propriétés thermodynamiques. Différentes variations de la méthode par flux métallique ont été essayées sans succès. Cependant ces variations méritent d'être investiguées puisque plusieurs facteurs pourraient être ajustés pour réussir à croître des monocristaux de plus grandes tailles. Ces méthodes seront décrites dans cette sous-section.

Tout d'abord, il faut comprendre ce qu'est la méthode par flux métallique. Un flux, ou un solvant est utilisé pour dissoudre un soluté dans une solution. Un constituant du cristal

peut être utilisé comme flux. C'est le cas de la méthode utilisée pour obtenir les cristaux de BaCe_2O_4 , puisque le flux est le baryum, Ba. Le baryum est donc un autoflux. Le but principal d'utiliser un flux est de réduire la température de cristallisation. Par exemple, la température de fusion du CeO_2 est de l'ordre des 2400°C , une température trop haute pour la plupart des fours et des creusets.

La première méthode utilisée comme variation à la méthode présentée dans [5], a été d'utiliser un four vertical *Nabertherm*, au lieu d'un four chambre, en combinaison avec la méthode de Bridgman [36]. Un schéma de la méthode de Bridgman est montré à la figure 3.3. Cette méthode consiste à faire descendre graduellement le creuset contenant le liquide d'une zone de haute température à une zone de basse température. Il y a un gradient de température le long du tube de céramique puisque les deux extrémités du tube sont ouvertes et que les éléments du four se trouvent au centre du four. Lorsque le bas du creuset arrive à une température en dessous du point de fusion, des cristaux se forment au bas du creuset et continuent à croître au fur et à mesure que plus de liquide refroidit. Pour adapter la méthode décrite par [5] à la méthode de Bridgman, il suffit de mesurer le gradient de température dans le tube du four vertical à l'aide d'un thermocouple et de déterminer les points d'intérêts. Ces points d'intérêt sont ici, 1000°C , une température au-dessus du point de fusion qui nous assure que de notre mélange de Ba et CeO_2 est rendu liquide, et 820°C , un point en dessous duquel le liquide devient trop visqueux pour permettre la croissance significative des cristaux. Le creuset est descendu de 1000°C à 820°C en 200 heures à l'aide d'un moteur pas à pas. La vitesse du moteur est contrôlée par un générateur de fonction. Il faut s'assurer que toute la longueur du creuset soit au minimum à 1000°C au début, quitte à ce que le milieu du creuset soit au-dessus de 1000°C et ajuster le nombre d'heures prises pour descendre à 820°C . Afin de mélanger le liquide, le creuset est tourné sur lui-même pendant une heure à l'aide du moteur avant de commencer la descente de 1000°C à 820°C .

Les cristaux résultant de cette méthode ont été surprenants. Premièrement, les cristaux étaient de forme octaèdre alors que les cristaux de BaCe_2O_4 sont des prismes à base hexagonale. Des mesures de diffraction de rayons X ont révélé que c'était en fait des monocristaux de Ce_2O_3 . La référence [37] est la seule publication sur la synthèse de monocristaux Ce_2O_3 . Leurs monocristaux ont été obtenus par accident par la méthode de flux métallique dans un mélange de LiCeO_2 , CeO_2 et LiCl . Les auteurs de l'article supposent que le LiCeO_2 s'est

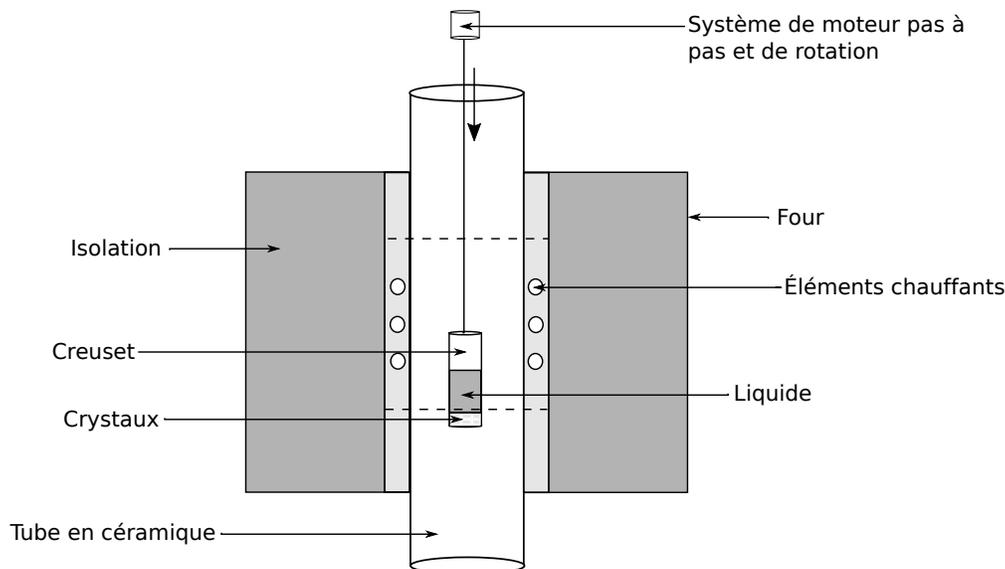


FIGURE 3.3. Schéma du montage pour une croissance effectuée par la méthode de Bridgman. Le creuset est descendu dans le tube de céramique par un moteur pas à pas. Puisque les deux extrémités du tube sont ouvertes et que les éléments chauffants se trouvent seulement au centre du four, il se crée un gradient de température le long du tube en céramique. Le creuset passe d'une zone de haute température, indiquée approximativement par les lignes pointillées, à une zone de plus basse température (à l'extérieur des lignes pointillées). Au fur et à mesure que le liquide dans le creuset se refroidit, des cristaux commencent à croître au fond du creuset.

décomposé sous l'influence du LiCl et que du Li_2O aurait été extrait des composés initiaux, laissant place à la formation de monocristaux de Ce_2O_3 . Il se serait peut être passé une réaction similaire dans le mélange de Ba et CeO_2 . Le composé BaCe_2O_4 s'est peut être formé, mais il a ensuite été décomposé en BaO et Ce_2O_3 .

La deuxième variation apportée à la méthode présentée dans [5] a été d'utiliser la méthode de Bridgman en combinaison avec la technique de rotation accélérée du creuset (de l'anglais *accelerated crucible-rotation technique*) [38]. Avec cette technique, les auteurs de l'article ont réussi à faire croître un monocristal de GdAlO_3 de presque 5 cm, alors que les plus gros cristaux du même composé avant cette technique n'étaient que de quelques millimètres. La technique de rotation accélérée du creuset consiste à faire tourner le creuset en accélérant et ensuite en décélérant, mélangeant le liquide efficacement en comparaison à une rotation uniforme du creuset. La raison de faire tourner un creuset uniformément est de diminuer

l'impact de la différence de température causé par l'asymétrie en température d'un four. Par contre, une rotation uniforme du creuset ne fait que tourner le creuset et le liquide à la même vitesse angulaire et ne mélange pas le liquide correctement. La rotation accélérée, quant à elle, fait que le liquide proche des parois suit le changement dans la rotation du creuset, alors que le liquide vers le centre du creuset continue son mouvement précédent à cause de l'inertie. Si une variation en concentration du soluté ou en température devait avoir lieu, l'inhomogénéité, après la rotation accélérée, aura une forme de spirale. De cette façon, l'inhomogénéité n'est plus concentrée en un point. Au contraire, entre les bras du spirale de l'inhomogénéité, va se trouver le reste du liquide homogène. Par diffusion, la concentration et la température vont s'équilibrer très rapidement. La référence [38] propose deux types de programmes de rotation accélérée. Dans ces deux types de programmes, le creuset se fait accélérer et décélérer progressivement, évitant ainsi que le liquide ne se fasse trop agiter ce qui empêcherait la formation de cristaux. Un essai en utilisant un des deux programmes proposés a été utilisé sur un creuset contenant cette fois-ci du Ba métallique et de la poudre de CeO_2 . Le programme est illustré à la figure 3.4. Le creuset tournait donc tout le temps dans le sens horaire. L'amplitude, A , était de 2.5 V associée à une vitesse de rotation maximale de 30 rpm et la période de la fonction, T , sur lequel l'accélération et la décélération se passaient, était de 200 s. Plusieurs difficultés ont été rencontrées dans l'implémentation de cette méthode. Une difficulté qui n'a pas été complètement résolue est le fait que lorsque le moteur tourne à très basse vitesse, le tube de quartz qui portait le creuset se balançait. Ceci est dû au fait que le tube de quartz est relié au moteur par un simple fil de nichrome ce qui permet un mouvement de balancement. De plus, pendant la croissance, le fil de nichrome qui était enroulé autour du tube de quartz pour le retenir au moteur s'est étiré sous la chaleur qui aurait peut-être refroidi l'échantillon trop vite. Un montage alternatif sera discuté. Lorsque le creuset de cette croissance a été ouvert et exposé à l'air pendant quelques jours pour laisser le baryum réagir à l'air, aucun cristal n'a été trouvé. Il y avait principalement de la poudre de BaCO_3 . Plusieurs facteurs ont un impact sur la croissance du cristal, entre autres, la vitesse de rotation maximale et la fréquence de la fonction triangulaire ainsi que la forme du creuset. La valeur optimale de la vitesse de rotation maximale et la fréquence dépend de plusieurs variables comme la densité et la viscosité du liquide ainsi que le rayon du creuset

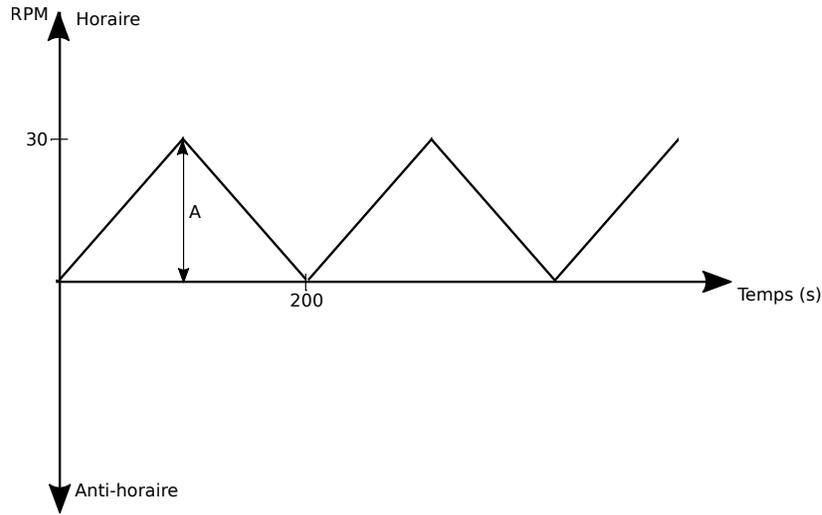


FIGURE 3.4. Programme utilisé pour une croissance par la technique de rotation accélérée du creuset. En utilisant une fonction triangulaire, le creuset est accéléré de zéro à une vitesse de rotation maximale et puis il est décéléré à zéro. Ici, le creuset tourne dans le sens horaire uniquement. L'amplitude, A , de la fonction triangulaire était de 2.5 V, associés à une rotation maximale du creuset de 30 rpm. La période, T , utilisé était de 200 s.

[38]. Trouver les valeurs optimales de la vitesse de rotation maximale et de la fréquence serait crucial à la formation de monocristaux de plus grande taille.

D'autres variations moins importantes ont été apportées à la méthode par flux métallique de [5]. Par exemple, la température finale a été descendue à 720°C au lieu de 820°C. Une autre variation a été de mettre des monocristaux de BaCe_2O_4 obtenus précédemment avant de mettre le Ba et le CeO_2 dans le creuset pour donner une surface de nucléation pour la formation de cristaux. Pour ces croissances, le creuset a été mis dans un four chambre. Cependant ces variations n'ont pas eu d'impacts significatifs sur la taille des monocristaux.

Par contre, il serait intéressant de combiner la méthode de Bridgman à un creuset qui contient des monocristaux au fond du creuset comme le montre la figure 3.5. Un creuset avec un bout plus étroit contenant un monocristal est placé dans un tube en céramique contenant une poudre d'oxyde d'aluminium, Al_2O_3 . Le tube en céramique est fixé au mécanisme de

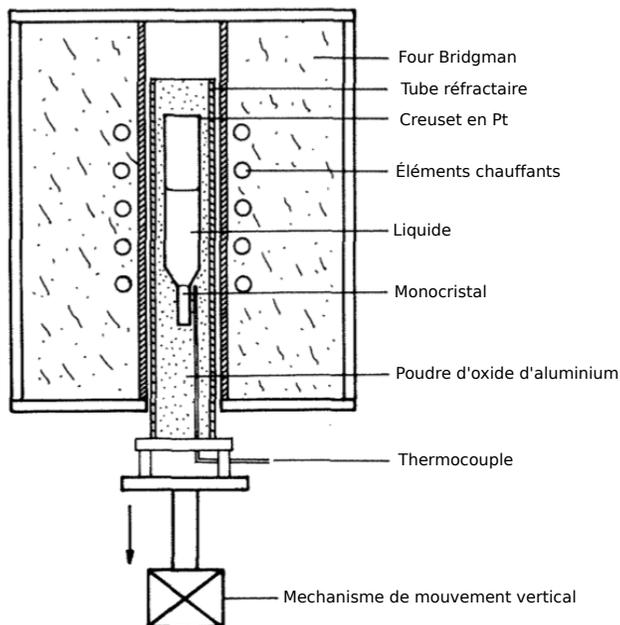


FIGURE 3.5. Schéma du montage pour une croissance effectuée par la méthode de Bridgman utilisant un monocristal à la base du creuset. Ce montage est une alternative au montage présenté à la figure 3.3 qui réglerait le problème de stabilité du creuset si le mécanisme de mouvement vertical était combiné à un mécanisme de rotation. Cette figure est une figure adaptée de la référence [39].

mouvement vertical du tube. La température est lue par un thermocouple placé à l'intérieur du tube de céramique contenant le creuset. Le mécanisme de mouvement vertical du tube pourrait être combiné à un mécanisme de rotation, évitant ainsi le mouvement de balancement indésirable du creuset discuté précédemment. Ce montage pourrait donc être combiné à la technique de rotation accélérée du creuset sans nécessairement utiliser un monocristal à la base du creuset.

3.1.3. Structure cristalline

Le BaCe_2O_4 et le SrHo_2O_4 sont isostructuraux. Bien qu'il y ait certaines variations dans la structure cristallographique, les deux composés ont le même groupe d'espace, soit $Pnam$. Les variations dans la structure cristallographique proviennent de la taille des ions. La figure 3.6 montre la structure cristalline du BaCe_2O_4 . Les ions de Ce^{3+} occupent deux sites inéquivalents, Ce_1 et Ce_2 . Chaque site inéquivalent forme une chaîne zigzag quasi unidimensionnelle formée de triangles isocèles. Les dimensions des triangles des deux types de chaînes

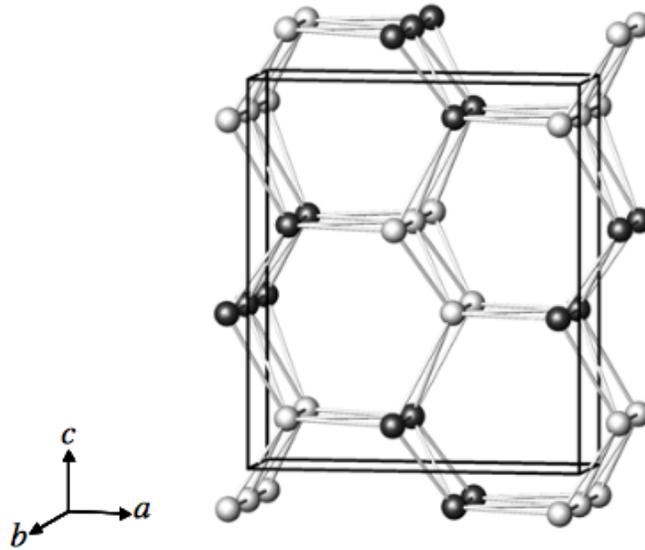


FIGURE 3.6. Structure cristalline du BaCe_2O_4 . Les deux sites inéquivalents de Ce sont montrés en noir (Ce_1) et en blanc (Ce_2). Ensemble ils forment un réseau hexagonal déformé dans le plan a - c . La figure est une figure adaptée de la référence [40].

sont similaires et les angles internes du triangle sont approximativement de 60° . Les chaînes sont connectées entre elles et forment aussi une structure triangulaire dans le plan b - c qui alterne entre les sites inéquivalents Ce_1 et Ce_2 . Cependant, les liens chaînes sont plus longs que les liens intrachânes [5]. La connexion entre les chaînes forme une structure d'hexagone déformée dans le plan a - c . Chaque ion de Ce^{2+} est au centre d'un octaèdre d'oxygène.

3.2. Résultats

3.2.1. Chaleur spécifique

Seules des mesures de susceptibilité ont été prises sur ce composé. Ces mesures ont été faites par [5]. Pour investiguer les propriétés thermodynamiques du BaCe_2O_4 des mesures de la chaleur spécifique en fonction de la température $C(T)$ à champ nul ont été prises. L'intervalle de température dans lequel les mesures ont été effectuées était de $T = 0.4 \text{ K}$ à 30 K . Puisque la taille des monocristaux est de l'ordre du millimètre, il a été nécessaire de mettre plusieurs monocristaux sur la plateforme pour le système de mesures soit capable de détecter un changement dans la température de l'échantillon. La masse totale des monocristaux était de 1 mg . En connaissant la masse et la chaleur spécifique de la graisse Apiezon N utilisée,

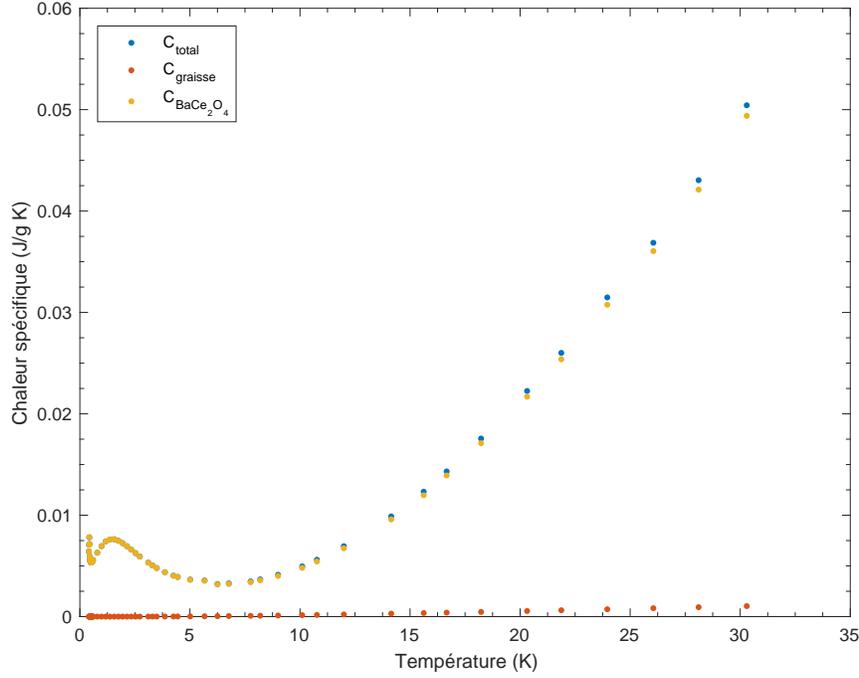


FIGURE 3.7. Contribution de la graisse Apiezon N à la chaleur spécifique à champ nul. Le résultat de la soustraction de la contribution de la graisse à la chaleur spécifique totale est montré en jaune et montre donc la chaleur spécifique des monocristaux de BaCe_2O_4 .

il était possible d'isoler la chaleur spécifique des monocristaux simplement en soustrayant la chaleur spécifique de la graisse à la chaleur spécifique totale. La figure 3.7 présente les mesures de la chaleur spécifique totale, la chaleur spécifique de la graisse ainsi que la chaleur spécifique du BaCe_2O_4 à champ nul. Cette figure démontre que la contribution de la chaleur spécifique de la graisse Apiezon N à la chaleur spécifique totale n'est généralement pas significatif pour l'intervalle de température choisi. Elle sera tout de même prise en considération pour les figures suivantes.

Il faut maintenant soustraire la contribution des phonons à la chaleur spécifique du BaCe_2O_4 présenté à la figure 3.7, pour obtenir ce qui nous intéresse, soit la contribution magnétique à la chaleur spécifique. Pour ce faire, la contribution des phonons, C_{ph} , a été calculée à partir du modèle de Debye [41] :

$$C_{ph} = 9N_A k_B \left(\frac{T}{\theta_D(T)} \right)^3 \int_0^{\theta_D(T)/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (3.2.1)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, k_B est la constante de Boltzmann et $\theta_D(T)$ est la température de Debye.

Pour estimer C_{ph} , la chaleur spécifique en fonction de la température d'un composé isostructural au $BaCe_2O_4$ et non magnétique, soit le $SrLu_2O_4$, a été utilisé. Ceci est une approximation raisonnable, comme les niveaux f ne contribuent presque pas aux liens et le Sr et le Ba sont chimiquement très similaire. Il est possible de résoudre numériquement l'équation 3.2.1 pour la dépendance en température de $\theta_D(T)$. Pour résoudre numériquement l'équation 3.2.1, une estimation de $\theta_D(T)$ est premièrement donné par l'approximation à basse température [41] :

$$C_{ph} = \frac{12N_A k_B \pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D(T)} \right)^3. \quad (3.2.2)$$

La température de Debye, θ_D , en fonction de la fréquence d'oscillation, est donnée par

$$k_B \theta_D = \hbar \omega_D. \quad (3.2.3)$$

En supposant un potentiel harmonique et une interaction seulement au premier voisin entre des ions de masses alternant entre m_1 et m_2 , la fréquence d'oscillation est donnée par

$$\omega_D = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}, \quad (3.2.4)$$

où κ est une constante de ressort entre deux voisins $m_1 - m_2$ et μ est la masse effective

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (3.2.5)$$

En utilisant la dépendance en température de la température de Debye du $SrLu_2O_4$ θ_D^{SrLu} trouvé à partir de l'équation 3.2.1, la dépendance en température de la température de Debye du $BaCe_2O_4$ θ_D^{BaCe} est déterminée à partir de l'équation suivante,

$$\frac{\theta_D^{BaCe}}{\theta_D^{SrLu}} = \sqrt{\frac{\mu_{SrLu}}{\mu_{BaCe}}}. \quad (3.2.6)$$

Cette équation suppose que les constantes de ressort entre les ions sont les mêmes pour les deux composés. Cette supposition repose sur le fait que les membres de la famille des $AkLn_2O_4$

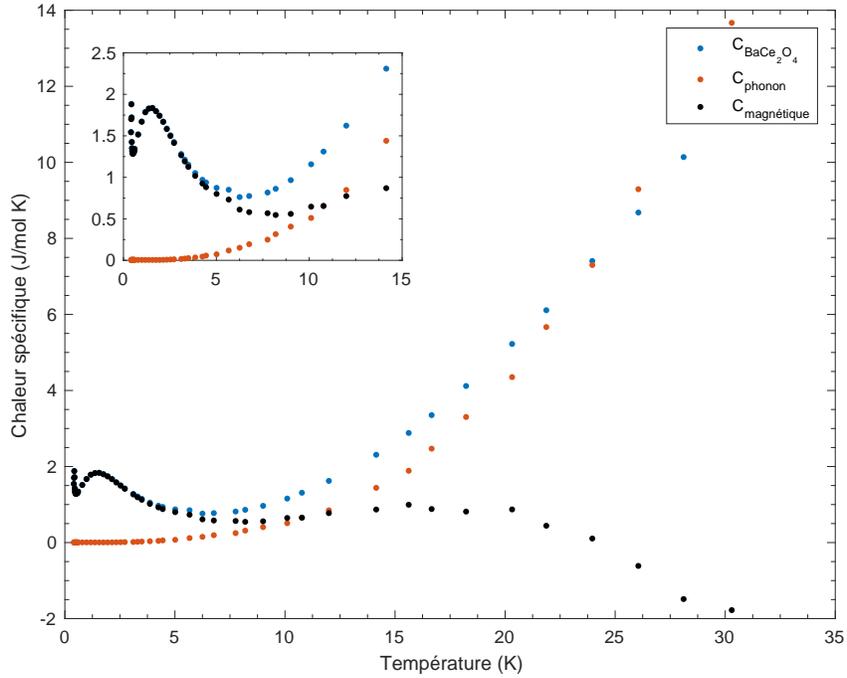


FIGURE 3.8. Contribution des phonons à la chaleur spécifique du BaCe_2O_4 à champ nul. La contribution des phonons a été calculée à partir du modèle de Debye et en supposant que les constantes de ressort dans les composés SrLu_2O_4 et BaCe_2O_4 sont les mêmes. Au-dessus de 15 K, cette approximation cesse d'être valide. L'encart met en évidence les courbes entre 0 et 15 K.

possèdent des propriétés chimiques similaires. La contribution des phonons à la chaleur spécifique du BaCe_2O_4 est finalement calculée en utilisant les θ_D^{BaCe} dans l'équation 3.2.1.

La figure 3.8 présente le résultat de ces calculs. Cette figure montre en bleu les résultats de la chaleur spécifique totale du BaCe_2O_4 de la figure 3.7, en orange la contribution des phonons et en noir la contribution magnétique, C_m (c'est-à-dire, la soustraction de la contribution des phonons à la chaleur spécifique totale du BaCe_2O_4 , ou $C_m = C_T - C_{ph}$). L'approximation que la constante de ressort dans le composé SrLu_2O_4 est le même que dans le BaCe_2O_4 n'est plus adéquate au-dessus de 15 K. En effet, C_{ph} ne peut dépasser la chaleur spécifique totale, comme vue au-dessus de 25 K dans la figure. Idéalement, pour améliorer l'estimation de la contribution des phonons à la chaleur spécifique dans le BaCe_2O_4 , des mesures de la chaleur spécifique de l'équivalent non magnétique du BaCe_2O_4 , soit le BaLu_2O_4 , devraient être prises. L'approximation que les constantes de ressort sont identiques pour les deux composés devrait

donner un meilleur estimé. Cependant, aucune mesure de chaleur spécifique du BaLu_2O_4 n'a été encore faite. Par contre, même avec l'approximation que le BaCe_2O_4 et le SrLu_2O_4 ont les mêmes constantes de ressort, il est possible de conclure que C_{ph} à des températures en dessous de $T = 5$ K est négligeable, comme vu dans l'encart de la figure 3.8. Ceci est en accord avec les observations précédentes pour d'autres composés isostructuraux au BaCe_2O_4 et non-magnétique. Des mesures de chaleur spécifique du SrY_2O_4 [13] et du CaSc_2O_4 [42], par exemple, démontrent que leur chaleur spécifique est négligeable à comparer à la chaleur spécifique de leur composé magnétique de la même série en dessous de $T = 5$ K. Dans la figure figure 3.8, C_{ph} devient plus importante à partir de $T = 5$ K et devient la contribution principale au-dessus $T = 10$ K.

En haut de $T = 2$ K, dans la courbe de la contribution magnétique C_m , rien n'indique qu'il y ait une transition de phase à un état magnétique ordonné, ce qui aurait été indiqué par la présence d'un maximum pointu. Cette observation est en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique de [5]. En dessous de $T = 2$ K, la courbe atteint un large maximum autour de $T = 1.6$ K et semblerait ensuite avoir une transition de phase à un ordre magnétique à longue portée autour de $T = 0.43$ K comme vu à la figure 3.9. Cette transition est caractérisée par un pic dans la chaleur spécifique à la température de $T = 0.43$ K.

Cette température peut être comparée à la température de Weiss, déduite des mesures de la susceptibilité magnétique. À basse température, soit entre $T = 2$ K et 20 K, la température de Weiss a été calculée à être $\theta_W \approx -4.95$ K [5]. La température de Weiss étant négative indique la présence d'interactions antiferromagnétiques. Dans le cas d'un aimant non frustré, on s'attend à ce que la température à laquelle le système fait la transition à un ordre magnétique à longue portée, associé à la température de Néel T_N , soit à $T_N \approx |\theta_W|$ [20]. Cependant, la température de Néel pour le BaCe_2O_4 étant bien en dessous de $|\theta_W| \approx 4.95$ K, soit à $T_N \approx 0.43$ K, indique la présence de frustration géométrique. En effet, le ratio $|\theta_W|/T_N$ est de 11.5, ce qui est au-dessus du seuil suggéré de 10, ce seuil étant un des critères de la présence de frustration géométrique [43].

3.2.2. Entropie

Puisque la contribution des phonons à la chaleur spécifique du BaCe_2O_4 est négligeable par rapport à la contribution magnétique en dessous de $T \approx 5$ K, il est possible d'estimer

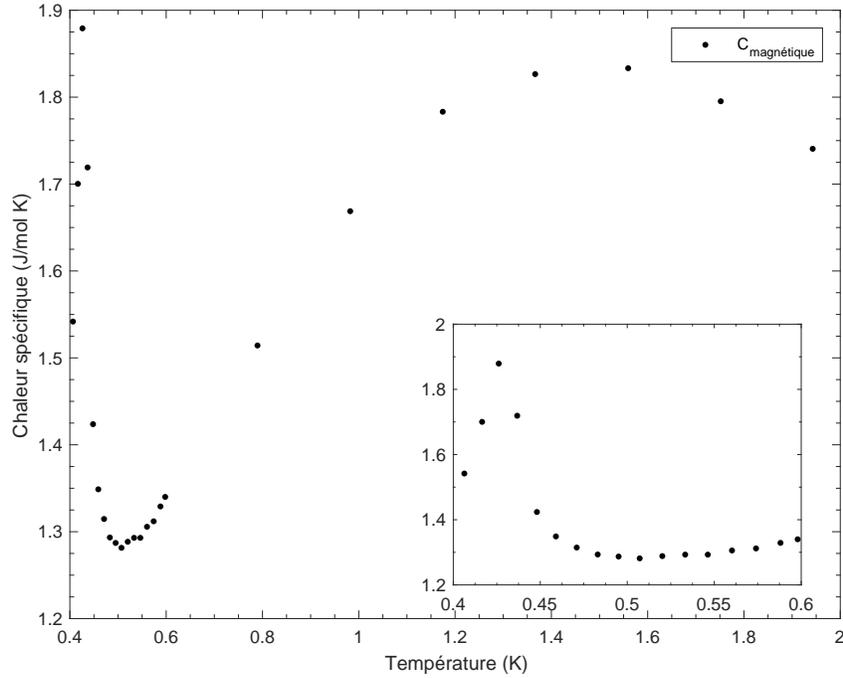


FIGURE 3.9. Chaleur spécifique du BaCe_2O_4 dans l'intervalle de $T = 0.4 \text{ K}$ à 2 K . Les données proviennent de la contribution magnétique à la chaleur spécifique de la figure 3.8. Encart : Emphase sur l'intervalle de $T = 0.4 \text{ K}$ à 0.6 K , montrant le pic à $T \approx 0.43 \text{ K}$ dans la chaleur spécifique correspondant à une transition de phase à un ordre magnétique à longue portée.

l'entropie magnétique dans cet intervalle de température. L'estimé de l'entropie magnétique S_M est donnée par

$$S_M(T) = \int_0^T \frac{C_M(T')}{T'} dT' \quad (3.2.7)$$

Cependant, à cause de la limite des instruments en température, aucune mesure de la chaleur spécifique n'a été recueillie pour l'intervalle de $T = 0$ à 0.4 K . Pour remédier à ce problème, la chaleur spécifique a été prolongée jusqu'à $T = 0 \text{ K}$ simplement en rajoutant un point correspondant à une chaleur spécifique de $C = 0 \text{ J/molK}$ à $T = 0 \text{ K}$. La figure 3.10 présente un estimé de l'entropie magnétique calculé à partir des données de la contribution magnétique à la chaleur spécifique du BaCe_2O_4 de la figure 3.8 en rajoutant le point à $(T, C) = (0, 0)$. Sous l'effet du champ cristallin d'une coordination octaédrique, la dégénérescence de l'état

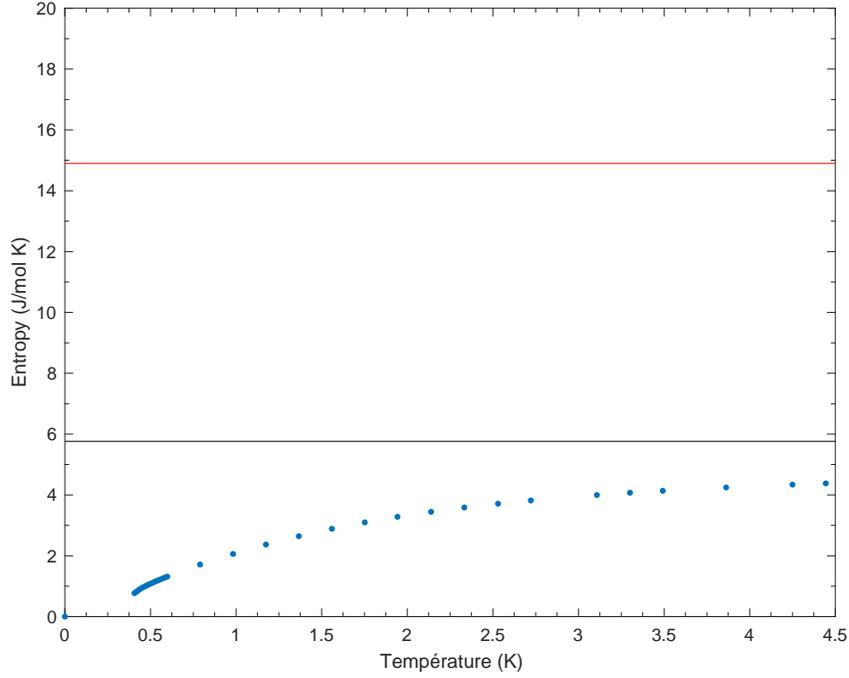


FIGURE 3.10. L'entropie magnétique pour un intervalle de $T = 0.4$ K à 5 K, où la contribution des phonons à la chaleur spécifique est négligeable. La ligne rouge à $S_M = R\ln(6)$ indique la contribution magnétique maximale pour le système Ce^{3+} , où $J = 5/2$. La ligne noire à $S_M = R\ln(2)$ indique la contribution magnétique d'un doublet du champ cristallin.

fondamental du multiplet $J = 5/2$ de l'ion magnétique Ce^{3+} devrait être levée. L'état fondamental du multiplet peut se diviser au maximum en $2J + 1 = 3$ doublets. Ceci correspond à une contribution maximale de $S_M = R\ln(2J + 1) = R\ln(6)$ par mole à l'entropie, où R est la constante universelle des gaz parfaits. Cette limite est indiquée par la ligne en rouge dans la figure 3.2.7. Aux alentours de 5 K, l'entropie est à $\approx 29\%$ de cette limite. Par contre, à cause de la basse symétrie de la structure du BaCe_2O_4 , l'état fondamental du Ce^{3+} devrait plutôt être un état doublet. L'entropie magnétique qui correspond à l'état doublet est indiquée par la ligne noire à $S_M = R\ln(2)$ à la figure 3.10. À la température de transition $T_N = 0.43$ K, l'entropie magnétique devrait donc être proche de celle de l'état doublet, mais étant donné que l'entropie magnétique à T_N est à seulement $\approx 15\%$ de l'entropie magnétique de l'état doublet, indique encore une fois de la présence de frustration dans le BaCe_2O_4 .

3.3. Conclusion

Afin d'investiguer certaines propriétés thermodynamiques du composé BaCe_2O_4 , des monocristaux de ce composé ont été synthétisés par la méthode de flux métallique décrite par [5]. D'autres variations à cette méthode ont été essayées, sans succès, dans le but d'obtenir des cristaux plus gros que l'ordre du 1 mm. Les variations testées incluent en autres la méthode de Bridgman et la technique de rotation accélérée du creuset. Cependant, plusieurs variables peuvent influencer la croissance de monocristaux dans la technique de rotation accélérée du creuset. Par exemple, la vitesse de rotation maximale et la fréquence de la fonction triangulaire ont un impact majeur sur la formation des monocristaux et pourraient être l'objet de travaux futurs sur la croissance des composés de la famille des BaLn_2O_4 . De plus, la stabilité de la rotation du creuset dans la technique de rotation accélérée du creuset pourrait être améliorée en appliquant un montage similaire à celui décrit par [39].

En utilisant les monocristaux de BaCe_2O_4 obtenus par la méthode de flux métallique, des mesures de la chaleur spécifique dans un intervalle de $T = 0.4$ K à 30 K à champ nul ont été prises pour la première fois. Ces mesures ont révélé un pic dans la chaleur spécifique du BaCe_2O_4 à $T \approx 0.43$ K marquant une transition de phase à un ordre magnétique à longue portée. Cette température serait donc la température de Néel T_N pour ce composé. La température de Néel étant bien en dessous de la température de Weiss, soit $|\theta_W| = 4.95$ K, suggère la présence de frustration géométrique, puisqu'à T_N seulement une fraction d'un doublet CEF est observée. L'entropie du BaCe_2O_4 a aussi été calculée en utilisant les données de la chaleur spécifique. Ce calcul révèle également de la frustration géométrique. Des travaux futurs sur les propriétés thermodynamiques du BaCe_2O_4 pourraient inclure des mesures de la chaleur spécifique en fonction de la température en présence de différents champs magnétiques externes afin de voir comment la transition de phase varie en fonction du champ magnétique appliqué. Dans le but d'améliorer l'estimation de la contribution des phonons à la chaleur spécifique du BaCe_2O_4 , des mesures de la chaleur spécifique du composé isostructural et non magnétique, le BaLu_2O_4 , devraient être faites. Développer une méthode de croissance qui produira des monocristaux de BaCe_2O_4 de plus grande taille reste essentiel afin d'étudier d'autres propriétés thermodynamiques telles que l'aimantation selon les différents axes cristallographiques de ce composé.

Chapitre 4

Conclusion

La formation de plateaux dans l'aimantation du composé SrHo_2O_4 pour un champ magnétique appliqué parallèle à l'axe cristallographique b a été investigué par l'analyse de mesures de chaleur spécifique et d'aimantation à basse température. Les mesures d'aimantation ont révélé la formation de plateaux sur un large intervalle du champ magnétique appliqué pour des températures de $T = 0.6$ K à 1.2 K et un plus petit plateau à $T = 0.5$ K. Les mesures de chaleur spécifique quant à elles ont révélé plusieurs pics. Un diagramme de phase a été utilisé afin de comparer les données de la chaleur spécifique, de l'aimantation et de diffraction de neutrons [1]. Les données démontrent toutes la présence de transitions induites en champs, mais les limites de phase ne sont pas encore claires. Des mesures de chaleur spécifique, d'aimantation et de susceptibilité en fonction de la température dans des champs magnétiques constants appliqués parallèles à l'axe b pourraient être faites pour trouver un état $\uparrow\uparrow\downarrow$ induit attendu pour les chaînes ANNNI. Les résultats indiquent que le diagramme de phase est plus compliqué qu'attendu.

La chaleur spécifique et l'entropie des monocristaux du composé BaCe_2O_4 à champ nul ont été étudiés pour la première fois. Les monocristaux ont été synthétisés selon la méthode de flux métallique. D'autres méthodes ont été testées afin d'obtenir des monocristaux de plus grande taille. Aucune amélioration dans la taille des cristaux n'a été obtenue. Cependant, certaines de ces méthodes, comme la technique de rotation accélérée du creuset, méritent d'être étudiées. Les mesures de la chaleur spécifique à champ nul sur les monocristaux ont révélé une transition de phase à un ordre magnétique à longue portée à une température de Néel T_N de 0.43 K. En utilisant les données de la chaleur spécifique, l'entropie magnétique dans un intervalle de température de $T = 0$ K à 5 K a été calculé. La chaleur spécifique

et l'entropie ont toutes deux indiquées la présence de frustration dans le BaCe_2O_4 . Il serait intéressant de prendre des mesures de la chaleur spécifique en fonction de la température en présence de différentes valeurs de champs magnétiques afin de voir comment la transition de phase varie en fonction du champ appliqué. Plusieurs autres mesures, comme des mesures d'aimantation et de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique, pourraient être faites pour étudier les autres propriétés thermodynamiques de ce composé. Par contre ce type de mesures requièrent des monocristaux de plus grandes tailles afin que l'alignement selon différents axes cristallographiques soit possible. Il faudra donc continuer à développer une méthode de croissance plus efficace pour le BaCe_2O_4 ainsi que pour toute la famille des BaLn_2O_4 .

Bibliographie

- [1] PRÉVOST, B., GAUTHIER, N., RESSOUCHE, É., KENZELMANN, M. & BIANCHI, A. D. *Development of field-induced short-range magnetic correlations in frustrated system SrHo₂O₄* Non publié. 2017.
- [2] FENNEL, A. *et al.* Evidence for SrHo₂O₄ and SrDy₂O₄ as model $J_1 - J_2$ zigzag chain materials. *Physical Review B* **89**, 224511 (2014).
- [3] PRÉVOST, B. *et al.* Coexistence of magnetic fluctuations and long-range orders in the one-dimensional $J_1 - J_2$ zigzag chains materials BaDy₂O₄ and BaHo₂O₄. *Physical Review B* **98**, 144428 (2018).
- [4] KARUNADASA, H. *et al.* Honeycombs of triangles and magnetic frustration in SrL₂O₄ (L=Gd, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb). *Physical Review B* **71**, 144414 (2005).
- [5] BESARA, T. *et al.* Single crystal synthesis and magnetism of the BaLn₂O₄ family (Ln=lanthanide). *Progress in Solid State Chemistry* **42**, 23 (2014).
- [6] LACROIX, C., MENDELS, P. & MILA, F. *Introduction to frustrated magnetism: materials, experiments, theory* (Springer, New-York, 2011).
- [7] HEIDRICH-MEISNER, F., SERGIENKO, A., FEIGUIN, A. & DAGOTTO, E. Universal emergence of the one-third plateau in the magnetization process of frustrated quantum spin chains. *Physical Review B* **75**, 064413 (2007).
- [8] OSHIKAWA, M., YAMANAKA, M. & AFFLECK, I. Magnetization plateaus in spin chains: "Haldane gap" for half integer spins. *Physical Review Letters* **78**, 1984 (1997).
- [9] HIDA, K. Magnetic properties of spin-1/2 ferromagnetic-ferromagnetic-antiferromagnetic trimerized. *Physical Society of Japan* **63**, 2359–2364 (1994).
- [10] PARKINSON, J. & FARNELL, D. *Lect. Notes Phys.* (Springer, Berlin, 2010), 135–152.
- [11] VILLAIN, J., BIDAUX, R., CARTON, J.-P. & CONTE, R. Order as an effect of disorder. *Journal de Physique* **41**, 1263 (1980).

- [12] NOMURA, K., MORISHIGE, J. & ISOYAMA, T. Extension of the Lieb-Schultz-Mattis theorem. *J. Phys. A: Math. Theor.* **48**, 375001 (2015).
- [13] PETRENKO, O. A. *et al.* Low-temperature magnetic ordering in SrEr₂O₄. *Physical Review B* **78**, 184410 (2008).
- [14] QUINTERO-CASTRO, D. L. *et al.* Coexistence of long- and short-range magnetic order in the frustrated magnet SrYb₂O₄. *Physical Review B* **86**, 064203 (2012).
- [15] WEN, J.-J. *et al.* Disorder from order among anisotropic next-nearest-neighbor Ising spin chains in SrHo₂O₄. *Physical Review B* **91**, 054424 (2015).
- [16] YOUNG, O., BALAKRISHNAN, G., LEES, M. & PETRENKO, O. Magnetic properties of geometrically frustrated SrGd₂O₄. *Physical Review B* **90**, 094421 (2014).
- [17] CHEFFINGS, T. H., LEES, M. R., BALAKRISHNAN, G. & PETRENKO, O. A. Magnetic field-induced ordering in SrDy₂O₄. *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 256001 (2013).
- [18] HAYES, T. J. *et al.* Coexistence of long-range and short-range magnetic order in SrEr₂O₄. *Physical Review B* **84**, 174435 (2011).
- [19] HAYES, T. J., YOUNG, O., BALAKRISHNAN, G. & PETRENKO, O. A. Magnetisation Studies of Geometrically Frustrated Antiferromagnets SrLn₂O₄ with Ln = Er, Dy and Ho. *Journal of the Physical Society of Japan* **81**, 024708 (2012).
- [20] BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter* (Oxford University Press, Oxford, 2001).
- [21] HWANG, J. S., LIN, K. & TIEN, C. Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter. *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 94 (1997).
- [22] MORELLO, A., ANGENENT, W., G.FROSSATI & de JONGH, L. Automated and versatile SQUID magnetometer for the measurement of materials properties at millikelvin temperatures. *Review of Scientific Instruments* **76**, 023902 (2005).
- [23] FIFE, A. & GYGAX, S. Design and High-Frequency Response of resistive SQUID Frequency Converters. *Journal of Applied Physics* **43**, 2391 (1972).
- [24] SCHEIE, A. *et al.* Reentrant Phase Diagram of Yb₂Ti₂O₇ in a $\langle 111 \rangle$ Magnetic Field. *Physical Review Letters* **119**, 127201 (2017).
- [25] WEN, B. *et al.* Determination of Intrinsic Magnetic Response from Local Measurements of Fringing Fields. *arXiv.org* **1402**, 2247 (2014).

- [26] AHARONI, A. Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms. *Journal of Applied Physics* **83**, 3432 (1997).
- [27] MAJI, B., SURESH, K. & NIGAM, A. Observation of spontaneous magnetization jump and field-induced irreversibility in Nd_5Ge_3 . *Europhysics Letters* **91**, 37007 (2010).
- [28] LIANG, T., KOOHPAYEH, S., KRIZAN, J., T.M. MCQUEEN, R. C. & ONG, N. Heat capacity peak at the quantum critical point of the transverse Ising magnet CoNb_2O_6 . *Nature Communications* **6**, 7611 (2015).
- [29] CHAKRABARTI, B., DUTTA, A. & SEN, P. *Quantum Ising Phases and Transitions in Transverse Ising Models, Lecture Notes in Physics Monographs* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1996), 68–72.
- [30] UEDA, H., KATORI, H. A., MITAMURA, H., GOTO, T. & TAKAGI, H. Magnetic-Field Induced Transition to the 1/2 Magnetization Plateau State in the Geometrically Frustrated Magnet CdCr_2O_4 . *Physical Review Letters* **94**, 047202 (2005).
- [31] SAUL, A. *et al.* Unconventional field induced phases in quantum magnet formed by radical tetramers. *Physical Review B* **97**, 064414 (2018).
- [32] FENG, J. J. *et al.* The main 1/2 magnetization plateau in Shastry-Sutherland magnets: Effect of long-range Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida interaction. *Europhysics Letters* **105**, 17009 (2014).
- [33] YE, M. & CHUBUKOV, A. V. Half-magnetization plateau in a Heisenberg antiferromagnet on a triangular lattice. *Physical Review B* **96**, 140406 (2017).
- [34] JAIME, M. *et al.* Magnetostriction and magnetic texture to 100.75 Tesla in frustrated $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 12407 (2012).
- [35] GAUTHIER, N. & BIANCHI, A. D. *Conversation privée* Non publié. 2018.
- [36] TACHIBANA, M. *Beginner's Guide to Flux Crystal Growth* (Springer Japan, Tokyo, 2017).
- [37] BARNIGHAUSEN, H. & SCHILLER, G. The crystal structure of $\text{A-Ce}_2\text{O}_3$. *Journal of the Less-Common Metals* **110**, 385–390 (1985).
- [38] SCHEEL, H. J. & SCHULZ-DUPOIS, E. O. Flux growth of large crystals by accelerated crucible-rotation technique. *Journal of crystal growth* **8**, 304–306 (1970).
- [39] FAN, S.-J., SHEN, G.-s., WANG, W., LI, J.-L. & LE, X.-h. Bridgman growth of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals. *Journal of crystal growth* **99**, 811–814 (1990).

- [40] DOI, Y., NAKAMORI, W. & HINATSU, Y. Crystal structures and magnetic properties of magnetically frustrated systems BaLn_2O_4 and $\text{Ba}_3\text{Ln}_4\text{O}_9$ (Ln = lanthanide). *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 333–344 (2005).
- [41] ASHCROFT, N. W. & MERMIN, N. D. *Solid State Physics* (W. B. Saunders Compagny, Philadelphia, 1976), 421–461.
- [42] NIAZI, A. *et al.* Single-crystal growth, crystallography and magnetic susceptibility and heat capacity, and thermal expansion of the antiferromagnetic $S = 1$ chain compound CaV_2O_4 . *Physical Review B* **79**, 104432 (2009).
- [43] GREEDAN, J. E. Geometrically frustrated magnetic materials. *Journal of materials chemistry* **11**, 37–53 (2001).

