

Université de Montréal

Effet de la symétrie sur la supraconductivité du LaRhSi_3 et la frustration magnétique du SrRE_2O_4 (RE = Dy ou Ho)

par
Alexandre Desilets-Benoit

Département de Physique
Faculté des arts et des sciences

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

Avril, 2010

© Alexandre Desilets-Benoit, 2010.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Effet de la symétrie sur la supraconductivité du LaRhSi_3 et la frustration magnétique du SrRE_2O_4 (RE = Dy ou Ho)

présenté par:

Alexandre Desilets-Benoit

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Yves Lépine,	président-rapporteur
Andrea D. Bianchi,	directeur de recherche
Sjoerd Roorda,	membre du jury

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Dans la première partie, nous présentons les résultats de l'étude du supraconducteur sans inversion de symétrie LaRhSi_3 par spectroscopie muonique. En champ nul, nous n'avons pas détecté de champ interne. Ceci indique que la fonction d'onde de l'état supraconducteur n'est pas dominée par l'état triplet. Les mesures en champ transverse de 35G présentent une transition en accord avec la transition de phase attendue sous le champ critique H_{c1} . Nous avons répété ces mesures pour un champ entre H_{c1} et H_{c2} , 150G. Le spectre obtenu pour ces mesures conserve l'asymétrie et relaxe rapidement à basse température tel que prédit pour un supraconducteur dans la phase d'Abrikosov. Néanmoins, les relaxations produites par ce balayage en température présentent une transition à près de 2 fois la température critique attendue. Dans la deuxième partie de ce mémoire, nous donnons l'interprétation des résultats de la diffraction neutronique inélastique par l'étude des champs électriques cristallins. Ces mesures ont été effectuées sur les aimants frustrés SrHo_2O_4 et SrDy_2O_4 sous forme de poudre. L'étude des niveaux produits par les champs cristallins par la méthode des opérateurs de Stevens indique une perte du moment cinétique dans les deux matériaux. Pour le SrDy_2O_4 , l'état fondamental serait constitué de quatre états dégénérés quasi accidentellement qui portent un moment magnétique total non-nul. Toute fois, nos mesures de susceptibilité magnétique ne montrent aucun ordre au-dessus de 50mK. Pour le SrHo_2O_4 , le fondamental est formé d'une paire accidentelle. Nous obtenons un moment magnétique de $6.94(8)\mu_B$ ce qui s'accorde avec les données expérimentales.

Mots clés : supraconductivité non-conventionnelle, μSR , absence de symétrie d'inversion, frustration magnétique, aimant quantique, champ cristallin électrique, diffraction inélastique de neutrons.

ABSTRACT

In the first part of this thesis, we present our muon spectroscopy results of the non-centrosymmetric superconductor LaRhSi₃. Zero magnetic field measurements showed no internal field, suggesting at most a very small triplet component in the superconducting wave function. A temperature scan taken in 35G transverse-field geometry showed a phase transition at H_{c1} . The asymmetry of the muon relaxation spectrum measured at 20mK and field of 150G, which is between the lower and upper critical fields, shows a faster relaxation rate compared to the spectrum obtained at 4K, a behaviour expected in the presence of vortices in the type II superconductor. However, the temperature dependence of the relaxation rate begins to increase already at a temperature twice larger than the T_c of LaRhSi₃ in a field of 150G. In the second part of this document, we present the interpretation of inelastic neutron scattering by crystalline electric fields. These measurements were carried out on powder samples of frustrated quantum magnets SrHo₂O₄ and SrDy₂O₄. Using Stevens operators method, we determined the level scheme due to crystalline electric field effects using a point charge model and fitted it to the experimental data. For the SrDy₂O₄ we found a ground state that appears to be composed of four quasi-accidental degenerate states that carry a non zero magnetic moment even though susceptibility measurements did not indicate magnetic order above 50mK. For the SrHo₂O₄, the ground state is a pair with a $6.94(8)\mu_B$ magnetic moment. This last value fits with experimental data.

Keywords: Unconventional Superconductivity, μ SR, Non-centrosymmetric, Quantum magnet, Crystalline electric field, Inelastic neutron diffraction.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES ANNEXES	xi
LISTE DES SIGLES	xii
NOTATION	xiii
DÉDICACE	xiv
REMERCIEMENTS	xv
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 Supraconductivité	1
1.1.1 Théorie BCS et couplage phononique	4
1.2 Frustration Magnétique	6
1.3 Contribution de l'auteur de ce document	9
CHAPITRE 2 : ÉTUDE μSR D'UN SUPRACONDUCTEUR SANS SYMÉ-	
TRIE D'INVERSION	10
2.1 Montage et technique expérimentale de μ SR à TRIUMF	10
2.1.1 Spectroscopie μ SR en champ nul	12
2.1.2 Spectroscopie μ SR en champ transverse	14
2.2 Échantillon de LaRhSi ₃	17
2.2.1 Mesures en champ nul	19

2.2.2	États Meissner et mixte sous H_{c1} .	20
2.2.3	États mixte et trace du réseau de vortex Abrikosov entre H_{c1} et H_{c2} .	26
2.3	Mesure de la longueur de pénétration	30
2.4	Conclusion.	32
CHAPITRE 3 : CHAMPS CRISTALLINS ÉLECTRIQUES DANS UN AIMANT QUANTIQUE FRUSTRÉ		34
3.1	Susceptibilité et ordres magnétiques du SrR_2O_4 ($R = Dy$ ou Ho)	34
3.2	Structure locale des terres rares	36
3.3	Règles de Hund appliquées aux orbitales $4f$	39
3.4	Théorie des opérateurs équivalents de Stevens	40
3.5	Spectroscopie de neutrons inélastiques	43
3.6	Spectre du $SrDy_2O_4$	48
3.6.1	Modèle théorique des charges ponctuelles appliqué à l'ion Dy^{3+}	48
3.6.2	Méthode de régression numérique.	52
3.6.3	Régression du spectre expérimental dans le cas du Dy^{3+}	53
3.7	Spectre du $SrHo_2O_4$	56
3.7.1	Modèle théorique des charges ponctuelles appliqué à l'ion Ho^{3+}	56
3.7.2	Régression du spectre expérimental dans le cas du Ho^{3+}	58
3.8	Conclusion	60
CHAPITRE 4 : CONCLUSION		62
BIBLIOGRAPHIE		64

LISTE DES TABLEAUX

3.I	Application des règles de Hund sur le Dy^{3+} et Ho^{3+}	40
3.II	Valeurs de $\langle r^n \rangle$ en terme de a_0	43
3.III	Valeurs de χ_n en terme de a_0	43
3.IV	Valeurs théoriques des facteurs B_n^m du Dy^{3+} (en meV)	49
3.V	Valeurs théoriques des positions relatives des états énergétiques (en meV) du Dy^{3+}	49
3.VI	Valeurs optimisées par la méthode Monte-Carlo des facteurs B_n^m (en meV) du Dy^{3+} par rapport au spectre expérimental	53
3.VII	Valeurs optimisées des positions relatives des états énergétiques (en meV) du Dy^{3+} à partir du spectre expérimental	54
3.VIII	Valeurs théoriques des facteurs B_n^m (en meV) pour le Ho^{3+}	56
3.IX	Valeurs théoriques des positions relatives des états énergétiques (en meV) du Ho^{3+}	56
3.X	Valeurs optimisées par la méthode Monte-Carlo des facteurs B_n^m (en meV) du Ho^{3+} par rapport au spectre expérimental	58
3.XI	Valeurs optimisées des positions relatives des états énergétiques (en meV) du Ho^{3+} à partir du spectre expérimental	59
II.I	Table des opérateurs équivalents de Stevens	xviii
III.I	Paramètres de structure du $SrRE_2O_4$ à température de la pièce	xix
III.II	Symétrie du groupe $Pnam$ (n^o 62)	xx
IV.I	Paramètres de structure du $LaRhSi_3$ à température de la pièce	xxii
IV.II	Symétries du groupe $I4mm$ (n^o 107)	xxiii

LISTE DES FIGURES

1.1	Structure magnétique des vortex d'Abrikosov	3
1.2	Couplage magnétique de la surface de Fermi	5
1.3	Interactions antiferromagnétiques de spin d'Ising normale et frustrée	6
1.4	Analogie 3D des réseaux frustrés	7
1.5	Analogie glace / glace de spin.	8
1.6	Extrapolation de la température de Curie-Weiss comparée à la température de Néel	8
2.1	Salle des muons à TRIUMF	11
2.2	Désintégration et comportement des muons	12
2.3	Montage expérimental d'implantation M15 en champ nul	12
2.4	Spectre théorique Kubo-Toyabe de ZF- μ SR	13
2.5	Montage expérimental d'implantation M15 en champ transverse	14
2.6	Spectre brut tiré de part et autre de l'échantillon	15
2.7	Signal brut d'asymétrie en fonction du temps sous 135G	16
2.8	Distribution et effet du champ dans un supraconducteur dans la phase vortex d'Abrikosov	17
2.9	Structure et échantillon du LaRhSi ₃	18
2.10	Diagramme de phase du LaRhSi ₃	19
2.11	Mesure en champ nul de l'asymétrie du LaRhSi ₃	20
2.12	Asymétrie corrigée du LaRhSi ₃ sous H _{c1}	21
2.13	Asymétrie en fonction de la température à 35G sur plaque d'argent	22
2.14	Diagramme de phase du LaRhSi ₃ et dépendance en température de la fréquence dans l'état Meissner	22
2.15	Fréquences associées aux domaines distincts dans l'état Meissner	23
2.16	Phase transitoire de l'état Meissner et aimantation en fonction du champ magnétique appliqué	25
2.17	Asymétrie en fonction de la température à 150G	26
2.18	Taux de relaxation du LaRhSi ₃ à 150G	28

2.19	Taux de relaxation à 150G comparé aux diagrammes de phases du LaRhSi ₃ et de l'étain	29
2.20	Longueur de pénétration du LaRhSi ₃ à 150G et du PrOs ₄ Sb ₁₂ à 100G	32
3.1	Susceptibilité du SrDy ₂ O ₄ et SrHo ₂ O ₄	35
3.2	Transition vers l'ordre magnétique 2D du SrHo ₂ O ₄ par diffraction élastique de neutrons	36
3.3	Ordre magnétique du SrHo ₂ O ₄ sondée par diffraction élastique de neutrons	37
3.4	Maille élémentaire du SrHo ₂ O ₄	38
3.5	Symétrie locale de la terre rare dans le SrRE ₂ O ₄ (RE = Dy ou Ho)	39
3.6	Schéma du montage de temps de vol	44
3.7	Patron de diffraction inélastique de neutron pour le SrDy ₂ O ₄ à 5K en fonction du vecteur d'onde et de l'énergie.	45
3.8	Spectre d'absorption inélastique brut du SrHo ₂ O ₄ à 5K en fonction de l'énergie	45
3.9	Comparaison de deux spectres d'absorption du SrHo ₂ O ₄ à 5K pour deux intervalles de Q distincts	46
3.10	Spectre d'absorption du SrDy ₂ O ₄ pour $Q = [0, 2.5] \text{ \AA}^{-1}$ à diverse température	47
3.11	Intensité intégrée du pic à 4meV pour le SrDy ₂ O ₄ à différentes températures	48
3.12	Comparaison entre le spectre d'absorption inélastique théorique et expérimental des neutrons sur l'ion Dy ³⁺ à 5K	51
3.13	Spectre d'absorption à 5K et ajustement théorique pour le Dy ³⁺	54
3.14	Comparaison entre le spectre d'absorption inélastique théorique et expérimental des neutrons sur l'ion Ho ³⁺ à 5K.	57
3.15	Spectre d'absorption à 5K et ajustement théorique pour le Ho ³⁺	59
III.1	Maille élémentaire détaillée du SrRE ₂ O ₄ (RE = Ho ou Dy)	xxi
IV.1	Maille élémentaire du LaRhSi ₃	xxiv

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	A - Conversion d'opérateurs spaciaux en opérateurs de moment angulaire	xvi
Annexe II :	B - Opérateurs de Stevens	xviii
Annexe III :	C - Structure du SrRE_2O_4	xix
Annexe IV :	D - Structure du LaRhSi_3	xxii

LISTE DES SIGLES

μ SR	Résonance de spin muonique
AFM	Antiferromagnétique
CEF	Champ cristallin électrique
RE	Rare earth (Terre rare)
SANS	Small Angle Neutron Scattering (diffusion de neutron à petits angles)
SC	Supraconducteur
TF- μ SR	Mesure de résonance de spin muonique en champ transverse
TOF	Time of flight (Diffraction résolue dans le temps ou Temp de vol)
ZF- μ SR	Mesure de résonance de spin muonique en champ nul

NOTATION

C_{1h}	Symétrie selon un plan de réflexion uniquement
$Pnam$	Groupe de symétrie n° 62 selon les <i>International Tables for Crystallography, Volume A : Space Group Symmetry</i>
$I4mm$	Groupe de symétrie n° 107 selon les <i>International Tables for Crystallography, Volume A : Space Group Symmetry</i>
\mathcal{H}	Hamiltonien quantique
λ_L	Longueur de pénétration de London
ξ_0	Longueur de cohérence du supraconducteur
μ^+	Muon positif
β	$(k_B T)^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann (8.617×10^{-2} meV/K)
T_N	Température de Néel

À ma famille.

REMERCIEMENTS

Tout les efforts semblent souvent jeter une ombre sur tous les sacrifices qui ont été faits pour avoir l'opportunité de faire ledit travail. Je ne serais pas à ce point dans ma vie sans l'éducation et l'encadrement de mes parents et de ma famille que j'aime énormément. Je veux les rendre fiers et je ne m'en cache pas.

Sans l'appui de mon professeur, Andrea Bianchi, je n'aurais probablement pas eu l'occasion d'embarquer dans ce merveilleux voyage de découverte. Merci de tout coeur de la confiance que vous m'avez accordée et merci des efforts que vous faites jour après jour pour nous communiquer votre savoir et votre passion. Nous n'avons peut-être pas encore notre laboratoire, mais nous avons toujours la motivation !

Merci à tous ceux avec qui j'ai travaillé partout dans le monde. Un merci particulier à Gabriel Seyfarth pour l'aide et les échantillons, à Jorge Gavilano pour l'aide et l'inspiration, à Gerald Morris pour les explications et à Michel Kenzelmann pour l'occasion de travailler sur un si beau projet.

Merci à tous mes ami(e)s qui ont toujours eu le bon mot ou la bonne marque de whisky pour me changer les idées dans les périodes de « over-load ». Les jeudis de Dan, les images « duct-tappées » dans mon ordi, les raptors-messie et Pedro de Madrid. Un environnement de travail sain est un environnement de travail où tout peut arriver.

Et finalement, merci Myriam ! Merci de continuer à m'endurer et de m'aimer aussi fort que je t'aime. Merci d'avoir traduit ce texte en français. Fais passer le message à ton ancien département : j'espère que ma contribution à la science est suffisante pour me faire pardonner.

Merci !

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Afin d'avancer la compréhension de l'interaction entre le spin et l'orbite des électrons, nous avons besoin de modèles expérimentaux qui permettent de tester les théories. De cette façon, la supraconductivité et la frustration magnétique sont deux systèmes qui nous laissent attaquer la question.

Dans la théorie BCS qui explique la supraconductivité conventionnelle, comme celle de l'étain, la fonction d'onde représentant l'état supraconducteur est la superposition de deux d'électrons couplés par l'interaction entre les électrons et les vibrations de la maille cristalline, les phonons. Dans ce cas, la fonction d'onde décrivant les électrons dans l'état supraconducteur peut être séparée en une partie orbitale et une partie de spin. Si le cristal perd la symétrie d'inversion, on ne peut plus les distinguer et, par conséquent, la fonction d'onde devient beaucoup plus complexe.

De la même façon, un arrangement des spins avec des interactions antiferromagnétiques de manière à empêcher la formation d'un ordre conventionnel produit une frustration dans le système. De cette frustration naissent des phénomènes magnétiques complexes à basse température lorsque les interactions fortes forcent l'apparition d'ordre magnétique. La compréhension de ces phénomènes est présentement un sujet chaud de la physique.

1.1 Supraconductivité

En 1911, le Dr H. K. Onnes observa un phénomène nouveau dans un échantillon de mercure [1]. Sous une température de 4.2K la résistance au passage du courant électrique disparaissait brusquement. On nomma ce phénomène supraconductivité.

Ce phénomène entraîne des implications encore plus fascinantes. Puisque le courant circule sans résistance, donc sans perte d'énergie, des boucles de supercourant peuvent se former à la surface du supraconducteur (SC) sous l'effet d'un champ magnétique externe blindant ainsi l'intérieur. Il faudra attendre 1935 pour que les frères London proposent l'ébauche d'une explication de ce phénomène électromagnétique [2]. Avec des

arguments de minimisation de l'énergie libre et une judicieuse application des lois de Maxwell, ils trouvèrent que la configuration du champ magnétique interne doit suivre l'équation 1.1 où \vec{H} est le dit champ magnétique et λ_L , la longueur de pénétration caractéristique. Cette dernière est quant à elle donnée par l'équation 1.2 où n_s est le nombre d'électrons supraconducteurs par cm^3 , m est la masse électronique, c est la vitesse de la lumière et e est la charge de l'électron. Le champ magnétique pénètre donc dans le SC, mais chute exponentiellement avec une longueur caractéristique λ_0 [3] jusqu'à finalement être nul en son coeur. Cette phase de la supraconductivité est l'état Meissner.

$$\vec{H} + \lambda_L^2 \cdot \nabla \times (\nabla \times \vec{H}) = 0 \quad (1.1)$$

$$\lambda_L^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \quad (1.2)$$

De la même façon, ils ont défini la longueur de corrélation du supraconducteur. Celle-ci, dénotée ξ_0 et donné par l'équation 1.3, détermine l'étalement de la fonction d'onde qui décrit la supraconductivité dans le matériau. v_F est défini comme la vitesse associée à l'énergie de Fermi, \hbar est la constante de Plank divisée par 2π et Δ est le gap énergétique SC.

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta} \quad (1.3)$$

Ces deux paramètres nous permettent d'expliquer les différents comportements qu'ont les SC.

D'une part, si $\lambda_L \ll \xi_0$, le volume supraconducteur diminue au fur et à mesure que le champ magnétique pénètre le SC jusqu'à ce que le rayon caractéristique dudit volume soit plus petit que ξ_0 . À ce moment, le système subit une transition de phase vers son état normal [4]. On appelle cette classe de SC supraconducteurs de type I ou de Pippard puisqu'il fut le premier à suggérer ce comportement. Les métaux simples tels l'aluminium ou l'étain sont de ce type.

D'autre part, si $\lambda_L \gg \xi_0$, le comportement à haut champ change radicalement. Au fur et à mesure que le champ magnétique augmente, le système minimise son énergie en laissant passer le champ en son sein. La phase supraconductrice persiste malgré tout. En effet, puisque la longueur de cohérence ξ_0 de la phase supraconductrice est beaucoup plus petite que λ_0 , le cristal demeure supraconducteur entre les lignes de champs.

Celui-ci forme des boucles de supercourant autour de ces lignes de champ afin d'écranter le reste du volume et ainsi de maintenir le volume supraconducteur en champ nul. Le système passe donc de l'état Meissner à un état mixte. Une fraction du volume demeure supraconductrice et une fraction retourne à son état normal : ces zones normales et les boucles de supercourant qui les entourent se nomment vortex d'Abrikosov [5]. Il est important de noter que chacun de ces vortex ne contient qu'un seul quanta de flux magnétique, ϕ_0 , défini à l'équation 1.4. h y représente la constante de Planck. Cette classe de SC est connue sous les noms supraconducteurs d'Abrikosov ou type II. Les cristaux contenant des métaux de transition tels que le Nb_3Sn , le V_3Ga et le LaRhSi_3 sont de ce type.

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.0678 \times 10^{-15} \text{Wb} \quad (1.4)$$

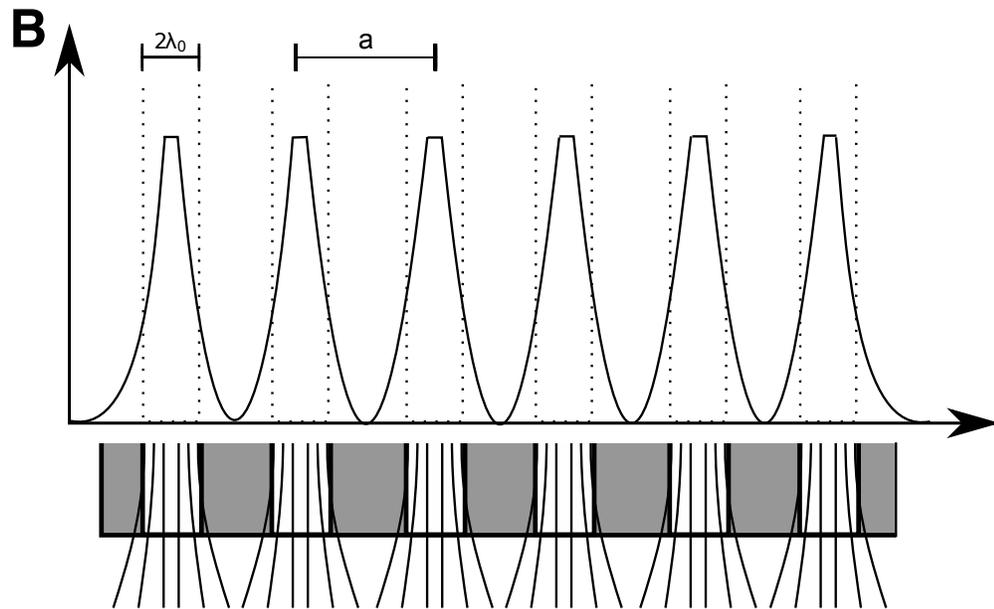


Figure 1.1: Haut : diagramme du flux magnétique le long d'un axe passant au coeur d'une ligne de vortex à une distance a . La longueur de pénétration, λ_0 , représente ici la demi-largeur à mi-hauteur de la distribution des lignes de champ dans le vortex. Bas : Profil de coupe d'un SC à travers la coeur d'une ligne de vortex avec les lignes de champs concentrées dans les vortex.

Les vortex s'organisent selon un réseau régulier 2D dans le plan perpendiculaire au champ. Leur densité surfacique est directement reliée au champ appliqué et ils se re-

poussent entre eux tels des petits solénoïdes. La distribution de champ magnétique suit un profil montré dans la figure 1.1 avec des zones de champ non nul où la supraconductivité disparaît et des zones où le champ chute à zéro, laissant ainsi les propriétés supraconductrices intactes.

La méthode de résonance de spin muonique (μ SR), utilisée pour étudier l'aimantation à l'intérieur des SC, exploite les propriétés de ces vortex puisqu'elle est très sensible aux champs locaux propres à chaque site d'implantation des muons. Elle permet aussi de déterminer si la composante spin de la fonction d'onde est dans un état antisymétrique (singulet) ou symétrique (triplet). Seule une fonction d'onde triplet aura un moment magnétique non-nul.

1.1.1 Théorie BCS et couplage phononique

Le premier modèle expliquant la supraconductivité conventionnelle, la théorie BCS, a valu un prix Nobel à Bardeen, Cooper et Schrieffer en 1957 [6]. Ceux-ci proposent une situation où un potentiel attractif existe entre deux électrons. L'équation 1.5 présente un modèle simple de potentiel attractif entre deux électrons de vecteur d'onde \mathbf{k} et \mathbf{k}' autour de l'énergie de Fermi E_F . Ici V est constant et Ω est le volume du système. ω_D est la fréquence de Debye. Ce modèle suppose que seuls les électrons à $\pm\hbar\omega_D$ de l'énergie de Fermi peuvent former des paires sous l'action de ce potentiel [7]. Le terme $\hbar\omega_D$ représente donc la plage d'énergie où le potentiel entre deux électrons médiés par les phonons est attractif. Puisqu'aucun état stable n'existe à l'intérieur de cette plage d'énergie autour de E_F , une excitation dont l'énergie est inférieure à $\hbar\omega_D$ retombera automatiquement dans l'état supraconducteur. Par contre, une excitation supérieure à $\hbar\omega_D$ diminuera la proportion d'électrons accessibles dans la phase supraconductrice.

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -\frac{V}{\Omega} & \text{pour } \begin{cases} E_F < \frac{\hbar^2 k^2}{2m} < E_F + \hbar\omega_D \\ E_F < \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} < E_F + \hbar\omega_D \end{cases} \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (1.5)$$

Les paires ainsi formées ne sont pas à proprement parler des paires distinctes. L'état supra est plutôt un état n-corps décrit par le produit normalisé de toutes les paires potentiellement créées par les n électrons. Nous parlons donc de quasi-particules nées d'un milieu à plusieurs corps en interaction.

Cette théorie permet de réduire la fonction d'onde supraconductrice à une composante de spin et une composante spatiale. Puisque la fonction d'onde supraconductrice doit être antisymétrique, les deux composantes doivent être de symétrie différente. Sans la symétrie d'inversion dans le cristal et en cas d'interaction forte entre le spin et l'orbite électronique, la composante spatiale est une combinaison d'états singulet et triplet, appelée symétrie mixte. La composante spin doit ainsi être de symétrie mixte elle aussi [8] afin que la fonction d'onde supraconductrice demeure antisymétrique. De plus, comme le montre la figure 1.2 [9–12], l'application d'un champ magnétique divisera la surface de Fermi puisque les électrons réagiront distinctement. Le moment cinétique final de l'état supraconducteur sera potentiellement non nul et le couplage total sera dit non conventionnel. [13]

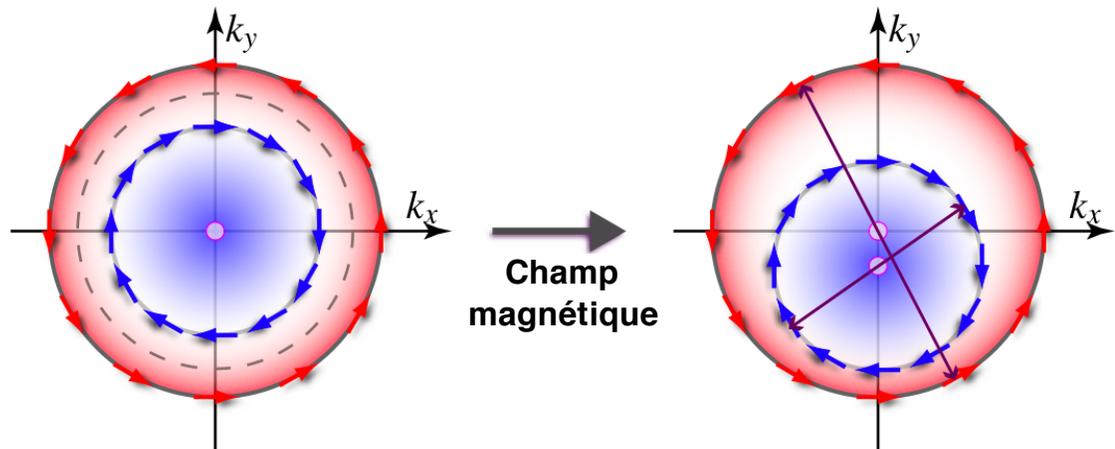


Figure 1.2: Sous l'application d'un champ magnétique, la surface de Fermi se sépare en deux composantes puisque la surface de Fermi n'a pas de symétrie d'inversion. Le champ perturbe indépendamment les deux directions de spin [14].

La quête de compréhension des propriétés de la supraconductivité non conventionnelle produites par la perte de symétrie d'inversion est au coeur du Chapitre 2.

Le LaRhSi_3 étudié ici se cristallise dans une cellule sans symétrie d'inversion, ce qui formera possiblement un état supraconducteur non conventionnel. Nous avons choisi d'étudier ses propriétés puisque cette combinaison de singulet et de triplet lorsque soumis à un champ magnétique revêt d'intéressantes propriétés.

1.2 Frustration Magnétique

La frustration magnétique, tout comme le concept social de frustration, se produit lorsque deux interactions entrent en compétition. Il n'est donc pas surprenant qu'en 1977 Villain et Toulouse [15, 16] aient suggéré le terme frustration au même moment dans des articles indépendants.

Un type de frustration est dite géométrique. Elle est produite par les contraintes imposées par la configuration des spins en interaction. Le cas le plus simple d'antiferromagnétisme se produit si des spins d'Ising en alternance *up/down* sont placés sur un réseau carré (figure 1.3a). Par contre, dans un réseau triangulaire, une alternance *up* et *down* implique qu'il y aura toujours au moins un site sur chaque triangle qui ne pourra pas être satisfait en terme d'interaction antiferromagnétique (voir figure 1.3b).

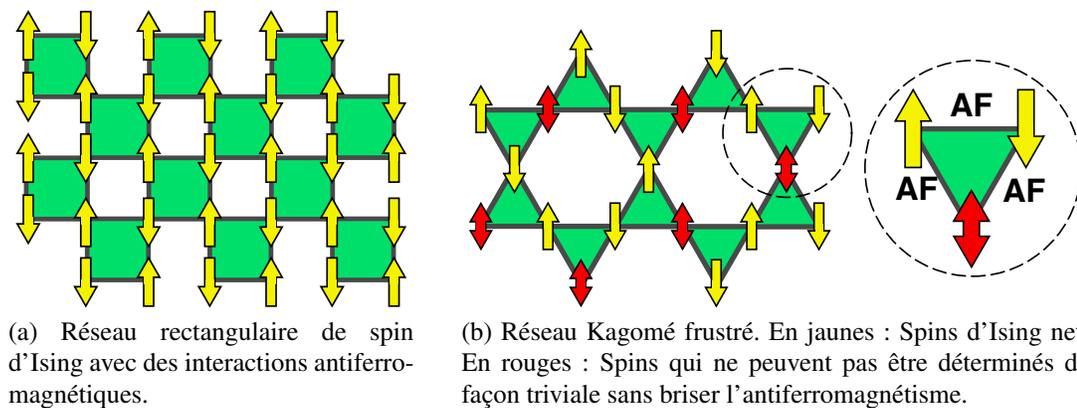


Figure 1.3: Interactions antiferromagnétiques de spin d'Ising normale et frustrée

Les deux configurations sur ces sites sont donc en compétition à cause de l'interaction antiferromagnétique. Lorsqu'on abaisse en température du système afin de lui faire atteindre son état fondamental, on remarque qu'il conserve une grande quantité d'entropie [17]. Selon le deuxième principe de la thermodynamique, l'entropie devrait être nulle à température nulle. Cependant, en conséquence de la frustration, les 2^{2n} configurations de l'état « fondamental » engendreront une entropie résiduelle de $S_0 = k_B \ln(\Omega) = Nk_B \ln(3/2)$ à basse température. Ω est l'ensemble des états accessibles au système. Comme l'entropie doit absolument devenir nulle à température nulle, le système devra réagir afin de mettre fin à cette frustration.

En trois dimensions (figure 1.4), le problème change légèrement. Une des situations

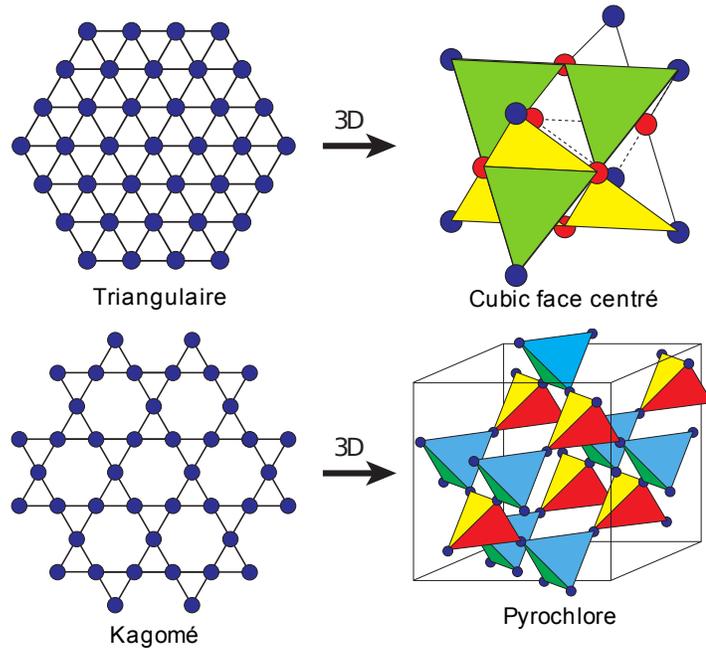


Figure 1.4: Analogie 3D des réseaux frustrés [18]

de frustration possible se nomme la glace de spin ou « spin-ice ». Comme le montre la figure 1.5b, les spins se disposent en suivant les « ice rules » : deux « in », deux « out » [19, 20]. Deux spins s'orientent vers le centre du tétraèdre et les deux autres vers les centres des tétraèdres voisins.

Une méthode pour jauger le niveau de frustration d'un système est de comparer les mesures de susceptibilité magnétique et la loi de Curie-Weiss. La loi de Curie-Weiss nous permet habituellement de prédire la température où l'ordre antiferromagnétique apparaît. Il suffit d'extrapoler linéairement l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température et on obtient la température Curie-Weiss, θ_{cw} (équation 1.6) ([21–23]).

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_{cw}}, \quad T \gg T_c \quad (1.6)$$

En comparant cette valeur et la vraie température à laquelle le système s'ordonne, nommée température de Néel T_N dans le cas de l'antiferromagnétisme, on réalise que les deux valeurs sont très proches dans un système sans frustration alors que T_N est beaucoup plus petit que θ_{cw} dans le cas frustré (voir figure 1.6).

Le SrDy_2O_4 et le SrHo_2O_4 semblent avoir un haut niveau de frustration puisque

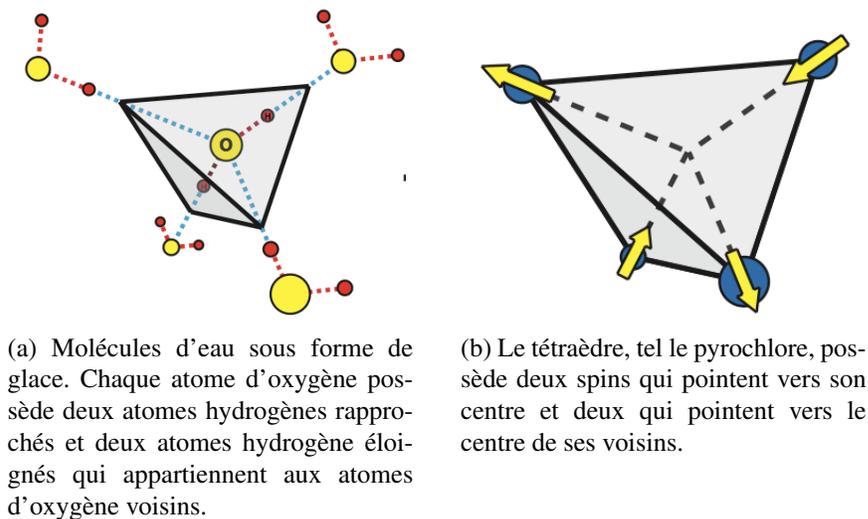


Figure 1.5: Analogie glace / glace de spin.

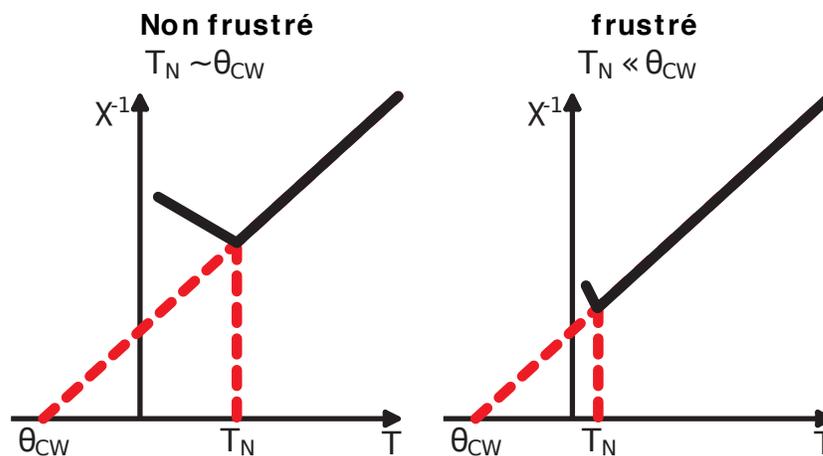


Figure 1.6: Extrapolation linéaire de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température comparée à la température de Néel pour un système non frustré (à gauche) et frustré (à droite)

θ_{CW} est beaucoup plus grand que T_N . En fait, dans le SrDy_2O_4 aucun ordre magnétique n'a été observé au-dessus de 50mK d'après une expérience de μSR [24]. Leur entropie résiduelle respective est élevée. Il sera intéressant de savoir quel est le type d'ordre magnétique à basse température dans le SrDy_2O_4 et si leur entropie élevée mène à un nouvel état fondamental. Pour ce faire, il nous faudra d'abord déterminer l'état fondamental de chaque système. Un modèle de champ cristallin généré par symétrie locale

sera discuté dans le Chapitre 3.

1.3 Contribution de l'auteur de ce document

Dans le cadre de la maîtrise, j'ai effectué toutes les mesures de résonance de spin muonique à TRIUMF sur le supraconducteur sans symétrie d'inversion LaRhSi_3 . Ce travail a été accompli avec la collaboration de Dr Seyfarth, qui a produit les échantillons ; Dr Morris, le contact sur place à TRIUMF ; Prof Kiefl et Prof Bianchi. La préparation des échantillons a été un travail collectif auquel j'ai pris part en alignant les cristaux sur une plaque de GaAs. J'ai traité les données avec l'aide des Drs Morris et Seyfarth en me basant sur la théorie des supraconducteurs de type II présenté dans ce chapitre. La technique s'appuie sur les effets du champ magnétique appliqué sur le supraconducteur et les propriétés des réseaux de vortex Abrikosov. La compréhension de la nature de l'ordre supraconducteur de ce cristal est la motivation de ce travail.

J'ai aussi eu à traiter les spectres d'absorption énergétique produits par la diffraction inélastique de neutrons sur les aimants quantiques frustrés SrDy_2O_4 et SrHo_2O_4 . Les poudres des matériaux ont été produites par Prof. Cava du département de chimie de Princeton et les spectres ont été produits à ISIS et PSI par l'équipe du Dr Kenzelmann. Ma contribution se limite à l'analyse des spectres de temps de vol (time of flight ou TOF) grâce à un modèle de champs cristallins électriques de charges ponctuelles et le calcul des opérateurs de Stevens du système. J'ai analysé les niveaux énergétiques dans ces systèmes par la théorie des perturbations et optimisé les spectres énergétiques théoriques par un algorithme Monte-Carlo. Le but était de définir le niveau énergétique fondamental pour chaque matériau, comprendre la nature de l'ordre magnétique qu'on y trouve et possiblement déterminer le caractère de la frustration magnétique.

CHAPITRE 2

ÉTUDE μ SR D'UN SUPRACONDUCTEUR SANS SYMÉTRIE D'INVERSION

Ce chapitre porte sur le LaRhSi_3 , un supraconducteur sans inversion de symétrie. Un bref survol de la méthode de résonance de spin muonique (μ SR) sera présenté. Puis les résultats des mesures en champ nul, dans l'état Meissner et dans la phase vortex Abrikosov effectués au centre de recherche TRIUMF à Vancouver seront discutés. Finalement, la longueur de pénétration, calculée suivant la méthode présentée dans l'article de Shu *et al.* [25], sera comparée aux résultats connus du $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$.

2.1 Montage et technique expérimentale de μ SR à TRIUMF

La résonance de spin muonique, ou μ SR, est une technique de plus en plus utilisée pour sonder les matériaux magnétiques ou supraconducteurs. La technique, développée pour la physique de l'état solide dans les années 40 par F. Rasetti [26] à l'Université Laval, consiste à implanter dans l'échantillon des muons, positifs ou négatifs, et d'observer les variations de leur polarisation. La figure 2.1 présente un plan de l'installation de TRIUMF où nos mesures ont été effectuées avec l'aide de Dr G. Morris et Prof. R. Kiefl.

Le processus de création et de désintégration des muons est présenté aux équations 2.1 et 2.2 [28]. Les muons positifs, μ^+ , sont éjectés dans la ligne de guidage vers les différents montages expérimentaux. Ils sont déjà polarisés au moment de leur création de façon à ce que leurs spins soient antiparallèles à leur direction de propagation.

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu \quad (2.1)$$

$$\mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu \quad (2.2)$$

Nos expériences profitaient du comportement quasi protonique des muons positifs qui se logent dans les interstices et les sites de potentiel minimum dans le cristal. Contrairement à leurs antiparticules, les muons négatifs, μ^- , se comportent comme des électrons lourds, ce qui limite les sites accessibles lors de l'implantation : ceux-ci ont ten-

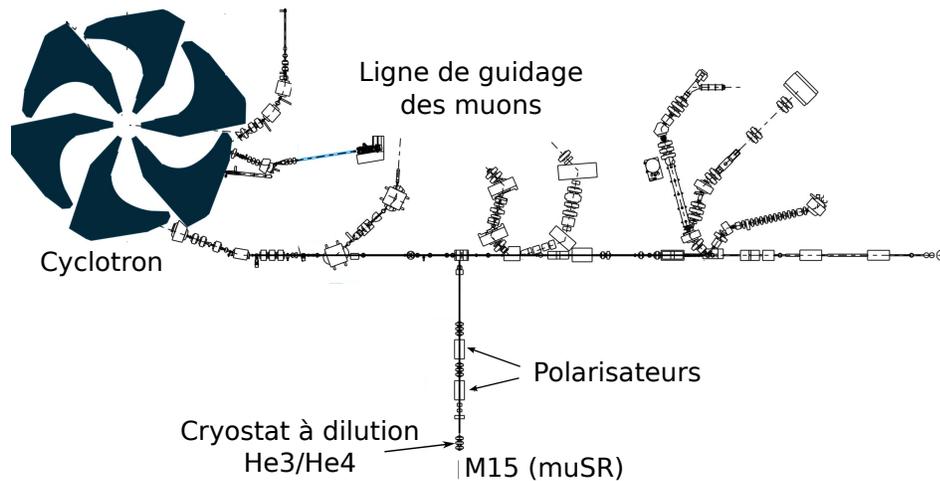


Figure 2.1: Salle des muons à TRIUMF à Vancouver. La collision des protons générés dans le cyclotron sur une cible de carbone produit les muons. Le montage M15 où les mesures ont été effectuées est aussi montré [27].

dance à se lier aux états internes des ions du cristal.

Les muons sont implantés un à la fois dans le cristal. De cette façon, il est possible de bien associer l'activation et la désactivation du détecteur à un seul événement. Une fois implanté, chaque μ^+ perçoit un champ magnétique, soit interne, dans le cas des mesures en champ nul, ou appliqué par une source extérieure. Ainsi, le μ^+ entame sa précession (voir figure 2.2a).

La désintégration des muons a lieu en $2.19703(4) \mu\text{s}$ (référentiel propre) [29] et est favorisée le long de l'axe du spin (figure 2.2b). La détection du positron ainsi créé révèle l'orientation du spin du muon en fonction du temps puisque le muon précesse suivant la fréquence de Larmor (équation 2.3) [30]. Dans cette équation, B est le champ perçu par le muon, e est la charge électronique, g_μ est le facteur g du muon (-2.0023) et m_μ est la masse du muon, soit environ un sixième de la masse d'un proton [28].

$$\omega = -\gamma_\mu B = -\frac{eg_\mu}{2m_\mu} B = \left(13.55 \frac{\text{kHz}}{\text{G}}\right) \cdot B = \left(8.513 \frac{\text{rad}}{\text{sec} \cdot \text{T}}\right) \cdot B \quad (2.3)$$

Chaque événement est comptabilisé en fonction du délai de temps entre l'implantation et la désintégration d'un seul muon. Le signal produit par chaque détecteur est donc une liste de plages temporelles et un nombre d'événements détectés durant cette période. Ce signal est la superposition d'une courbe exponentielle de désintégration et

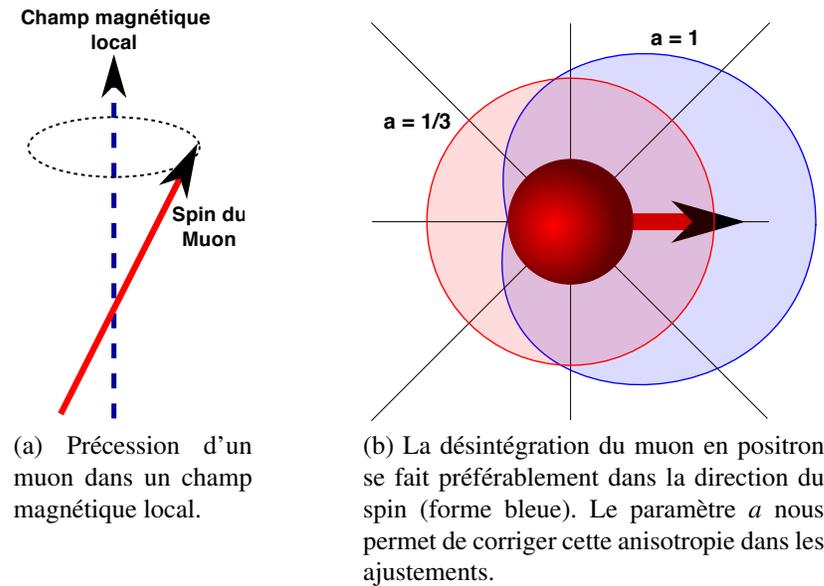


Figure 2.2: Spectre de désintégration et précession des muons soumis à un champ magnétique [28].

d'une oscillation périodique.

2.1.1 Spectroscopie μ SR en champ nul

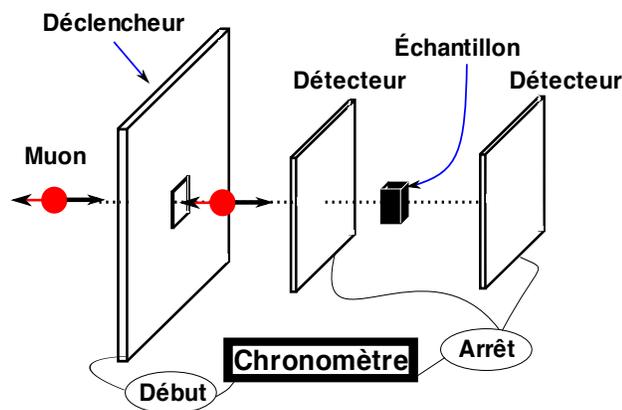


Figure 2.3: Les muons entrent polarisés antiparallèlement à leur direction de propagation. Ils passent ensuite un déclencheur qui active le chronomètre. Les muons s'implantent dans l'échantillon où ils se désintègrent en positrons et en neutrinos en précessant dans le champ magnétique local interne. Les positrons sont ensuite détectés et le chronomètre s'arrête.

Les muons, qui sont naturellement polarisés à 180° de leurs directions de propagation, sont implantés dans le cristal après avoir activé le chronomètre. Si aucun champ n'est appliqué sur l'échantillon, seul le champ créé par le moment magnétique interne affectera les muons. Puisqu'aucun muon n'est au même endroit, chaque muon percevra un champ distinct. Le positron produit par la désintégration du muon est détecté par un des capteurs de part et d'autre de l'échantillon (figure 2.3). La différence des spectres obtenus dans les deux détecteurs se nomme asymétrie (équation 2.4) et nous informe sur le champ interne de l'échantillon.

$$Asymetrie = \frac{I_{arriere} - I_{devant}}{I_{arriere} + I_{devant}} \quad (2.4)$$

$$Asymetrie = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}(1 - \sigma^2 t^2)e^{-\frac{1}{2}\sigma^2 t^2} \quad (2.5)$$

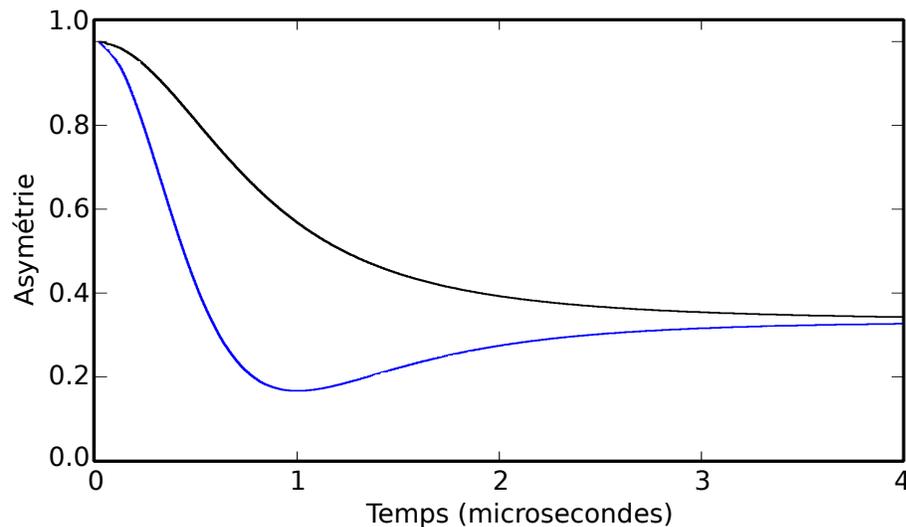


Figure 2.4: Spectre de Kubo-Toyabe de ZF- μ SR. En noir : aucun moment magnétique. En bleu : moment magnétique fort.

L'asymétrie est maximale à $t = 0$ puisque tous les muons qui se désintègrent après si peu de temps sont encore tous polarisés dans la même direction. Au fur et à mesure que les muons se dépolarisent, l'asymétrie chute. La présence d'un moment magnétique interne force les muons à se déphaser beaucoup plus rapidement que dans le cas contraire (figure 2.4). Après un certain temps, l'asymétrie retourne aux environs de $1/3$ de sa

valeur maximale puisque tous les muons sont totalement décorrélés et le tiers d'entre eux sont dans l'axe de détection (équation 2.5) [31]. Ce profil d'asymétrie se nomme Kubo-Toyabe [32].

2.1.2 Spectroscopie μ SR en champ transverse

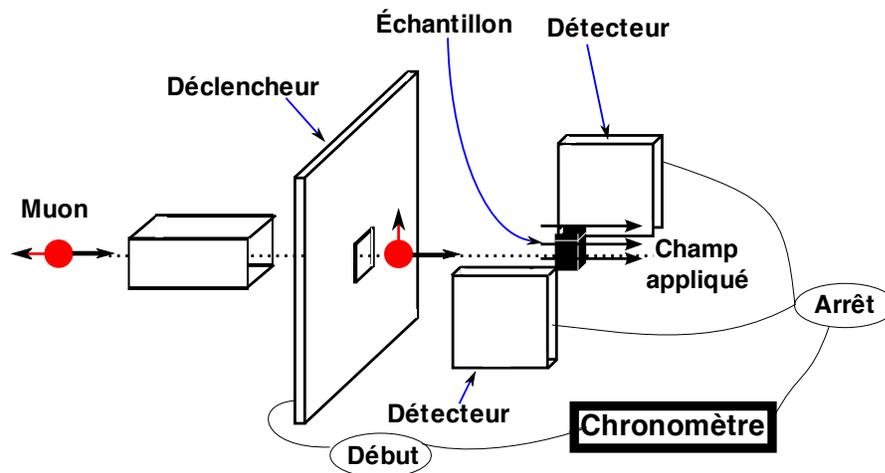


Figure 2.5: Les muons polarisés à 90 degrés par l'application d'un champ magnétique passent un déclencheur qui active le chronomètre. Les muons s'implantent dans l'échantillon où ils se désintègrent en positrons et en neutrinos en précessant dans un champ magnétique. Les positrons sont ensuite détectés et le chronomètre s'arrête.

La situation change dramatiquement lors d'une expérience en champ transverse. Comme dans le cas précédent, les muons sont produits antiparallèles à leur direction de propagation. Grâce à un système d'électroaimants et de champ électrique, ils sont ensuite polarisés à 90 degrés avant d'enclencher le chronomètre. Ils sont ensuite implantés dans l'échantillon et commencent leur précession sous un champ parallèle à leur direction d'entrée. La figure 2.5 montre la position du polarisateur et l'orientation du champ magnétique sur l'échantillon. Tout comme dans le cas en champ nul, l'asymétrie est la soustraction des spectres issus des deux détecteurs, mais, comme le montre l'équation 2.6, les détecteurs utilisés ici sont ceux à gauche et à droite de l'échantillon.

Notons ici que l'incertitude sur l'asymétrie qui en résulte dépend grandement du nombre de cas recensés. L'incertitude croît en fonction du temps puisque l'intensité détectée diminue au fur et à mesure que le temps passe (voir figure 2.6 et 2.7).

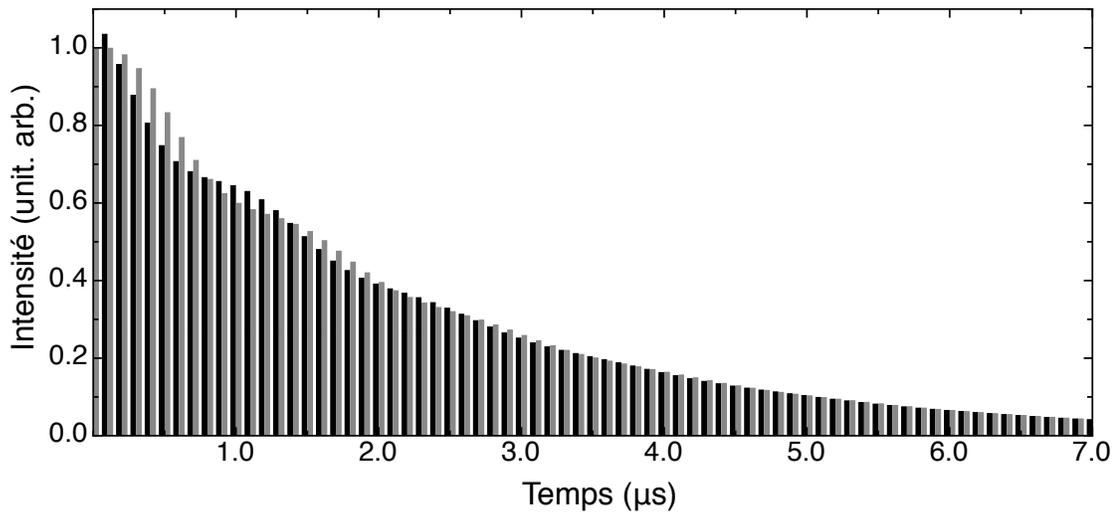


Figure 2.6: En noir : spectre brut tiré du détecteur gauche. En gris : spectre brut tiré du détecteur droit. On observe la superposition d'une décroissance exponentielle et de l'oscillation des muons. L'oscillation disparaît avec le temps puisque les muons deviennent rapidement décorrélés, diminuant ainsi la précision statistique.

$$\text{Asymetrie} = \frac{I_{droite} - I_{gauche}}{I_{droite} + I_{gauche}} \quad (2.6)$$

Ce spectre d'asymétrie contient l'information sur l'effet du champ sur l'échantillon. Dans un échantillon perméable au champ magnétique et sans champ interne intrinsèque, tous les muons resteront en phase et nous obtiendrons l'asymétrie en rouge de la figure 2.7. Dans un milieu qui possède son propre moment magnétique, l'asymétrie sera atténuée en fonction du temps, comme le montre la courbe en bleu de la figure 2.7. Cette atténuation découle simplement du fait que les muons sont des instruments de détection très localisés et le champ magnétique perçu à chaque site d'implantation dépend des propriétés du matériau étudié. Si chaque muon perçoit un champ très différent, le signal se relaxera très rapidement. Au contraire, si le champ est très uniforme, le signal semblera osciller de façon constante.

Une des utilisations de la résonance de spin muonique dans l'étude des supraconducteurs est basée sur la propriété qu'ont les supraconducteurs de type II à produire un réseau périodique de vortex magnétiques. Dans la phase Meissner, le champ est complètement exclu de l'échantillon en dessous de la température critique : le signal perd

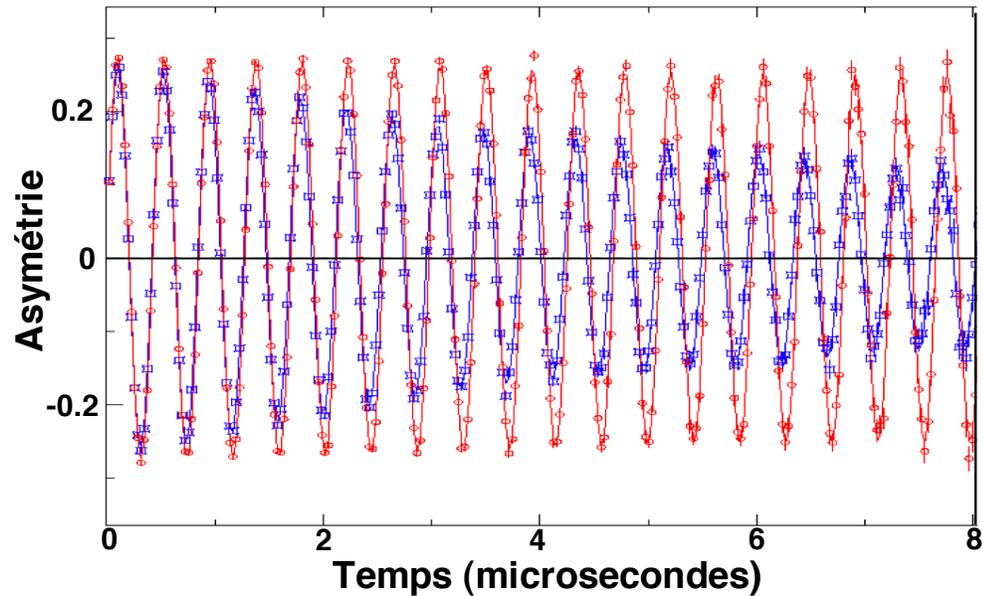


Figure 2.7: Signal brut d'asymétrie en fonction du temps sous 135G pour : Rouge = un échantillon dans la phase normale et Bleu = un échantillon dans une plage de champ où il sera dans l'état mixte. On note une augmentation de l'incertitude causée par une diminution exponentielle du nombre de muons présent dans l'échantillon avec le temps.

soudainement une fraction importante de son asymétrie parce que tous les muons qui s'y trouvent sont soudainement indétectables. Il est donc possible de vérifier quelle fraction du signal provient du signal ambiant et quelle fraction provient de l'échantillon lui-même.

Toutefois, dans la phase vortex d'Abrikosov, le champ pénètre de façon non uniforme dans l'échantillon. Au coeur des vortex, le champ appliqué est très intense tandis qu'entre les vortex, le champ réduit exponentiellement (figure 2.8). Dépendamment de la longueur de pénétration de chaque SC, l'asymétrie se relaxera plus ou moins rapidement selon la longueur de pénétration de chaque SC puisque la différence entre les maxima et les minima sera plus ou moins grande.

Si λ_L est grand, les minima entre les vortex ne seront pas très creux et le pic de la distribution des fréquences sera plus symétrique. Toutefois, si λ_L devient trop grand, la gamme de champs magnétiques perçus par les muons deviendra trop petite et ils sembleront rester en phase jusqu'à se qu'ils se désintègrent.

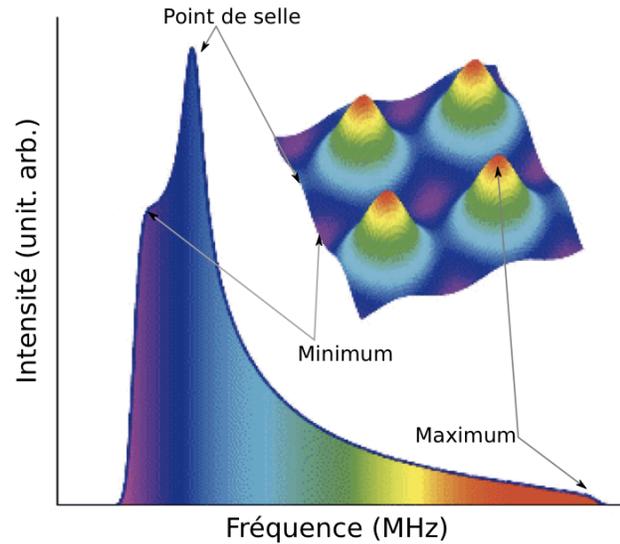
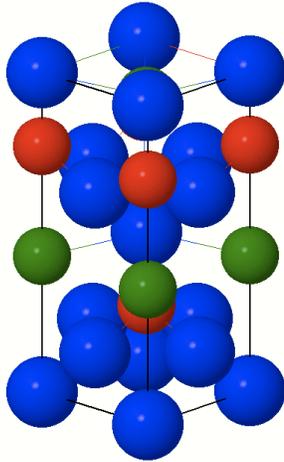


Figure 2.8: Distribution du flux magnétique en réseau de vortex Abrikosov dans un supraconducteur de type II pour un champ supérieur à H_{c1} (en insertion) et transformée de Fourier de l'asymétrie, distribution des fréquences perçues par les muons implantés aléatoirement dans le réseau [33]

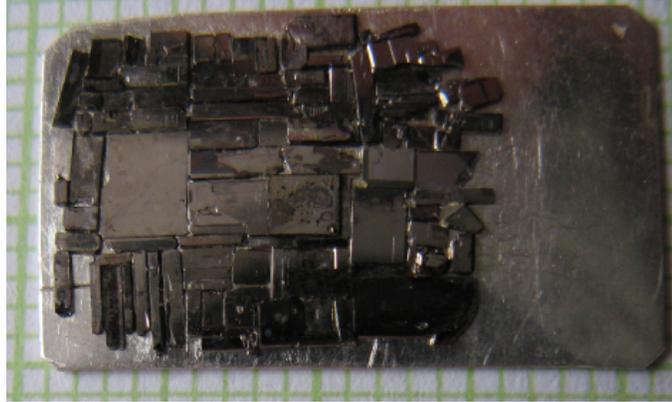
2.2 Échantillon de LaRhSi_3

L'échantillon étudié dans le cadre de cette recherche est le LaRhSi_3 , un SC de type II sans symétrie d'inversion. Ce matériau se cristallise en un réseau orthorhombique de dimension $a = b = 4.272\text{\AA}$, $c = 9.83\text{\AA}$ selon le groupe d'espace $I4mm$ (figure 2.9a et Annexe IV). La croissance de cet échantillon a été effectuée par Dr G. Seyfarth et Dr C. Capan au laboratoire de Pr Z. Fisk à l'Université de Californie à Irvine par la méthode de flux dans un mélange d'étain. Les cristaux ont ensuite été nettoyés sous acide chlorhydrique afin d'en retirer les résidus. Ils ont ensuite été fixés avec de la graisse *apiezo* sur une plaque d'argent pur à 99.99% pour une fraction des mesures présentées dans ce mémoire (figure 2.9b), et sur une plaque de GaAs isolante pour la majorité des mesures. Le tout a ensuite été fixé sur un support d'argent et glissé dans un cryostat à dilution He^3/He^4 afin d'atteindre des températures aussi basses que 20mK, requises pour l'expérience.

Dans un supraconducteur de type I le rapport λ_L/ξ_0 , strictement plus petit que $\frac{1}{\sqrt{2}}$,



(a) Maille unitaire orthorhombique du LaRhSi_3 . Groupe d'espace $I4mm$, $a = b = 4.272 \text{ \AA}$ et $c = 9.83 \text{ \AA}$.



(b) Mosaïque de cristaux de LaRhSi_3 sur une plaque d'argent pur à 99.99% de $13 \times 22 \text{ mm}$

Figure 2.9: Structure et échantillon du LaRhSi_3

produit des zones supraconductrices sous le champ critique. Légèrement sous le champ critique, le champ magnétique pénètre graduellement dans le SC [3]. Puis, au champ critique, la supraconductivité disparaît complètement et le cristal retourne dans son état normal.

Toutefois, dans un SC type II, le rapport λ_L/ξ_0 plus grand que $\frac{1}{\sqrt{2}}$ permet l'intrusion de lignes de champ magnétique dans les zones supraconductrices, au-delà du premier champ critique, et la formation de vortex au coeur des zones supraconductrices sans détruire la supraconductivité. La phase supraconductrice subit donc deux transitions à deux champs différents, respectivement lorsque les lignes de champ pénètrent la zone supraconductrice et lorsque la supraconductivité disparaît complètement.

Des mesures par la méthode de bar de Hall ont été effectuées par [34, 35] à notre demande par C. Putzke, M. Hilke et J. Levebvre à l'University McGill pour déterminer le diagramme de phase du LaRhSi_3 . Cette méthode nous permet de mesurer l'aimantation de notre échantillon en fonction du champ magnétique *via* l'effet Hall d'un substrat semi-conducteur. L'échantillon est placé sur le coeur d'une barre de GaAs. La différence de potentiel induit dans le GaAs est proportionnelle au champ magnétique, ici la somme du champ appliqué et du champ créé par l'aimantation M induit dans l'échantillon. Les

résultats sont présentés dans la figure 2.10. En champ nul, le LaRhSi_3 est supraconducteur sous 2.2K et possède deux champs critiques, H_{c1} et H_{c2} , d'environ 90 et 220G à température nulle. Il est donc dans l'état Meissner sous 90G et dans l'état vortex d'Abrikosov entre 90 et 220G. Les deux champs critiques sont très rapprochés, ce qui suggère un rapport λ_L/ξ_0 proche de l'unité puisque la plage entre H_{c1} et H_{c2} devient nulle aux environs de $\frac{1}{\sqrt{2}}$. La phase vortex est donc restreinte et sensible au changement en température et en champ magnétique. Nous constatons aussi une grande asymétrie selon le plan (a,b) et l'axe c. Deux transitions sont observées le long de l'axe c alors que dans le plan (a,b), un seul champ critique est détecté (points noirs dans la figure 2.10). Cette anisotropie est aussi observée dans les mesures de chaleur spécifique.

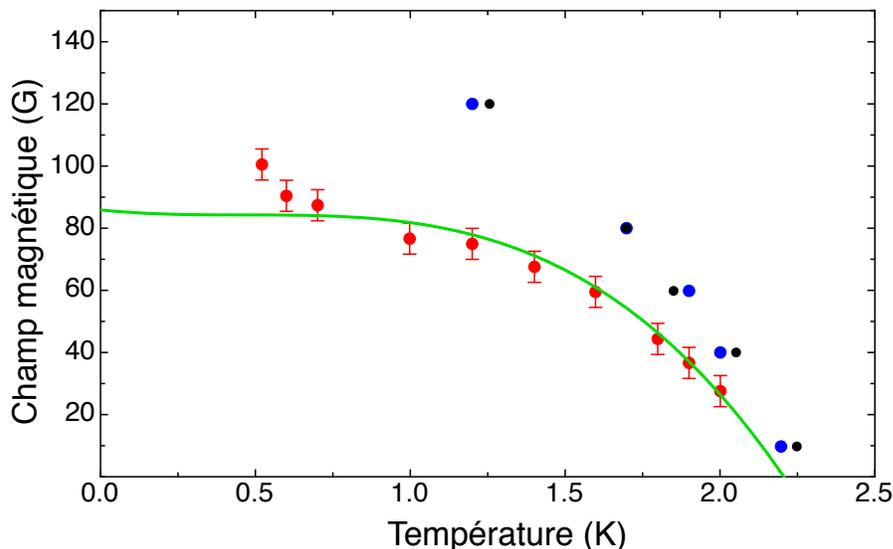


Figure 2.10: Diagramme de phase du LaRhSi_3 . En rouge : Les valeurs de H_{c1} obtenues par mesure de l'aimantation. En bleu : valeurs de H_{c2} obtenues par des mesures de chaleur spécifique le long de l'axe c. En noir : valeur du seul champ critique H_c observable dans le plan (a,b) grâce à la chaleur spécifique. La courbe verte présente un modèle tenant en compte le mélange singulet/triplet dans le pairage électronique [36].

2.2.1 Mesures en champ nul

Afin de déterminer la nature singulet *versus* triplet de la fonction d'onde supraconductrice, nous avons effectué des mesures en champ nul. Les résultats présentés à la

figure 2.11. Nous avons exécuté la première mesure à 4K, au-dessus de la température critique du LaRhSi_3 , et la deuxième à 20mK, la température la plus basse atteinte par notre montage. En prenant en considération les barres d'erreurs provenant de la statistique, il est impossible de distinguer une différence entre les deux courbes. L'optimisation des deux spectres grâce à l'équation 2.5 nous donne une différence bien en dessous de l'incertitude. L'absence de relaxation prononcée et de dépendance en température laisse entrevoir l'absence de moment magnétique interne.

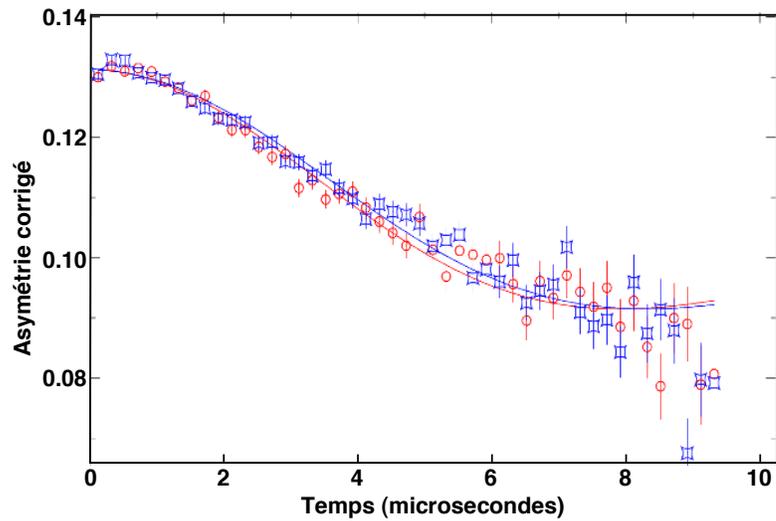


Figure 2.11: Spectre d'asymétrie en champ nul. En rouge : spectre à 4K. En bleu : spectre à 20mK. Les lignes pleines sont le résultat de l'optimisation de l'équation 2.5. On ne note aucune dépendance nette en température du taux de relaxation.

Comme il a été mentionné précédemment, un supraconducteur sans symétrie d'inversion force la composante de spin de sa fonction d'onde supraconductrice à être un mélange d'états singulet et de triplet. La composante triplet de ce mélange porte normalement un moment magnétique. L'absence de moment magnétique dans notre échantillon laisse supposer une fonction d'onde qui n'est pas dominée par l'état triplet [37–39].

2.2.2 États Meissner et mixte sous H_{c1} .

Selon le diagramme de phase, sous la barre des 90G, le LaRhSi_3 est dans l'état Meissner. Nous avons donc mesuré le comportement de l'asymétrie en fonction de la température sous 90G (figure 2.12). Pour un champ de 35G, on remarque une diminu-

tion dramatique de l'amplitude à basse température. Cette perte de signal provient de la portion du volume dans l'état Meissner car les muons qui s'y implantent ne perçoivent pas de champ magnétique. La figure 2.12 provient d'une manipulation effectuée lorsque le cristal de LaRhSi_3 était sur une plaque de GaAs. On y remarque une chute d'environ 40% du signal signifiant que cette fraction des muons s'implante dans un volume dans l'état Meissner.

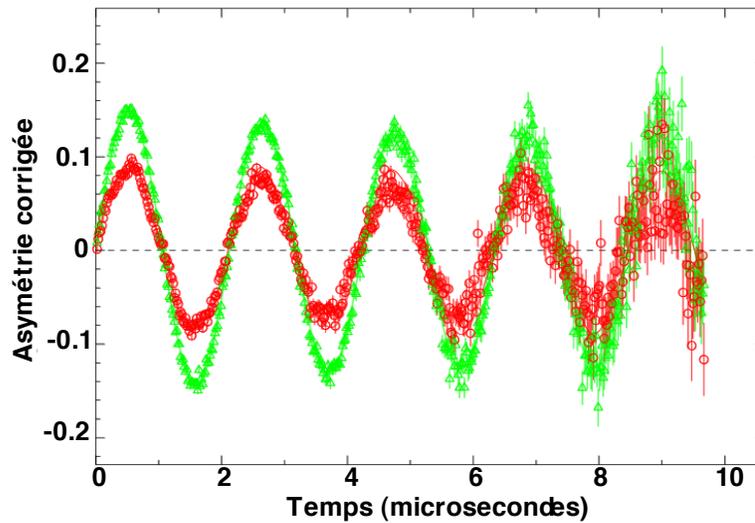


Figure 2.12: Spectre d'asymétrie du LaRhSi_3 sur une plaque de GaAs sous un champ de 35G. En vert : asymétrie à 4K. En rouge : asymétrie à 20mK. Nous observons une chute d'environ 40% de l'asymétrie.

Afin de faire ressortir l'information comprise par l'asymétrie, nous avons utilisé un modèle considérant les contributions de l'état Meissner, du signal de fond et du volume dans l'état mixte [40] (équation 2.7). En appliquant ce modèle sur l'asymétrie provenant d'une manipulation effectuée lorsque le cristal était sur une plaque d'argent, on observe une chute de plus de 80%. Cet effet est présenté à la figure 2.13.

$$Asymetrie = \sum_{i=1}^2 A_i \cdot \cos(t \cdot \omega_i) + A_{BG} \cdot \cos(t \cdot \omega_{BG}) \quad (2.7)$$

On remarque également que l'asymétrie chute aux environs de 2K en accord avec la valeur de T_c attendu à ce champ sur le diagramme de phase. La fréquence de l'état Meissner issue de cette optimisation s'accorde aussi avec T_c , comme on peut le voir sur la figure 2.14.

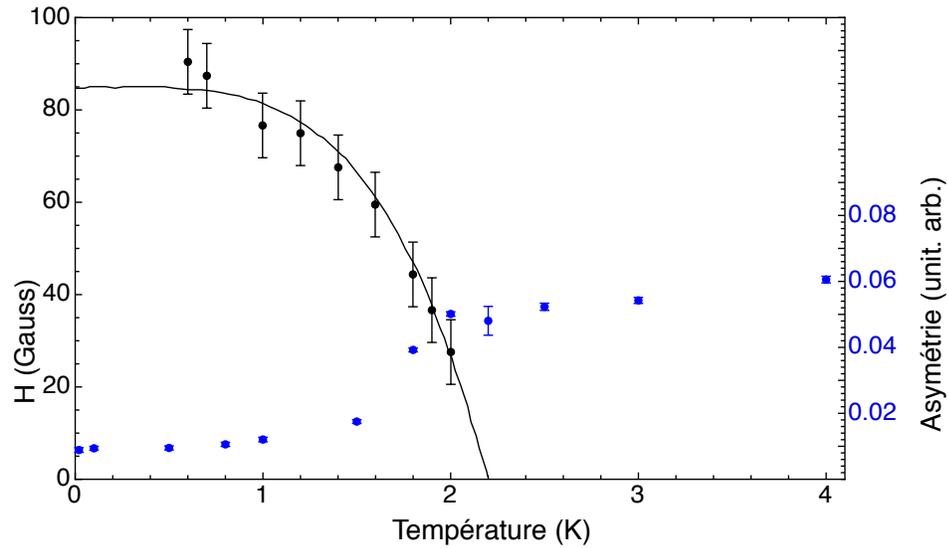


Figure 2.13: En bleu : Asymétrie en fonction de la température à 35G sur plaque d'argent superposé au diagramme de phase (en noir). La transition apparaît à environ 2K ce qui s'accorde bien avec la valeur attendue de T_c . On note une chute de 80% de l'asymétrie sous T_c .

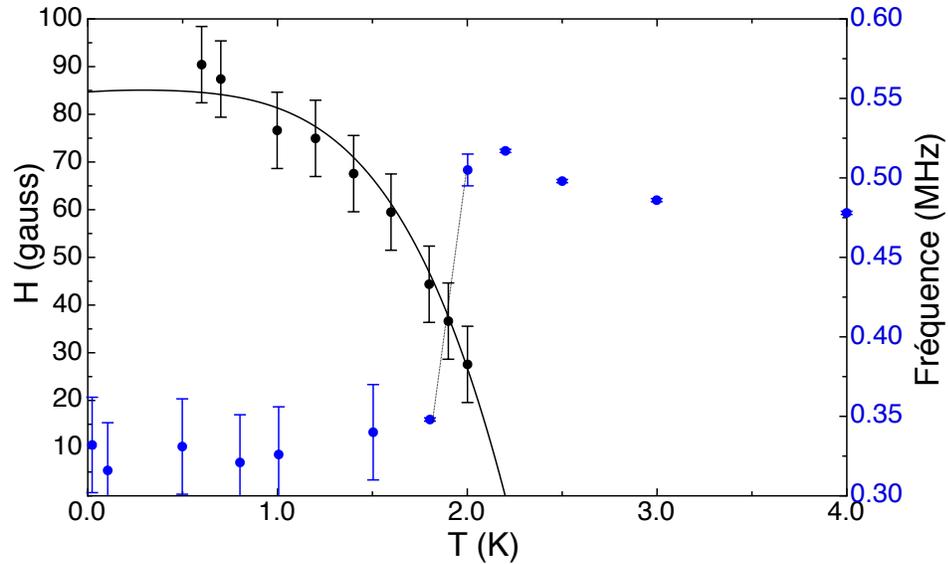
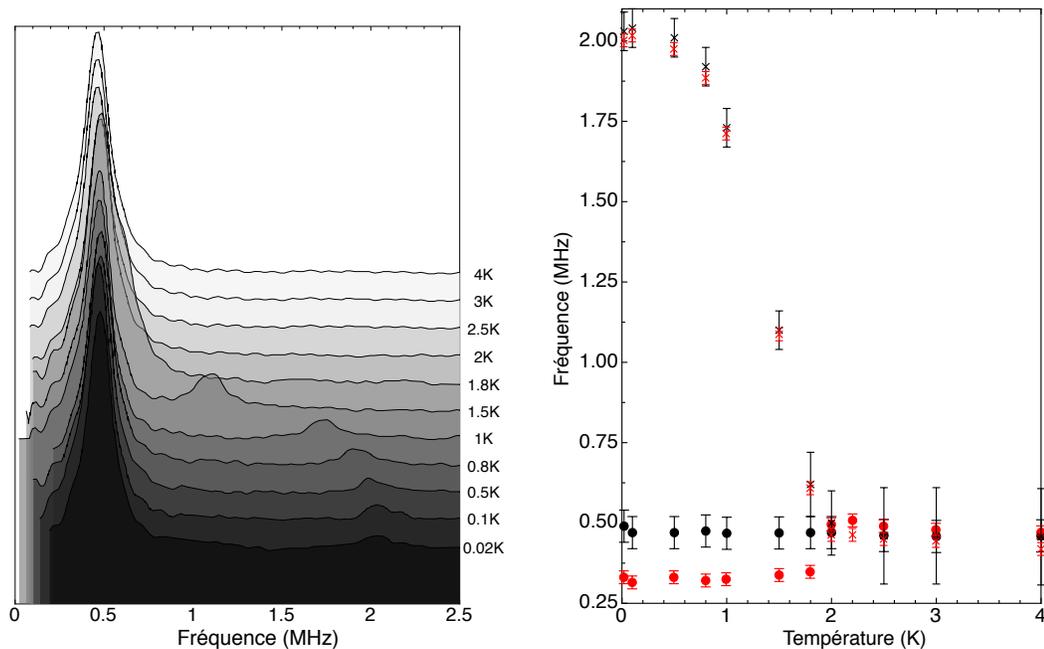


Figure 2.14: En bleu : fréquence de la contribution Meissner. La ligne est un guide pour les yeux afin de bien voir l'intersection du diagramme de phases. En noir : courbe de H_{c1} du diagramme de phases. La transition observée dans la fréquence s'accorde bien avec la valeur attendue de T_c .

La phase mixte discutée dans le modèle 2.7 représente la zone de haute densité de champ magnétique à la jonction entre le volume dans l'état Meissner et le reste du cristal. La densité du champ y augmente puisqu'au coeur de la portion dans l'état Meissner le champ est nul et à l'extérieur le champ ne devrait pas être affecté ; une zone de transition est donc nécessaire. Cette zone devrait donc apparaître autour de T_c et être beaucoup moins importante que le volume dans l'état Meissner en terme de contribution à l'asymétrie (figure 2.15). Afin de vérifier s'il est possible de discerner deux fréquences dans l'état mixte, nous avons effectué la transformée de Fourier du signal d'asymétrie. Les résultats sont présentés à la figure 2.15a.



(a) Transformée de Fourier des profils d'asymétrie pour plusieurs températures. Le pic principal augmente d'abord en intensité, puis exhibe un début de protubérance à 1.8K. Il se divise ensuite en un second pic, plus petit, dont la fréquence augmente jusqu'à 2,05MHz (151,3G).

(b) En noir : position des pics observés sur la transformée de Fourier. En rouge : valeurs des fréquences obtenues par l'optimisation de l'équation 2.7 sans le signal de fond. Les données représentées par des X sont les zones mixtes et les cercles pleins sont respectivement le pic principal et la contribution du volume dans l'état Meissner.

Figure 2.15: Transformée de Fourier du signal d'asymétrie à 35G et résultats d'optimisation du modèle à plusieurs contributions à la fréquence.

On voit clairement l'apparition d'une contribution de haute fréquence dans le signal.

Cette contribution apparaît à 1.8K en se dissociant du pic principal puis augmente en fréquence jusqu'à près de 2MHz ce qui correspond à un champ magnétique d'environ 150G). L'optimisation du modèle 2.7 sur le spectre d'asymétrie produit le spectre de la figure 2.15b.

L'importance de la zone mixte dépend non seulement des propriétés du supraconducteur, mais aussi de sa géométrie. Le facteur de démagnétisation [41–44] présente une façon simple de tenir compte de la dépendance géométrique entre la forme de l'échantillon et l'effet d'un champ magnétique sur ce dernier.

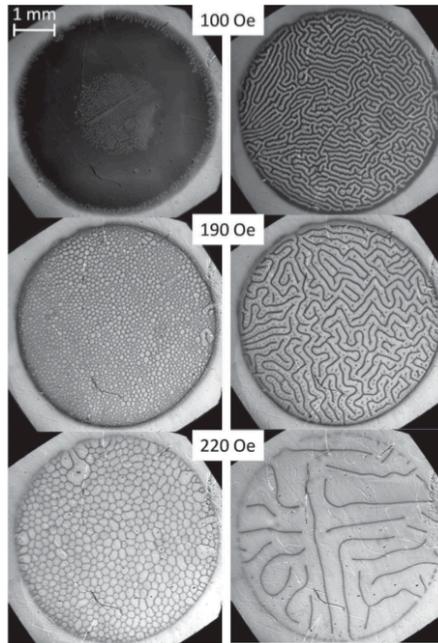
Dans ce cristal, les deux champs critiques rapprochés et le facteur de démagnétisation de 0.84 suggèrent l'existence d'une grande plage entre l'état Meissner et l'état vortex d'Abrikosov (équation 2.8). Dans cette plage, les lignes de champ commenceraient à pénétrer le volume supraconducteur sans pour autant créer des vortex quantifiés comme dans l'état vortex d'Abrikosov.

$$H_p \leq H_{mixte} \leq H_{c1} \quad (2.8)$$

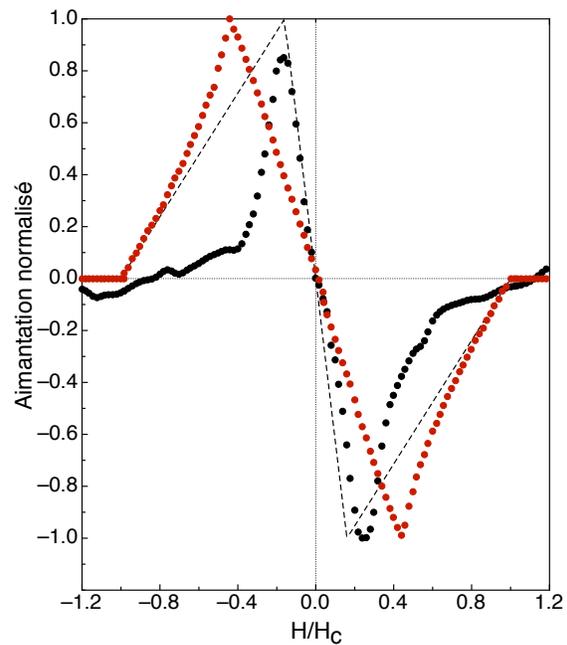
$$H_p = H_c(1 - D) = 120G \cdot (1 - 0.84) \approx 20G \quad (2.9)$$

Le champ de polarisation maximal de l'échantillon, H_p , serait près de 20G selon l'équation 2.9 tirée de l'article de Prozorov [45]. Dans cet équation, H_c serait le champ critique de l'état Meissner (120G) et D le facteur de démagnétisation. Ainsi, à 35G, une partie de l'échantillon ne devrait plus être dans l'état Meissner et expliquerait la contribution observée dans la figure 2.15a qui atteint 150G.

La figure 2.16a, tirée de l'article de R. Pozorov [45], montre la formation des domaines supraconducteurs dans le plomb sous l'application d'un champ externe. Les images ont été prises grâce à un microscope à effet Kerr de façon à ce que les zones supraconductrices apparaissent en noir et les zones dans l'état normal en blanc. Si l'échantillon est refroidi avant l'application d'un champ magnétique, « zero field cooled », des domaines se formeront. Par contre, si l'échantillon traverse la température critique alors qu'un champ magnétique y est déjà appliqué, « field cooled », les structures magnétiques seront lamellaires tels les domaines magnétiques dans un ferroaimant. Ce genre de structures est commun dans les SC de type I comme le plomb, mais peu fréquent dans les SC de type II.



(a) Image de microscopie à effet Kerr d'un cristal à grain unique de Pb à 5K tirée d'un article par Prozorov [45]. À gauche : application d'un champ sous la température critique (« zero field cooled » ou ZFC). À droite : Transition supraconductrice à T_c en champ non nul (« field cooled » ou FC). Des zones d'exclusion de champ (en noir) et des zones de flux magnétique non nul (en blanc) se forment. Seul le ZFC produit des zones tubulaires.



(b) Aimantation normalisée par rapport à l'aimantation maximum en fonction du champ pour un cristal de Pb et un cristal de LaRhSi₃ à T/T_c d'environ 0.7. En rouge : cristal de Pb [45] avec un facteur de démagnétisation de $D = 0.55$. En points noirs : mesures d'aimantation prises sur un cristal de LaRhSi₃ par C. Putzke. En noir tireté : forme projetée de l'aimantation d'un supraconducteur à $D = 0.84$.

Figure 2.16: Phase transitoire de l'état Meissner et aimantation en fonction du champ magnétique appliquée.

La figure 2.16b présente l'aimantation du plomb à 4K, tirée du même article, ainsi que l'aimantation de notre échantillon à 1.4K, mesuré par C. Putzke sur un montage de bar de Hall. L'aimantation du plomb présente bien une augmentation linéaire puisque l'échantillon développe une aimantation afin d'annuler le champ externe. À H_p (équation 2.9), le champ externe commence soudainement à entrer dans l'échantillon et l'aimantation chute parce que l'échantillon repousse proportionnellement moins de ligne de champ magnétique. L'aimantation atteint finalement zéro au champ critique H_c . L'aimantation de notre échantillon de LaRhSi₃ s'accorde bien avec la tendance théorique

jusqu'à H_p , mais dévie ensuite de la théorie avant d'atteindre zéro à T_c . Le comportement de l'aimantation dans le LaRhSi_3 indique bel et bien la présence d'une zone mixte entre l'état Meissner et l'état vortex d'Abrikosov.

2.2.3 États mixte et trace du réseau de vortex Abrikosov entre H_{c1} et H_{c2} .

Au-dessus de 90G et sous 200G, les mesures d'aimantation indiquent que l'échantillon se trouve dans l'état vortex d'Abrikosov. Nous avons donc mesuré l'asymétrie à 150G pour des températures entre 20mK et 4K. Une comparaison des spectres est présentée à la figure 2.17. On y remarque au premier coup d'oeil que l'asymétrie initiale est la même pour les deux températures et que la relaxation augmente radicalement à basse température.

L'amplitude de l'asymétrie initiale demeure constante parce que le champ pénètre dans le supraconducteur. Au coeur des vortex, le champ magnétique sera grand et, entre les vortex, le champ sera plus ou moins fort (figure 1.1). Tous les muons percevront un champ, entreront en précession et seront détectés. Ce changement de la distribution de champ magnétique explique aussi le changement du taux de relaxation parce qu'une distribution de champ non uniforme forcera les muons à se décorréler plus rapidement.

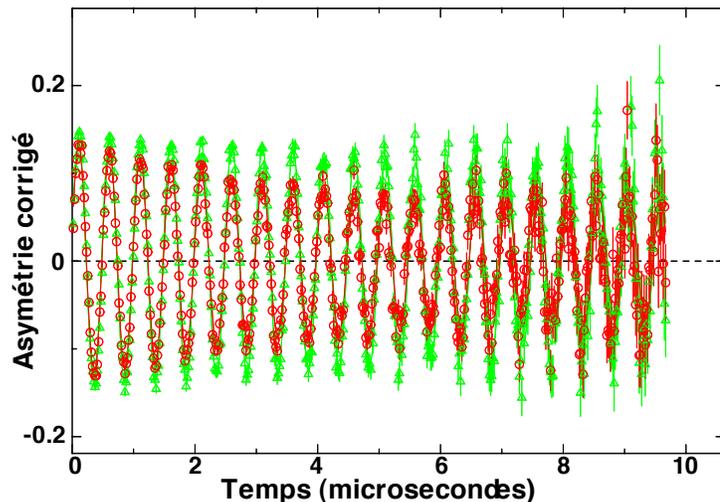


Figure 2.17: En vert : asymétrie de l'échantillon à 4K sous 150G. En rouge : asymétrie à 20mK sous 150G. On observe une augmentation du taux de relaxation à basse température.

Afin de faire l'analyse du spectre de la figure 2.17, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$Asymetrie = A_{signal} \cdot e^{-(t/\tau)^2} \cdot \cos(t \cdot \bar{\omega}) + A_{BG} \cdot \cos(t \cdot \omega_{BG}) \quad (2.10)$$

$$\delta B = \frac{1}{\gamma_{\mu} \tau} \quad (2.11)$$

qui a été ajusté aux données.

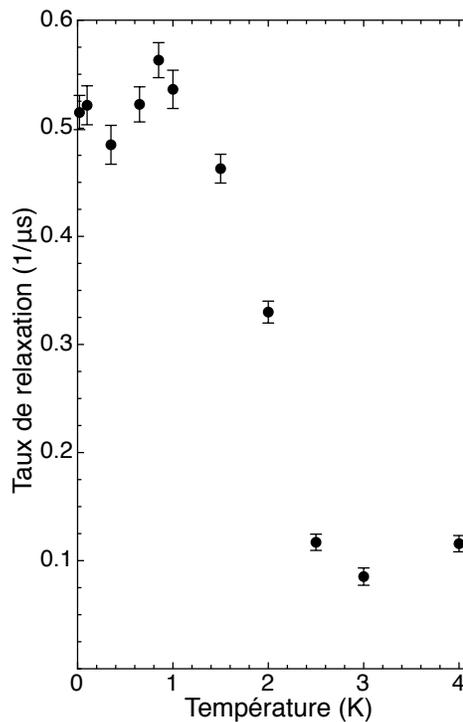
Cette équation tient compte de l'asymétrie provenant des muons introduits dans l'échantillon. Le signal des muons relaxe exponentiellement sur un temps caractéristique τ et oscille sur une gamme de fréquences dont la valeur moyenne est $\bar{\omega}$, tel que représenté à la figure 2.8. La relaxation du signal est directement liée à l'étalement de la gamme de champs accessibles par l'équation 2.11 et il nous est possible de relier $1/\tau$ à l'étalement de la fréquence. L'équation 2.10 tient aussi en compte le signal provenant du reste du montage par l'inclusion d'un terme oscillatoire ω_{BG} provenant de l'environnement de l'échantillon. γ_{μ} est explicité à l'équation 2.3.

Les valeurs des taux de relaxation obtenues de l'optimisation de la formule 2.10 sur les spectres d'asymétrie entre 20mK et 4K sont présentées à la figure 2.18. Le taux de relaxation (figure 2.18a) entame sa transition aux environs de 2.5K. Afin de corrélérer directement cette réduction du taux de relaxation à la supraconductivité, le changement de régime doit se produire à la même température que la transition de phase observée dans les mesures thermodynamiques. La figure 2.18b compare le changement du taux de relaxation au diagramme de phase (H-T) obtenu par les mesures de chaleur spécifique. Le diagramme de phase présente un comportement linéaire pour H_{c2} en fonction de la température. Ce comportement est caractéristique pour cette famille de matériaux [46]. De par cette extrapolation linéaire, nous sommes capables de prévoir une température critique sous un champ de 150Oe. La ligne bleue de la figure 2.18 indique une température critique d'environ 1K à ce champ. Le taux de relaxation obtenu dans nos mesures chute à 2.5K. Malgré ceci, le comportement présente une dépendance en température typique contrairement au CeCoIn₅, un supraconducteur à base de fermion lourd [47].

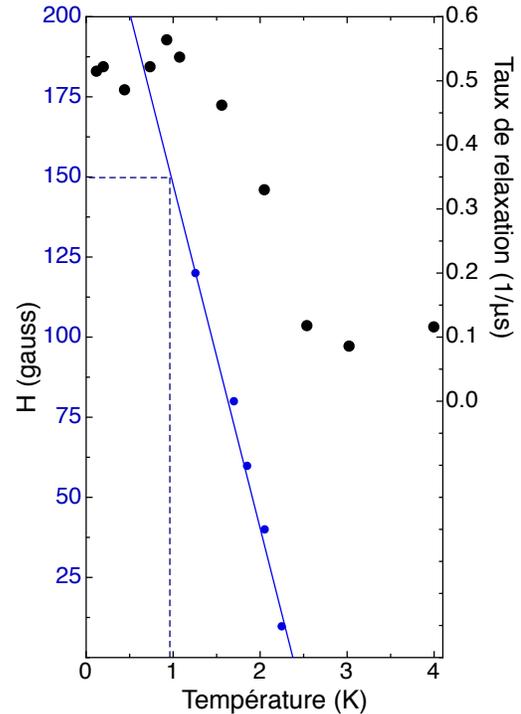
Une explication de ce phénomène est peut-être l'inclusion d'étain, aussi supraconducteur à basse température, dans les cristaux de LaRhSi₃. En superposant le diagramme de phase de l'étain à nos données (figure 2.19), nous notons que l'apparition de notre

changement de phase est très proche de la température critique de l'étain à 150G [48]. Toutefois, cette hypothèse soulève plusieurs interrogations :

1. Pourquoi ne détectons pas une seconde transition de phase pour le volume de LaRhSi₃ à 1K dans les mesures en champ transverse ?
2. Pourquoi le signal serait-il dominé par des domaines d'étain si les muons sondent tout le volume de l'échantillon ?
3. Pourquoi l'étain n'est-il pas détectable dans les mesures faites sous le H_{c1} du LaRhSi₃ ?



(a) Taux de relaxation du signal en fonction de la température à 150G. Le taux de relaxation chute aux environs de 2.5K.



(b) En noir : taux de relaxation à 150G. Points bleu : valeurs mesurées de H_{c2} par la chaleur spécifique. Ligne bleue pleine : extrapolation linéaire de la dépendance en température de H_{c2} . Ligne bleue pointillée : guide visuel de la température critique à 150G. On note une importante différence entre la transition observée grâce à la relaxation (2.5K) et la valeur attendue de T_c d'environ 1K.

Figure 2.18: Taux de relaxation du LaRhSi₃ à 150G

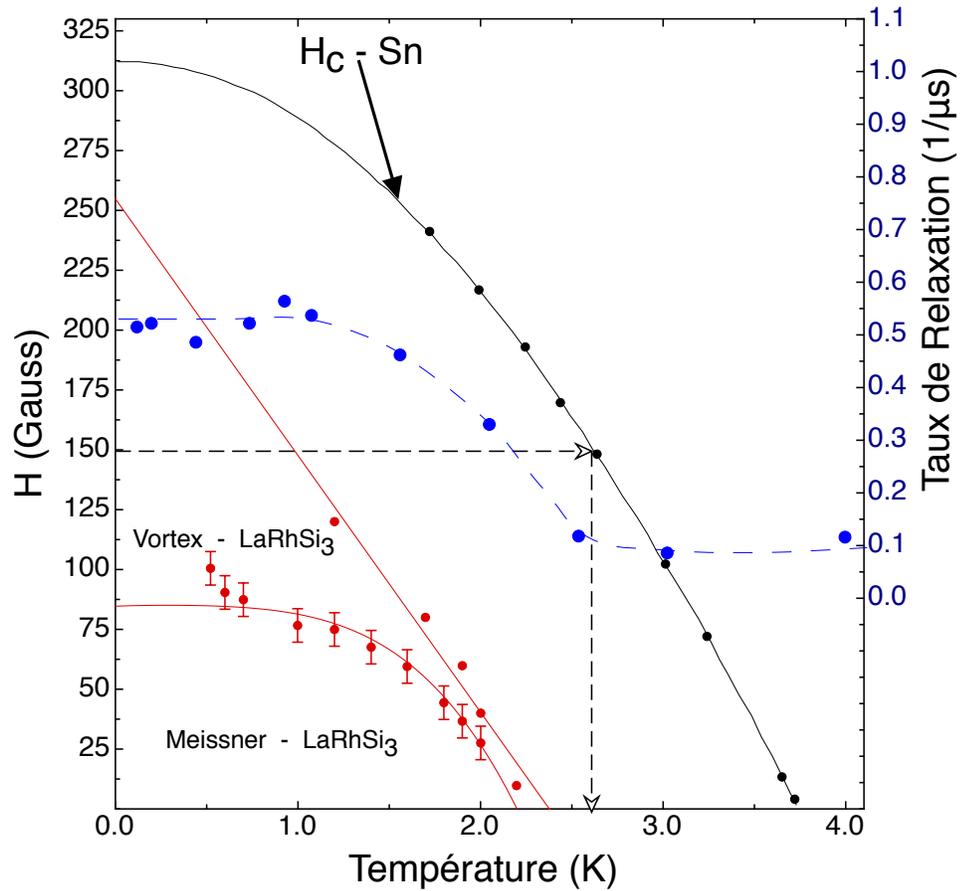


Figure 2.19: En bleu : taux de relaxation à 150G. En rouge : diagramme de phase H-T du LaRhSi_3 . En noir : diagramme de phase de l'étain 118. La flèche pointillée indique la transition de phase supraconductrice attendue dans un système composé d'étain à 150G.

L'étain peut être sous plusieurs formes dans le cristal : en domaine lamellaire, en petits cristaux ou en impuretés à même la structure du LaRhSi_3 . Sous la forme de lamelles ou de petits cristaux, il formerait des domaines supraconducteurs distincts du reste du cristal. Ces formes devraient avoir des signaux distincts et proportionnels au volume de la source de chacune des contributions. Sous la forme d'impuretés, l'étain peut induire des stress dans la structure cristalline et en changer les propriétés supraconductrices [49].

Des domaines d'étain englobant des sections du LaRhSi_3 pourraient expliquer la légère perte d'asymétrie de la figure 2.17 puisque ces domaines seraient coupés du champ extérieur, mais sans plus. Il est difficile de croire qu'une si petite perte de symétrie soit la cause de la domination complète de la transition de phase.

Pour ce qui est des mesures sous H_{c1} , tout l'extérieur de l'échantillon est pur de toute trace d'étain, ayant été nettoyé à l'acide avant d'être assemblé en mosaïque. Cependant, le coeur des cristaux n'a aucunement été nettoyé. Comme l'étain a une température critique supérieure à celle du LaRhSi_3 dans l'état Meissner, nous ne devrions pas voir une transition dominée par le LaRhSi_3 , l'étain devenant supraconducteur le premier. Pourtant, nous ne voyons aucune trace de la transition de l'étain sous 90G.

Si l'hypothèse des impuretés d'étain s'avère non fondée, ces observations pourraient bien être la signature d'un couplage précoce des électrons supraconducteur et être le produit du couplage non conventionnel forcé par l'absence de symétrie d'inversion [50–52].

2.3 Mesure de la longueur de pénétration

En faisant l'hypothèse que le changement de taux de relaxation provient de la distribution du champ magnétique sous la forme de vortex, il nous est possible de calculer la longueur de pénétration λ_L du champ magnétique de 150G dans l'échantillon en plus de la valeur du gap énergétique, Δ , du supraconducteur.

Estimons avant tout les valeurs attendues de $\lambda_L(T=0)$ et Δ grâce aux équations 2.12 [3] et 2.13 [7] où c est la vitesse de la lumière (3×10^8 cm/s), $N(0)$ est la population électronique à l'énergie de Fermi, T_c est la température critique et v_f est la vitesse associée à l'énergie de Fermi. Ces calculs nous informent que $\lambda_L(0)$ est de l'ordre de 100nm et que Δ est $4.2K \cdot k_B$ pour le LaRhSi_3 .

$$\lambda_L(0) = \left(\frac{3c^2}{8\pi N(0)v_f^2 e^2} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

$$30nm \geq \lambda_L(0) \geq 120nm$$

$$\Delta = 1.74k_B T_c = 1.74 \cdot 220K \cdot k_B \approx 4.2K \cdot k_B \quad (2.13)$$

L'article de Shu et al. [25], où les auteurs utilisent l'approximation de London [29], propose que λ_L soit obtenu par l'équation 2.14 où ϕ_0 est le quanta de flux magnétique défini à l'équation 1.4 et δB est l'étalement du champ magnétique (équation 2.11).

Cette méthode suppose une corrélation directe entre la forme de la distribution du

champ magnétique, particulièrement en fréquence, et la longueur de pénétration. Si la longueur de pénétration est faible, les minima entre les vortex seront prononcés puisque le champ sera très localisé au coeur des vortex, la distribution des fréquences perçue par les muons sera très grande. Par contre, si la longueur de pénétration est grande, les minima entre les vortex seront très peu profonds et la distribution des fréquences sera très étroite puisque le champ sera presque uniforme partout dans l'échantillon.

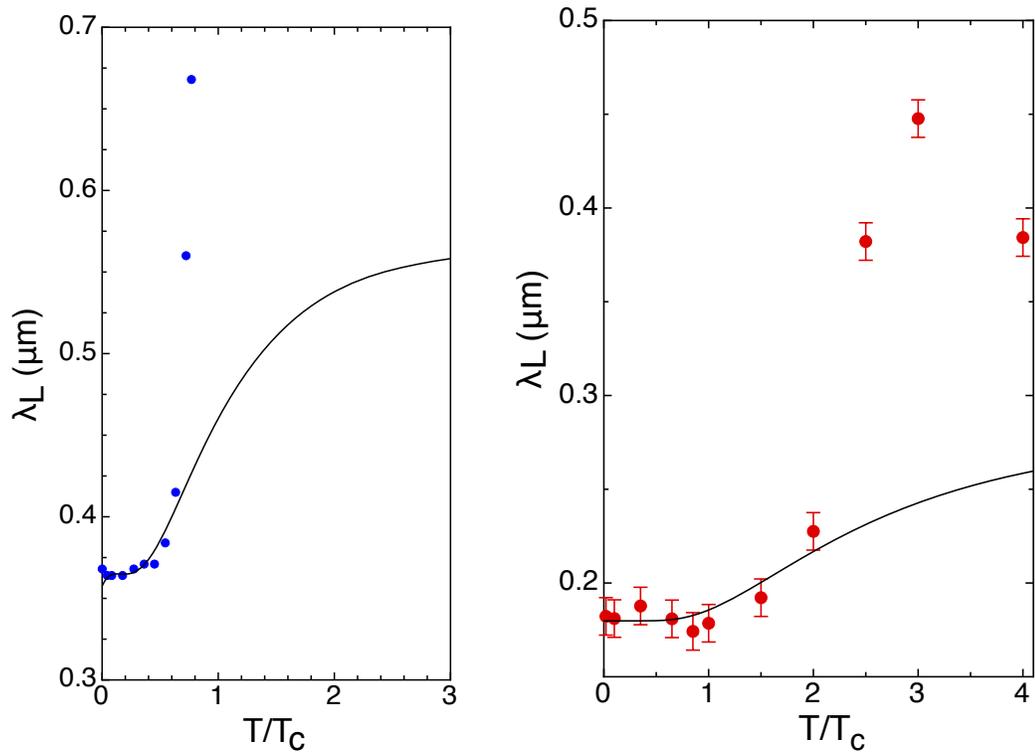
L'équation 2.15 modélise la dépendance en température de λ_L selon la théorie BCS. Ce modèle n'est toutefois valide qu'à basse température et dépend de la structure du réseau de vortex. Le facteur 0.00371 n'est valide que pour un réseau triangulaire et devient 0.003868 pour un réseau hexagonal ou carré [40]. Il est donc possible d'obtenir grâce à l'optimisation de cette équation les paramètres $\lambda_L(0)$ et Δ .

$$\lambda_L = (0.00371)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{\phi_0}{\delta B}} \quad (2.14)$$

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \cdot \left(1 + \sqrt{\frac{\pi\Delta}{2T}} e^{-\Delta/T} \right) \quad (2.15)$$

La figure 2.20a illustre bien l'optimisation de l'équation 2.15 sur des résultats obtenus dans un SC exhibant un comportement typique, le $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ à 100G. Cette optimisation des points sous la température critique nous informe que $\lambda_L(0)$ est 353.4nm et Δ est $4.48K \cdot k_B$. Ces La transition se produit aux environs d'un $T/T_c = 0.8$ aussi bien pour les données que l'optimisation.

Dans le cas du LaRhSi_3 (figure 2.20b), nous trouvons une valeur de $\lambda_L(0)$ d'environ 178(9) nm et un gap supraconducteur Δ de l'ordre de 4.4K. Le gap Δ est très proche de la valeur estimée à l'équation 2.13, mais la valeur de $\lambda_L(0)$ est plus élevée que la valeur obtenue à l'aide de l'équation 2.12. Une valeur de $\lambda_L(0)$ de l'ordre de la centaine de nanomètres signifierait que nous nous situons bien dans un régime détectable par les muons. La profondeur des minima entre les vortex, comme montré à la figure 1.1, nous donnerait une bonne distribution du champ dans le SC et donc un taux de relaxation bien distinct du signal ambiant. La transition apparaît par contre à beaucoup plus haute température par rapport à la température critique que dans le cas du $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$. La transition apparaît ici aux environs de $T/T_c = 1.5$, encore un signe que la transition est prématurée.



(a) Cas typique de SC de type II. Valeur tirée de l'article de Shu et *al.* [25]. En bleu : Évolution de la longueur de pénétration du $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ en fonction de la température à 100G. En noir : ajustement du modèle de London pour des vortex individuels sous T_c . On remarque que la transition a lieu autour de $T/T_c = 0.8$.

(b) En rouge : Évolution de la longueur de pénétration du LaRhSi_3 en fonction de la température à 150G. En noir : ajustement du modèle BCS à basse température. La transition ne débute pas avant un ratio de T/T_c de 1 et ne termine qu'aux environs de 2.

Figure 2.20: Longueur de pénétration du LaRhSi_3 à 150G et du $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ à 100G. L'échantillon de $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ termine sa transition alentour de $T/T_c = 1$ alors que le LaRhSi_3 ne termine pas avant $T/T_c = 2$.

2.4 Conclusion.

Nous avons examiné l'état supraconducteur du LaRhSi_3 sous l'effet d'un champ magnétique dans l'état Meissner et entre H_{c1} et H_{c2} . Les mesures en champ magnétique nul semblent indiquer que le système ne porte pas de moment magnétique interne, ce qui laisse sous-entendre que la composante triplet de la fonction d'onde supraconductrice est en deçà de notre puissance de résolution.

Pour des valeurs du champ magnétique inférieur au premier champ critique, nous avons observé une perte d'asymétrie en accord avec les prévisions pour les supraconducteurs du type I. Pour les champs légèrement inférieurs à H_{c1} , mais supérieurs à H_p , nous observons l'apparition d'une deuxième fréquence dans le système. Cette fréquence se détache graduellement de celle du champ extérieur et augmente jusqu'à 2MHz. Ce comportement indique la formation d'un état mixte contenant deux domaines distincts : des zones dans l'état Meissner et des zones en champ non nul.

Les choses se corsent lorsque nous passons au-dessus de H_{c1} . La transition supraconductrice semble augmenter en température jusqu'à 2.5K comme l'indique la dépendance en température du taux de relaxation.

Nous avons mesuré la longueur de pénétration du système et le gap énergétique supraconducteur à partir du taux de relaxation [25]. Les deux valeurs obtenues sont en accord avec les valeurs attendues pour l'échantillon. La longueur de pénétration se situe autour de 180nm pour $\lambda_L(0)$ ce qui est suffisamment petit pour donner un signal bien identifiable par les muons.

La prochaine étape serait d'obtenir un échantillon sans impureté d'étain afin de vérifier le comportement dans l'état vortex d'Abrikosov. Un cristal à grain unique serait idéal.

CHAPITRE 3

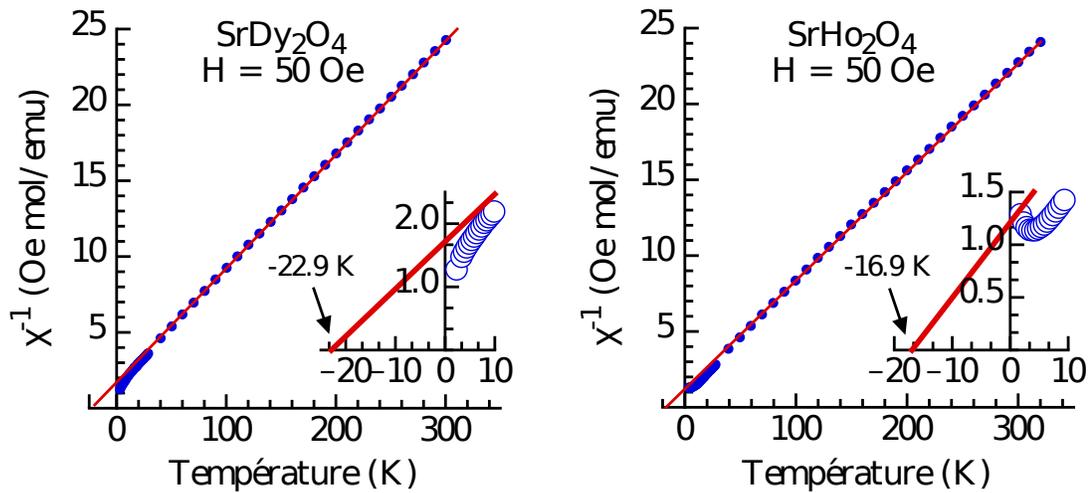
CHAMPS CRISTALLINS ÉLECTRIQUES DANS UN AIMANT QUANTIQUE FRUSTRÉ

Ce chapitre porte principalement sur la méthode utilisée pour traiter le champ cristallin électrique appliqué sur les terres rares dans le SrRE_2O_4 pour le dysprosium et l'holmium ; l'algorithme créé pour l'optimisation du spectre obtenu par spectroscopie du temps de vol des neutrons (TOF pour time of flight en anglais), et l'analyse des niveaux générés par cet algorithme. Toutes les mesures ont été effectuées par Dr Kenzelmann *et al.* sur les spectromètres HET à ISIS et FOCUS à PSI. Les échantillons étaient sous forme de poudres et ont été fournis par le groupe de Prof. Cava à Princeton University.

Une justification de l'étude de ces matériaux et de leurs structure est donnée au début de ce chapitre suivi d'un survol des règles de Hund et de la méthode des opérateurs de Stevens. Par la suite, nous présentons le travail principal effectué au cours de ce chapitre, soit l'application d'un potentiel perturbatif généré par des charges ponctuelles sur l'ion de terre rare. Notre but est de calculer l'état fondamental de la terre rare. Les valeurs théoriques sont ensuite optimisées à partir de spectres d'absorption de l'énergie neutronique provenant de mesures de temps de vol effectuées à PSI, en suisse, et à ISIS, en Angleterre.

3.1 Susceptibilité et ordres magnétiques du SrR_2O_4 ($\text{R} = \text{Dy}$ ou Ho)

La structure du SrR_2O_4 présente potentiellement un exemple de frustration magnétique tel que présenté dans le chapitre d'introduction de ce mémoire. Les figures 3.1a et 3.1b montrent l'inverse de la susceptibilité χ du SrDy_2O_4 et du SrHo_2O_4 en fonction de la température. Ces données proviennent des mesures d'aimantation dans l'article de Karunadasa *et al.* [53] et ont été manipulées à leurs tours par B. Prévost [54, 55]. On remarque d'abord que le matériau à base de dysprosium ne présente pas de minimum de χ^{-1} à basse température, indiquant qu'aucun ordre magnétique n'apparaît. Au contraire, le SrHo_2O_4 a un minimum aux environs de 4K et subit effectivement une transition magnétique vers un ordre 2D à cette température.



(a) En bleu : susceptibilité magnétique du SrDy_2O_4 sous 50 Oe. En rouge : extrapolation linéaire de Curie-Weiss. L'extrapolation nous informe que $\Theta_{CW} = 22.9\text{K}$. Aucun ordre magnétique n'est détecté au-dessus de 50mK.

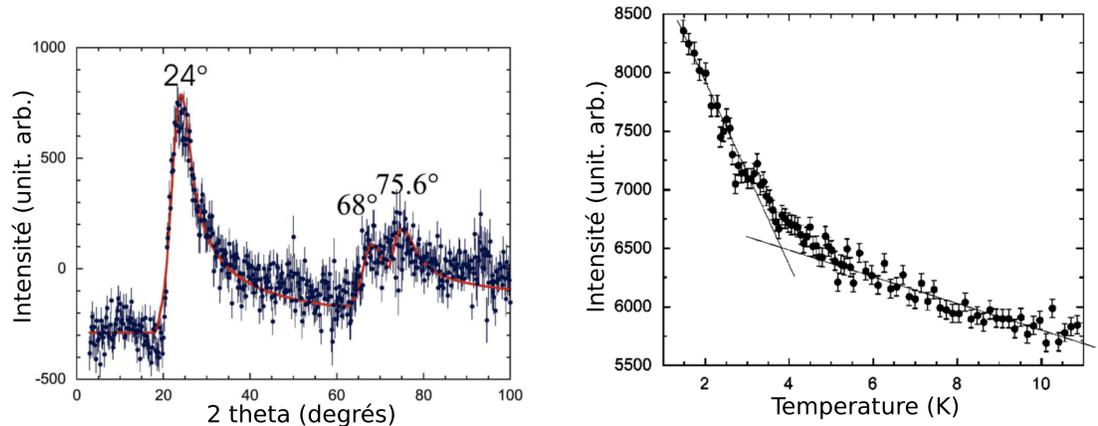
(b) En bleu : susceptibilité magnétique du SrHo_2O_4 sous 50 Oe. En rouge : extrapolation linéaire de Curie-Weiss. L'extrapolation nous informe que $\Theta_{CW} = 16.9\text{K}$ et $T_{\text{ordre magn.2D}} \approx 4\text{K}$.

Figure 3.1: Susceptibilité du SrDy_2O_4 et SrHo_2O_4 . Données brut tirées de l'article de Karunadasa et *al.* [53] et traité par B. Prévost [54, 55].

On remarque ensuite que l'extrapolation linéaire des valeurs à haute température nous donne des températures de Curie-Weiss θ_{CW} de l'ordre de 23K pour le dysprosium et de 17K pour l'holmium. Ces deux matériaux semblent exhiber un haut niveau de frustration puisque l'ordre magnétique se produit à beaucoup plus basse température, voir jamais dans le cas du dysprosium (voir figure 1.6).

Des mesures de diffusion de neutrons ont été effectuées par Karunadasa [53] dans le cas du SrHo_2O_4 . On y observe une transition à 4K. Il s'agit de l'apparition d'une structure 2D identifiable par le passage d'un pic diffus à une structure de pics mieux définis tel que présenté à la figure 3.2a. Le changement de pente de l'intensité de ce pic, présenté à la figure 3.2b, est interprété comme la signature d'un changement d'un ordre à courte distance vers un ordre magnétique 2D.

Des mesures additionnelles ont été effectuées sur le SrHo_2O_4 par B.R. Hansen à PSI, voir figure 3.3. Un ordre magnétique 3D s'installe ensuite à 700mK [54] lorsque le pic large disparaît et forme une pléthore de pics magnétiques bien définis. On remarque dans les figures 3.3b et c que l'intensité des pics liés à l'ordre 3D augmente exactement à la



(a) Diffraction élastique de neutron sur le SrHo_2O_4 à basse température. Le passage d'une diffraction diffuse à ce large pic est l'indication de l'ordre magnétique 2D du système.

(b) Variation de l'intensité du pic de diffraction de neutrons élastiques. Le changement de pente est signe d'une transition entre l'interaction à courte distance et la formation d'un ordre magnétique 2D avec un ordre à grande distance à 4K.

Figure 3.2: Transition vers l'ordre magnétique 2D du SrHo_2O_4 par diffraction de neutrons élastique.

température où le pic lié à l'ordre 2D disparaît.

D'après des calculs effectués à PSI, dans l'ordre magnétique 3D les moments des ions Ho^{3+} s'organisent en deux sites. Les premiers s'alignent antiferromagnétiquement le long de l'axe c alors que les autres s'alignent ferromagnétiquement le long de l'axe b tel qu'indiqué dans la figure 3.4. Les deux sites ont aussi des moments magnétiques différents. Un d'eux est $7.41(3)\mu_B$ tandis que le second est $6.08(3)\mu_B$.

Encore une fois, aucun ordre magnétique n'est observable dans le cas du SrDy_2O_4 .

3.2 Structure locale des terres rares

La structure du SrR_2O_4 ($R = \text{Dy}$ ou Ho) est orthorhombique (voir la figure 3.4) et est caractérisée selon le groupe $Pnam$ (no. 62) qui a été déterminé par diffraction élastique de neutrons par Karunadasa et al.[53] (voir Annexe III pour la liste complète des positions et schémas détaillés de la structure).

Chaque terre rare est entourée par 6 atomes d'oxygène qui forment un octaèdre irrégulier. Les pointes inférieures et supérieures de l'octaèdre sont légèrement décentrées alors que les quatre autres sommets forment un plan légèrement au-dessus du site de la

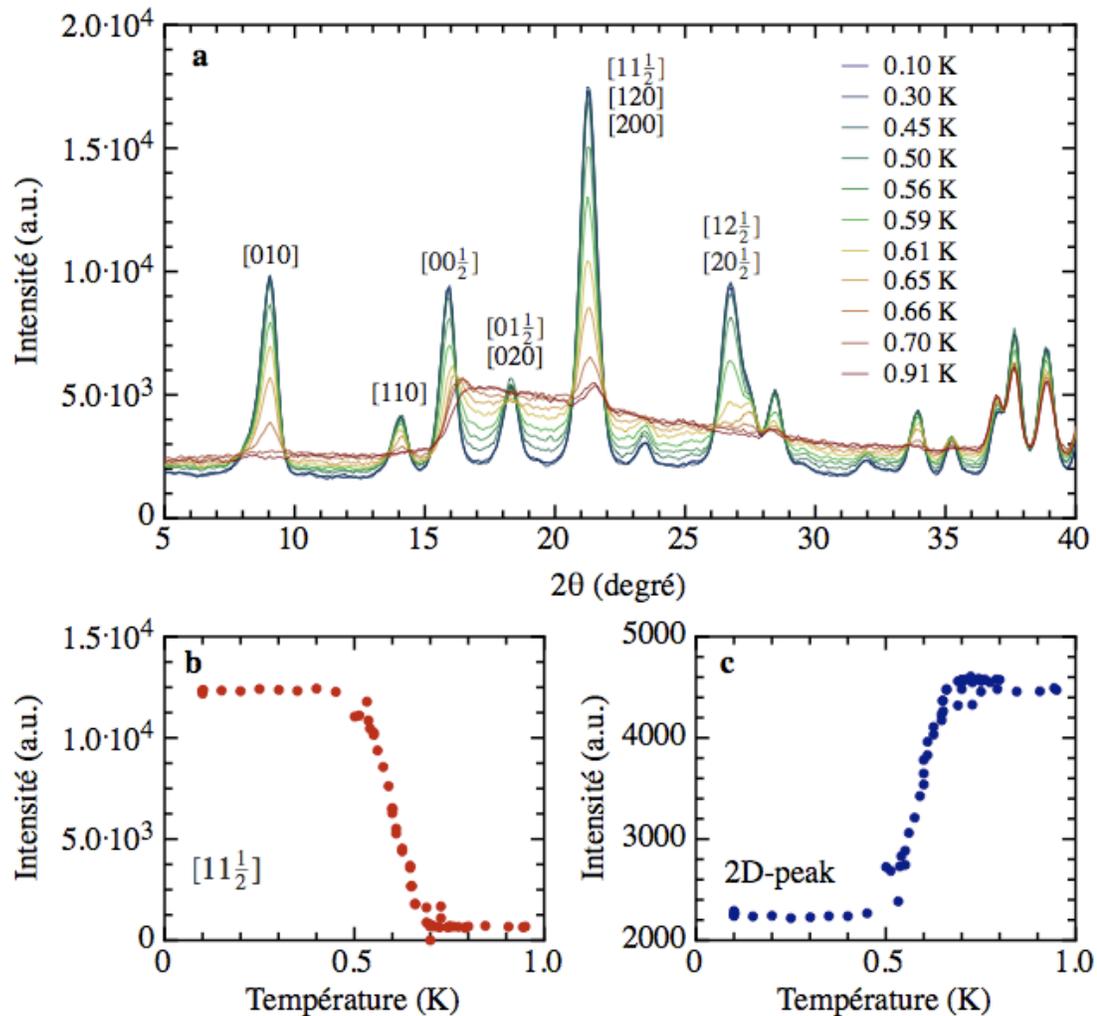


Figure 3.3: Spectre de l'ordre magnétique du SrHo_2O_4 sondée par diffraction élastique de neutrons. a) Le large pic rouge associé à l'ordre 2D se transforme en un ordre magnétique 3D aux environs de 700mK et forme plusieurs pics mieux définis. b) Intensité intégrée des pics d'ordre 3D. c) Intensité intégrée du pic 2D. Figure tirée du mémoire de maîtrise de B. Prévost [54].

terre rare, limitant ainsi la symétrie. Le tout suit une symétrie C_{1h} et n'a donc qu'un seul plan de réflexion perpendiculaire au plan des oxygènes centraux (figure 3.5).

On remarque aussi que la structure possède deux sites de terre rare inéquivalents. Ces deux sites ne possèdent pas la même symétrie locale et l'orientation de leurs octaèdres est différente (figure 3.5). Chaque site subit donc un champ électrique cristallin légèrement différent. Ces deux symétries locales devraient résulter en une configuration

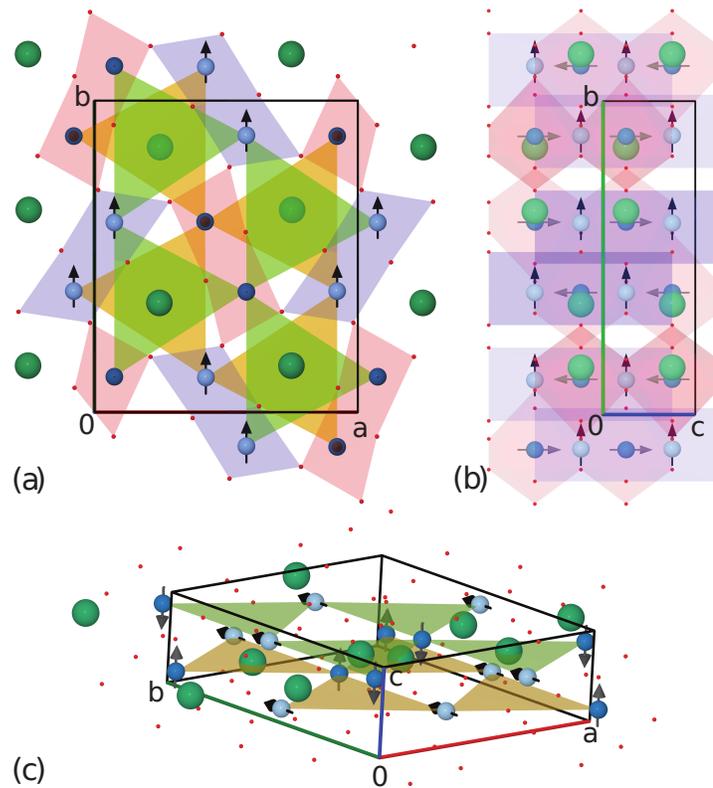


Figure 3.4: Maille élémentaire du SrHo_2O_4 . En vert : Strontium, en bleu : Holmium et en rouge : oxygène. En rouge ou mauve : symétries locales des terres rares formées par les oxygènes. En vert ou orange : alignement des terres rares dans le plan a - b de forme triangulaire. En bleu pâle : site d'ion Ho^{3+} de spins alignés ferromagnétiquement le long de l'axe b . En bleu foncé : site d'ion Ho^{3+} de spins alignés antiferromagnétiquement le long de l'axe c . Les sites de Ho^{3+} ont des moments magnétiques de $7.41(3)\mu_B$ et $6.08(3)\mu_B$. a) vue de face. b) vue de côté. c) vue isométrique. Positions atomiques par Karunadasa et al. [53] et schémas utilisés avec l'accord de B. Prévost [54].

énergétique légèrement différente, mais, pour simplifier l'analyse, nous avons tout de même considéré les deux sites comme équivalents. Compte tenu de cette faible différence, de la nature isolante du matériau et de la distance entre les sites, nous considérons les sites comme identiques et équivalents. C'est une simplification préliminaire étant donné que les deux sites ne portent pas le même moment magnétique.

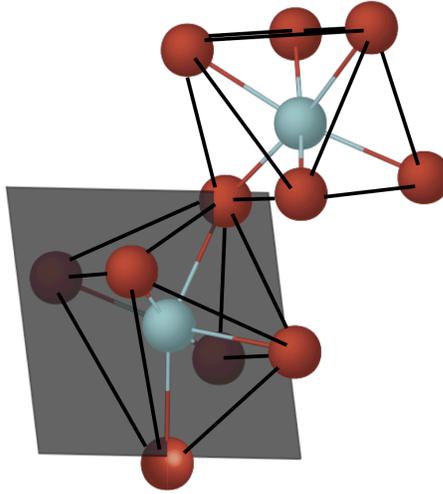


Figure 3.5: Symétrie locale de la terre rare dans le SrRE_2O_4 ($\text{RE} = \text{Dy}$ ou Ho) avec le plan de symétrie qui coupe l'octaèdre tordu en deux et l'axe z est perpendiculaire à ce plan. Le plan de symétrie de l'octaèdre irrégulier du haut est quasi perpendiculaire à celui du bas (et n'est pas dessiné ici pour alléger le schéma).

3.3 Règles de Hund appliquées aux orbitales $4f$

Les états propres de cet hamiltonien sont donnés par les opérateurs \mathbf{J}^2 , J_z , \mathbf{L}^2 , L_z , \mathbf{S}^2 et S_z avec leurs valeurs propres associées. Le tout décrit bien l'ion des terres rares puisque les couches pleines ne possèdent pas de moment angulaire et que seule la couche externe non remplie en possèdera un. D'après le couplage Russel-Saunders [21], l'hamiltonien \mathcal{H} des ions doit commuter avec \mathbf{S} et \mathbf{L} ainsi que le moment angulaire total, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ tant que le couplage $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ est négligeable [56].

On obtient ainsi un milieu dégénéré $(2J+1)$ fois en première approximation.

Cette séparation implique, par les règles de Hund, la minimisation de l'énergie par la maximisation de \mathbf{L} et \mathbf{S} [21]. Les règles de Hund imposent, dans l'ordre :

- la maximisation du spin total \mathbf{S}
- la maximisation du moment cinétique \mathbf{L}
- $\mathbf{J} = |\mathbf{L} - \mathbf{S}|$ si $n \leq (2l + 1)$ ou $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ si $n \geq (2l + 1)$

Pour les lanthanides, qui ont une couche f , l'interaction $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ est faible ; l'état de base de ces terres rares peut s'exprimer comme une combinaison de \mathbf{S} , \mathbf{L} et \mathbf{J} en respectant les trois règles de Hund.

Tableau 3.I: Application des règles de Hund sur le Dy^{3+} et Ho^{3+}

Ion de terre rare	$l_z =$	3	2	1	0	-1	-2	-3	S	$L= \sum l_z $	J	État
Dy^{3+}		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	5/2	5	15/2	${}^6\text{H}_{15/2}$
Ho^{3+}		$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	2	6	8	${}^5\text{I}_8$

Cette dégénérescence sera partiellement levée par les interactions qui apporteront des corrections à ces états. Le potentiel d'interaction le plus important dans le cas des niveaux f est l'interaction coulombienne. Cette interaction entre les ions et leurs environnements réduit la symétrie du système et le force à distinguer les niveaux en fonction de leurs énergies, maintenant distinctes. Cette dernière séparera les $(2J+1)$ états en niveaux déterminés par les valeurs de \mathbf{L} et \mathbf{S} .

3.4 Théorie des opérateurs équivalents de Stevens

Dans un milieu cristallin, la terre rare est soumise au champ électrique des atomes voisins immédiats. Un traitement perturbatif de ce champ électrostatique (effet Stark) nous permet de lever les $(2J+1)$ dégénérescences du fondamental déterminé par les règles de Hund selon les équations 3.1 et 3.2 où \mathcal{H}_{Hund} est l'hamiltonien donné par les règles de Hund tandis que $\mathcal{H}_{perturbation}$ est le potentiel électrostatique classique entre l'ion à la position \mathbf{r} et l'atome voisin à \mathbf{R}_i de charge q_i [30, 57].

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Hund} + \mathcal{H}_{perturbation} \quad (3.1)$$

où

$$\mathcal{H}_{perturbation} = -|e| \sum_i V(x_i, y_i, z_i) = -|e| \sum_i \frac{q_i}{\|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}\|} \quad (3.2)$$

Afin de simplifier la notation, il est possible de récrire le potentiel à l'aide de ω , l'angle entre \mathbf{R}_i et \mathbf{r} [58, 59]. Le potentiel coulombien s'exprime ainsi selon les équations 3.3 à 3.5 où P_n^0 est le polynôme associé de Legendre et les $Z_{n\alpha}$ sont les harmoniques tesseralles (ici exprimées en coordonnées sphérique).

$$\frac{1}{\|\mathbf{R} - \mathbf{r}\|} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r^n}{R^{(n+1)}} P_n^0(\cos\omega) \quad R > r \quad (3.3)$$

$$P_n^0(\cos\omega) = \frac{4\pi}{(2n+1)} \sum_{\alpha} Z_{n\alpha}(\mathbf{r}) Z_{n\alpha}(\mathbf{R}) \quad (3.4)$$

$$Z_{n\alpha} = \left[\frac{(2n+1)(n-\alpha)!}{2(n+\alpha)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_n^{\alpha}(\cos\theta) \frac{\cos(\alpha\phi)}{\sqrt{\pi}} \quad (3.5)$$

Comme les valeurs x , y , z et r^2 ne sont pas de bons nombres quantiques, le potentiel $V(x,y,z)$ n'aura pas les mêmes états propres que l'hamiltonien donné par les règles de Hund. Heureusement, suivant la théorie des groupes, il est facile de réaliser que l'hamiltonien perturbatif découlant d'un potentiel quelconque doit obéir aux mêmes symétries que ledit potentiel (equ. 3.2). Il est donc naturel de représenter l'hamiltonien comme une combinaison d'opérateurs ayant ladite symétrie tout en ayant les mêmes états propres que l'hamiltonien.

Une façon de générer cette combinaison d'opérateurs est la méthode des opérateurs équivalents de Stevens [58, 59]. Cette méthode consiste à remplacer x , y , z et r^2 par J_x , J_y , J_z et J^2 en respectant les relations de commutativité des opérateurs (voir en exemple l'équation 3.6 et l'Annexe I).

$$x^2 z^2 \Rightarrow \frac{1}{6} [J_x^2 J_z^2 + J_z^2 J_x^2 + J_x J_z J_x J_z + J_x J_z J_z J_x + J_z J_x J_x J_z + J_z J_x J_z J_x] \quad (3.6)$$

Il est important de noter que l'égalité n'est pas directe, c'est pour cela que j'ai passé la majeure partie du temps investi dans ce projet à calculer ces équivalences. En effet, comme le montre l'équation 3.7, la somme des potentiels $V(x_i, y_i, z_i)$ associés à chaque ion i est à une constante d'être la fonction $f_{nm}(x, y, z)$ exprimée en J_x , J_y , J_z et J^2 où n et m sont l'ordre et le rang de chaque séquence de polynôme.

$$-|e| \sum_i V(x_i, y_i, z_i) = \sum_i \sum_{nm} A_n^m f_{nm}(x_i, y_i, z_i) = \sum_{nm} B_n^m O_n^m \quad (3.7)$$

Dans l'équation 3.7, B_n^m n'est qu'un coefficient dépendant de Z_i , la charge de chaque ion voisin, des harmoniques tesseralles Z_{nm} , du moment n -polaire $\langle r^n \rangle$ et des positions relatives $(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ des atomes voisins définis dans les équations 3.8 à 3.11. Le résultat de la somme sur les harmonique tesseralles est parfois appelé A_n^m tel que montré dans

l'équation 3.8 afin de distinguer les composantes du coefficient.

$$B_n^m = \chi_n e^{\langle r^n \rangle} \sum_i Z_i \gamma_n^m(i) = A_n^m \langle r^n \rangle \chi_n \quad (3.8)$$

$$\gamma_n^m = \frac{f_{nm}(x_i, y_i)}{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)^{2n+1}} \quad (3.9)$$

$$f_{nm}(x_i, y_i) \propto Z_{nm}(x_i, y_i) r^n \quad (3.10)$$

$$Z_{nm} = Z_{n(-m)} \quad (3.11)$$

La valeur de $\langle r^n \rangle$ peut être calculée par une méthode Hartree-Fock [60], et χ_n est un facteur de proportionnalité [58]. Les opérateurs de Stevens O_n^m sont donnés à l'Annexe II.

L'hamiltonien perturbatif est simplement donné par l'équation 3.12 et les éléments de matrice de l'hamiltonien corrigé sont donnés par l'équation 3.13 où les Φ_n sont les états propres $|J, J_z\rangle$ de \mathcal{H}_{Hund} .

$$\mathcal{H}_{perturbatif} = \sum_{nm} B_n^m O_n^m \quad (3.12)$$

$$\mathcal{H}_{ij} = \mathcal{H}_{Hund;ij} + \langle \Phi_j | \sum_{nm} B_n^m O_n^m | \Phi_i \rangle \quad (3.13)$$

Dans le cadre du modèle des charges ponctuelles et de la méthode des opérateurs équivalents de Stevens, les oxygènes entourant les terres rares sont considérés comme ponctuels. Le potentiel électrostatique perturbant l'état fondamental de Hund des terres rares n'est que la somme des huit contributions ponctuelles formant l'octaèdre irrégulier.

L'octaèdre irrégulier ayant une symétrie locale faible, l'hamiltonien utilisé pour représenter ce potentiel électrostatique prend la forme de l'équation 3.14 [61–63] si l'axe du plan de réflexion est parallèle à l'axe z . Seuls les termes pairs demeurent pour satisfaire le plan de réflexion (équation 3.14).

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{CEF} = \sum B_n^m O_n^m = & B_2^0 O_2^0 + B_2^{\pm 2} O_2^{\pm 2} + B_4^0 O_4^0 + B_4^{\pm 2} O_4^{\pm 2} + B_4^{\pm 4} O_4^{\pm 4} + \\ & B_6^0 O_6^0 + B_6^{\pm 2} O_6^{\pm 2} + B_6^{\pm 4} O_6^{\pm 4} + B_6^{\pm 6} O_6^{\pm 6} \end{aligned} \quad (3.14)$$

La matrice finale, composée par la somme des opérateurs $B_n^m O_n^m$, dépend de $\langle r^n \rangle \chi_n$ (voir équation 3.8). À partir des valeurs de $\langle r^n \rangle$ et χ_n issues de la littérature (tableau 3.II [60] et 3.III [58]), il nous est possible de calculer les valeurs numériques de l'hamiltonien perturbatif produit par le champ cristallin électrique (Cristalline Electric field ou CEF) \mathcal{H}_{CEF} .

Tableau 3.II: Valeurs de $\langle r^n \rangle$ en terme de a_0

Ion de terre rare	$\langle r^2 \rangle$	$\langle r^4 \rangle$	$\langle r^6 \rangle$
Dy ³⁺	0.7814	1.505	6.048
Ho ³⁺	0.7446	1.379	5.379

Tableau 3.III: Valeurs de χ_n en terme de a_0

Ion de terre rare	α_j	β_j	γ_j
Dy ³⁺	$\frac{-2}{3^2 \cdot 5 \cdot 7}$	$\frac{-2^3}{3^3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{2^2}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$
Ho ³⁺	$\frac{-1}{2 \cdot 3^3 \cdot 5^2}$	$\frac{-1}{2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 13}$	$\frac{-5}{3^3 \cdot 7 \cdot 11^2 \cdot 13^2}$

3.5 Spectroscopie de neutrons inélastiques

La spectroscopie de neutrons inélastiques, ou technique du temps de vol (*Time Of Flight* ou TOF), consiste à propulser des neutrons à une énergie fixée sur un échantillon pour observer la quantité de cette énergie qui est perdue.

Les neutrons excitent les niveaux CEF, perdent de l'énergie et ressortent avec une nouvelle direction par diffusion. Ces informations sont ensuite saisies par le détecteur et forment un spectre brut. Le détecteur détermine Q en fonction de la position des neutrons et détermine l'énergie grâce au temps de vol de ces derniers (figure 3.6). La figure 3.7 provient d'une mesure de TOF effectuée sur la machine HET à ISIS. Il s'agit du nombre de neutrons détectés après leur interaction avec les niveaux CEF en fonction de l'énergie, ε_i , et du vecteur d'onde, Q (voir équation 3.15). Le vecteur Q est déterminé spatialement par le vecteur d'onde incident $k_{incident}$ et le vecteur d'onde final k_{final} .

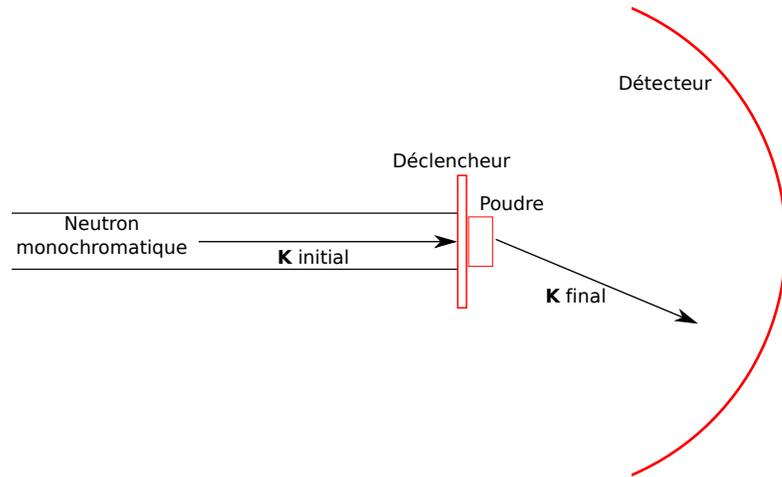


Figure 3.6: Schéma du montage TOF. La position et la quantité de neutrons sont notés par le détecteur, leurs énergies sont calculées à partir du temps nécessaire pour parcourir la distance entre le déclencheur et le détecteur.

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_{initial} - \mathbf{k}_{final} \quad (3.15)$$

Cette méthode nous permet de sonder les niveaux énergétiques une fois la dégénérescence levée par le CEF.

La probabilité de transfert d'énergie entre le neutron et les niveaux CEF (équation 3.16) dépend non seulement de l'énergie du système avant et après l'interaction, mais aussi du vecteur d'onde des neutrons incidents. Dans cette équation : les ε_i sont les énergies des niveaux, g_j est le facteur j de Landé, les k sont les vecteurs d'ondes utilisés dans l'équation 3.15 et $f(Q)$ est une fonction propre au matériau. Le terme $p_i(1 - p_j)$ tient compte des populations respectives des deux niveaux. Cette équation est simplement issue de la règle d'or de Fermi [57].

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = N \left(\gamma \frac{e^2 g_j}{2mc^2} \right) \frac{k_f}{k_i} f^2(Q) \sum_{ij} p_i(1 - p_j) \|\langle i | J_{\perp} | j \rangle\|^2 \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_j - 0) \quad (3.16)$$

Il suffit donc de sommer l'intensité sur un intervalle de Q (pris de 0 à 2.5\AA^{-1} dans le

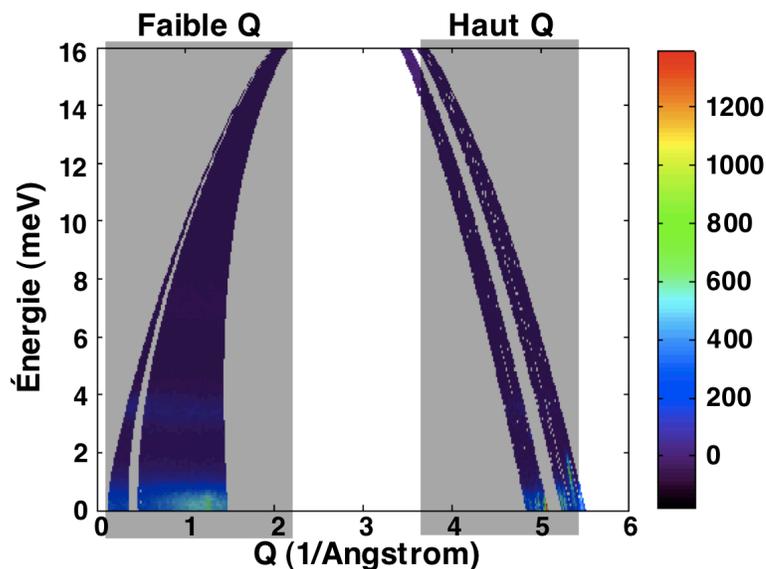


Figure 3.7: Patron de diffraction inélastique de neutron pour le SrDy₂O₄ à 5K en fonction du vecteur d'onde et de l'énergie. Les deux bandes grises représentent les gammes de valeurs de Q utilisées pour étudier les dépendances en Q .

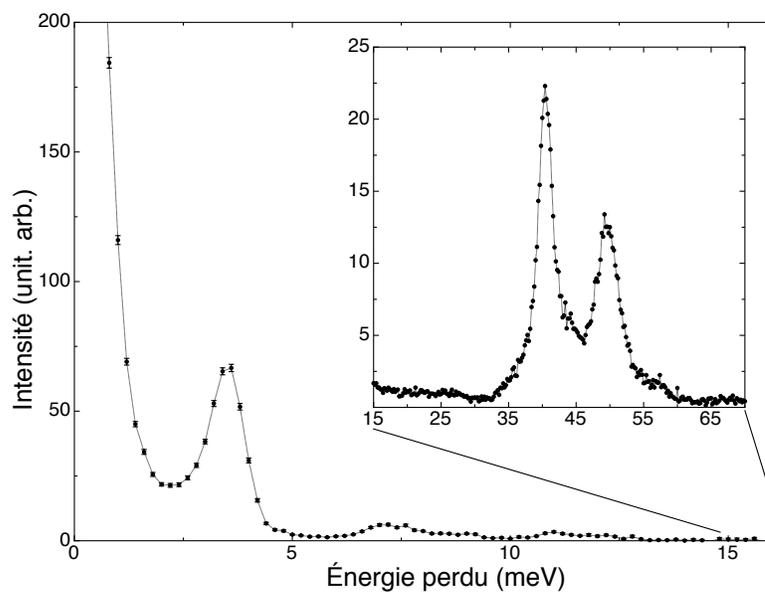


Figure 3.8: Spectre d'absorption inélastique brut du SrHo₂O₄ à 5K en fonction de l'énergie pour $0\text{\AA}^{-1} < Q < 2.5\text{\AA}^{-1}$ (première zone grise sur la figure 3.7 pour des neutrons incidents de 20meV).

cas de la figure 3.8) pour obtenir le spectre d'absorption en fonction de la perte d'énergie des neutrons. La comparaison des positions relatives des pics et de leurs intensités intégrées fournit l'écart entre les niveaux énergétiques et leurs populations respectives.

Plusieurs phénomènes distincts peuvent causer une perte d'énergie dans le cas de l'interaction inélastique entre les neutrons et la poudre. Deux pourraient dominer ici : les changements de configuration entre les niveaux CEF et les transitions phononiques. Il faut d'abord tester l'origine de ces pics.

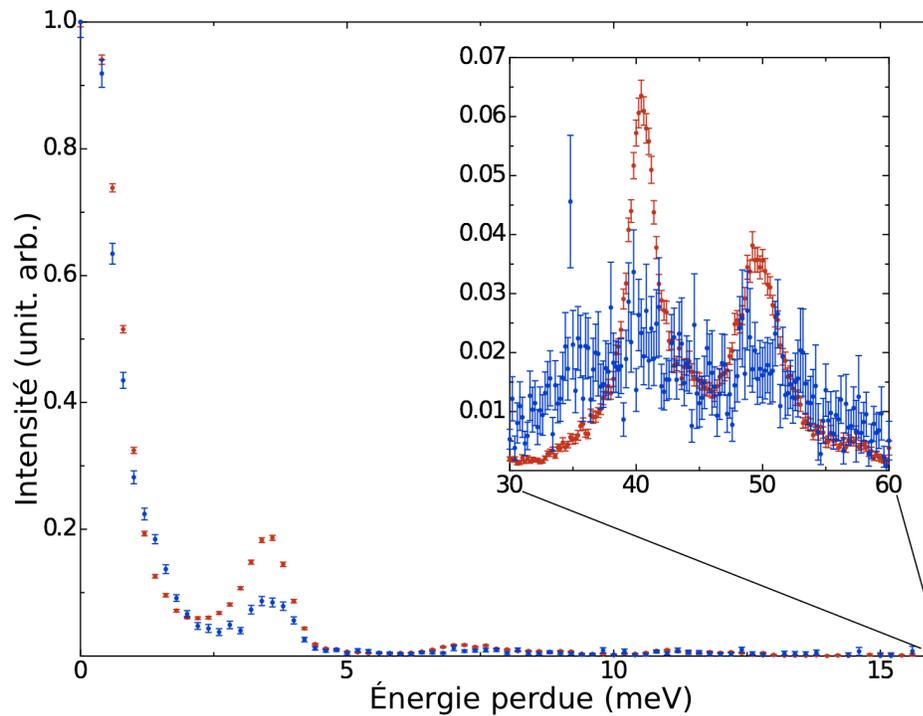


Figure 3.9: En rouge : spectre d'absorption du SrHo_2O_4 issu de $0 < Q < 2\text{\AA}^{-1}$ à 5K pour des neutrons incidents de 20meV. En bleu : spectre d'absorption du SrHo_2O_4 issu de $3.5 < Q < 5.5\text{\AA}^{-1}$ à 5K. Les deux intervalles de Q se réfèrent à la figure 3.7.

L'intensité produite par la diffraction inélastique des neutrons avec les phonons est proportionnelle à la quatrième puissance de Q alors que les CEF ne dépendent de Q qu'à travers de la fonction $f(Q)$ dans l'équation 3.16 [21].

En regardant la figure 3.9, on observe que le spectre d'absorption diminue radicalement entre les deux plages de Q identifiées à la figure 3.7. Tout semble indiquer que nous observons bien des transitions CEF puisque les transitions phononiques auraient

augmentées en intensité avec Q .

Les phonons suivent une distribution Bose-Einstein alors que les populations des niveaux CEF suivent une distribution Maxwell-Boltzmann en température. Les figures 3.10 et 3.11 montrent le comportement des pics en fonction de la température.

Avec une augmentation de la température, la probabilité que les niveaux excités soient plus peuplés augmente et l'intensité associée au niveau fondamental devient plus faible. Le pic autour de 4meV de la figure 3.10 montre bien cette chute de la probabilité.

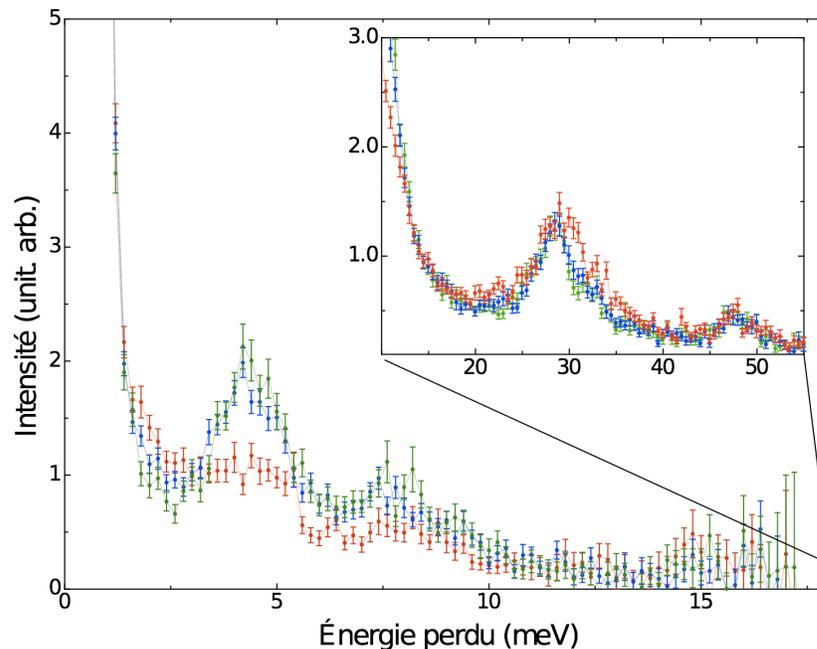


Figure 3.10: Spectre d'absorption du SrDy_2O_4 pour $Q = [0, 2.5]\text{\AA}^{-1}$ à diverses températures. En vert : 5K. En bleu : 32K. En rouge : 80K.

On remarque cependant que le pic à 30meV, dans l'insertion de ce graphique, semble demeurer quasi constant. Ce comportement montre que la variation des niveaux de haute énergie ne change pas aussi rapidement que ceux à basse énergie. Ces deux phénomènes sont compatibles la signature d'une distribution de Maxwell-Boltzmann. La figure 3.11 montre clairement la dépendance exponentielle de l'intensité du pic aux environs de 4meV et l'optimisation nous donne ε/k_B de 42.9K, soit 3.7meV, ce qui est proche de la valeur de 4meV attendue.

Quelques caractéristiques importantes ressortent de ce spectre. Le grand pic centré à 0meV dans la figure 3.8 représente la portion des neutrons dans le régime soi-disant quasi

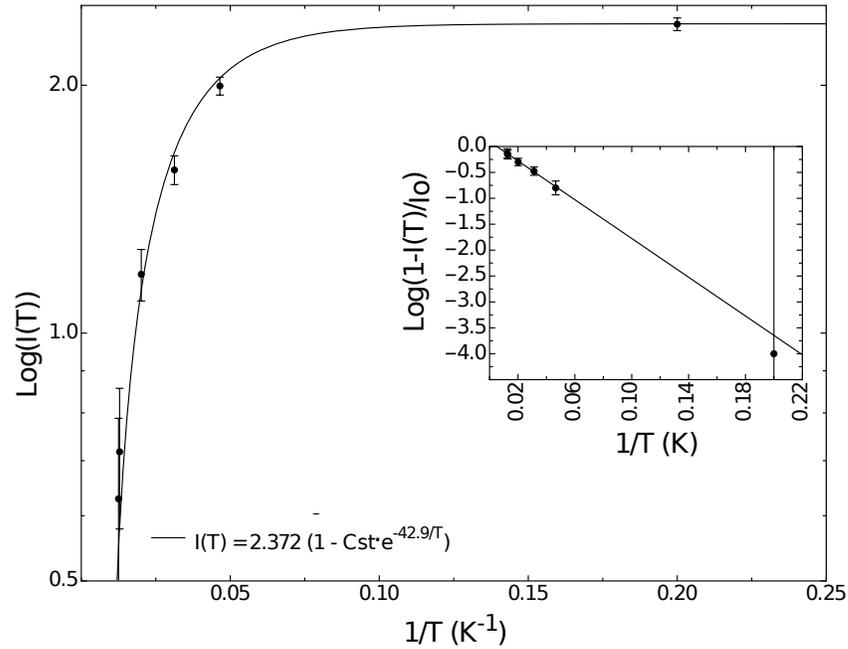


Figure 3.11: Intensité intégrée du pic à environ 4meV pour le SrDy_2O_4 pour différentes températures et comparée à une distribution de Maxwell-Boltzmann. La précision de l'optimisation linéaire de l'insertion dépend grandement de I_0 obtenu à partir de l'optimisation initiale.

élastique. Ils n'ont pas causé de transition entre les différents niveaux CEF et ressortent avec la même énergie qu'ils avaient à l'entrée.

L'élargissement des pics provient d'un étalement thermique des positions ioniques. Si les séparations énergétiques entre les niveaux ne sont pas suffisamment élevées, nous ne serons pas en mesure de les détecter comme des niveaux distincts.

3.6 Spectre du SrDy_2O_4

3.6.1 Modèle théorique des charges ponctuelles appliqué à l'ion Dy^{3+}

Selon les règles de Hund, l'ion Dy^{3+} , qui est $4f^9$, a un état fondamental ${}^6H_{15/2}$. Le système, décrit par \mathcal{H}_{Hund} , sera donc dégénéré 16 fois.

On trouve avec toutes les positions des ions O^{2-} [53] que les facteurs B_n^m auront les valeurs données au tableau 3.IV.

L'hamiltonien ainsi formé montre une structure de 8 paires d'états dégénérés pré-

Tableau 3.IV: Valeurs théoriques des facteurs B_n^m du Dy^{3+} (en meV)

B_n^m	Valeurs Théorique
B_2^0	2.229×10^{-1}
B_2^2	4.438×10^{-2}
B_4^0	-7.853×10^{-5}
B_4^2	-1.451×10^{-3}
B_4^4	-1.099×10^{-4}
B_6^0	4.073×10^{-7}
B_6^2	3.305×10^{-7}
B_6^4	-4.254×10^{-8}
B_6^6	1.908×10^{-6}

sentant un écart à l'état fondamental donné dans le tableau 3.V. La structure $4f^9$ du dysprosium nous assure donc une dégénérescence de l'état fondamental par son état Kramers. Peu importe la perte de symétrie locale d'un ion de terre rare, un ion contenant un nombre impair d'électrons aura un état fondamental CEF doublement dégénéré [21].

Tableau 3.V: Valeurs théoriques des positions relatives des états énergétiques (en meV) du Dy^{3+}

Énergies (meV)	0	7.910	11.901	14.996	19.722	26.212	34.098	42.734
Dégénérescence	2	2	2	2	2	2	2	2

Le fondamental, Φ_0 , est une paire dégénérée composée de ϕ_1 et ϕ_2 . Comme indiqué dans l'équation 3.20. ϕ_1 et ϕ_2 sont donnés par les équations 3.18 et 3.19. Φ_0 est exprimé dans la base des états de Hund (équation 3.20).

$$\phi = \sum (a_{J_z} |J_z\rangle) \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \phi_1 = & -0.0006 \left| \frac{15}{2} \right\rangle + 0.0018 \left| \frac{11}{2} \right\rangle - 0.0911 \left| \frac{7}{2} \right\rangle + 0.5601 \left| \frac{3}{2} \right\rangle - 0.7726 \left| \frac{-1}{2} \right\rangle \\ & + 0.2843 \left| \frac{-5}{2} \right\rangle - 0.0145 \left| \frac{-9}{2} \right\rangle + 0.0019 \left| \frac{-13}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \phi_2 = & 0.0019 \left| \frac{13}{2} \right\rangle - 0.0145 \left| \frac{9}{2} \right\rangle + 0.2843 \left| \frac{5}{2} \right\rangle - 0.7726 \left| \frac{1}{2} \right\rangle + 0.5601 \left| \frac{-3}{2} \right\rangle \\ & - 0.0911 \left| \frac{-7}{2} \right\rangle + 0.0018 \left| \frac{-11}{2} \right\rangle - 0.0006 \left| \frac{-15}{2} \right\rangle \end{aligned} \quad (3.19)$$

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 + \phi_2) \quad (3.20)$$

En considérant ces nouveaux états après perturbation, il nous est possible de calculer le moment magnétique porté par ce niveau fondamental. L'équation 3.21 [21] nous informe sur le lien entre le moment cinétique et le moment magnétique où g_J est le facteur de Landé (équation 3.22) du dysprosium d'une valeur de $\frac{4}{3}$, et $J_0(J_0 + 1)$ est le moment cinétique (équation 3.23) porté par cet état.

Afin d'éviter la confusion, soulignons que ce qui sera considéré comme J_{total} de l'hamiltonien de Hund n'est en fait qu'une projection du moment cinétique total sur le sous-espace des $(2J + 1)$ états du fondamental de Hund. Par contre, puisqu'il s'agit du moment cinétique total porté par ce sous-ensemble, nous le nommerons J indépendamment de la base. De la même façon, L et S seront les moments cinétiques associés au fondamental déterminé à partir des règles de Hund avant l'application du CEF. J_0 sera le moment cinétique du fondamental calculé après l'application du CEF.

$$\mu = g_J \cdot \sqrt{J_0(J_0 + 1)} \cdot \mu_B \quad (3.21)$$

$$g_J = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{L(L + 1) - S(S + 1)}{J(J + 1)} \right) \quad (3.22)$$

$$J_0(J_0 + 1) = \langle J_0^2 \rangle = \langle \Phi_0 | J_0^2 | \Phi_0 \rangle = 38.59 = J(J + 1) \cdot 60.53\% \quad (3.23)$$

Ce fondamental porte donc un $J_0(J_0+1)$ de 30.55, soit un moment magnétique μ_0 de $7.37\mu_B$. Puisque les données expérimentales n'indiquent pas d'ordre magnétique avant 50mK (figure 3.1a) [53–55], il sera intéressant de voir si une optimisation du spectre expérimental nous donnera aussi un moment non nul.

On remarque sur la figure 3.12 que les pics calculés à partir des valeurs théoriques ne s'accordent pas avec le spectre expérimental. Il est à noter que la théorie des CEF utilisée est basée sur un milieu composé d'ions ponctuels et que les valeurs de $\langle r^n \rangle$ et χ_n données aux tableaux 3.II et 3.III proviennent d'une approximation d'un milieu ionique par Hartree-Fock [60]. Il est donc possible que la symétrie locale et la densité électronique

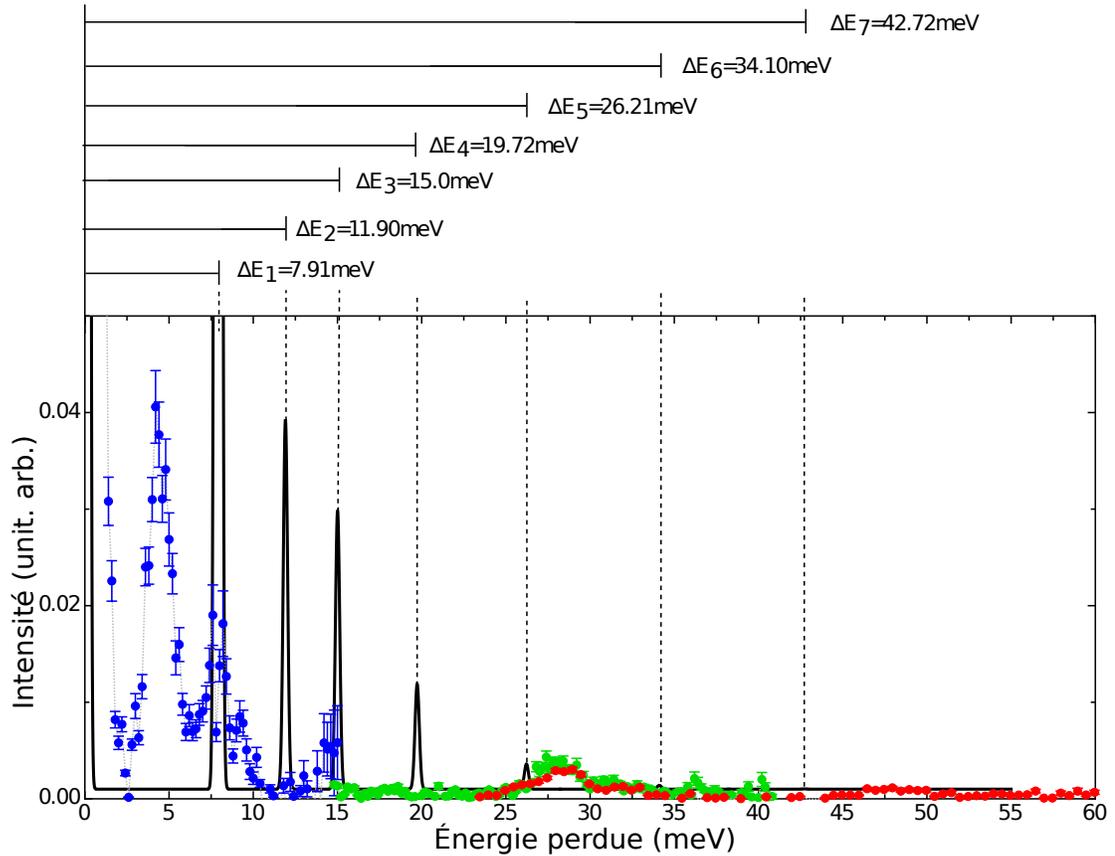


Figure 3.12: En bleu : spectre d'absorption de l'ions de Dy^{3+} pour des neutrons incidents de 20 meV. En vert : spectre d'absorption pour des neutrons de 50 meV. En rouge : neutrons de 80 meV. Ligne noire : spectre d'absorption théorique calculé à partir du modèle des charges ponctuelles autour des ions de Dy^{3+} et les valeurs de la littérature. Le spectre est non nul à zéro puisque la probabilité que certains neutrons laissent le système tel quel sans être diffusés est non nulle. Tous ces spectres sont pour un cristal à 5K dans une plage de $0 < Q < 2 \text{ \AA}^{-1}$.

créent un écrantage et/ou une résonance qui apporteraient une importante correction à la charge perçue par les terres rares [64]. Afin de trouver une expression pour le niveau fondamental qui reproduit correctement les spectres obtenus pour nos échantillons, l'optimisation du spectre théorique par rapport au spectre expérimental devient inévitable.

Il est important de noter que l'étalement apparent des pics théoriques n'a rien à voir avec l'étalement des pics expérimentaux puisque la règle d'or de Fermi utilisée pour les générer ne donne que la probabilité de transfert discret entre les états. L'étalement

des pics théoriques est purement géométrique. L'intensité relative des pics théoriques contient l'information sur les populations respectives de chaque pic.

3.6.2 Méthode de régression numérique.

Pour ce genre de problème, on peut considérer $\chi_n, \langle r^n \rangle$ ou les B_n^m comme des variables ; produire un hamiltonien les contenant ; produire un spectre analytique, et tenter de l'optimiser par rapport aux spectres expérimentaux [64]. Nous n'avons pu appliquer cette méthode dans le cas présent puisque l'hamiltonien à diagonaliser nous obligeait à résoudre respectivement des déterminants de matrices polynomiales 16×16 dans le cas du SrDy_2O_4 et 17×17 pour SrHo_2O_4 , dépassant la capacité de calcul symbolique des ordinateurs disponibles.

Nous avons donc rédigé un code rudimentaire basé sur la méthode Monte-Carlo produisant un incrément aléatoire dans l'espace des 9 paramètres α_{nm} de l'hamiltonien (équation 3.24), afin de produire une variation de la configuration énergétique.

$$\mathcal{H}_{\text{perturbatif}} = \sum_{nm} \alpha_{nm} B_n^m O_n^m \quad (3.24)$$

Il suffit alors d'évaluer l'hamiltonien produit par cette nouvelle configuration, le diagonaliser, trouver ses états et énergies propres avant de produire le spectre qui y est associé. Ce spectre est ensuite comparé aux spectres obtenus par la diffraction inélastique de neutrons à différentes énergies. Si la différence des carrés est réduite par la nouvelle configuration, celle-ci est conservée, sinon elle est rejetée.

Il s'agit d'une approximation d'une méthode de gradient réduit de type Levenberg-Marquardt où l'ensemble des α_{nm} forme un vecteur local similaire à un gradient. Chaque nouvelle configuration de valeurs propres et leurs probabilités de transition énergétique relative sont comparées aux spectres expérimentaux pour plusieurs températures et énergies simultanément. On désire ainsi reproduire la structure d'absorption avec un maximum de précision.

Compte tenu du grand nombre de paramètres, plusieurs configurations des α_{nm} peuvent donner un χ^2 équivalent. Cela dépend également du « trajet » pris dans l'espace des paramètres α_{nm} puisque le système semble prompt à rester emprisonné dans les minima locaux. De plus, il nous est impossible de suivre l'évolution de chacun des niveaux éner-

gétiques en fonction de paramètres théoriques tels que les classes d'équivalence des sous-groupes de transformations de notre état fondamental initial.

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour réduire les problèmes des minima locaux et réduire la dépendance du « trajet ».

Les valeurs de départs ont été obtenues par des séries d'itérations visant à sonder le plus uniformément possible l'espace des paramètres sur des intervalles de $-100 \leq \alpha_{nm} \leq 100$. Nous avons ensuite procédé par incrément de 1% sur les valeurs des minima obtenu pour la convergence finale.

Ces méthodes nous permettent d'évaluer beaucoup de configurations en un temps limité et d'éviter l'utilisation d'un réseau de super ordinateurs. D'après une interprétation de K. Andres et al. [64], les paramètres α_{nm} sont des corrections sur les charges perçues par l'ion causé par les propriétés du matériau.

3.6.3 Régression du spectre expérimental dans le cas du Dy^{3+}

Pour plus 20 millions d'itérations, le résultat le plus probant de l'optimisation est donné dans le tableau 3.VI et représenté graphiquement dans la figure 3.13. Les paramètres α_{nm} sont tous de l'ordre de l'unité sauf un. Le fait que les α_{nm} soient une aussi petite correction donne de la crédibilité au modèle des charges ponctuelles. Le spectre optimisé s'accorde bien avec le spectre expérimental pour les caractéristiques de basse énergie, mais diverge quelque peu après la barre des 20meV.

Tableau 3.VI: Valeurs optimisées par la méthode Monte-Carlo des facteurs B_n^m (en meV) du Dy^{3+} par rapport au spectre expérimental

n	m	$\alpha_{nm}B_n^m$ (meV)	α_{nm}
2	0	$-1.17(2) \times 10^{-1}$	-0.523
	2	$-1.02(2) \times 10^{-1}$	2.31
4	0	$-1.71(4) \times 10^{-4}$	-2.19
	2	$-1.19(4) \times 10^{-3}$	0.82
	4	$-7.34(3) \times 10^{-5}$	0.67
6	0	$4.5(2) \times 10^{-7}$	1.12
	2	$-4.8(2) \times 10^{-8}$	-0.15
	4	$-9.5(1) \times 10^{-8}$	2.25
	6	$2.5(2) \times 10^{-6}$	1.32

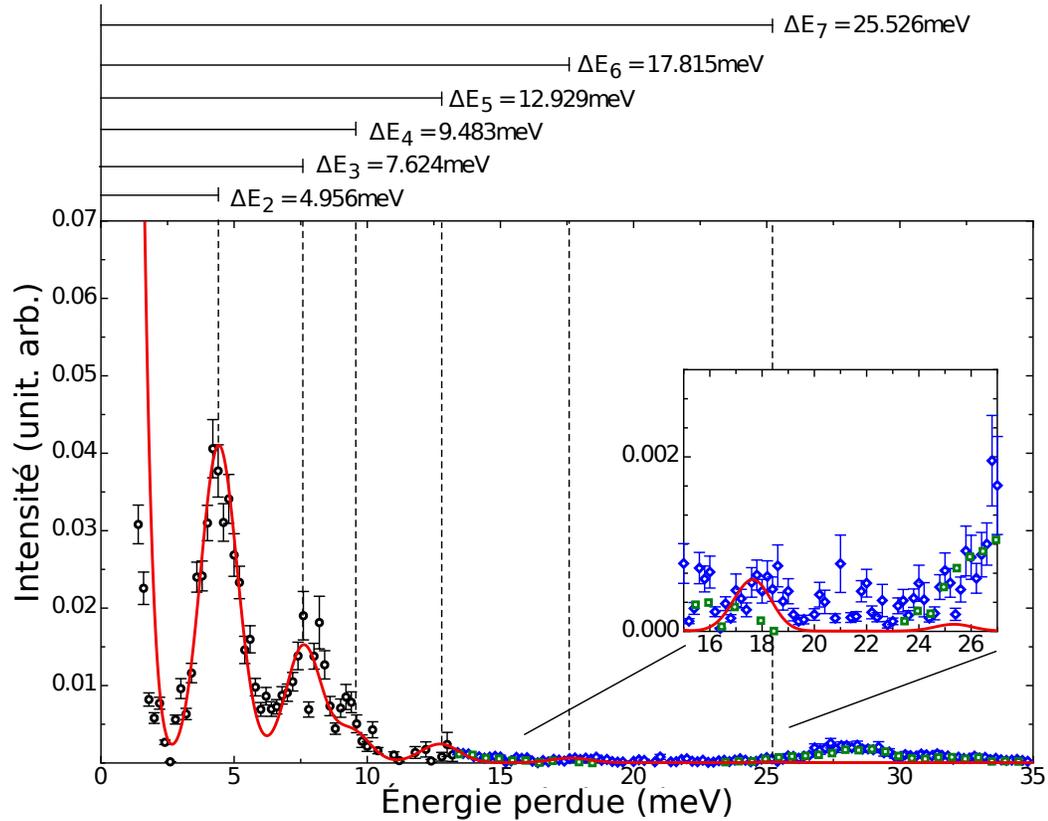


Figure 3.13: En noir, bleu et vert : spectre d'absorption de l'ion de Dy^{3+} à 5K pour des neutrons incidents de 20, 50 et 80meV respectivement. En rouge : spectre d'absorption résultant de l'optimisation de l'équation 3.24 pour les valeurs de α_{nm} .

Tableau 3.VII: Valeurs optimisées des positions relatives des états énergétiques (en meV) du Dy^{3+} à partir du spectre expérimental

Δ Énergies(meV)	0	0.604	4.956	7.624	9.483	12.929	17.815	25.5261
Dégénérescence	2	2	2	2	2	2	2	2

On obtient ainsi que chaque niveau est une paire d'états dégénérés et que le premier niveau excité est à moins de 1meV du fondamental (voir tableau 3.VII). Ces résultats d'optimisation sont toutefois surprenants. Si un état existe bel et bien en dessous de 1meV, il est très peu probable que nous puissions l'identifier et encore moins le caractériser. Il est donc possible que l'état fondamental soit en fait un quadruplet d'états accidentellement dégénérés.

En considérant ces deux nouvelles paires d'états, il nous est possible de calculer

le moment magnétique porté par le fondamental et le premier niveau excité. Les deux premiers niveaux donnés par cet hamiltonien sont décrits par les équations 3.25 et 3.28, toutes dans la base des états de Hund.

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \quad (3.25)$$

où

$$\begin{aligned} \phi_1 = & -0.9172|\frac{15}{2}\rangle - 0.3985|\frac{11}{2}\rangle + 0.0021|\frac{7}{2}\rangle - 0.0009|\frac{3}{2}\rangle + 0.0049|\frac{-1}{2}\rangle \\ & - 0.0016|\frac{-5}{2}\rangle + 0.0004|\frac{-9}{2}\rangle - 0.0003|\frac{-13}{2}\rangle \end{aligned} \quad (3.26)$$

et

$$\begin{aligned} \phi_2 = & 0.003|\frac{13}{2}\rangle - 0.0004|\frac{9}{2}\rangle + 0.0016|\frac{5}{2}\rangle - 0.0049|\frac{1}{2}\rangle + 0.0009|\frac{-3}{2}\rangle \\ & - 0.0021|\frac{-7}{2}\rangle + 0.3985|\frac{-11}{2}\rangle + 0.9172|\frac{-15}{2}\rangle \end{aligned} \quad (3.27)$$

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 + \phi_4) \quad (3.28)$$

où

$$\begin{aligned} \phi_3 = & -0.0002|\frac{15}{2}\rangle - 0.0001|\frac{11}{2}\rangle + 0.001|\frac{7}{2}\rangle - 0.0023|\frac{3}{2}\rangle - 0.0014|\frac{-1}{2}\rangle \\ & - 0.015|\frac{-5}{2}\rangle + 0.1611|\frac{-9}{2}\rangle + 0.9868|\frac{-13}{2}\rangle \end{aligned} \quad (3.29)$$

et

$$\begin{aligned} \phi_4 = & 0.9868|\frac{13}{2}\rangle + 0.1611|\frac{9}{2}\rangle - 0.015|\frac{5}{2}\rangle - 0.0014|\frac{1}{2}\rangle - 0.0023|\frac{-3}{2}\rangle \\ & + 0.001|\frac{-7}{2}\rangle - 0.0001|\frac{-11}{2}\rangle - 0.0002|\frac{-15}{2}\rangle \end{aligned} \quad (3.30)$$

On obtient des valeurs de $J_0(J_0 + 1)$ qui sont respectivement de 38.59(2) et 44.7(1) pour Φ_0 et Φ_1 . Les moments magnétiques sont ainsi $\mu_0 = 8.28(3)\mu_B$ et $\mu_1 = 8.90(9)\mu_B$.

$$\Phi_{quadruplet} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_0 + \Phi_1) \quad (3.31)$$

Si, au contraire, ces quatre états forment bel et bien un quadruplet dégénéré, il nous est possible de calculer le moment magnétique porté par le tout. L'équation de ce niveau est donnée par l'équation 3.31. Son moment cinétique $J_0(J_0 + 1)$ est 29.27(5), une diminution importante en comparaison à Φ_0 et Φ_1 , et son moment magnétique est $\mu_{quadruplet} = 7.21(4)\mu_B$.

Ce « nouvel » état fondamental ne fournit toujours pas d'information sur la raison pour laquelle nous n'observons pas d'ordre magnétique dans le SrDy_2O_4 puisqu'il suggère que l'état $\Phi_{quadruplet}$ porte bel et bien un moment magnétique.

3.7 Spectre du SrHo_2O_4

3.7.1 Modèle théorique des charges ponctuelles appliqué à l'ion Ho^{3+}

Selon les règles de Hund, l'ion Ho^{3+} , de structure $4f^{10}$, aura un état fondamental 5I_8 . Le système, décrit par \mathcal{H}_{Hund} , sera donc dégénéré 17 fois.

Tableau 3.VIII: Valeurs théoriques des facteurs B_n^m (en meV) pour le Ho^{3+}

B_n^m	Valeurs Théorique
B_2^0	2.804×10^{-2}
B_2^2	-1.267×10^{-1}
B_4^0	-3.589×10^{-5}
B_4^2	7.890×10^{-4}
B_4^4	2.502×10^{-4}
B_6^0	-3.984×10^{-7}
B_6^2	-6.194×10^{-7}
B_6^4	-8.438×10^{-7}
B_6^6	4.988×10^{-7}

Tableau 3.IX: Valeurs théoriques des positions relatives des états énergétiques (en meV) du Ho^{3+}

Énergie (meV)	0	5.07	9.16	11.58	11.96	12.35	13.17	13.90	14.35	19.9
Dégénérescence	2	2	2	1	1	1	1	2	3	2

L'hamiltonien ainsi formé présente une structure qui se sépare en plusieurs états individuels dont l'écart énergétique à l'état fondamental est donné au tableau 3.IX. La structure non Kramers de l'holmium devrait lever complètement la dégénérescence sauf s'il y a formation de paires ou triplets quasi accidentels.

Notons que le tableau 3.IX ne présente pas 17 états distincts puisque certains de ces états sont à moins de 0.1meV les uns des autres. Même si la théorie prédit une levée de dégénérescence complète, certains états demeurent peu séparés, formant ainsi des groupes d'états dégénérés « quasi accidentellement ». Nos données ne nous permettant pas de distinguer les différents états s'ils sont à moins de 0.1meV, ceux-ci seront tout compte fait considérés comme des dégénérescences.

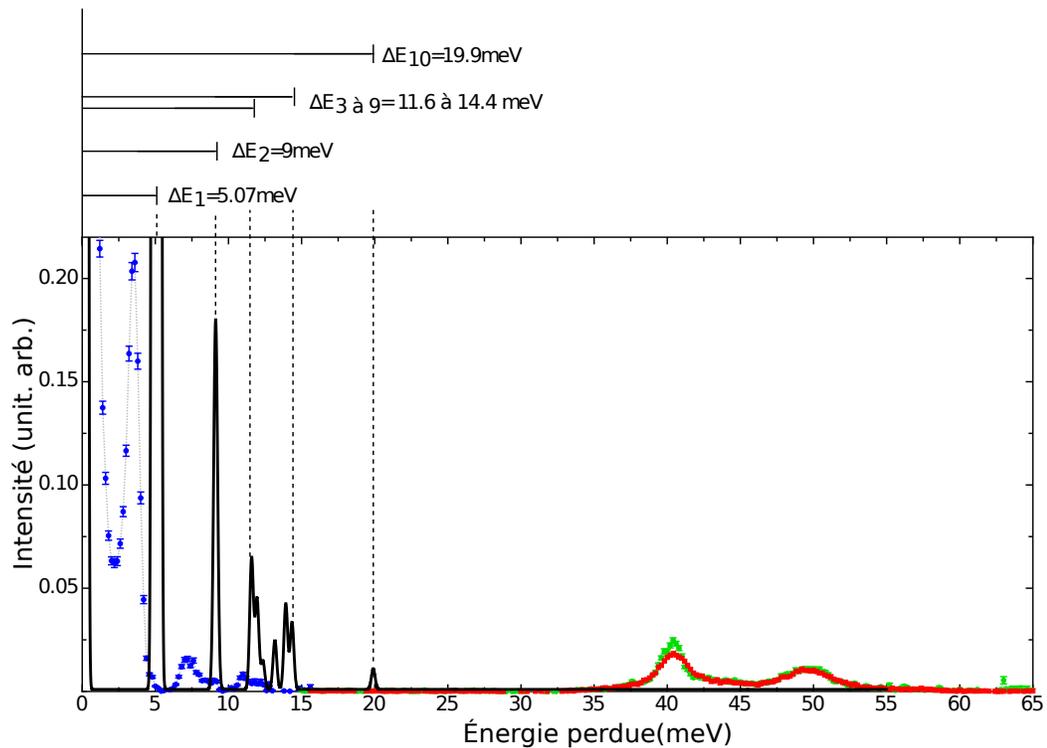


Figure 3.14: En bleu, vert et rouge : Spectre d'absorption des ions de Ho^{3+} à 5K pour des neutrons incidents de 18, 70 et 80meV respectivement. En noir : spectre d'absorption théorique calculé à partir de la symétrie local de l'ions de Ho^{3+} et les paramètres donnés dans la littérature.

La figure 3.14 ne s'accorde pas plus que le spectre théorique initial du SrDy_2O_4 ne le faisait. Les états qu'on y trouve sont tous groupés sous la barre des 20meV. L'optimi-

sation est, ici aussi, requise pour obtenir un état fondamental en accord avec le spectre expérimental observé.

L'état fondamental théorique donné à l'équation 3.32 nous dit que le moment cinétique $J_0(J_0 + 1)$ est 40.99 et donc que le moment magnétique, μ_0 , est $8.00\mu_B$ par les équations 3.21 à 3.23. Cette valeur est très proche des valeurs $7.74(3)\cdot\mu_B$ et $6.08(3)\cdot\mu_B$ donnée par les mesures expérimentales (voir figure 3.1b [54] [55]).

$$\begin{aligned} \Phi_0 = & 0.0012|7\rangle - 0.0536|5\rangle - 0.3315|3\rangle - 0.6223|1\rangle - 0.6223|-1\rangle \\ & - 0.3315|-3\rangle - 0.0536|-5\rangle + 0.0012|-7\rangle \end{aligned} \quad (3.32)$$

3.7.2 Régression du spectre expérimental dans le cas du Ho^{3+}

En utilisant la même méthode d'optimisation qu'à la section précédente, on obtient, pour plus de 20 millions d'itérations, les résultats du tableau 3.X. Les valeurs de α_{nm} sont ici beaucoup plus grandes que dans le cas du dysprosium. La multitude d'états indépendants complique l'optimisation du spectre.

La figure 3.15 montre une nette amélioration du spectre théorique par rapport aux données expérimentales. La théorie s'accorde bien avec les quelques premiers pics, mais déjà, à 15meV, l'écart se creuse.

Tableau 3.X: Valeurs optimisées par la méthode Monte-Carlo des facteurs B_n^m (en meV) du Ho^{3+} par rapport au spectre expérimental

n	m	$\alpha_{nm}B_n^m$ (meV)	α_{nm}
2	0	$1.59(1) \times 10^{-1}$	5.68
	2	$-1.61(2) \times 10^{-1}$	1.27
4	0	$-2.65(1) \times 10^{-4}$	7.40
	2	$-8.47(3) \times 10^{-4}$	-1.07
	4	$8.15(5) \times 10^{-5}$	0.33
6	0	$-6.14(8) \times 10^{-7}$	1.54
	2	$5.8(3) \times 10^{-6}$	-9.37
	4	$-2.1(4) \times 10^{-6}$	2.48
	6	$1.8(4) \times 10^{-7}$	-0.36

On remarque toutefois que le premier état excité n'est qu'à 0.02meV du fondamental. Comme il a été remarqué dans le cas du Dy^{3+} , ces deux états ne seront pas distinguables

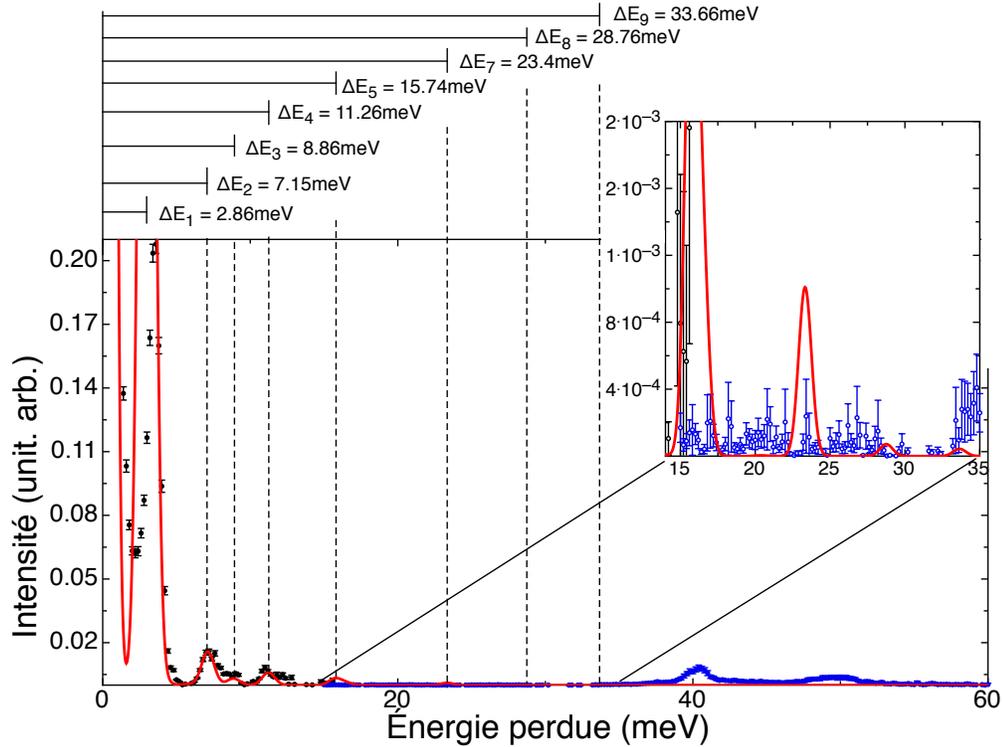


Figure 3.15: En noir et en bleu : spectre d'absorption expérimental de l'ion de Ho^{3+} à 5K pour des neutrons incidents de 18 et 70meV respectivement. En rouge : spectre d'absorption optimisé à partir de l'équation 3.24 pour les paramètres α_{nm} .

Tableau 3.XI: Valeurs optimisées des positions relatives des états énergétiques (en meV) du Ho^{3+} à partir du spectre expérimental

Énergie(meV)	0	2.86	7.15	8.86	11.26	15.74	16.47	23.4	28.76	33.66	
Dégénérescence		2	2	1	1	1	1	1	2	2	4

avec nos données, et seront donc considérés comme une paire « accidentelle ». Cette paire « accidentelle » n'est pas nécessairement une construction dénudée de sens physique. Il est possible que les deux états de basse énergie soient parfaitement superposés en énergie pour une configuration du champ cristallin donnée.

Les deux états de basse énergie sont donnés par ϕ_0 et ϕ_1 (équations 3.33 et 3.34) alors que le fondamental, soit la combinaison des deux états, est donné par l'équation 3.25.

$$\begin{aligned} \phi_0 = & 0.0051|8\rangle + 0.0395|6\rangle + 0.1587|4\rangle + 0.4458|2\rangle + 0.7410|0\rangle \\ & + 0.4458|-2\rangle + 0.1587|-4\rangle + 0.0395|-6\rangle + 0.0051|-8\rangle \end{aligned} \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \phi_1 = & 0.0164|7\rangle + 0.0954|5\rangle + 0.2830|3\rangle + 0.6421|1\rangle + 0.6421|-1\rangle \\ & + 0.2830|-3\rangle + 0.0954|-5\rangle + 0.0164|-7\rangle \end{aligned} \quad (3.34)$$

Les deux états distincts portent chacun des moments cinétiques $\langle J_0^2 \rangle$ de 44.5 et 42.8 respectivement, selon la formule 3.23 et un facteur de Landé de $\frac{5}{4}$ (équation 3.22). Ils conservent donc 61.8% et 59.4% de $J_{Hund}(J_{Hund} + 1)$ respectivement. Leur somme porte par contre un moment cinétique de 30.9, soit 42.9% de $J_{Hund}(J_{Hund} + 1)$. Le tout produit des moments magnétiques de $\mu_0 = 8.33(2)\mu_B$ et $\mu_1 = 8.18(3)\mu_B$ pour les deux états distincts tandis que leurs sommes est $\mu_{fond} = 6.94(8)\mu_B$. μ_{fond} est exactement la valeur moyenne de $7.74(3)\cdot\mu_B$ et $6.08(3)\cdot\mu_B$, les valeurs mesurées.

Ce résultat semble donc confirmer que le fondamental est la paire calculée puisque les moments magnétiques ne s'accordent pas avec les mesures si les deux états ne sont pas considérés conjointement. Par contre, la faible concordance à haute énergie est probablement une indication que les champs cristallins électriques des deux sites inéquivalents doivent être traités séparément.

3.8 Conclusion

La méthode du déplacement aléatoire dans l'espace des paramètres ne se voulait qu'une alternative à une méthode Levenberg-Marquardt standard puisque le grand nombre de paramètres du problème compliquait la situation. Notons par contre que les résultats numériques présentés dans ce mémoire s'accordent avec les résultats expérimentaux obtenus par la diffraction neutronique et les mesures de susceptibilité magnétique. Il serait intéressant de revoir ces résultats pour un modèle tenant en compte les deux sites inéquivalents afin d'en déduire l'effet.

Il est impératif de reprendre les mesures du SrDy_2O_4 et de sonder sous 50mK. Un ordre magnétique très dépendant des contraintes internes s'y cache peut-être. Il est aussi possible que l'ordre magnétique s'accompagne d'un changement de géométrie de la maille elle-même. Des mesures de diffraction de rayon X aux températures critiques nous en diront beaucoup plus.

Une autre méthode à envisager serait l'absorption optique. Les échantillons cristallins de ces matériaux ne sont pas opaques, ils s'y prêteraient relativement bien. Les dis-

tances énergétiques entre les niveaux devraient devenir apparentes sous excitation photonique et ces valeurs complémenteraient bien les observations de diffraction de neutrons inélastiques.

CHAPITRE 4

CONCLUSION

D'abord, les mesures effectuées sur le LaRhSi_3 nous ont permis d'observer les particularités de la phase Meissner et de ce qui semble être un réseau de vortex. Toutes les mesures prises à 35 Gauss indiquent une transition qui s'accorde avec les valeurs sous H_{c1} , identifiable dans le diagramme de phase disponible. Les mesures prises au-dessus de H_{c2} semblent indiquer une transition de phase à une température critique pratiquement deux fois plus haute que la valeur attendue, ce qui est un résultat troublant.

Ce comportement inattendu est observable tant dans la dépendance en température du taux de relaxation que dans la distribution des fréquences. Il est possible que la présence d'impuretés d'étain dans le cristal cause ces phénomènes. L'étain étant un SC de type I n'explique cependant pas l'asymétrie élevée du signal et la présence d'une transition de phase en dessous de 90G à une température critique aussi basse.

Une autre hypothèse est le couplage précoce des électrons supraconducteur dans un milieu sans symétrie d'inversion. Si ce signal est réobservé ultérieurement dans un cristal de LaRhSi_3 à grain unique, il sera intéressant de sonder la nature du procédé de couplage. Un cristal à grain unique réduirait de façon considérable l'effet de la démagnétisation du système.

Ensuite, l'étude des aimants SrDy_2O_4 et SrHo_2O_4 par un modèle de champ cristallin électrique produit par des charges ponctuelles nous a permis d'identifier des niveaux fondamentaux potentiels des systèmes.

Nos calculs, dans le cas du SrDy_2O_4 , indiquent que l'état fondamental serait formé d'une paire dégénérée et potentiellement de quatre états accidentellement dégénérés puisque le premier niveau excité ne serait qu'à 0.6meV de ce dernier. Malgré qu'aucun ordre magnétique n'ait été observé dans ce matériau, rien n'indique l'absence d'ordre magnétique dans nos calculs. Le fondamental et le premier niveau excité portent chacun un moment magnétique non nul.

De la même façon, dans le cas du SrHo_2O_4 , l'état fondamental semble être une paire accidentellement dégénérée puisque le premier niveau excité n'est qu'à 0.02meV du fon-

damental. Les moments magnétiques calculés pour chacun des deux états ne s'accordent pas avec les valeurs mesurées des deux sites de Ho^{3+} , soit $7.74(3) \cdot \mu_B$ et $6.08(3) \cdot \mu_B$, tandis que le moment magnétique porté par leur somme est exactement la valeur moyenne de ces deux sites. Ce résultat est justifiable puisque les distinctions entre les symétries des deux sites sont en deçà de la résolution de nos données.

Dans un monde idéal, tous les cristaux pour ces expériences seraient des tranches de plusieurs millimètres d'un bloc de quelques centimètres par quelques centimètres, mais la croissance de cristaux est une science à part entière et demande autant ou sinon plus de temps que les mesures elles-mêmes. L'échantillon de LaRhSi_3 était de la plus grande qualité accessible au moment de l'expérience à Vancouver. Un cristal à grain unique de SrRE_2O_4 , autant Dy que Ho, était déjà en production à l'Université McMaster.

La question, à savoir quel est l'effet de l'absence de la symétrie d'inversion sur les propriétés de la matière, reste donc ouverte.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. K. Onnes, “The superconductivity of mercury”, *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, pp. 122–124, 1911.
- [2] F. London and H. London, “The electromagnetic equations of superconductivity”, *Proc. Roy. Soc. of London*, vol. 149, pp. 71–88, 1935.
- [3] P. DeGennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*. New-York : W.A. Benjamin, Inc., 1965.
- [4] A. Pippard, “An experimental and theoretical study of the relation between magnetic field and current in a superconductor”, *Proc. Roy. Soc. of London*, vol. 316, pp. 547–568, 1953.
- [5] A. Abrikosov, “On the magnetic properties of superconductors of the second group”, *Sov. Phys. JETP*, vol. 5, p. 1174, 1957.
- [6] J. Bardeen, L. Cooper, and J. Schrieffer, “Microscopic theory of superconductivity”, *Physical Review*, vol. 106, no. 1, pp. 162–164, 1957.
- [7] D. Saint-James, G. Sarma, and E. Thomas, *Type II Superconductivity*. Paris : Pergamon Press, 1969.
- [8] S. Saxena and P. Monthoux, “Symmetry not required”, *Nature*, vol. 427, no. February, p. 799, 2004.
- [9] E. Rashba, “Properties of semiconductors with an extremum loop. I Cyclotron and combinational resonance in a magnetic field perpendicular to the plane of the loop”, *Sov. Phys. Solid State*, vol. 2, p. 1109, 1960.
- [10] L. P. Gor’kov and E. I. Rashba, “Superconducting 2D system with lifted spin degeneracy : Mixed singlet-triplet state”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 037004, Jul 2001.
- [11] D. Agterberg and R. Kaur, “Magnetic-field-induced helical and stripe phases in Rashba superconductors”, *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 64511, 2007.

- [12] G. Volovik and L. Gor'kov, "An unusual superconductivity in UBe_{13} ", *JETP Lett.*, vol. 39, no. 12, pp. 550–553, 1984.
- [13] M. Sigrist and K. Ueda, "Phenomenological theory of unconventional superconductivity", *Reviews of Modern Physics*, vol. 63, no. 2, pp. 239–311, 1991.
- [14] *Communication privée avec D.F. Agterberg.*
- [15] J. Villain, "Spin glass with non-random interactions", *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 10, pp. 1717–1734, 1977.
- [16] G. Toulouse, "Theory of the frustration effect in spin glasses", *Commun. Phys.*, vol. 2, p. 115, 1977.
- [17] L. Pauling, "The structure and entropy of ice and of other crystals with some randomness of atomic arrangement", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 57, p. 2680, 1935.
- [18] A. Ramirez, "Strongly geometrically frustrated magnets", *Annual Review of Materials Science*, vol. 24, pp. 453–480, 1994.
- [19] M. Harris, S. Bramwell, D. McMorrow, T. Zeiske, and K. Godfrey, "Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore $Ho_2Ti_2O_7$ ", *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 13, pp. 2554–2557, 1997.
- [20] J. Bernal and R. Fowler, "A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions", *J. Chem. Phys.*, vol. 1, no. 8, pp. 515–548, 1933.
- [21] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*. New-York : Brooks/Cole, Thomson Learning inc., 1976.
- [22] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford : Master Series in Condensed Matter Physics, 2001.
- [23] B. Coqblin, *The Electronic Structure of Rare Earth Metals and Alloys : The Magnetic Heavy Rare Earths*. Londres : Academic Press, 1978.
- [24] *Communication privée avec M. Kenzelmann.*

- [25] L. Shu and *al.*, “Penetration depth, multiband superconductivity, and absence of muon-induced perturbation in superconducting $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ”, *Physical Review B*, vol. 79, no. 17, pp. 1–10, 2009.
- [26] F. Rasetti, “Deflection of mesons in magnetized iron”, *Physical Review*, vol. 66, no. 1-2, pp. 1–5, 1944.
- [27] “Plan des installations de TRIUMF, <http://legacyweb.triumf.ca/isac/2006-06-15/isaciia-06.jpg>”, Avril 2010.
- [28] J. Sonier, “Introduction to Muon Spin Rotation / Relaxation / Resonance (μSR), <http://musr.ca/intro/musr/musrbrochure.pdf>”, Avril 2010.
- [29] E. H. Brandt, “Flux distribution and penetration depth measured by muon spin rotation in high- t_c superconductors”, *Phy. Rev. B*, vol. 37, no. 4, pp. 2349–2352, 1988.
- [30] J. Jackson, *Classical Electrodynamics*. New- York : John Wiley & son., troisième ed., 1998.
- [31] D. Noakes, “An Oriental Garden of Field Distributions and Static ZF Muon Spin Relaxation Functions, <http://musr.ca/intro/ppt/GardenExport/>”, Avril 2010.
- [32] R. Kubo and T. Toyabe, “A Stochastic model for low field resonance and relaxation”, *Proceedings International Conference on Magnetic Resonance and Relaxation*, pp. 810–823, 1966.
- [33] J. Brewer, “Brief Introduction to μSR for the May 2003 CIAR Quantum Materials Summer School TRIUMF Tour, <http://cmms.triumf.ca/intro/ppt/basics/>”, Avril 2010.
- [34] H. Coffey, “Distribution of magnetic fields and currents in type II superconductors”, *Cryogenics*, vol. 7, no. 1-4, pp. 73 – 77, 1967.
- [35] A. Chang and *al.*, “Scanning hall probe microscopy”, *App. Phys. Lett.*, vol. 61, no. 16, pp. 1974–76, 1992.

- [36] A. G. Lebed, “Type-IV Superconductivity : Can Superconductivity be more Exotic than Unconventional ?”, *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 142, pp. 173–178, Apr. 2006.
- [37] A. D. Hillier, J. Quintanilla, and R. Cywinski, “Evidence for Time-Reversal Symmetry Breaking in the Noncentrosymmetric Superconductor LaNiC_2 ”, *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 11, pp. 1–4, 2009.
- [38] G. M. Luke and *al.*, “Time-reversal symmetry-breaking superconductivity in Sr_2RuO_4 ”, *Nature*, vol. 394, pp. 6–9, 1998.
- [39] Y. Aoki and *al.*, “Time-Reversal Symmetry-Breaking Superconductivity in Heavy-Fermion $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ Detected by Muon-Spin Relaxation”, *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 6, pp. 13–16, 2003.
- [40] J. E. Sonier, “Muon spin rotation studies of electronic excitations and magnetism in the vortex cores of superconductors”, *Reports on Progress in Physics*, vol. 70, no. 11, pp. 1717–1755, 2007.
- [41] J. Osborn, “Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid”, *Phys. Rev.*, vol. 67, no. 11-12, pp. 351–357, 1945.
- [42] A. Aharoni, “Demagnetizing factors for rectangular ferromagnetic prisms”, *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 6, p. 3432, 1998.
- [43] V. Egorov, G. Solt, C. Baines, D. Herlach, and U. Zimmermann, “Superconducting intermediate state of white tin studied by muon-spin-rotation spectroscopy”, *Physical Review B*, vol. 64, no. 2, pp. 1–5, 2001.
- [44] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*. New-York : Dover Publication, deuxième ed., 1996.
- [45] R. Prozorov, “Equilibrium Topology of the Intermediate State in Type-I Superconductors of Different Shapes”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 257001, Jun 2007.
- [46] J. Spehling and *al.*, “Field-Induced Coupled Superconductivity and Spin Density Wave Order in the Heavy Fermion Compound CeCoIn_5 ”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 237003, Dec 2009.

- [47] P. Pedrazzini, “Magnetic and superconducting properties of A7B3 compounds (A=Th or La and B=Ni, Co, Fe or Pd, Rh, Ru)”, *Physica C : Superconductivity*, vol. 336, pp. 10–18, July 2000.
- [48] E. Maxwell, “Superconductivity of the isotopes of tin”, *Physical Review*, vol. 86, no. 2, pp. 235–242, 1952.
- [49] A. Bianchi, R. Movshovich, M. Jaime, J. D. Thompson, P. G. Pagliuso, and J. L. Sarrao, “Origin of the zero-resistance anomaly in heavy fermion superconducting CeIrIn₅ : A clue from magnetic-field and Rh-doping studies”, *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 220504, Nov 2001.
- [50] Z. Xu, N. Ong, Y. Wang, T. Kakeshita, and S. Uchida, “Vortex-like excitations and the onset of superconducting phase fluctuation in underdoped La_{2-x}Sr_xCuO₄”, *Nature*, vol. 406, no. 6795, pp. 486–488, 2000.
- [51] R. Daou and *al.*, “Broken rotational symmetry in the pseudogap phase of a high-T_c superconductor.”, *Nature*, vol. 463, no. 7280, pp. 519–522, 2010.
- [52] Y. Wang and *al.*, “High Field Phase Diagram of Cuprates Derived from the Nernst Effect”, *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 25, pp. 1–4, 2002.
- [53] H. Karunadasa and *al.*, “Honeycombs of triangles and magnetic frustration in SrL₂O₄ (L = Gd, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb)”, *Phys. Rev. B*, vol. 71, 2005.
- [54] B. Prévost, “Étude des aimants quantique et supraconducteurs non conventionnels,” mémoire de maîtrise, Université de Montréal, 2009.
- [55] B. Prevost and *al.* *En processus de soumission.*
- [56] M. Mayer, “Rare-earth and transuranic elements”, *Physical Review*, vol. 60, no. 3, pp. 184–187, 1941.
- [57] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique Quantique*. Paris : Collection Enseignement des Sciences, 1973.
- [58] M. Hutchings, “Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields”, *Solid State Physics*, vol. 16, pp. 227–272, 1964.

- [59] W. Wallace, S. Sankar, and V. Rao, “Crystal field effects in rare-earth intermetallic compounds”, *New Concepts*, vol. 33, pp. 1–55, 1977.
- [60] A. Freeman and J. Desclaux, “Dirac-Fock studies of some electronic properties of rare-earth ions”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 12, no. 1, pp. 11–21, 1979.
- [61] K. W. H. Stevens, “Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions”, *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, no. 3, pp. 209–215, 1952.
- [62] C. Rudowicz, “On standardization and algebraic symmetry of the ligand field hamiltonian for rare earth ions at monoclinic symmetry sites”, *J. Chem. Phys.*, vol. 84, no. 9, p. 5045, 1986.
- [63] J. Qin, *Low Symmetry Effects in the Crystal (Ligand) Field Theory and Related Spectroscopic Studies*. Thèse de doctorat, City University of Hong Kong, Hong Kong, 2005.
- [64] K. Andres, S. Darack, and H. Ott, “Crystal-field effects in PrNi_5 : Comparison of calculations with experiments”, *Physical Review B*, vol. 19, no. 11, pp. 5475–5482, 1979.
- [65] T. Hahn, *International Tables for Crystallography, Volume A : Space Group Symmetry*. Berlin : Springer-Verlag, cinquième ed., 2002.

Annexe I

A - Conversion d'opérateurs spaciaux en opérateurs de moment angulaire

La conversion de polynômes spaciaux $f(x, y, z)$ en polynômes d'opérateurs de moment cinétique n'est pas sans ambiguïtés. Une méthode, illustrée dans les articles de Hutchings en 1964 [58] et Wallace en 1977 [59], propose de relier les opérateurs de positions aux opérateurs de moments cinétiques par, $x \Rightarrow J_x$, $y \Rightarrow J_y$ et $z \Rightarrow J_z$. Il devient évident que $r^2 \Rightarrow J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$.

Il nous est ainsi possible de transposer des polynômes comme dans l'équation I.1 sans problème.

$$8x^4 - 3y^2 + z - 2 \Rightarrow 8J_x^4 - 3J_y^2 + J_z - 2 \quad (\text{I.1})$$

Il est important de bien tenir en compte les propriétés de commutation des opérateurs J_x , J_y et J_z pour les termes mixtes. Ces opérations, telles que présentées dans le livre « Mécanique quantique » de Cohen-Tanoudji [57], sont ici exprimées dans les équations I.3, I.4 et I.5.

$$[A, B] = AB - BA \quad (\text{I.2})$$

$$[J_x, J_y] = iJ_z \quad (\text{I.3})$$

$$[J_y, J_z] = iJ_x \quad (\text{I.4})$$

$$[J_z, J_x] = iJ_y \quad (\text{I.5})$$

Des termes tel xy deviennent $\frac{1}{2}(xy + yx)$ avant de pouvoir être transformés en $\frac{1}{2}(J_x J_y + J_y J_x)$ et finalement, comme on peut en déduire de l'équation I.3,

$$xy = \frac{1}{2}(xy + yx) \rightarrow \frac{1}{2}(J_x J_y + J_y J_x) = J_x J_y - \frac{iJ_z}{2}. \quad (\text{I.6})$$

Cette situation peut rapidement devenir très complexe comme le montre l'exemple I.7

$$x^2 z^2 \Rightarrow \frac{1}{6} [J_x^2 J_z^2 + J_z^2 J_x^2 + J_x J_z J_x J_z + J_x J_z J_z J_x + J_z J_x J_x J_z + J_z J_x J_z J_x] \quad (\text{I.7})$$

$$\begin{aligned}
J_x J_z J_x J_z &= J_x (J_x J_z + iJ_y) J_z = J_x^2 J_z^2 + iJ_x J_y J_z \\
J_z J_x J_x J_z &= (J_x J_z + iJ_y) J_x J_z = J_x J_z J_x J_z + iJ_y J_x J_z = J_x^2 J_z^2 + iJ_x J_y J_z + i(J_x J_y - iJ_z) J_z \\
&= J_x^2 J_z^2 + 2iJ_x J_y J_z + J_z^2 \\
J_z J_x J_z J_x &= J_z J_x (J_x J_z + iJ_y) = J_z J_x J_x J_z + iJ_z J_x J_y = J_x^2 J_z^2 + 2iJ_x J_y J_z + J_z^2 + i(J_x J_z + iJ_y) J_y \\
&= J_x^2 J_z^2 + 2iJ_x J_y J_z + J_z^2 + iJ_x J_z J_y - J_y^2 = J_x^2 J_z^2 + 2iJ_x J_y J_z + J_z^2 - J_y^2 + iJ_x (J_y J_z - iJ_x) \\
&= J_x^2 J_z^2 + 2iJ_x J_y J_z + J_z^2 - J_y^2 + iJ_x (J_y J_z - iJ_x) = J_x^2 J_z^2 + 3iJ_x J_y J_z + J_x^2 - J_y^2 + J_z^2 \\
J_x J_z J_z J_x &= J_x J_z (J_x J_z + iJ_y) = J_x J_z J_x J_z + iJ_x J_z J_y = J_x^2 J_z^2 + iJ_x J_y J_z + iJ_x (J_y J_z - iJ_x) \\
&= J_x^2 J_z^2 + 2iJ_x J_y J_z + J_x^2 \\
J_z^2 J_x^2 &= J_z (J_x J_z + iJ_y) J_x = J_z J_x J_z J_x + iJ_z J_y J_x = J_x^2 J_z^2 + 3iJ_x J_y J_z + J_x^2 - J_y^2 + J_z^2 + iJ_z (J_x J_y - iJ_z) \\
&= J_x^2 J_z^2 + 3iJ_x J_y J_z + J_x^2 - J_y^2 + 2J_z^2 + iJ_z J_x J_y = J_x^2 J_z^2 + 3iJ_x J_y J_z + J_x^2 - J_y^2 + 2J_z^2 + i(J_x J_z + iJ_y) J_y \\
&= J_x^2 J_z^2 + 3iJ_x J_y J_z + J_x^2 - 2J_y^2 + 2J_z^2 + iJ_x J_z J_y = J_x^2 J_z^2 + 3iJ_x J_y J_z + J_x^2 - 2J_y^2 + 2J_z^2 + iJ_x (J_y J_z - iJ_x) \\
&= J_x^2 J_z^2 + 4iJ_x J_y J_z + 2J_x^2 - 2J_y^2 + 2J_z^2 \\
x^2 z^2 &\Rightarrow J_x^2 J_z^2 + \frac{1}{6} [12iJ_x J_y J_z + 4J_x^2 - 3J_y^2 + 4J_z^2] \tag{I.8}
\end{aligned}$$

Idéalement, tous les nouveaux polynômes devraient être fonction d'opérateurs qui commutent avec l'hamiltonien. S'il est impossible de convertir tous les J_x et J_y en J^2 , il est toujours possible de les convertir en opérateur d'échelle, comme les équation I.9 et I.10 le montrent.

$$J_+ = J_x + iJ_y \tag{I.9}$$

$$J_- = J_x - iJ_y \tag{I.10}$$

Il ne resterait donc plus qu'à tout convertir les $f(x, y, z)$ en fonction de J_z, J^2, J_+ et J_- . Les polynômes les plus communs sont déjà convertis à l'annexe II.

Annexe II

B - Opérateurs de Stevens

Tableau II.I: Table des opérateurs équivalents de Stevens tel qu'identifiés par Hutchings [58]

$\Sigma f_{n\alpha}$	Opérateurs équivalents de Stevens	O_n^m
$\Sigma (3z^2 - 2r^2)$	$\alpha_J \langle r^2 \rangle (3J_z^2 - 2J(J+1))$	$\alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0$
$\Sigma (x^2 - y^2)$	$\alpha_J \langle r^2 \rangle (\frac{1}{2} [J_+^2 + J_-^2])$	$\alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^{\pm 2}$
$\Sigma (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4)$	$\beta_J \langle r^4 \rangle ([35J_z^4 - 30J(J+1)J_z^2 + 25J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2])$	$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^0$
$\Sigma (7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)$	$\beta_J \langle r^4 \rangle (\frac{1}{4} [(7J_z^2 - J(J+1) - 5)(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)(7J_z^2 - J(J+1) - 5)])$	$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^{\pm 2}$
$\Sigma (x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	$\frac{1}{2} [J_+^4 + J_-^4]$	$\beta_J \langle r^4 \rangle O_4^{\pm 4}$
$\Sigma (231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle ([231J_z^6 - 315J(J+1)J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^2(J+1)^2J_z^2 - 525J(J+1)J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)])$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^0$
$\Sigma (16z^4 - 16(x^2 + y^2)z^2 + (x^2 + y^2)^2)(x^2 - y^2)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle (\frac{1}{4} \{ [33J_z^4 - (18J(J+1) + 123(J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102)(J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 + J_-^2)[33J_z^4 - (18J(J+1) + 123(J_z^2 + J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102)])]$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^{\pm 2}$
$\Sigma (11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle (\frac{1}{4} [(11J_z^2 - J(J+1) - 38)(J_+^4 + J_-^4) + (J_+^4 + J_-^4)(11J_z^2 - J(J+1) - 38)])$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^{\pm 4}$
$\Sigma (x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6)$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle (\frac{1}{2} [J_+^6 + J_-^6])$	$\gamma_J \langle r^6 \rangle O_6^{\pm 6}$

Annexe III

C - Structure du SrRE₂O₄

Tableau III.I: Paramètres de structure du SrRE₂O₄ à température de la pièce. Tous les atomes sont dans le site 4c ($x, y, 1/4$) du groupe d'espace *Pnam* (voir l'article de Karunadasa et al. [53]).

		SrDy ₂ O ₄	SrHo ₂ O ₄
	a	10.0884(4)	10.0674(3)
	b	11.9427(5)	11.9104(4)
	c	3.4289(1)	3.4087(1)
Sr	x	0.7515(5)	0.7525(2)
	y	0.6487(4)	0.6498(2)
RE(1)	x	0.4242(3)	0.4233(2)
	y	0.1110(2)	0.1104(2)
RE(2)	x	0.4208(3)	0.4221(2)
	y	0.6122(2)	0.6126(2)
O(1)	x	0.2105(7)	0.2118(3)
	y	0.1766(6)	0.1755(3)
O(2)	x	0.1263(6)	0.1254(3)
	y	0.4822(6)	0.4810(3)
O(3)	x	0.5135(7)	0.5142(3)
	y	0.7843(6)	0.7840(2)
O(4)	x	0.4260(8)	0.4254(3)
	y	0.4232(4)	0.4223(2)

Tableau III.II: Symétrie du groupe $Pnam$ (n° 62) [65]

	Opérations de symétries
1	x, y, z
2	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$
3	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$
4	$x, y, \frac{1}{2} - z$
5	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
6	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$
7	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$
8	$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$

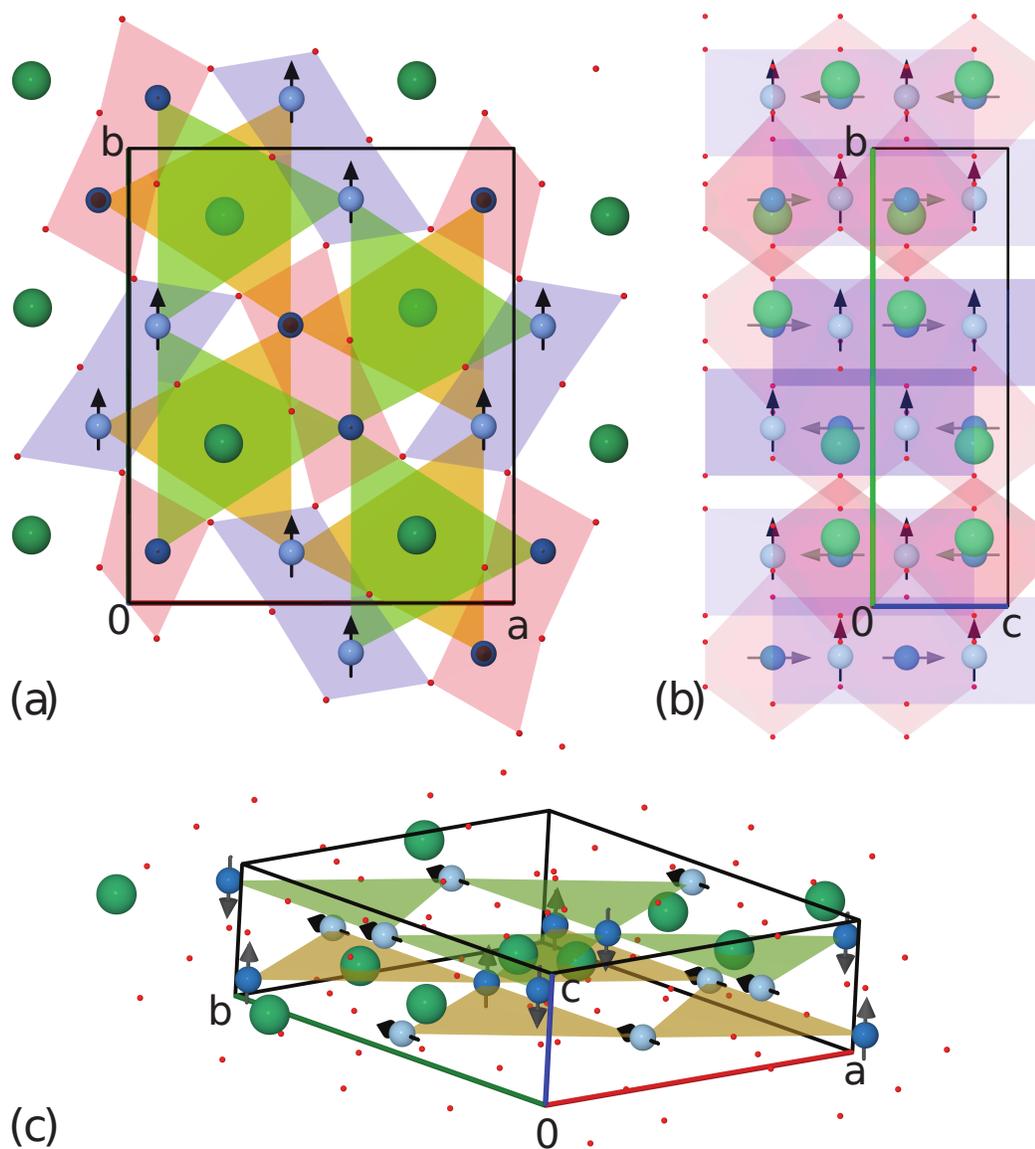


Figure III.1: Maille élémentaire du SrRE_2O_4 pour $\text{RE} = \text{Ho}$ ou Dy . En vert : strontium, en bleu : holmium ou dysprosium et en rouge : l'oxygène. Les structures rouge ou mauve sont les symétries locales des oxygènes autour des terres rares. Les triangles vert ou orange sont les alignements des terres rares dans le plan (a, b) . Dans le cas du SrHo_2O_4 , les sites bleu pâle ont leurs spins alignés ferromagnétiquement le long de l'axe b et les sites bleu foncé ont leurs spins alignés antiferromagnétiquement le long de l'axe c . Dans le cas du SrDy_2O_4 , la structure est la même, mais les spins ne s'alignent pas. Les mesure des positions sont issues de Karunadasa et al. [53]. Le schema est utilisé avec l'accord de B. Prévost [54].

Annexe IV

D - Structure du LaRhSi₃

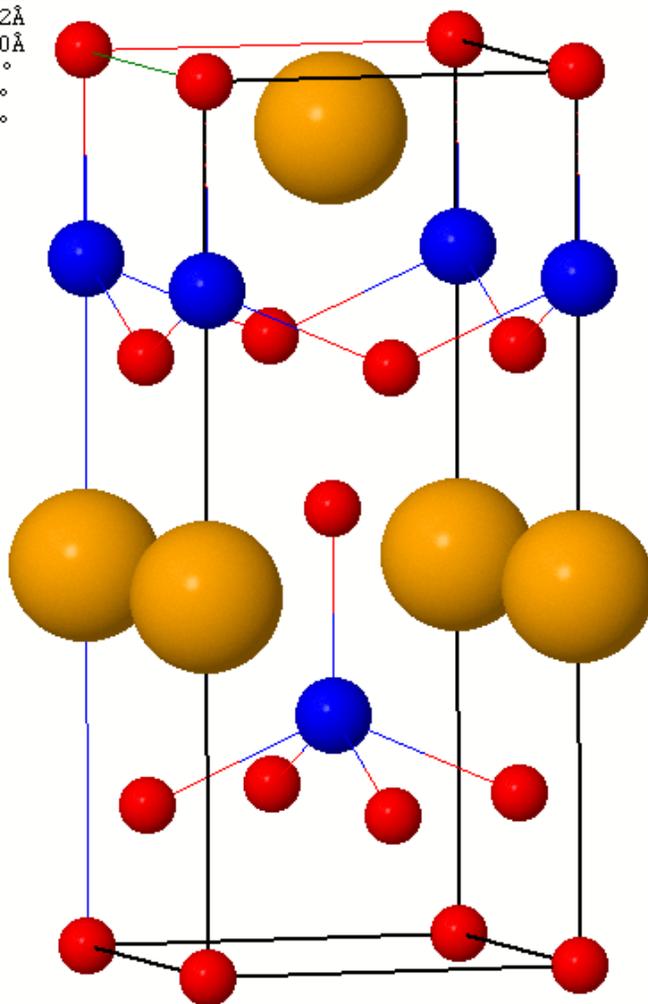
Tableau IV.I: Paramètres de structure du LaRhSi₃ à température de la pièce

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

Tableau IV.II: Symétries du groupe $I4mm$ (n° 107) [65]

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

I 4 -2 [I 4 m m]
a=4.272Å
b=4.272Å
c=9.830Å
 $\alpha=90.0^\circ$
 $\beta=90.0^\circ$
 $\gamma=90.0^\circ$



Jmol

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