THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : PHYS - Physique
Spécialité : Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement
Unité de recherche : Institut Néel

Magnétisme non-conventionnel et nouvelles excitations de spin dans des matériaux en nid d'abeille

Unconventional magnetism and new spin excitations in honeycomb-lattice materials

Présentée par :

Armand DEVILLEZ

Direction de thèse :

Virginie SIMONET DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALPES	Directrice de thèse
Manila SONGVILAY CHARGEE DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALPES	Co-encadrante de thèse
Sophie DE BRION PROFESSEURE DES UNIVERSITES, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES	Co-directrice de thèse

Rapporteurs :

Nicolas LAFLORENCIE
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION OCCITANIE OUEST
Sylvain PETIT
DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA SACLAY

Thèse soutenue publiquement le **2 décembre 2025**, devant le jury composé de :

Nicolas LAFLORENCIE, DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION OCCITANIE OUEST	Rapporteur
Sylvain PETIT, DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA SACLAY	Rapporteur
Edwin KERMARREC, MAITRE DE CONFERENCES, UNIVERSITE PARIS SACLAY	Examinateur
Signe SEIDELIN, PROFESSEURE DES UNIVERSITES, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES	Examinatrice
Cécile REPELLIN, CHARGEE DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALPES	Examinatrice

Remerciements

Ces quelques mots pour clore une aventure de trois années pour mener des recherches, analyser les résultats et rédiger cette thèse. C'est l'occasion pour moi de remercier toutes les personnes qui y ont contribué de près ou de loin, parfois même sans le savoir.

Je voulais tout d'abord adresser mes sincères remerciements aux membres de mon jury : **Signe Seidelin** pour avoir présidé la soutenance, **Nicolas Laflorencie** et **Sylvain Petit** pour leur travail de rapporteurs ainsi que pour la richesse de nos échanges, et enfin **Edwin Kermarrec** et **Cécile Repellin** pour leurs regards critiques et leurs questions en tant qu'examinateurs. Au-delà du jury, que serait une thèse sans ses directrices ? Chacune a su me conseiller, me motiver et m'encourager, à commençer par :

Manila Songvilay, du stage de master 2 jusqu'à l'après-thèse, un énorme merci de m'avoir fait confiance pour ce projet de recherche en me laissant m'exprimer au travers du numérique pour mon épanouissement personnel. C'est grâce à toi et à ta grande culture scientifique que j'ai pu évoluer et apprendre sur tant d'aspects expérimentaux.

Sophie De Brion, toujours présente pour me pousser à me dépasser, à aller de l'avant, tu as su me faire accélérer dans les moments cruciaux. Merci pour le partage de ton expertise sur de nombreux sujets et pour nos discussions à la fois scientifiques et plus générales qui ont largement contribué à mon épanouissement tout au long de ces années.

Virginie Simonet, merci pour ton dynamisme et ta motivation à toute épreuve, pour ton implication sans faille dans ce projet malgré ton emploi du temps chargé, et pour tous tes précieux conseils qui m'ont permis de progresser sur tant d'aspects, bien au-delà de la thèse. Je t'en suis sincèrement reconnaissant.

Julien Robert, qui aurait aisément pu figurer aux côtés de mes encadrantes tant son implication dans ce projet a été précieuse. Toujours à l'écoute et disponible, tu as su parler le même langage que moi tout en me reconnectant au monde physique à travers nos nombreuses discussions, parfois un peu trop matinales, il faut l'admettre. Tu as, peut-être sans t'en rendre compte, largement contribué à mon bien-être durant ces années, et pour cela je t'en remercie chaleureusement.

Elsa Lhotel, merci d'avoir accepté de rejoindre cette aventure. Ton expertise a permis de faire avancer le projet de manière significative, le partage de tes réflexions, nos échanges scientifiques ainsi que tes conseils avisés m'ont été d'une aide précieuse.

Rafik Ballou, je te remercie d'avoir pris le temps de répondre à mes questions, de m'avoir aidé dans mon travail et pour ton regard d'expert qui a permis de débloquer bien des situations, apportant une contribution décisive à ce travail.

Jérôme Debray, mon fidèle allié pour les préparations des expériences. Un immense merci d'avoir pris le temps de m'épauler durant ces longues heures à essayer de coller et d'orienter ces cristaux, avec une patience à toute épreuve.

Arnaud Ralko, connu plus tard durant ma thèse, merci d'avoir bousculé ma routine de rédaction, grâce à tes retours et nos discussions scientifiques.

Je souhaite également remercier les membres de mon CSI, **Céline Darie** et **Andrew Wildes** , qui ont abordé cet exercice avec un sérieux et une sincérité exemplaires. Leurs nombreuses questions et leurs conseils avisés sur l'après-thèse m'ont été d'une grande aide. Merci aussi aux chercheurs du bâtiment K, **Benjamin Canals**, **Jeanne Colbois**, **Quintin Meier**, avec qui j'ai pu avoir de nombreuses interactions tant sur le point de vue humain que scientifique.

Tout ce travail n'aurait jamais pu voir le jour sans les précieux échantillons qui en sont la matière première. Un grand merci à **Louis-Pierre Regnault** de nous avoir fait confiance en nous confiant tes cristaux, nous offrant ainsi l'opportunité de prolonger tes recherches avec un nouveau regard. Merci infiniment à **Fabio Denis Romero** d'avoir pris le temps de reprendre la synthèse des échantillons et d'en synthétiser de nouveaux qui seront, sans aucun doute, tout aussi fascinants à étudier. Merci aussi à **Elise Pachoud** et **Abdellali Hadj-Azzem** pour leurs synthèses de poudres.

Ce fut pour moi une belle occasion de collaborations internes, rendues possibles par la richesse de ce laboratoire. Un grand merci à **Olivier Leynaud** , **Eric Eyraud**, **Didier Dufeu**, **David Jegouso**, **Corinne Felix**, **Anaël Costes**, **Emmanuel Roy**, **Grigor Kapoujyan** et **Gilles Perroux** d'avoir pris le temps de contribuer à ce projet. Ces années ont également été jalonnées de collaborations sur grands instruments, à commencer par celle située à dix minutes du laboratoire. Merci aux neutroniciens de l'ILL **Eric Ressouche**, **Claire Colin**, **Ketty Beauvois**, **Ursula Bengaard Hansen**, **Mechthild Enderle**, **Stéphane Raymond**, ainsi qu'à la collaboration avec **Quentin Faure**, pour leur aide et leur ambiance chaleureuse. Merci ensuite à l'équipe de la ligne AILES **Marine Verseils**, **Pascale Roy**, **Jean-Blaise Brubach**, **Kelly Rader** et **Alexandre Voute** pour leur précieuse aide. Enfin, merci aux neutroniciens du PSI **Bertrand Roessli** et à **Henrik Jacobsen**, **Jakob Lass** et **Daniel Gabriel Mazzone** pour leur magnifique travail de traitement des données sur CAMEA.

Merci à l'équipe administrative pour leur aide précieuse dans mes moments de galère avec la gestion des missions, mais aussi pour leur bienveillance et leur disponibilité au quotidien, ainsi qu'au personnel de la bibliothèque : **Isabelle Ghez**, **Céline Valeau**, **Armelle Michetti**, **Mathilde Berard**, **Emeline Mendez**, **Stéphanie Thepot**, **Caroline Bartoli** et **Élodie Ferrara**.

Je ne pourrais jamais assez remercier les amis rencontrés durant ces années, en commençant par les anciens : **Florent**, **Chafic**, **Julien L** ainsi que **Lucien** pour leur accueil et leurs conseils. Puis ceux de ma génération, à commencer par mon collègue de bureau **JB dV**, je n'aurais pas

pu tomber mieux. Je me rappellerai l'été à rester coder pour comprendre la zone de Brillouin. Tu as été le moteur de notre formidable équipe, et pour cela je t'en suis très reconnaissant. **Maxime**, pour nos blabla run, nos sorties en montagne, nos discussions de physique et de remise en question. **Nils**, pour ta bonne humeur à toute épreuve, tes fameux apéros et nos fous rires en conférence. **Julien V** (encore un !), toujours de bonne humeur et optimiste, merci pour toutes nos sorties ciné et montagne qui m'ont permis de sortir de ma zone de confort. **Quentin**, (retrouvé par hasard à Grenoble), pour nos discussions de physique et nos sorties en montagne .**Kyle** (le guide de montagne), j'ai tellement appris avec toi, même si je suis encore très loin de ton niveau ! **Bilal** (ça va mec ?), the pow seeker, always motivated for a ski tour (sometimes a little too optimistic !) I've had the pleasure of witnessing your incredible rise in skiing level over these years. **Arthur**, toujours partant pour une sortie tant qu'il y a de la bière et de la musique, je ne garde que des souvenirs mémorables de nos discussions sincères sur autre chose que la physique. **Félix**, pour nos profondes discussions tardives dans les couloirs, lors de nos grandes remises en question respectives. J'aimerais également remercier les collègues avec qui j'ai pris plaisir à partager de bons moments **Justin**, **Abel**, **Romy**, **Elisa**, **Nathan**, **Breno**, **Mathilde** et **Maxime B**.

Ainsi que la jeune génération : **Rémy** (le chef !), pour toutes nos sorties trail à s'entraîner à la saucisse pour faire sauter les PR et pour tout ce temps passé à parler de physique et de code. **Matthieu** et **Khaled** (les chefs ! !), pour nos parties de foot pendant la rédaction, nos discussions au bureau tard le soir et nos sorties au bar pour fêter les fins de thèse.

Merci aussi à toute ma famille : à mes parents, **Nathalie** et **Yanik**, qui m'ont toujours encouragé, motivé et soutenu dans mes projets ; à mon grand frère **Alexis**, à mon oncle et ma tante **Jérôme** et **Stéphanie** et à leurs filles **Maëliss** et **Morgane**, ainsi qu'à ma grand-mère **Michèle**.

Enfin, un immense merci à **Ruixue** pour tout ce que tu m'as apporté et pour ton soutien dans les périodes difficiles et de grande remise en question. Un grand merci.

Table des matières

Résumé **11**

Abstract **11**

1 Introduction **15**

1.1 De la frustration magnétique aux liquides de spins 16

1.1.1 Frustration géométrique 16

1.1.2 Frustration d'interactions 17

1.1.3 Liquide de spin 18

1.2 Le modèle de Kitaev 20

1.2.1 Résolution du modèle 21

1.3 L'interaction de Kitaev dans les matériaux 24

1.3.1 Les métaux de transition $4d$ et $5d$ 24

1.3.2 Les métaux de transition $3d^7$ 26

1.3.3 Avantage des éléments $3d^7$ par rapport aux éléments $4d$ et $5d$ 29

1.4 Matériaux $3d^7$ candidats à l'état KQSL 29

1.5 Plan de la thèse 30

2 Méthodes expérimentales **33**

2.1 Magnétomètre à SQUID 33

2.1.1 Mesures statiques : susceptibilité DC 33

2.1.2 Principe de fonctionnement du magnétomètre à SQUID 34

2.1.3 Préparation des échantillons pour les mesures avec le MPMS-XL 35

2.2 Diffusion neutronique 37

2.2.1 Propriétés générales des neutrons 37

2.2.2 Production des neutrons 37

2.2.3 Interaction neutron-matière 38

2.2.4 Diffusion nucléaire 39

2.2.5 Diffusion magnétique 40

2.2.6 Description des instruments utilisés 42

2.3 Spectroscopie optique infrarouge 44
2.3.1 Mesure optique en transmission : VERTEX 70v 44
2.3.2 Préparation de l'échantillon 45

3 Méthodes numériques **47**
3.1 Diagrammes de phases magnétiques 47
3.1.1 La méthode de Luttinger-Tisza (L-T) 47
3.1.2 État fondamental en spirale 50
3.2 Simulation Monte Carlo 50
3.2.1 Intégration Monte Carlo en physique statistique 50
3.2.2 Échantillonnage markovien et algorithme de Metropolis 51
3.2.3 Ergodicité et espace des phases 52
3.2.4 Thermalisation du système 55
3.2.5 Évaluation des observables 55
3.2.6 Principe de l'algorithme 56
3.2.7 Condition aux bords et effet de taille finie 57
3.2.8 Axe d'amélioration de l'algorithme de Metropolis 58
3.3 Méthode d'onde de spin linéaire (LSWT) 59
3.3.1 Représentation de Holstein-Primakoff 60
3.3.2 Hamiltonien d'onde de spins 60

4 Etude du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ **63**
4.1 État de l'art du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ 63
4.1.1 Structure cristallographique 63
4.1.2 Propriétés magnétiques du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ 64
4.2 Résultats expérimentaux 69
4.2.1 Caractérisation de l'échantillon $BaCo_2(AsO_4)_2$ par mesures des courbes d'aimantation 69
4.2.2 Mesures de l'aimantation à très basse température 71
4.2.3 Mesure de diffusion inélastique des neutrons 75
4.2.4 Mesures des phonons en réflectivité optique 80
4.2.5 Mesures des champs cristallins en spectroscopie optique 82
4.3 Résultats numériques 83
4.3.1 Modélisation du champ cristallin de symétrie octaédrique dans le cadre d'une distorsion trigonale 83
4.3.2 Modélisation du champ cristallin dans le cadre d'une distorsion réaliste 90
4.3.3 Construction d'un Hamiltonien effectif 94
4.3.4 Exploration du diagramme de phases magnétique $J_1 - J_2 - J_3$ 100

4.3.5 Rôle de l'interaction J_4 sur le diagramme de phases magnétique 102
4.3.6 Sélection des modèles par critères successifs 106
4.3.7 Modèles les plus prometteurs 109
4.3.8 Comparaison des résultats avec les modèles de la littérature 115
4.4 Conclusion 119
4.4.1 Mesures expérimentales 119
4.4.2 Calculs numériques 119
4.5 Perspectives 120

5 Etude du composé $BaCo_2(PO_4)_2$ 121
5.1 État de l'art du composé $BaCo_2(PO_4)_2$ 121
5.1.1 Structure cristallographique 121
5.1.2 Propriétés magnétiques sur polycristaux 121
5.2 Synthèse des monocristaux 122
5.3 Mesures magnétiques macroscopiques 124
5.3.1 Premières mesures d'aimantation 124
5.3.2 Mesures d'aimantation à très basse température 125
5.4 Mesures préliminaires des champs cristallins par spectroscopie infrarouge 127
5.5 Diffraction des neutrons 128
5.5.1 Orientation et préparation de l'échantillon 128
5.5.2 Affinement de la structure nucléaire à 10 K 129
5.5.3 Détermination du vecteur de propagation en champ magnétique nul . . 130
5.5.4 Analyse des différents domaines magnétiques en champ nul 132
5.5.5 Longueurs de corrélations en champ magnétique nul 135
5.5.6 Comportement en champ magnétique 137
5.6 Conclusion 139
5.7 Perspectives 140
5.7.1 Étude préliminaire : mesure des excitations de basse énergie par spectroscopie THz 140

Conclusion et perspectives générales 141

Appendice A : Test des différentes méthodes d'integrateur numérique 145

Appendice C : Mesures d'aimantation à très basse température du composé $BaCo_2(PO_4)_2$ avec un champ magnétique appliqué selon b* 151

Bibliographie 155

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude de composés à base de cobalt présentant un réseau en nid d'abeille formé par les ions Co^{2+} susceptibles de réaliser la physique de Kitaev, un modèle exactement soluble pouvant conduire à un état de liquide de spin quantique. Deux composés isomorphes ont été étudiés sous forme de monocristaux : $BaCo_2(AsO_4)_2$ et $BaCo_2(PO_4)_2$. La première étude se concentre sur le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$, où la description par un Hamiltonien de spins initiée il y a plus de 50 ans est restée incomplète. Nos mesures d'aimantation et de susceptibilité magnétique AC à très basse température confirment la présence d'un ordre magnétique colinéaire présentant des défauts dans l'arrangement de chaînes de spins ferromagnétiques. Les mesures de diffusion inélastique des neutrons révèlent la présence d'un gap dans la branche d'excitations magnétiques de basse énergie, impliquant la nécessité d'aller au-delà d'une anisotropie seulement planaire. De ce fait, les simulations Monte Carlo et d'ondes de spin linéaire démontrent qu'un Hamiltonien de spin incluant des interactions anisotropes de type Kitaev permet en effet d'expliquer les excitations d'ondes de spin, la structure magnétique et les données d'aimantation sous champ magnétique, offrant une compréhension globale de ce composé. En comparaison, nous avons étudié expérimentalement le composé $BaCo_2(PO_4)_2$ beaucoup moins étudié et dont nous ne possédons que de très petits monocristaux. Les mesures d'aimantation et de susceptibilité AC présentent des similitudes avec $BaCo_2(AsO_4)_2$. Cependant, les mesures de diffusion de neutrons révèlent un vecteur de propagation commensurable, contrairement à $BaCo_2(AsO_4)_2$. Nos résultats suggèrent que ce composé possède le même type d'ordre magnétique mais avec moins de défauts, également expliqué par la présence d'interactions de Kitaev. Ces résultats établissent que ces deux composés sont de bons candidats à la physique de Kitaev et que la présence de ces interactions anisotropes produit une physique originale.

Abstract

This thesis focuses on the study of cobalt-based compounds with a honeycomb lattice formed by Co^{2+} ions that can realize Kitaev physics, an exactly solvable model that can lead to a quantum spin liquid state. Two isomorphic compounds were studied in single crystal form : $BaCo_2(AsO_4)_2$ and $BaCo_2(PO_4)_2$. The first study focuses on the compound $BaCo_2(AsO_4)_2$, where the description by a spin Hamiltonian initiated more than 50 years ago remained incomplete. Our measurements of magnetization and AC magnetic susceptibility at very low temperatures confirm the presence of collinear magnetic order with defects in the arrangement of ferromagnetic spin chains. Inelastic neutron scattering measurements reveal the presence of a gap in the low-energy branch of magnetic excitations, implying the need to go beyond a purely planar anisotropy. Actually, Monte Carlo and linear spin-wave simulations demonstrate that a spin Hamiltonian including anisotropic Kitaev-type interactions can indeed explain the spin-wave excitations, magnetic structure, and magnetization data under a magnetic field, providing a comprehensive understanding of this compound. In comparison, we experimentally studied the much less studied compound $BaCo_2(PO_4)_2$. Of which only very small single crystals are available. The magnetization and AC susceptibility measurements show similarities with $BaCo_2(AsO_4)_2$. However, neutron scattering measurements reveal a commensurate propagation vector unlike $BaCo_2(AsO_4)_2$. Our results suggest that this compound has the same type of magnetic order with fewer defects, also explained by the presence of Kitaev interactions. These results establish that these two compounds are good candidates for Kitaev physics and that these anisotropic interactions produce original physics.

Chapitre 1

Introduction

En physique de la matière condensée, une branche importante s'intéresse à la caractérisation et à l'étude des différents états de la matière et aux transitions qui les relient. Ces transitions entre différentes phases sont provoquées par la variation de paramètres externes, le plus souvent par la température, la pression ou le champ magnétique. L'exemple le plus familier est le cas de l'eau, qui existe sous trois phases naturellement sur Terre : solide (glace), liquide (eau) et gazeuse (vapeur). Chaque changement d'état s'accompagne de propriétés et de comportements physiques totalement différents. La théorie de Landau des transitions de phases, développée dans les années 1930, fournit une description mathématique pour décrire ces changements d'état. Cette théorie repose sur l'introduction d'un paramètre d'ordre qui caractérise la symétrie de chaque phase. Par exemple, pour l'eau, la densité est le paramètre d'ordre qui caractérise les différences entre la phase gazeuse (faible densité, symétrie de translation continue) et la phase solide (forte densité, symétrie de translation des vecteurs du réseau cristallin). La transition entre ces phases s'accompagne d'une brisure spontanée de symétrie. De manière analogue, le même type de comportement se produit en magnétisme où, tout comme les molécules H_2O qui composent l'eau, les moments magnétiques portés par les atomes (les spins) adoptent divers arrangements collectifs. À 273 K (ou 0 °C) et à pression atmosphérique, les molécules de H_2O forment de la glace solide. Dans cette phase, la matière est dite fortement corrélée : toutes les molécules interagissent ensemble sur de très grandes distances afin de former un ensemble compact et rigide, difficilement perturbable. De manière analogue, à basse température (sous une certaine température appelée température critique, propre à chaque système), les spins se coordonnent et forment un ordre à longue portée, qui peut être ferromagnétique (tous les spins s'alignent dans le même sens) ou antiferromagnétique (tous les spins s'antialignent), pour ne citer qu'eux. Dans le cas du magnétisme, le paramètre d'ordre est l'aimantation (pour l'état ferromagnétique) ou l'aimantation alternée (pour l'état antiferromagnétique). En chauffant de l'eau jusqu'à ébullition, on obtient de la vapeur d'eau où les molécules ne sont quasiment plus corrélées et se déplacent librement, occupant tout l'espace disponible. De même, à haute température, l'agitation thermique supprime l'ordre magnétique. Les spins restent associés aux atomes magnétiques, mais fluctuent de manière aléatoire, créant l'état paramagnétique. Le paramètre d'ordre devient nul dans cette phase. Entre la glace d'eau et l'état de vapeur se trouve généralement l'état liquide, qui conserve une cohésion locale avec un ordre à courte portée. En magnétisme, il existe un état similaire appelé liquide de spins, qui reste désordonné mais corrélé sur une courte portée, ce qui le différencie de l'état paramagnétique. Cependant, cet état liquide de spins échappe au paradigme de Landau. En effet, il ne possède pas de paramètre d'ordre qui permette de le distinguer d'une phase paramagnétique. Le fait que cet état apparaisse dans des conditions très particulières

en fait un sujet d'étude particulièrement fascinant de la physique de la matière condensée. Pour expliquer le comportement des spins en interaction sur un réseau cristallin périodique, on utilise l'Hamiltonien de Heisenberg :

$$H = -\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \tag{1.1}$$

où $\mathbf{S}_i$ représente l'opérateur de spin quantique ou un vecteur 3D dans sa version classique sur le site i et J_{ij} ($J_{ij} > 0$ pour l'état ferromagnétique) est l'interaction d'échange entre chaque spin situé sur un site i et j. La sommation $\langle ij \rangle$ se fait sur tous les premiers voisins.

1.1 De la frustration magnétique aux liquides de spins

La frustration décrit une situation où toutes les contributions à l'énergie d'un système physique ne peuvent être minimisées simultanément. Elle survient dans de nombreux systèmes physiques, en particulier en magnétisme, où elle peut être de deux natures : due à la géométrie du réseau, ou à la compétition entre différents canaux d'interactions. Ce concept a été introduit et formalisé pour la première fois par Gérard Toulouse et Jacques Villain en 1977, de façon indépendante, pour étudier les verres de spin **[1, 2]**. Ce phénomène a cependant été étudié bien avant avec les travaux de Pauling **[3]**, sur l'étude de la phase liquide de l'eau, ou encore par Wannier et Houtappel sur le réseau triangulaire **[4, 5]**. Dans cette section, nous allons en introduire les concepts. Pour aller plus loin, le lecteur pourra se référer à la référence **[6]**.

1.1.1 Frustration géométrique

Dans le cas de la frustration géométrique, l'exemple le plus simple et pédagogique est le réseau triangulaire où les spins situés aux sommets des triangles présentent une anisotropie Ising composée d'un seul degré de liberté. Sa valeur est donnée par $S_i^z = \pm 1$, pointant soit vers le haut ou vers le bas. Si le couplage est ferromagnétique, il tend à aligner les spins dans la même direction et le même sens, on obtient un état ferromagnétique (FM). Cependant, si le couplage est antiferromagnétique (AFM), c'est-à-dire qu'il tend à aligner les spins dans la même direction mais de sens opposé, la frustration géométrique se manifeste. Prenons par exemple le cas d'une plaquette de forme triangulaire illustrée sur la **Fig.1.1a**. Les spins voulant s'antialigner deux à deux, tous les liens d'interactions ne pourront pas être satisfaits simultanément. Il en résulte pour un triangle un nombre de possibilités ou de configurations donné par $3 \times 2 = 6$ (nombre de sommets (sites) $\times$ nombre de directions) donnant lieu à une même énergie : c'est le principe de la frustration. De manière générale, une plaquette est dite frustrée si le paramètre P, qui se définit comme le produit des signes des interactions sur une plaquette, est négatif. Mathématiquement, cette relation est donnée par **[2]** :

$$P = \prod_{\langle ij \rangle} \mathrm{sign}(J_{ij}). \tag{1.2}$$

Pour une plaquette triangulaire avec toutes les interactions AFM, on vérifie aisément cette relation et on trouve $(-1)^3 = -1$. Lorsqu'on augmente le nombre de plaquettes, on augmente le nombre de configurations de même énergie par la même occasion (dégénérescence extensive, voir la **Fig.1.1b**).

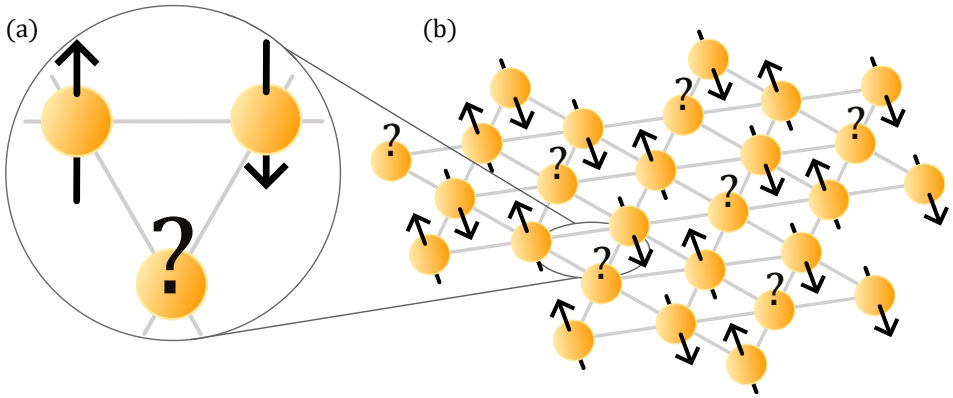


FIGURE 1.1 – Exemple de frustration géométrique sur le réseau triangulaire avec des spins de type Ising disposés aux sommets des triangles reliés par un couplage antiferromagnétique (AFM). (a) Le système ne peut pas simultanément satisfaire toutes les contraintes, c'est la définition de la frustration. Le point d'interrogation correspond à l'état de spin qui peut être ↑ ou ↓. (b) Exemple de frustration étendue à un réseau plus grand. Le nombre de points d'interrogation augmente avec la taille du réseau.

1.1.2 Frustration d'interactions

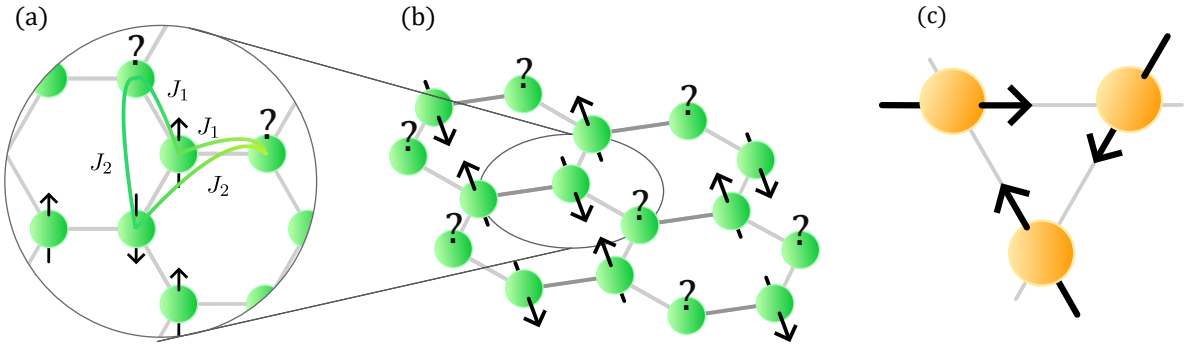


FIGURE 1.2 – (a-b) Exemple de frustration d'interaction sur le réseau en nid d'abeille. (a) La présence d'interactions AFM pour les premiers et seconds voisins ou FM pour les premiers et AFM pour les seconds voisins entraîne de la frustration d'interactions. Les points d'interrogation indiquent les spins frustrés. (b) Frustration étendue à une taille de réseau plus grande. (c) Exemple de configuration sur une plaquette triangulaire en considérant les spins comme Heisenberg. Un compromis est trouvé en orientant les spins à 120° les uns des autres.

Comme évoqué précédemment, il existe une autre manière de générer de la frustration, via la compétition entre interactions. Pour illustrer cet exemple, considérons un réseau en nid d'abeille (voir la **Fig.1.2a**). Ce réseau a trois premiers voisins où chacun des angles internes vaut 120°, et où une plaquette est définie par 6 sommets qui forment un hexagone. Avec des interactions antiferromagnétiques uniquement sur les premiers voisins, l'**Eq.1.2** donne $P = (-1)^6$: le réseau n'est pas frustré. Il peut le devenir avec la présence d'interactions ferromagnétiques sur les seconds voisins. En effet, tandis que l'interaction entre premiers voisins tend à antialigner ces spins entre eux, la seconde tend à les aligner (voir la **Fig.1.2a**) : c'est la frustration d'interaction. Étendu à un réseau plus grand (voir la **Fig.1.2b**), on obtient le même résultat que précédemment, mais contrairement à la frustration géométrique, celle-ci ne provient pas de la connectivité du réseau, mais des interactions différentes en compétition.

En rajoutant des degrés de liberté, jusqu'à rendre le spin isotrope (ou spin Heisenberg), le spin n'est plus contraint à ne prendre que 2 valeurs ($\S^Z = \pm 1$), mais devient un vecteur 3D de l'espace. Pour l'exemple du réseau triangulaire, un compromis à la frustration peut être trouvé en plaçant les spins à 120° les uns des autres de sorte que la somme des spins sur une plaquette donne le vecteur nul (voir la **Fig.1.2c**). Cette configuration n'est pas unique. En effet, un exemple trivial est qu'une rotation globale des spins est permise et reste un état fondamental (dégénérescence triviale), qui devient ainsi continûment dégénéré.

1.1.3 Liquide de spin

Classique : Les glaces de spins *spin-ice*

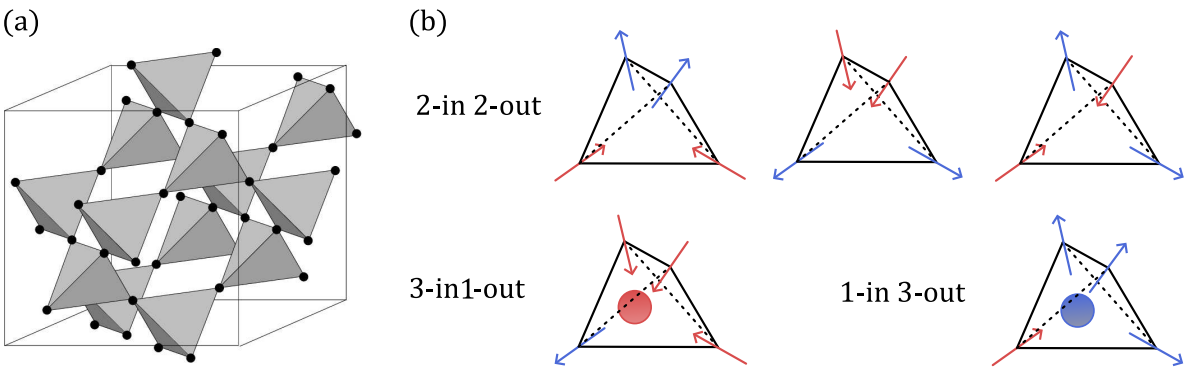


FIGURE 1.3 – (a) Réseau pyrochlore. (b) Les figures du dessus illustrent la règle de la glace : 2-in 2-out, avec deux spins qui pointent à l'intérieur d'un tétrahèdre et deux spins qui pointent à l'extérieur (divergence nulle). Les figures du dessous illustrent les configurations 3-in 1-out et 1-in 3-out, créant un monopole magnétique de charge positive ou négative au centre du tétrahèdre, respectivement.

Un liquide de spin classique peut se définir comme un état où des contraintes locales issues de la frustration engendrent une dégénérescence extensive de l'état fondamental : de très nombreux états de même énergie sont accessibles par des mouvements locaux de coût nul. Ces mouvements sont maintenus jusqu'à température nulle et peuvent s'accompagner de fortes corrélations de spins, qui décroissent algébriquement et produisent des *pinch points*, signature expérimentale dans le facteur de structure mesuré par diffusion neutronique. Les contraintes locales dépendent du système. Elles peuvent imposer que la somme vectorielle de chaque spin sur une plaquette soit nulle pour un réseau kagome avec des interactions AFM, ou la règle de la glace *2-in 2-out* générant une phase de Coulomb pour les réseaux pyrochlore avec une anisotropie Ising et des interactions ferromagnétiques (voir les **Fig.1.3a,b**). Les exemples de liquides de spins classiques les plus connus sont les glaces de spins sur les réseaux pyrochlore, identifiées dans les composés $Dy_2Ti_2O_7$ et $Ho_2Ti_2O_7$ pour ne citer qu'eux **[7, 8]**. Les excitations de ces glaces de spins consistent à briser localement la règle de la glace, résultant en une configuration de spins *3-in 1-out* ou *1-in 3-out* qui se comporte comme des monopoles magnétiques locaux (divergence non nulle) (voir la **Fig.1.3b**). Certaines glaces de spins comme $Nd_2Zr_2O_7$, exhibent d'autres états de la matière comme la fragmentation magnétique, où chaque moment magnétique se décompose en deux parties indépendantes **[9]**. La première, à divergence non nulle (ordre *all in* ou *all out*) associée aux monopoles magnétiques, s'ordonne à longue distance et la seconde, à divergence nulle (sans monopoles magnétiques) possède le caractère fluctuant de la phase de Coulomb **[10, 11]**. La réalisation expérimentale des liquides de

spins classiques reste cependant délicate, car la présence d'anisotropie, d'interaction dipolaire et d'autres couplages peut lever cette dégénérescence de l'état fondamental.

Quantique : Resonating Valence Bond state (RVB)

L' état de Néel, c'est-à-dire menant à une configuration classique où les spins s'antialignent deux à deux constitue une solution classique pour minimiser l'énergie des systèmes évoqués précédemment sur les réseaux triangulaires (frustration géométrique) et en nids d'abeille (frustration d'interaction). Cependant, ces états ne représentent pas l'état fondamental réel lorsque les spins sont considérés comme des opérateurs quantiques. De manière analogue au cas classique, la frustration magnétique ouvre la voie à des phases dites liquides de spin quantiques ou *quantum spin liquid* (QSL).

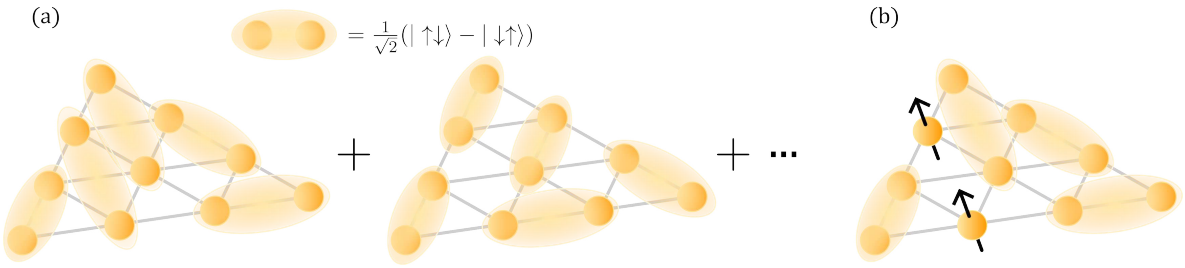


FIGURE 1.4 – Resonating Valence Bond (RVB) sur le réseau triangulaire de spins 1/2. (a) L'état RVB correspond à la somme de toutes les possibilités de dimères, représentant l'état de plus basse énergie. (b) Création de deux spinons en brisant un dimère qui peuvent se propager sans coût d'énergie.

Pour comprendre cette phase quantique, on peut utiliser la théorie *Resonating Valence Bond* (RVB). Cette approche, développée par P.W. Anderson consiste à décrire le système par un ensemble de paires de deux spins décrits par un singulet, appelé dimère **[12]**. Chaque dimère correspond à une superposition d'états *up down* et *down up* sur deux sites, et est décrit par la fonction d'onde $|\psi_0\rangle = 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ (voir la **Fig.1.4a**). Comme dans le cas classique, il est impossible de placer un singulet sur chaque lien simultanément en raison de la géométrie frustrée. Le système se met à "résonner" entre de nombreux recouvrements de dimères, ce qui correspond à une superposition de toutes ces configurations. Cette dégénérescence empêche le système de s'ordonner même à température nulle, et l'on obtient un état QSL sans brisure spontanée de symétrie. Au-delà de la création de dimères entre premiers voisins, des états singulets étendus dans l'espace peuvent se former sur des sites distants. Ces configurations contribuent également à la superposition d'états du QSL et permettent de garder l'état fortement corrélé. Les excitations élémentaires sont des excitations fractionnaires, appelées *spinons*, qui sont obtenues en séparant un dimère en deux spins 1/2 (voir la **Fig.1.4b**). Puisque toutes les configurations de dimères possèdent la même énergie, ces spinons sont déconfinés et peuvent librement se déplacer sans coût d'énergie. Ces spinons se manifestent par la présence d'un continuum d'excitations observables en diffusion inélastique des neutrons. Cette signature contraste avec les magnons (excitations bien définies) issus des ordres magnétiques à longue portée plus conventionnels. Un exemple de réalisation expérimentale est fourni par l'Herbertsmithite ($ZnCu_3(OH)_6Cl_2$) sur un réseau kagome, où un continuum de spinons a été observé par la diffusion inélastique des neutrons, bien que la nature du liquide de spin soit toujours débattue **[13]**.

1.2 Le modèle de Kitaev

Les phases QSL constituent des phases exotiques dont la réalisation expérimentale est très complexe. Dans l'exemple précédent, l'une des difficultés majeures est l'identification du continuum de spinons qui constitue une des signatures des états QSL. De plus, ces systèmes ne possèdent généralement pas de modèles exactement solubles pour les dimensions $d > 1$, ce qui rend leurs prédictions difficiles. Le modèle proposé par A. Kitaev en 2006 **[14]**, constitue une contribution majeure dans ce domaine, fournissant l'un des rares exemples de modèles exactement solubles en dimension $d = 2$ proposant un état QSL sur un système de spins $1/2$ en interaction sur un réseau en nid d'abeille. Son modèle s'inscrit dans une famille plus large d'Hamiltoniens nommés modèles du compas **[15]**, où chacune des interactions dépend de la direction du lien entre premiers voisins. L'Hamiltonien de Kitaev est défini comme :

$$H = K_x \sum_{lien-x} \sigma_i^x \sigma_j^x + K_y \sum_{lien-y} \sigma_i^y \sigma_j^y + K_z \sum_{lien-z} \sigma_i^z \sigma_j^z, \tag{1.3}$$

où la sommation implicite porte sur les spins voisins les plus proches $\langle i, j \rangle$ reliés par un lien-γ, avec $\gamma = \{x, y, z\}$. L'attribution des types de liaisons est donnée dans la **Fig.1.5**, où les liaisons de couleur rouge, verte et bleue correspondent aux liaisons de type x, y et z, respectivement. Les opérateurs σ^γ désignent les matrices de Pauli de spin $1/2$ et les couplages d'échanges de Kitaev (suivant la convention $K_\gamma < 0$ pour un couplage ferromagnétique). L'Hamiltonien de l'**Eq.1.3** peut s'écrire sous sa forme compacte :

$$H = \sum_{lien-\gamma} K_\gamma \sigma_i^\gamma \sigma_j^\gamma. \tag{1.4}$$

L'échange de Kitaev impose que chacun des couplages ne couple qu'une seule composante du spin appartenant au lien. Par exemple, les liens notés x ne font interagir que les opérateurs σ^x de chacun des sites, et de même pour les liens y et z. Cette dépendance directionnelle de l'échange ne permet pas au spin de satisfaire tous les liens d'interactions simultanément, il en résulte un modèle de spins frustrés par l'interaction dès les premiers voisins. Si cet Hamiltonien semble plus complexe que celui de Heisenberg, il est pourtant soluble exactement. En effet, cette anisotropie permet un traitement exact du problème [1].

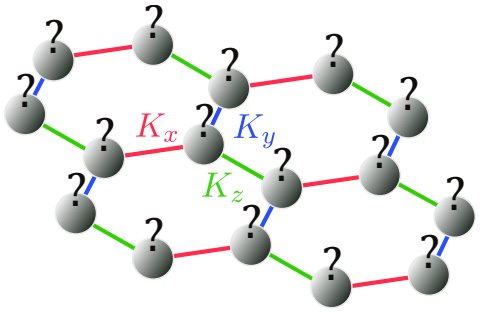


FIGURE 1.5 – Réseau en nid d'abeille où les liens rouge, vert et bleu correspondent aux liens de type x, y et z associés aux interactions K_x, K_y et K_z respectivement. Les points d'interrogation indiquent les sites où les spins sont frustrés par les interactions de Kitaev.

1. La version classique de ce modèle se fait en traduisant les opérateurs de spins par des vecteurs à 3 composantes $\mathbf{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$.

Pour recontextualiser la difficulté du problème, un état de spin se représente par les deux états propres de la matrice de Pauli, ce qui donne 2^N configurations possibles pour N spins. En principe, la diagonalisation exacte (ED) de cette matrice de taille $2^N \times 2^N$ permet d'obtenir la solution exacte à ce problème pour une taille de réseau donnée. Cependant, cette approche se limite à des tailles typiquement de 20 à 30 spins, s'exposant ainsi à de forts effets de taille finie. Habituellement, pour contourner le problème de la dimension croissante de l'espace de Hilbert avec l'augmentation du nombre de spins, une solution consiste à transformer ces opérateurs de spins en opérateurs bosoniques ou fermioniques. C'est l'une des solutions proposées par Kitaev pour résoudre l'Hamiltonien (donné dans l'**Eq.1.4**).

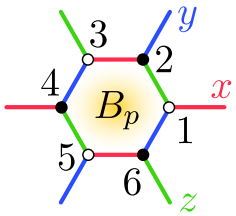
1.2.1 Résolution du modèle

Dans cette section, nous allons expliquer les passages clés de la résolution du modèle décrit par l'**Eq.1.3**. Pour les lecteurs qui souhaitent en savoir davantage, un article très pédagogique correspond à la référence **[16]**.

Opérateur plaquette

La première étape de la résolution de ce modèle est d'identifier les quantités conservées. Dans ce modèle, sur une plaquette peut être défini un opérateur de flux noté B_p, où p indique la position de la plaquette, qui est le produit des opérateurs de spins :

$$B_p = \sigma_1^x \sigma_2^y \sigma_3^z \sigma_4^x \sigma_5^y \sigma_6^z. \tag{1.5}$$



Cet opérateur commute avec l'Hamiltonien de Kitaev ($[B_p, H] = 0$) et avec les autres opérateurs $B_{p' \neq p}$ ($[B_{p'}, B_p] = 0$). Chaque opérateur B_p est donc une quantité conservée du système. De plus, $B_p^2 = 1$, ce qui signifie que ses valeurs propres, notées b_p, sont égales à ± 1. Ces deux valeurs propres font qu'il est défini comme un opérateur $\mathbb{Z}_2$ et les sous-espaces propres $\{b_p\}$ sont appelés secteurs de flux. Par convention, une plaquette de valeur $b_p = +1$ est dite sans flux, à l'inverse, si elle est de valeur $b_p = -1$, on dira qu'elle est avec flux. L'existence de ces opérateurs conservés permet de décomposer l'espace de Hilbert en sous-espaces indépendants caractérisés par les configurations $\{b_p\}$, réduisant la complexité du problème.

Transformation en fermions de Majorana

En faisant la correspondance entre opérateurs de spins 1/2 et quatre fermions de Majorana, c_i, c_i^x, c_i^y, c_i^z, via $\sigma_i^\gamma = i c_i^\gamma c_i$, A. Kitaev montre que ce modèle est exactement soluble (voir la **Fig.1.6**). Après cette transformation, l'Hamiltonien de l'**Eq.1.4** s'écrit :

$$H = \sum_{lien-\gamma} K_\gamma i u_{ij}^\gamma c_i c_j. \tag{1.6}$$

En posant $u_{ij}^\gamma = i c_i^\gamma c_j^\gamma$ (avec $u_{ij}^\gamma = -u_{ji}^\gamma$) pour le lien γ qui représente les champs de jauge $\mathbb{Z}_2$ statiques dans chaque secteur de jauge fixé. Cette expression quartique en fermions de

Majorana est a priori plus complexe que l'expression de départ. Toutefois, comme la quantité u_{ij}^{γ} commute avec l'Hamiltonien et prend des valeurs propres ± 1 dans chaque secteur, le problème se réduit à un Hamiltonien quadratique, qui s'interprète comme des fermions qui se déplacent dans un paysage énergétique autour d'un champ de jauge statique $\mathbb{Z}_2$. L'opérateur de flux sur une plaquette peut se réécrire en fonction des opérateurs u_{ij} de la façon suivante :

$$B_p = \prod_{(i,j)\in p} u_{i,j}^{\gamma}. \tag{1.7}$$

État fondamental

Pour trouver l'état fondamental, il faut résoudre l'Hamiltonien de l'**Eq.1.6** dans chaque secteur de flux et comparer leurs énergies. Le théorème de Lieb permet d'affirmer que l'état fondamental correspond au secteur de flux nul. En se plaçant dans ce secteur (qui correspond à $u_{ij}^{\gamma} = 1$), l'Hamiltonien de l'**Eq.1.6** s'écrit comme :

$$H = \sum_{\langle ij\rangle_x} K_x i c_{i,a} c_{j,b} + \sum_{\langle ij\rangle_y} K_y i c_{i,a} c_{j,b} + \sum_{\langle ij\rangle_z} K_z i c_{i,a} c_{j,b},$$

avec a et b les deux sous-réseaux de Bravais du réseau nid d'abeille. On obtient une forme quadratique, invariante par translation du réseau. En introduisant les fermions de Majorana dans l'espace de Fourier sur les deux sous-réseaux $\alpha \in \{a, b\}$, via :

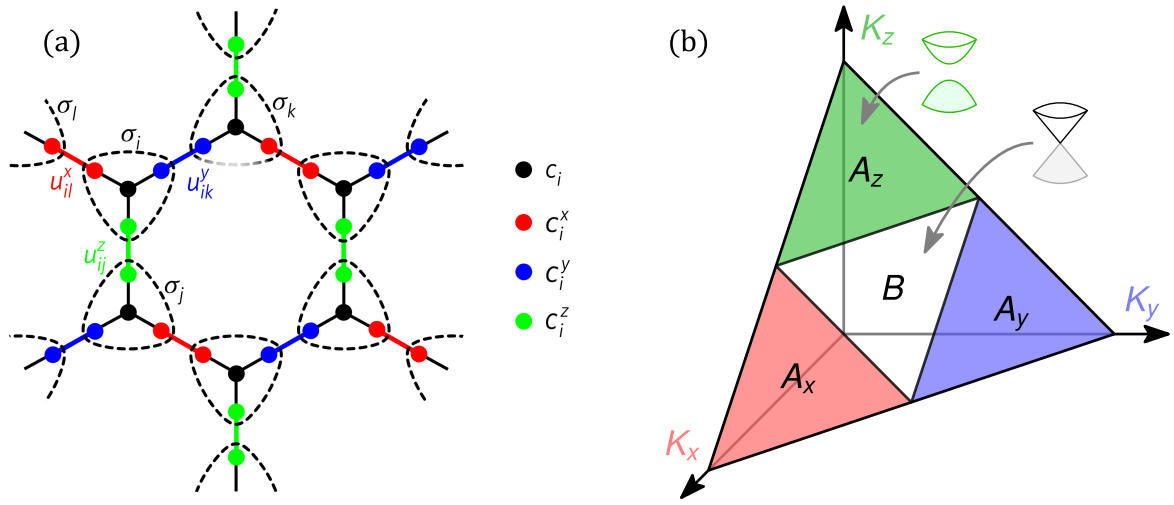


FIGURE 1.6 – (a) Représentation des spins par des fermions de Majorana avec $\sigma_i^{\gamma} = i c_i^{\gamma} c_i$ en termes de Majoranas localisés (c_i^{γ}) et itinérants (c_i). La figure est extraite de la référence ***[17]****. (b) Diagramme de phase en fonction des couplages de Kitaev K_x, K_y et K_z avec la contrainte $K_x + K_y + K_z =$ constante. La phase A indique la phase avec gap et la phase B, la phase sans gap. La figure est extraite de la référence* ***[18]****.*

$$c_{i,\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} c_{\mathbf{q},\alpha}, \qquad \text{avec} \qquad c_{\mathbf{q},\alpha} = c_{-\mathbf{q},\alpha}^{\dagger},$$

l'Hamiltonien prend une forme simple d'une matrice de dimension 2 écrite dans l'espace des sous-réseaux du nid d'abeille :

$$H = \sum_{\mathbf{q}\in \mathrm{BZ}} \left(c^{\dagger}_{\mathbf{q},a} c^{\dagger}_{\mathbf{q},b}\right) \begin{pmatrix} 0 & if^{*}_{\mathbf{q}} \\ -if_{\mathbf{q}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{q},a} \\ c_{\mathbf{q},b} \end{pmatrix}, \tag{1.8}$$

avec $f_{\mathbf{q}} = K_z + K_x e^{-iq_x} + K_y e^{-iq_y}$. Les valeurs propres sont données par $\epsilon(\mathbf{q}) = \pm|f_{\mathbf{q}}|$ avec $-|f_{\mathbf{q}}|$ la bande d'énergie négative et $|f_{\mathbf{q}}|$ la bande d'énergie positive. L'état fondamental est obtenu en remplissant la bande d'énergie négative par des fermions. Suivant les valeurs des couplages, on obtient deux phases A et B (voir la **Fig.1.6b**). Une phase A avec gap lorsque l'un des couplages K_γ domine les deux autres, et une phase B sans gap lorsqu'un des couplages satisfait l'inégalité triangulaire :

$$|K_x| \leq |K_y| + |K_z|\,, \quad |K_y| \leq |K_x| + |K_z|\,, \quad |K_z| \leq |K_x| + |K_y|\,. \tag{1.9}$$

Dans la phase B, la structure de bande est similaire à celle du graphène avec la présence de cônes de Dirac au point K de la zone de Brillouin, où le gap s'annule. Les excitations sont différentes dans les deux phases. Dans la phase B sans gap, les excitations sont les fermions de Majorana, tandis que dans la phase A ce sont des excitations de flux par l'opérateur B_p. Dans ces deux phases, l'état fondamental constitue un liquide de spins quantique, appelé liquide de spins de Kitaev quantique (*Kitaev Quantum Spin Liquid*, KQSL), caractérisé par l'absence d'ordre magnétique à longue portée et par des corrélations de spins qui décroissent de manière exponentielle.

Excitations

Dans les systèmes physiques conventionnels avec un ordre magnétique à longue portée, une excitation se décrit typiquement par une onde de spins collective (magnon). Dans le modèle de Kitaev, la situation est différente à cause de la fractionnalisation du spin en quasiparticules émergentes : les fermions de Majorana et les flux de jauge $\mathbb{Z}_2$. Lorsque l'on perturbe localement le système, en modifiant le champ de jauge u^{γ}_{ij}, on crée une paire de flux $\mathbb{Z}_2$ statiques et localisés sur les plaquettes adjacentes à la liaison perturbée. Dans la phase B, le spectre d'énergie des fermions de Majorana est sans gap près des points K de la zone de Brillouin. Cependant, le facteur de structure dynamique présente un gap correspondant à l'énergie nécessaire pour créer une paire de flux $\mathbb{Z}_2$, même dans cette phase sans gap. Ce résultat surprenant provient du fait que les opérateurs de spins locaux ne peuvent pas créer individuellement un fermion de Majorana ou un flux, mais créent nécessairement les deux simultanément sous l'action de σ^{γ}_i **[19]**. En effet, l'application d'un opérateur de spins $\sigma^{\gamma}_i = ic^{\gamma}_i c_i$ à l'état fondamental permet d'illustrer la fractionnalisation du spin en deux flux $\mathbb{Z}_2$ sur les plaquettes adjacentes au site i et un fermion de Majorana libre de se propager. Tandis que dans la phase A il faut fournir une énergie minimale correspondant au gap pour créer des excitations de flux ou de Majorana **[19]**.

La **Fig.1.7** présente le calcul du facteur de structure dynamique calculé au point $K_x = K_y = K_z = K$ (phase B) dans le cas FM (figure de gauche) et AFM (figure de droite). Dans les deux cas, le facteur de structure comporte un gap dans les excitations qui correspond à l'énergie nécessaire pour créer une paire de flux $\mathbb{Z}_2$. Pour le cas où K est ferromagnétique, l'intensité est concentrée au point Γ, tandis que pour le cas antiferromagnétique elle se situe sur les points K et M. Dans les deux cas on observe un continuum dans les excitations qui s'étend jusqu'à $6\omega/K_z$ provenant de la fractionnalisation des spins en fermions de Majorana. Le continuum calculé constitue une signature expérimentale de la physique de Kitaev. La résolution exacte de ce modèle permet d'obtenir et de prédire les observables, les excitations,

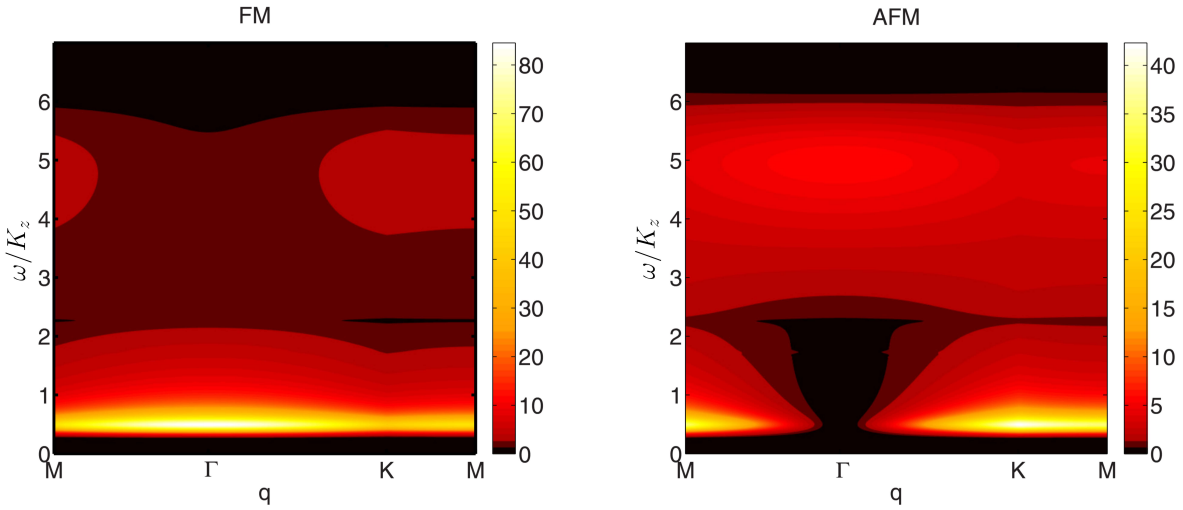


*FIGURE 1.7 – Facteur de structure dynamique ($S^{aa}(\mathbf{Q},\omega)$, avec $a \in \{x,y,z\}$) pour le modèle de Kitaev sur un réseau en nid d'abeille calculé au point isotrope $K_x = K_y = K_z$ avec des couplages ferromagnétiques sur l'image de gauche et antiferromagnétiques pour l'image de droite, le long du chemin M-Γ-K-M. La figure est extraite de la référence **[19]**.*

etc., ce qui rend, en théorie, plus facile l'identification expérimentale de ce type de liquide de spins.

1.3 L'interaction de Kitaev dans les matériaux

Dans les matériaux isolants où le couplage spin-orbite est fort par rapport aux échelles d'énergie U/t (avec U la répulsion coulombienne et t l'amplitude de saut entre électrons), le moment orbital des atomes est non nul, si bien que le moment magnétique ne peut plus se décrire par un spin seul. À la place, il se décrit comme un mélange d'orbitales et de spins. Dans ce régime, les propriétés magnétiques sont prédites pour dépendre fortement de la géométrie du réseau et des atomes environnants **[20]**, donnant lieu à des comportements exotiques comme les états QSL. La réalisation expérimentale de tels états demande des conditions particulières dans les matériaux réels, qui ont été établies par Jackeli et Khaliullin en 2009 **[20, 21]** et dont nous allons résumer les principales idées en suivant les références **[22, 23, 24]** pour les métaux $4d$ et $5d$ et la référence **[25]** pour les métaux $3d$.

1.3.1 Les métaux de transition $4d$ et $5d$

Quelques années après la publication du modèle de Kitaev, Jackeli et Khaliullin montrent que la connectivité d'un réseau d'ions métalliques de transition M, entourés de ligands X formant un octaèdre MX_6, joue un rôle crucial dans les échanges microscopiques. En effet, dans ce cas le champ créé par les charges environnantes X sur l'ion M, appelé champ cristallin (CEF), lève la dégénérescence des orbitales d du métal de transition en deux groupes : les orbitales t_{2g} (triplement dégénérées) et e_g (doublement dégénérées). Dans cette situation, le moment orbital se réduit à un moment effectif $l_{eff} = 1$ qui correspond au niveau t_{2g} (voir la **Fig.1.9a**). Avec la présence d'un couplage spin-orbite fort, cela permet de lever la dégénérescence des orbitales t_{2g} en un doublet $j_{eff} = 1/2$ et un quadruplet $j_{eff} = 3/2$.

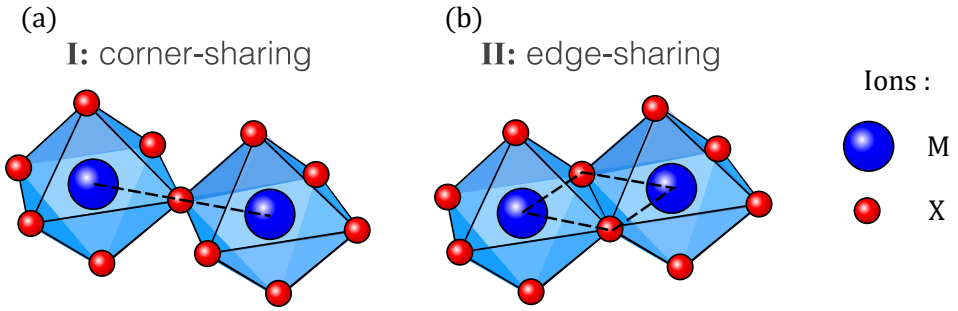


FIGURE 1.8 – Différentes géométries possibles pour un octaèdre formé par les ions X autour d'un ion métallique noté M, donnant lieu à des couplages magnétiques différents. (a) Le coin partagé ou corner sharing correspond à la géométrie où l'angle formé le long du chemin M-X-M est de 180°. (b) La configuration arête partagée ou edge-sharing correspond à la géométrie où l'angle formé le long du chemin M-X-M est de 90°. La figure est extraite de l'article ***[24]****.*

Sur cette base, Jackeli et Khaliullin distinguent deux configurations géométriques. D'une part, la configuration coins partagés ou *corner sharing* correspond au chemin de type X-M-X formant un angle de 180°, illustré à la **Fig.1.8a**. Dans ce cas, l'interaction dominante entre les niveaux $j_{eff} = 1/2$ est le couplage de type Heisenberg (échange direct $\propto t$), précisément celui que l'on souhaite supprimer pour obtenir le modèle de Kitaev. D'autre part, la configuration arête partagée ou *edge-sharing*, présente des arêtes partagées entre les octaèdres MX_6 de sorte que l'angle formé par X-M-X est de 90°, illustrée à la **Fig.1.8b**. Dans cette configuration, seuls deux chemins d'échange entre les orbitales d_{xy} et d_{yz} du niveau $j_{eff} = 1/2$, médiés par une orbitale p_z de l'ion X, sont possibles, mais s'annulent par interférence destructive (voir la **Fig.1.9b**). Bien que les processus de transfert à l'ordre le plus bas s'annulent, le processus de saut virtuel d'un électron entre les niveaux $j_{eff} = 3/2$ et $j_{eff} = 1/2$ devient dominant. Ce processus, proportionnel au couplage de Hund (J_H), induit une contribution directionnelle (anisotrope) au couplage d'échange (voir la **Fig.1.9c**). Ce couplage émerge ainsi de la géométrie *edge-sharing* et de l'angle partagé entre deux ions M et l'ion X, produisant un couplage anisotrope de type Ising porté par le lien M_1-M_2, noté :

$$H_{ij}^{(\gamma)} = K_\gamma \sum_{\langle ij \rangle} S_i^\gamma S_j^\gamma, \tag{1.10}$$

où $\gamma = \{x, y, z\}$. Cette expression constitue exactement le modèle de Kitaev décrit dans l'**Eq.1.3**. Toutefois, dans les matériaux réels, des termes de Heisenberg d'amplitude comparable à celui de Kitaev sont généralement attendus, provenant de chemins d'échanges additionnels.

Pour comprendre les conséquences du terme de couplage de Kitaev et de Heisenberg, Chaloupka *et al.* **[26]** ont calculé le diagramme de phase magnétique pour le modèle $K-J$, présenté sur la **Fig.1.10a**. Leurs résultats montrent que pour des valeurs de K ferromagnétiques ou antiferromagnétiques fortes et une valeur de J faible, une phase liquide de spin est stabilisée. En revanche, lorsque le couplage J augmente, il stabilise des phases magnétiques plus "standards" de type : *zig-zag*, Néel, FM et *stripy* (voir sur la **Fig.1.10a**). Par la suite, Rau *et al.* **[27]** ont montré que l'échange direct induit un autre terme de couplage, noté Γ, qui couple les composantes de spins perpendiculaires entre elles. Concrètement, pour un lien z, le terme Γ couple les composantes x et y des deux spins aux sites i et j. En calculant le diagramme $K - J - \Gamma$, présenté sur la **Fig.1.10b**, ils confirment les phases précédemment calculées et montrent que l'ajout de la contribution Γ stabilise des ordres magnétiques de type spirale, AFM, etc., ce qui est en défaveur de la phase liquide de spins.

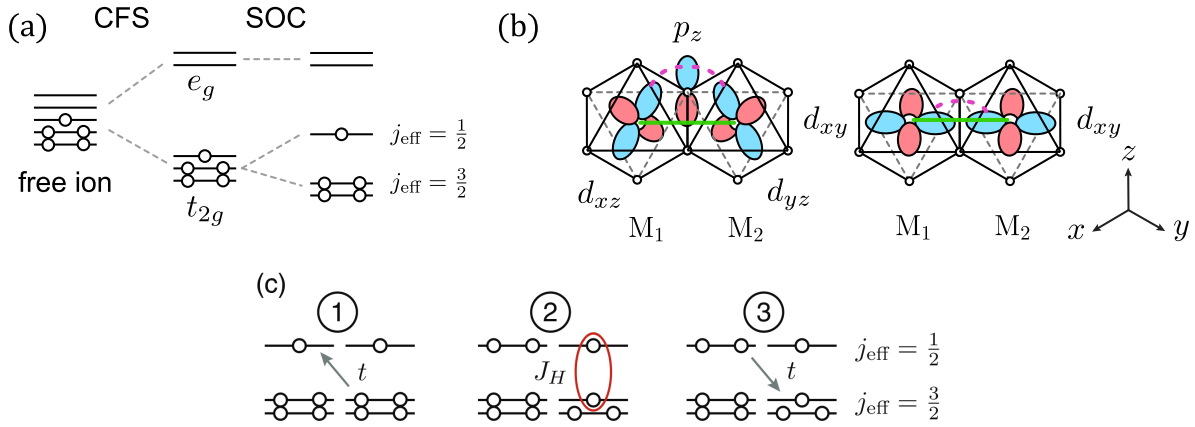


FIGURE 1.9 – (a) Niveau d'énergie d'un élément d^5 dans un champ cristallin octaédrique, sous l'influence du couplage spin-orbite (SOC), donnant lieu à un $j_{eff} = 3/2$ et $j_{eff} = 1/2$. (b) Différents processus de saut donnant lieu à du superéchange entre les ions M_1 et M_2 via les ions X (figure de gauche) et à l'échange direct (figure de droite). (c) Illustration du processus de saut virtuel d'un électron d'un niveau $j_eff = 3/2$ vers un niveau $j_eff = 1/2$, donnant lieu à l'échange de Kitaev. Les figures sont extraites de la référence ***[22]****.*

Jusqu'à présent, tous ces calculs étaient basés sur l'hypothèse que l'octaèdre formé par X_6 était régulier, c'est-à-dire sans déformation. Néanmoins pour les matériaux réels ce n'est généralement pas le cas, une légère déformation induit un second terme de couplage hors diagonal noté Γ', en brisant certaines symétries locales du site de l'ion M. Dans ce cas plus réaliste, l'Hamiltonien le plus général autorisé par symétrie est alors donné par **[27]** :

$$H_{ij}^z = K_z s_i^z s_j^z + \underbrace{J\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + \Gamma\left(s_i^x s_j^y + s_i^y s_j^x\right)}_{\text{provient du saut direct}} + \underbrace{\Gamma'\left(s_i^x s_j^z + s_i^z s_j^x + s_i^y s_j^z + s_i^z s_j^y\right)}_{\text{provient de la déformation}}, \tag{1.11}$$

pour le lien z, l'Hamiltonien pour les liens x et y étant obtenu par permutation cyclique des indices $\{x, y, z\}, \{y, z, x\}$ et $\{z, x, y\}$. L'introduction de ces nouveaux termes en plus de celui de Kitaev, fait que ce modèle s'appelle Kitaev étendu, *extended Kitaev*, le rendant insoluble analytiquement. Malgré cette complexité, les méthodes numériques nous permettent de montrer que dans des régimes de faible couplage des échanges J et Γ, un ordre liquide de spin peut s'établir bien que cet ordre occupe un espace faible comparé aux autres phases magnétiques.

1.3.2 Les métaux de transition $3d^7$

Plus récemment, le mécanisme de Jackeli-Khaliullin a été transposé aux métaux de transition $3d^7$ tels que les ions Co^{2+} et Ni^{3+}, qui possèdent naturellement un étalement des orbitales plus faible que les métaux de transition 4d et 5d, ce qui peut réduire la force du couplage direct et diminuer la contribution des interactions à plus longue portée, comme décrit dans deux articles parus simultanément **[29, 30]**. Tout comme pour les métaux de transition $4d$ et $5d$, dans de nombreux composés, l'ion M de configuration $3d^7$ peut être en environnement octaédrique. Un tel ion en configuration haut spin donne les niveaux $t_{2g}^5 e_g^2$ avec un $l_{eff} = 1$ non nul sous l'action du champ cristallin **[31]**. La prise en compte du couplage spin-orbite permet d'isoler le niveau $j_{eff} = 1/2$ considéré comme un spin effectif 1/2. Cette physique de l'ion est connue depuis longtemps pour les ions Co^{2+} notamment **[32, 33, 34]**. La différence par rapport aux

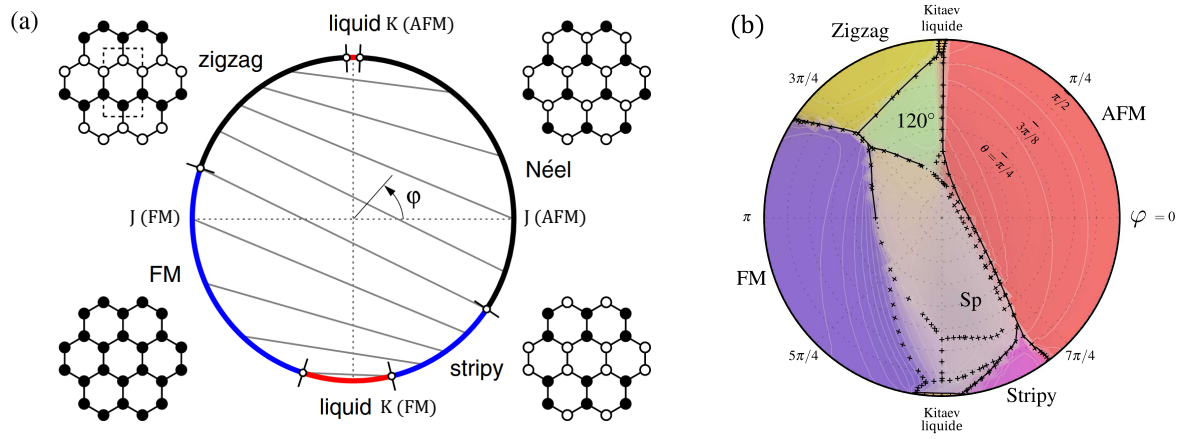


FIGURE 1.10 – (a) Diagramme de phases magnétique du modèle K-J paramétré comme : $H_{ij}^z = A(2\sin\varphi s_i^z s_j^z + \cos\varphi \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j)$, avec $A = \sqrt{K^2+J^2}$ pour le lien z. L'angle φ varie de 0 à 2π et les différentes phases magnétiques sont montrées sur la figure extraite de l'article ***[28]****. (b) Diagramme de phases magnétique du modèle K-J-Γ, décrit comme $H_{ij}^z = A\left[\sin\theta\sin\varphi s_i^z s_j^z + \sin\theta\cos\varphi \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + \cos\theta\left(s_i^x s_j^y + s_i^y s_j^x\right)\right]$. L'angle θ varie de 0 à $\pi/2$ ce qui correspond à la partie $\Gamma > 0$. La figure est extraite de l'article* ***[27]****.*

matériaux $4d$ ou $5d$ est que le couplage spin-orbite est plus faible, mais reste suffisamment fort pour que le niveau excité $j_{eff} = 3/2$ soit en général de l'ordre de 30 meV, ce qui reste au-dessus des termes d'échange **[35, 36]**. Ainsi, les multiplets associés aux j_{eff} supérieurs ne se mélangent pas et l'approche pseudo-spin 1/2 est justifiée, ce qui permet de décrire ces composés avec le même Hamiltonien que les éléments $5d$ ou $4d$. Dans cette section, nous allons aborder les résultats principaux dans le système $3d^7$ en discutant des paramètres physiques importants pour les cobaltates en nid d'abeille.

Rôle de l'orbitale e_g sur une configuration *edge-sharing*

Contrairement aux systèmes $4d$ ou $5d$ où seuls les électrons t_{2g} participent aux termes de saut, les systèmes $3d^7$ possèdent des électrons e_g actifs qui permettent un nouveau canal de saut. En particulier, ils affectent l'amplitude du terme de Kitaev par rapport aux autres termes dans l'Hamiltonien **[29, 30, 37]**. Dans ce contexte, l'analyse de Liu et Khaliullin **[29]** révèle trois canaux d'échange possibles dans la configuration *edge-sharing* (voir la **Fig.1.11b**) :

- Canal A : $t_{2g} \rightarrow t_{2g}$: faible, et donne des interactions $J > 0, K > 0$ (FM) et $\Gamma \sim 0$ comme pour les éléments $5d$ et $4d$,
- Canal B : $t_{2g} \rightarrow e_g$: fort, il produit un terme $J < 0$ (AFM), un terme $K > 0$ (FM) et $\Gamma = 0$,
- Canal C : $e_g \rightarrow e_g$: fort, il génère un terme $J > 0$ (FM), les termes de Kitaev et Γ sont nuls.

Le canal A étant négligeable, tout se joue dans la compétition des deux canaux B et C qui peuvent annuler l'interaction de Heisenberg, par compensation d'interactions FM et AFM. Dans ce cas, le terme de Kitaev devient dominant tandis que le terme Γ devient négligeable.

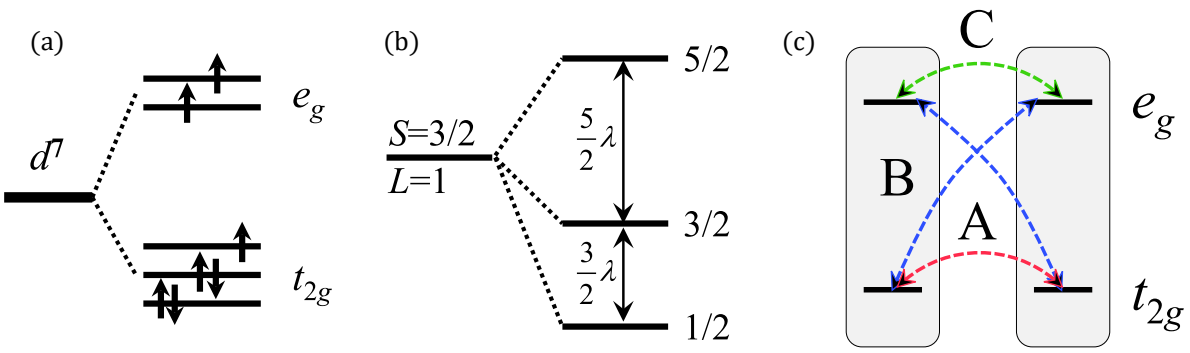


FIGURE 1.11 – (a) Configuration haut spin d'un ion $3d^7$ ($t_{2g}^5 e_g^2$) du cobalt en champ cristallin octaédrique. (b) Séparation des niveaux d'énergie du niveau $l_{eff} = 1$ par le couplage spin-orbite formant un doublet fondamental, séparé du 1er état excité par une énergie $3/2\lambda$ (λ étant la constante de couplage spin-orbite) en général, supérieure à l'énergie d'échange. (c) Différents chemins d'échange possibles, A, B et C entre les niveaux t_{2g} et t_{2g}, t_{2g} et e_g et entre e_g et e_g. Les figures sont extraites de la référence ***[29]****.*

Effet de la distorsion trigonale sur l'échange

Sous l'effet d'une distorsion trigonale de l'octaèdre, la dégénérescence des orbitales t_{2g} est partiellement levée, créant un niveau doublet et un quadruplet séparés par une énergie Δ qui représente l'amplitude de la déformation. La déformation affecte le doublet $j_{eff} = 1/2$ en modifiant les coefficients de sa fonction d'onde par le rapport Δ/λ (avec λ, la constante de couplage spin-orbite et *Delta* l'amplitude de la distorsion trigonale) et par conséquent elle affecte le couplage entre les spins. L'étude de Liu *et al.* montre que le couplage de Kitaev est robuste vis-à-vis de la distorsion, même quand celle-ci est importante ($|\Delta/\lambda| < 5$), en comparaison avec les autres termes de couplage **[37]**. Cela s'explique en partie par le fait que le canal d'échange B est moins soumis à l'effet de la distorsion, contrairement aux autres canaux. Dès que la distorsion trigonale est présente, la déformation renforce des termes autres que Kitaev, en particulier Γ et Γ'. Les interactions J, Γ et Γ' sont donc plus sensibles à cette distorsion. Le paramètre Δ peut, en théorie, être utilisé comme un paramètre accessible expérimentalement, en appliquant de la pression par exemple, pour contrôler les paramètres d'échange J, Γ et Γ', tout en préservant le terme de Kitaev.

L'état de liquide de spin quantique dans le modèle Kitaev étendu

Pour comprendre les effets des différents paramètres d'échange, Liu *et al.* ont utilisé la méthode de diagonalisation exacte pour déterminer les états fondamentaux du système donné par l'**Eq.1.11**. Leur objectif était de cartographier les différentes phases en fonction du rapport U/Δ_{pd} (avec Δ_{pd} étant l'énergie de transfert de charge), qui caractérise le régime isolant, et de Δ. Le diagramme sur la **Fig.1.12a** révèle une phase liquide de spins de Kitaev notée SL (*spin liquid*) au centre, caractérisée par des corrélations de spins de courte portée, entourée par plusieurs phases magnétiques ordonnées (voir la **Fig.1.12b**). La phase SL occupe la région de l'espace où les couplages non-Kitaev sont typiquement inférieurs à 10% de la valeur de K. Les phases ferromagnétiques se divisent en deux catégories selon l'orientation des moments : FM$//ab$, pour les moments orientés dans le plan du nid d'abeille, et FM$//c$, pour les moments perpendiculaires à ce plan. Ces deux régions sont séparées à $\Delta = 0$, correspondant à une distorsion trigonale nulle, le terme $\Gamma' \propto \Delta$ fixant l'axe facile. On trouve également trois phases *zig-zag* avec les moments dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ (zz1), le long de la liaison Co-O (zz2) et dans

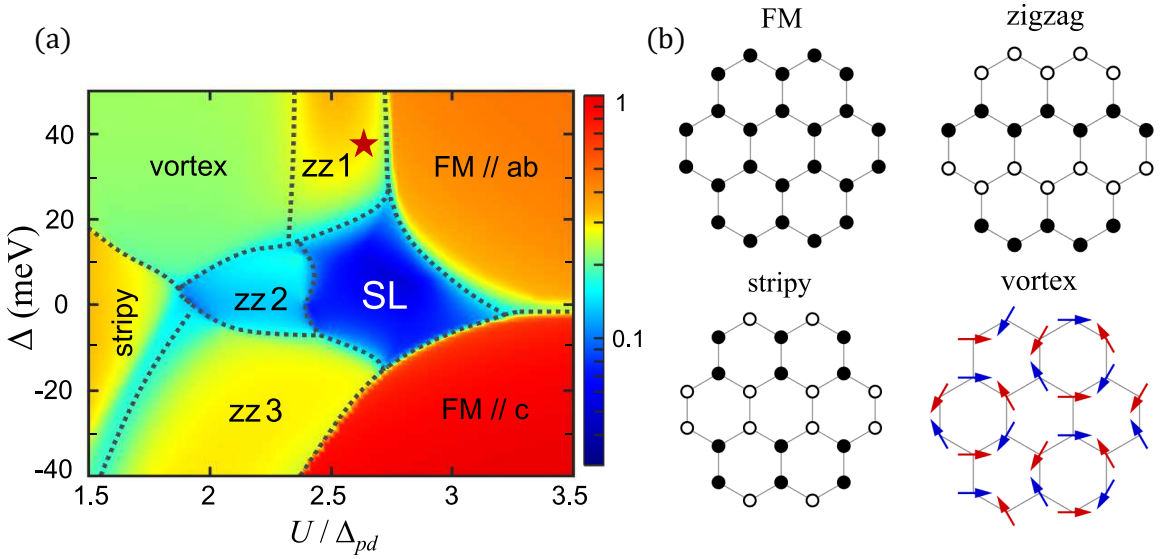


FIGURE 1.12 – (a) Diagramme de phases calculé pour les composés au cobalt sur un réseau en nid d'abeille. La phase liquide de spin de Kitaev (SL) se trouve au centre, entourée par les phases ferromagnétiques FM // ab et FM // c. Les phases zig-zag, sont indiquées par zz1, zz2 et zz3. Les couleurs sur le diagramme correspondent à l'amplitude des corrélations entre les seconds voisins. L'étoile dans la phase zz1 correspond à la position du composé $Na_3Co_2SbO_6$, un candidat pour la physique de Kitaev. (b) Différentes phases magnétiques, FM, zig-zag, stripy, et vortex. Les ronds blancs et noirs indiquent l'orientation des spins dans des directions opposées. La figure est extraite de l'article ***[37]****.*

le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{c})$ (zz3, comme dans les matériaux tels que Na_2IrO_3 et α-$RuCl_3$ **[26, 38]**). L'état SL reste stable dans la région $U/\Delta_{pd} \sim$ 2-3, et persiste avec une distorsion trigonale qui reste faible.

1.3.3 Avantage des éléments $3d^7$ par rapport aux éléments $4d$ et $5d$

Finalement, l'analyse révèle trois avantages des cobaltates par rapport aux matériaux à base d'éléments $4d$ et $5d$. Premièrement, les cobaltates possèdent des orbitales e_g actives qui permettent de réduire les interactions qui sont non Kitaev, grâce à la compétition des différents canaux d'échange. Deuxièmement, par rapport aux éléments $4d$ et $5d$, les interactions à longue portée sont plus faibles en raison de la localisation des orbitales $3d$. Troisièmement, l'intérêt principal reste la possibilité de contrôler expérimentalement le ratio Δ/λ, où λ est beaucoup plus faible pour les éléments $3d$ par rapport aux éléments $4d$ et $5d$, ce qui rend le ratio manipulable par la déformation. Concrètement, on peut ainsi modifier la fonction d'onde du doublet fondamental et donc les paramètres d'échange pour se déplacer dans le diagramme de phase et favoriser une phase liquide de spins de Kitaev.

1.4 Matériaux $3d^7$ candidats à l'état KQSL

Les sections précédentes ont permis d'introduire les concepts clés pour la réalisation de la physique de Kitaev. Cette section vise à présenter quelques composés au cobalt candidats à cette physique et à introduire le composé principal de ce sujet de thèse. Le point de départ est un matériau qui présente de fortes interactions magnétiques 2D sur des réseaux en nid d'abeille.

Plusieurs composés présentant ces caractéristiques sont déjà répertoriés, tels que $Na_2Co_2TeO_6$ **[39, 40]** (un candidat à la physique de Kitaev), $Na_3Co_2SbO_6$ **[41, 42, 43]** (pour lequel la présence d'un couplage de Kitaev fort fait consensus dans la communauté scientifique), $CoTiO_3$ **[44]** (décrit par un modèle d'Hamiltonien XXZ mais avec possiblement un fort mélange entre les niveaux $j_{eff} = 1/2$ et $j_{eff} = 3/2$ induit par des interactions magnétiques fortes), $CoPS_3$ (un candidat potentiel à la physique de Kitaev) **[45]**, et d'autres candidats **[23, 46, 47]**.

D'après des études récentes, certains de ces composés présentent également des interactions de Heisenberg non négligeables en plus de l'interaction de Kitaev et d'autres interactions dépendantes du lien. Comme nous l'avons vu précédemment, l'introduction de ces paramètres d'échanges en plus de celui de Kitaev a pour conséquence de perturber l'état fondamental et de ne plus donner lieu à un liquide de spin quantique, mais à un ordre magnétique à longue portée. Alors que la recherche d'un matériau ne possédant que des interactions purement Kitaev reste un défi majeur, celui de trouver et de comprendre les matériaux réalisant le modèle de Kitaev étendu l'est tout autant. Le problème devient alors à la fois expérimental et numérique : d'une part, identifier et caractériser ces matériaux candidats, et d'autre part, développer des outils numériques permettant d'approcher la solution exacte de ces modèles étendus. En particulier, la question de déterminer un modèle d'Hamiltonien minimal pour le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ n'avait pas encore été élucidée avant mon travail. Durant ces 3 années, mes recherches se sont donc concentrées sur les composés de la famille $BaM_2(XO_4)_2$ et plus particulièrement sur les composés $BaCo_2(PO_4)_2$ et $BaCo_2(AsO_4)_2$. Nous avons repris les travaux issus des publications datant de 1980 à 2020, dans lesquelles l'état fondamental du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ n'était pas fermement établi **[48, 49]**. En effet, ce composé a longtemps été étudié avec un modèle d'Hamiltonien XXZ qui ne permet pas de reproduire les caractéristiques principales de ce composé, comme la dispersion des ondes de spins. Nous avons décidé de réexaminer les propriétés de $BaCo_2(AsO_4)_2$ à la lumière de la proposition de Sato, Khaliullin et Liu, à savoir la possibilité d'interactions d'échange anisotropes, notamment celles décrites par le modèle Kitaev. C'est avec ce regard nouveau que j'ai conduit mes travaux de recherche, avec pour objectif de montrer la possible réalisation de la physique de Kitaev dans cette famille de composés.

1.5 Plan de la thèse

Dans les chapitres 2 et 3, je commencerai par expliquer et décrire les techniques expérimentales et numériques utilisées au cours de mes années de thèse, en passant par la diffraction des neutrons, la diffusion inélastique des neutrons, la spectroscopie optique et la magnétométrie. Dans la partie numérique, je décrirai tous les outils que j'ai développés ou simplement utilisés, qui m'ont permis de réaliser des simulations pour reproduire le comportement de $BaCo_2(AsO_4)_2$ observé expérimentalement, à savoir le calcul des diagrammes de phases magnétiques, la méthode de Monte Carlo et la théorie des ondes de spin linéaires.

Le chapitre 4 est dédié à l'étude du composé principal $BaCo_2(AsO_4)_2$. Tout d'abord, je présenterai l'analyse des mesures de magnétométrie réalisées sur un échantillon du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ fourni par Louis-Pierre Regnault. Puis, je présenterai les expériences de mesures d'aimantation et de susceptibilité AC à très basse température réalisées en collaboration avec Elsa Lhotel. Ces mesures ont eu pour but d'observer les signatures caractéristiques d'un ordre collinéaire dans ce composé. Ensuite, j'aborderai les mesures de diffusion inélastique des neutrons qui ont permis de mesurer la branche de magnon de basse énergie ainsi que les

excitations à plus haute énergie pour déterminer le premier niveau excité de champ cristallin. Grâce aux mesures de spectroscopie optique en transmission complémentaires, j'ai obtenu des informations sur les excitations de champ cristallin de plus haute énergie, en vue de déterminer l'anisotropie de l'ion libre Co^{2+}. Je me suis ensuite posé la question de comment obtenir un modèle d'Hamiltonien pour reproduire les caractéristiques principales de ce composé ? Une solution sera apportée dans la partie numérique, menée en collaboration avec Julien Robert, où je montrerai comment, à partir d'un Hamiltonien général et d'une stratégie d'élimination des modèles les moins prometteurs, je suis parvenu à obtenir plusieurs jeux de paramètres d'échange qui donnent un bon accord avec les propriétés principales de $BaCo_2(AsO_4)_2$. Les résultats sont discutés et comparés avec les autres modèles de la littérature.

Le chapitre 5 est dédié au composé $BaCo_2(PO_4)_2$, isostructural à $BaCo_2(AsO_4)_2$ mais bien moins étudié jusqu'à présent. Nous avons mené deux types de mesures complémentaires : d'une part, nous avons suivi le comportement sous champ magnétique à très basse température, et d'autre part, la détermination de la périodicité de son arrangement de spins sous champ magnétique. Tout d'abord, je commencerai par présenter les résultats issus des mesures d'aimantation et de susceptibilité AC à très basse température, réalisées avec Elsa Lhotel à l'institut Néel. Ces expériences ont eu pour but de comparer le comportement sous champ du composé $BaCo_2(PO_4)_2$ à celui de $BaCo_2(AsO_4)_2$. Ensuite, j'aborderai les mesures de diffraction des neutrons sous champ qui ont permis de déterminer le vecteur de propagation magnétique et son évolution sous champ du matériau $BaCo_2(PO_4)_2$. L'objectif de cette analyse est d'évaluer les similarités et différences entre ces deux composés et de déterminer lequel des deux serait le plus favorable à une réalisation de la physique de Kitaev.

Le chapitre 6 sera consacré à la conclusion générale et aux perspectives de cette thèse. Il synthétisera l'ensemble des résultats expérimentaux et numériques sur les composés étudiés, en mettant en lumière les principaux résultats et contributions apportés à la compréhension de leurs propriétés magnétiques.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

2.1 Magnétomètre à SQUID

2.1.1 Mesures statiques : susceptibilité DC

La susceptibilité magnétique χ permet de caractériser la réponse magnétique d'un matériau soumis à un faible champ magnétique. Elle se définit comme la dérivée partielle de l'aimantation mesurée M par rapport au champ magnétique externe H lorsque H tend vers 0 :

$$\chi = \lim_{H \to 0} \frac{\partial M}{\partial H}. \tag{2.1}$$

Sa dépendance en température permet d'observer une possible transition magnétique caractérisée par une déviation par rapport à la loi de Curie-Weiss :

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta_{CW}}, \tag{2.2}$$

où C est la constante de Curie, reliée au moment effectif de l'atome par $\mu_{eff} = \sqrt{8C}\mu_B$ (avec C en emuK/mol), et θ_{CW} est la température de Curie-Weiss. Cette loi permet de décrire l'évolution de la susceptibilité dans la phase paramagnétique en fonction de la température. Pour mettre en évidence des états métastables et hystérétiques, on utilise principalement deux protocoles de mesures :

— *Zero Field Cooled* (ZFC) : L'échantillon est refroidi sans champ magnétique jusqu'à la température souhaitée. Un faible champ magnétique est ensuite appliqué et l'aimantation est mesurée lors de la remontée en température. Les moments magnétiques s'orientent de manière à minimiser l'énergie d'échange.
— *Field Cooled* (FC) : L'échantillon est refroidi sous champ magnétique jusqu'à la température souhaitée. La mesure est effectuée lors de la descente en température. Les moments magnétiques s'orientent de façon à minimiser un compromis entre l'énergie d'échange et l'énergie Zeeman.

Si les courbes issues des protocoles ZFC et FC ne se recouvrent pas, cela indique la présence d'une hystérésis, signature d'états métastables séparés par des barrières d'énergie, qui peuvent s'expliquer par divers phénomènes magnétiques, comme des états piégés dans des domaines magnétiques par exemple.

2.1.2 Principe de fonctionnement du magnétomètre à SQUID

Les mesures de l'aimantation en fonction du champ magnétique ou de la température, ainsi que de la susceptibilité, ont été effectuées en utilisant différents magnétomètres à SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) : un magnétomètre commercial, le modèle MPMS-XL de la société *Quantum Design* et un magnétomètre construit à l'Institut Néel par C. Paulsen.

L'aimantation **M** (l'aimantation par unité de volume) est reliée à la variation de flux magnétique par le théorème de réciprocité **[50]** :

$$\delta\phi = \frac{1}{\mu_0} \iiint_V \frac{\mathbf{B}}{I} \mathbf{M} d\mathbf{v}, \tag{2.3}$$

où l'intégrale se fait sur le volume de l'échantillon V, **B** est le champ magnétique créé par le courant I parcourant la bobine de détection et μ_0 est la perméabilité du vide. Les bobines de détection sont couplées à des SQUID qui mesurent les variations de flux magnétique $\delta\phi$ induites par le déplacement de l'échantillon au travers des bobines (voir la **Fig.2.1a**). Le SQUID est basé sur l'effet Josephson qui permet de détecter des variations de flux magnétiques extrêmement faibles, avec une précision de 10^{-10} Am^2.

Magnétomètre Quantum Design MPMS-XL

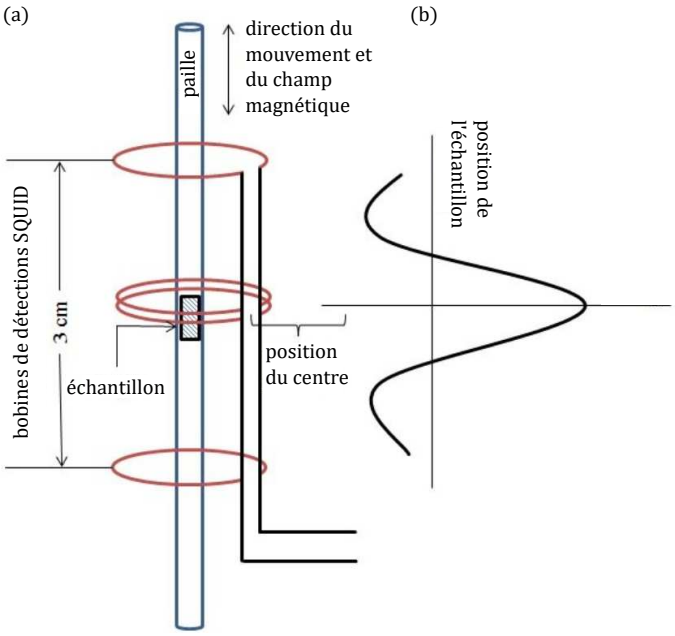


Figure 2.1 – Schéma simplifié du fonctionnement d'un magnétomètre SQUID MPMS-XL : (a) l'échantillon entre les bobines de détection ; (b) la tension SQUID en fonction de la position de l'échantillon.

Ce magnétomètre est un appareil commercial pouvant produire un champ magnétique jusqu'à 7 T avec une gamme de température allant de 2 K à 400 K. Les mesures peuvent être effectuées selon deux modes différents :

— Le mode DC qui permet une mesure de l'échantillon en le déplaçant sur toute la longueur des bobines de détection,

— le mode *Reciprocating Sample Option* (RSO) où l'échantillon est placé au milieu de la longueur de balayage et oscille rapidement autour de sa position afin d'obtenir la réponse SQUID (voir la **Fig.2.1**).

La sensibilité sur la mesure de l'aimantation est de 10^{-11} Am^2.

2.1.3 Préparation des échantillons pour les mesures avec le MPMS-XL

Dans la majorité des cas, le porte-échantillon utilisé pour une mesure avec le MPMS-XL est une paille dans laquelle l'échantillon orienté est placé. Bien que pratique, cette méthode ne permet pas toujours un contrôle précis de l'orientation cristallographique de l'échantillon, qui peut se déplacer sous fort champ magnétique et en présence d'anisotropie. Pour obtenir des mesures suffisamment précises afin de caractériser finement l'aimantation, indispensable pour un ajustement avec un modèle physique, j'ai fabriqué deux porte-échantillons en plexiglas : l'un pour les mesures selon l'axe **c** (voir la **Fig.2.2a**), l'autre dans le plan (**a**, **b**) (voir la **Fig.2.2b**). Le plexiglas présente l'avantage d'être non magnétique tout en étant relativement simple à usiner et réutilisable. Ce porte-échantillon sert de plateforme rigide qui est insérée dans une paille, afin d'être compatible avec la canne du magnétomètre. Pour le porte-échantillon suivant l'axe **c**, j'ai rajouté une couche de ruban Kapton autour du plexiglas afin d'éliminer le jeu entre celui-ci et la paille. Enfin, le cristal a été orienté avec une précision inférieure à un degré par rapport à la direction du champ magnétique à l'aide d'un diffractomètre Laue (uniquement pour la direction **a***), puis collé avec une fine couche de vernis GE (non magnétique).

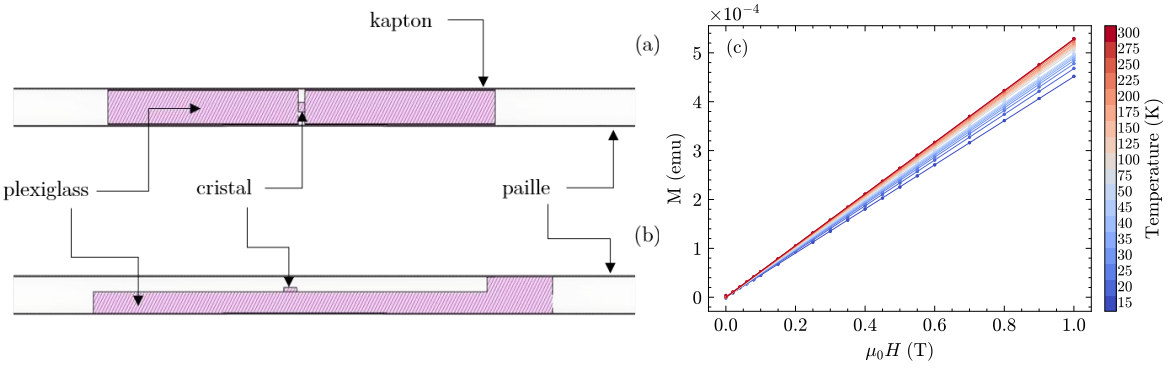


FIGURE 2.2 – Vue en coupe des deux porte-échantillons (a) et (b) pour les mesures avec le champ magnétique parallèle à l'axe ***c****, et dans le plan (****a,b****) respectivement. (c) Mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique du porte-échantillon* ***2.2a*** *pour différentes températures. Les différents points représentent les points de mesure, tandis que les droites représentent les ajustements par une fonction affine.*

Cependant, l'utilisation du plexiglas entraîne une augmentation du bruit de fond du porte-échantillon par rapport à l'utilisation d'une paille. Pour isoler précisément le bruit de fond, j'ai effectué les mêmes rampes en température et en champ magnétique sur le porte-échantillon vide en y ajoutant une fine couche de vernis GE, afin de reproduire les conditions expérimentales. La **Fig.2.2c** montre la mesure de l'aimantation isotherme du porte-échantillon en fonction

du champ magnétique [1]. Ces données ont été ajustées par une fonction affine pour soustraire point par point la contribution du porte-échantillon du signal mesuré avec le cristal.

Mesures dynamiques : susceptibilité AC

Les mesures statiques (DC) d'aimantation fournissent des informations sur l'état d'équilibre du système, mais pas sur sa dynamique qui présente une part importante de la physique. La mesure de la susceptibilité AC permet d'accéder à ces informations en plongeant le matériau dans un champ magnétique alternatif de faible amplitude H_0 de quelques oersteds (~ 3 Oe), et de pulsation ω :

$$H(t) = H_0 \cos(\omega t). \tag{2.4}$$

L'application d'un champ magnétique dépendant du temps fait transiter le système vers un nouvel état d'équilibre après un temps caractéristique τ. La réponse de l'aimantation ne suit alors plus instantanément le champ appliqué et présente un déphasage ϕ :

$$\begin{aligned} M(t) &= M_0 \cos(\omega t - \phi) \\ &= M' \cos(\omega t) + M'' \sin(\omega t), \end{aligned} \tag{2.5}$$

où $M' = M_0 \cos\phi$ est la composante en phase avec le champ et $M'' = M_0 \cos\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right)$ la composante déphasée. Dans le régime linéaire, la susceptibilité AC s'écrit :

$$\chi_{AC}(\omega, T) = \chi'(\omega, T) + i\chi''(\omega, T). \tag{2.6}$$

La partie réelle $\chi'(\omega)$ est appelée la susceptibilité dispersive, elle caractérise la façon dont le matériau s'aimante en suivant le champ magnétique appliqué. À basse fréquence, elle tend vers la susceptibilité isotherme χ_T (mesure statique), tandis qu'à haute fréquence, les spins n'ont pas le temps de s'aligner et elle tend vers une valeur notée susceptibilité adiabatique χ_S. La partie imaginaire $\chi''(\omega)$ est appelée susceptibilité dissipative, elle quantifie les pertes énergétiques du système et présente un maximum à la fréquence $\omega = 1/\tau$, voir la **Fig.2.3**.

Lorsqu'un pic apparaît dans la courbe $\chi''(\omega, T)$, à la position en température T', on peut l'associer, dans certains cas, à un temps caractéristique microscopique τ_0, ainsi qu'à une énergie de barrière E, qui traduit un mécanisme thermiquement activé décrit par une loi d'Arrhenius :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T'}\right), \tag{2.7}$$

où $\tau = 1/(2\pi f)$ est le temps de relaxation du système à la température T', f est la fréquence de mesure et T' la valeur en température du maximum de χ''. Le paramètre τ_0, constante intrinsèque du système, caractérise le temps microscopique entre deux tentatives durant lequel le système essaie de franchir la barrière d'énergie E.

1. La contribution positive observée dans l'aimantation en fonction du champ magnétique selon l'axe **c** provient à priori du Kapton présent dans le porte-échantillon, contrairement aux mesures dans le plan (**a**, **b**) qui présentent une contribution négative en l'absence de Kapton dans son porte-échantillon.

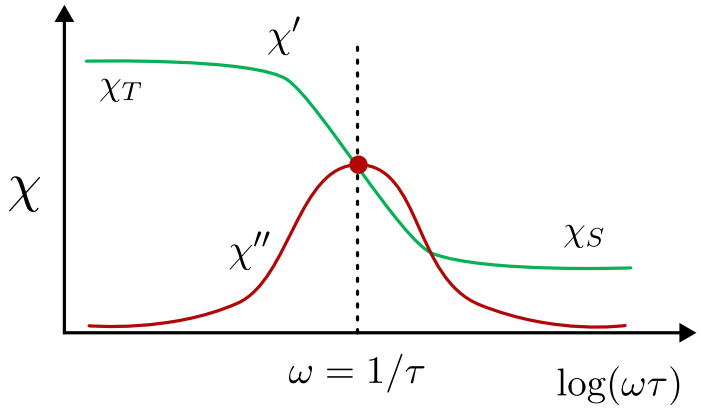


FIGURE 2.3 – Susceptibilité alternative : partie réelle χ' et imaginaire χ'' en fonction de $\log(\omega\tau)$.

2.2 Diffusion neutronique

2.2.1 Propriétés générales des neutrons

Les neutrons sont des particules de spin $\frac{1}{2}$, théorisées par Ernest Rutherford en 1920, et découvertes expérimentalement en 1932 par James Chadwick, l'un de ses disciples, ce qui lui valut le prix Nobel en 1935. Le neutron possède plusieurs propriétés qui lui sont propres pour l'étude de la matière condensée. Il ne possède pas de charge électrique, lui permettant de ne pas interagir avec le nuage électronique des atomes et de pénétrer dans la matière sans être dévié par l'interaction coulombienne des noyaux ou des cortèges électroniques. En revanche, il possède un moment magnétique non nul, ce qui lui permet d'interagir localement avec les moments magnétiques créés par les électrons non appariés des atomes magnétiques. Ces propriétés font du neutron une sonde idéale pour étudier les structures cristallines et magnétiques de la matière. Cependant, l'interaction neutron-matière étant faible, son utilisation et son exploitation à des fins scientifiques nécessitent des sources de neutrons de très grand flux, limitant ainsi son exploitation à quelques grandes installations internationales : réacteurs nucléaires ou sources à spallation.

2.2.2 Production des neutrons

Processus de fission induite

Le neutron est produit par fission de l'uranium enrichi ${}^{235}_{92}\mathrm{U}$ en isotopes fissiles par l'absorption d'un neutron. La réaction est du type :

$$ {}^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{236}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow \mathrm{X} + \mathrm{Y} + k\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}, \tag{2.8} $$

où X et Y sont des noyaux moyennement lourds et généralement radioactifs, appelés produits de fission, et k est le nombre de neutrons émis par la réaction. Les réacteurs comme celui de l'Institut Laue-Langevin (ILL) utilisent cette méthode de production pour produire les flux de neutrons les plus puissants au monde.

Processus de spallation

Le principe consiste à bombarder un atome lourd de protons à haute énergie pour éjecter des neutrons et autres particules du noyau. Le noyau excité se désexcite en émettant des neutrons supplémentaires. En général, les sources à spallation produisent des neutrons pulsés. Exemples de sources de spallation en Europe : ISIS au Royaume-Uni, SINQ en Suisse (production de neutrons en continu), ESS en Suède.

Nous avons principalement réalisé nos expériences à l'Institut Laue-Langevin en France et à l'Institut Paul Scherrer (SINQ) en Suisse. Ces deux sources produisent des neutrons en continu. Le flux de neutrons est ensuite extrait, puis guidé pour l'amener jusqu'aux différentes lignes instrumentales puis au monochromateur. Son rôle est de préparer l'état initial des neutrons en sélectionnant la direction de propagation k, leur énergie E, ainsi que leur état de spin σ, si un polariseur est ajouté.

2.2.3 Interaction neutron-matière

Lors d'une expérience de diffusion des neutrons par un échantillon, on note $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ l'onde plane incidente des neutrons, d'impulsion $\hbar\mathbf{k}$, de spin σ, et $|\lambda\rangle$ l'état de l'échantillon d'énergie E_λ. Sans champ magnétique, l'énergie du neutron est simplement reliée à son impulsion par $E_\mathbf{k} = \hbar^2|\mathbf{k}|^2/2m_n$ (pas de dépendance en spin), avec $m_n = 1.675 \times 10^{-27}$ kg la masse du neutron. Le taux de transition entre un état combiné de l'échantillon et d'un neutron dans un

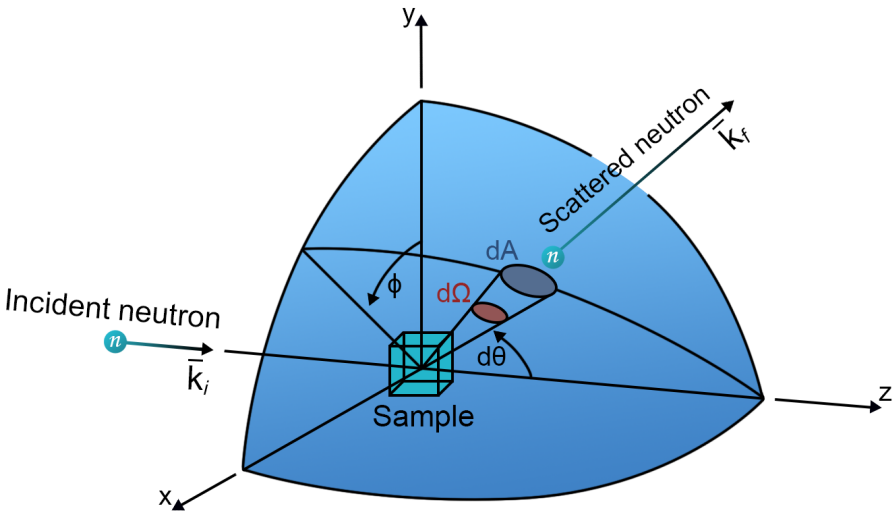


FIGURE 2.4 – Schéma d'une expérience de diffusion de neutrons incidents de vecteur d'onde $\mathbf{k}_i$ *sur un échantillon, puis diffusés avec un vecteur d'onde* $\mathbf{k}_f$ *repéré par les angles* θ, ϕ.

état initial, $|i\rangle = |\mathbf{k}\sigma\lambda\rangle = |\mathbf{k}\sigma\rangle \otimes |\lambda\rangle$, et un état final, $|f\rangle = |\mathbf{k}'\sigma'\lambda'\rangle = |\mathbf{k}'\sigma'\rangle \otimes |\lambda'\rangle$, est donné par la règle d'or de Fermi **[51]** :

$$\Gamma_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle\mathbf{k}'\sigma'\lambda'|U|\mathbf{k}\sigma\lambda\rangle|^2 \left(\frac{dn}{dE}\right)_{E_{\mathbf{k}'}+E_{\lambda'}=E_\mathbf{k}+E_\lambda}, \tag{2.9}$$

où U est le potentiel d'interaction neutron-échantillon qui résulte de l'interaction que l'on considère, et $\frac{dn}{dE}$ la densité d'états des neutrons diffusés. Le neutron cède alors au système un

moment $\hbar\mathbf{Q}$, avec $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ le vecteur de diffusion, et une énergie $\hbar\omega = E_i - E_f$. L'égalité $E_{\mathbf{k}'} + E_{\lambda'} = E_{\mathbf{k}} + E_\lambda$ permet la conservation de l'énergie du système. On montre que l'on peut relier le taux de transition avec la section efficace différentielle partielle de diffusion, pour obtenir l'expression **[51]** :

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\ \mathrm{d}E}\right)_{\mathbf{k}_i\to\mathbf{k}_f} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \frac{|\mathbf{k}_f|}{|\mathbf{k}_i|} \sum_{\lambda\lambda'\sigma\sigma'} p_\sigma p_\lambda \left|\langle \mathbf{k}_f\lambda'\sigma'| U |\mathbf{k}_i\lambda\sigma\rangle\right|^2 \delta\left(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}\right), \quad (2.10)$$

avec Ω l'angle solide de diffusion, p_λ la probabilité que l'échantillon soit initialement dans l'état λ d'énergie E_λ, et p_σ la probabilité d'avoir initialement le neutron dans un état de spin σ. La formule **2.10** reflète la probabilité de diffuser un neutron passant d'un vecteur d'onde $|\mathbf{k}_i|$ au vecteur d'onde $|\mathbf{k}_f|$ dans un angle solide Ω avec un transfert d'énergie $\hbar\omega$ tel que l'énergie finale du système devienne $E_{\lambda'} = \hbar\omega + E_\lambda$, avec une transition de l'état de spin du neutron de σ à σ', sous l'effet du potentiel d'interaction U. Une mesure typique consiste à compter le nombre de neutrons diffusés passant par le détecteur dans un angle solide $d\Omega$ autour d'une direction (θ, ϕ) ayant une énergie comprise entre E_f et $E_f + dE$. La **Fig.2.4** illustre la diffusion d'un neutron sur une cible. L'intégration de la section efficace différentielle partielle sur l'énergie des neutrons (dE) et l'angle solide $(d\Omega)$ donne la section efficace totale σ exprimée en barns, avec 1 barn = 10^{-24} cm^2.

2.2.4 Diffusion nucléaire

Les neutrons thermiques utilisés pour les expériences de diffusion ont des longueurs d'onde proches de l'angström, correspondant à l'échelle atomique. La portée des interactions nucléaires est de l'ordre de la taille du noyau, de sorte que l'interaction entre neutron et atome peut être considérée comme ponctuelle et est représentée par le pseudo-potentiel de Fermi. Pour une cible constituée d'un ensemble d'atomes α aux positions $\mathbf{r}_\alpha$, le potentiel d'interaction peut s'écrire :

$$U(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_\alpha b_\alpha \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha), \quad (2.11)$$

où b_α est la longueur de diffusion (longueur de Fermi) qui dépend du noyau et de sa nature isotopique, le spin nucléaire n'étant pas pris en compte. Dans ce cas, la section efficace de diffusion nucléaire s'écrit **[51]** :

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\ \mathrm{d}E}\right)_{\mathbf{k}_i\to\mathbf{k}_f} = \frac{|\mathbf{k}_f|}{2\pi\hbar|\mathbf{k}_i|} \int dt e^{-i\omega t} \left\langle \sum_{\alpha\alpha'} b_\alpha b_{\alpha'} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_\alpha(0)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha'}(t)} \right\rangle, \quad (2.12)$$

où $\langle\cdots\rangle$ est la moyenne à l'équilibre d'une observable $\langle O\rangle = \sum_{\lambda_i} p_{\lambda_i} \langle\lambda_i|O|\lambda_i\rangle$ avec $p_\lambda = Z^{-1}e^{-\beta E_\lambda}$ la probabilité de l'ensemble canonique. La section efficace de diffusion est ainsi proportionnelle à la double transformée de Fourier en temps et en espace.

Dans le cas statique ($t = 0$, soit sans transfert d'énergie), la section efficace se réduit à une fonction de corrélation spatiale des positions des centres de diffusion qui ne dépend que de $(\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_{\alpha'})$. Cette dépendance donne lieu à des pics élastiques à des positions périodiques dans l'espace réciproque (pour un cristal), ou donne lieu à une structure diffuse et large pour une structure désordonnée (amorphe, liquide ou gaz). La partie dynamique, quant à elle, est

donnée par la transformée de Fourier du signal temporel, qui permet de relier les fluctuations temporelles des positions $\mathbf{r}_\alpha(t)$ au transfert d'énergie. Elle permet de révéler les différents modes d'excitation collectifs du système comme les phonons, par exemple. Le transfert d'énergie entre le rayonnement incident et le système est donné par $\hbar\omega$, ce qui permet d'obtenir la relation de dispersion $\omega(\mathbf{Q})$.

Diffusion inélastique cohérente de neutrons (phonons)

La diffusion inélastique cohérente permet de sonder les excitations collectives du réseau cristallin, appelées phonons. En utilisant l'approximation harmonique pour le déplacement des atomes dans le processus à 1 phonon, la section efficace de diffusion inélastique cohérente s'écrit :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)_{\text{coh}}^{1-\text{ phon}} = \frac{k_f}{k_i}\frac{(2\pi)^3}{V}\sum_s |F_s(\mathbf{Q})|^2 \left[\langle n_s+1\rangle\,\delta\left(\omega-\omega_s\right) + \langle n_s\rangle\,\delta\left(\omega+\omega_s\right)\right], \tag{2.13}$$

où le facteur de structure dynamique du phonon s s'écrit :

$$F_s(\mathbf{Q}) = \sum_j b_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} e^{-W_j} \frac{(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{e}_s)}{\sqrt{M_j\omega_s}}. \tag{2.14}$$

Le terme M_j correspond à la masse du noyau situé à la position j, $\mathbf{e}_s$ le vecteur de polarisation du phonon, ω_s la pulsation de la branche s, W_j le facteur de Debye-Waller et n_s désigne le facteur de Bose-Einstein :

$$n_s = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_s}{k_BT}} - 1}. \tag{2.15}$$

La section efficace est proportionnelle à $|\mathbf{Q}\cdot\mathbf{e}_s|^2$, ce qui signifie que seuls les phonons dont le vecteur de polarisation $\mathbf{e}_s$ possède une composante le long de $\mathbf{Q}$ contribuent au signal. Ils sont donc plus facilement mesurables à grand $|\mathbf{Q}|$. Elle est inversement proportionnelle à ω_s, ce qui implique que les phonons situés à basse énergie produisent un signal plus intense que ceux de haute énergie.

En conclusion, on peut voir la partie statique comme un moyen d'accéder à la distribution spatiale (ordonnée ou désordonnée) du système à $t = 0$, tandis que la partie dynamique nous renseigne sur comment cette distribution évolue vis-à-vis des perturbations externes via un transfert d'énergie.

2.2.5 Diffusion magnétique

Le système peut être constitué d'atomes possédant un moment magnétique non nul. Dans ce cas, si l'on se limite au cas où le moment magnétique est uniquement dû au spin des électrons non appariés, alors chaque électron de spin $\mathbf{s}_{e^-}$, de moment magnétique $\mathbf{m}_{e^-} = -2\mu_B\mathbf{s}_{e^-}$, situé en $\mathbf{r}_{e^-}$, crée un champ magnétique $\mathbf{B}_{e^-}$. Le potentiel d'interaction entre le neutron, de moment magnétique $\mathbf{m}_n = -g_n\mu_n\mathbf{s}_n$ où μ_n est le magnéton nucléaire et g_n le facteur de Landé du neutron, et le moment magnétique du système est donné par :

$$U(\mathbf{r}) = -\mathbf{m}_n \cdot \sum_{e-} \mathbf{B}_{e^-} = -\mathbf{m}_n \cdot \mathbf{B}, \tag{2.16}$$

où $\sum_{e-} \mathbf{B}_{e^-} = \mathbf{B}$ représente la somme de tous les champs magnétiques créés par chaque électron non apparié du système. En utilisant ce potentiel dans l'expression **2.10**, on montre que la contribution magnétique de la section efficace de diffusion s'écrit **[51]** :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \left(\frac{g_n r_0}{2\mu_B}\right)^2 \frac{|\mathbf{k}_f|}{2\pi\hbar|\mathbf{k}_i|} S(\mathbf{Q},\omega), \tag{2.17}$$

avec r_0 le rayon classique de l'électron et $S(\mathbf{Q},\omega)$ le facteur de structure dynamique magnétique, qui s'écrit :

$$S(\mathbf{Q},\omega) = f^2(\mathbf{Q}) \int dt e^{-i\omega t} \left\langle \sum_{\alpha\alpha'} \mathbf{M}_\alpha^\perp(\mathbf{Q},0) \cdot \mathbf{M}_{\alpha'}^\perp(\mathbf{Q},t) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_\alpha(0)} e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha'}(t)} \right\rangle. \tag{2.18}$$

La fonction $f(\mathbf{Q})$ est le facteur de forme magnétique, qui décrit l'extension spatiale du nuage d'électrons d'un atome, et $\mathbf{M}_\alpha^\perp(\mathbf{Q},t) = \mathbf{Q} \times \mathbf{M}_\alpha(\mathbf{Q},t) \times \mathbf{Q}$ représente la projection de l'aimantation totale perpendiculaire au vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$. Par analogie avec la diffusion nucléaire, la section efficace de diffusion magnétique comporte deux contributions. Une partie statique, qui renseigne sur l'arrangement spatial des moments magnétiques, permettant d'identifier la structure magnétique ordonnée ainsi que sa périodicité. La partie dynamique permet d'étudier comment les fluctuations de l'aimantation évoluent avec le temps. La diffusion inélastique des neutrons permet d'observer les principales excitations magnétiques présentes dans les matériaux, notamment les ondes de spin (magnons), qui sont l'équivalent magnétique des phonons, les excitations de champ cristallin, etc. En posant $\mathbf{M}^\perp(\mathbf{Q},t) = \sum_\alpha \mathbf{M}_\alpha^\perp(\mathbf{Q},t) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_\alpha(t)}$, l'expression **2.18** se réécrit comme :

$$S(\mathbf{Q},\omega) = \int dt e^{-i\omega t} \left\langle \mathbf{M}^\perp(\mathbf{Q},0) \cdot \left[\mathbf{M}^\perp(\mathbf{Q},t)\right]^* \right\rangle, \tag{2.19}$$

qui permet de se ramener à un produit de transformées de Fourier de l'aimantation. On note que le facteur de structure dynamique obéit au principe du bilan détaillé :

$$S(\mathbf{Q},-\omega) = e^{-\beta\hbar\omega} S(\mathbf{Q},\omega). \tag{2.20}$$

Cette équation indique qu'à température nulle, l'exponentielle tend vers zéro pour $\hbar\omega > 0$, impliquant que $S(\mathbf{Q},-\omega)$ soit nulle. Physiquement, cela signifie que le système, dans son état fondamental, ne peut que gagner de l'énergie lors d'une diffusion inélastique (création d'excitation au sein du système). La connaissance des parties statique et dynamique permet une compréhension du comportement magnétique du matériau étudié. Ce sont ces quantités, facteurs de structure magnétique statique et dynamique, qui seront exploitées lors de nos expériences puis comparées aux simulations numériques.

Excitations de champ cristallin

Les excitations de champ cristallin correspondent aux interactions électrostatiques entre un ion magnétique et les ligands environnants. La symétrie locale résultante du champ cristallin

étant inférieure à la symétrie sphérique de l'ion "libre", une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie se produit. Contrairement aux magnons qui sont des excitations collectives, les excitations de champ cristallin sont des transitions localisées sur un seul site. La section efficace de diffusion inélastique pour les transitions de champ cristallin des métaux de transition est proportionnelle à **[52]** :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}\right)^{\text{CEF}} \propto f^2(\mathbf{Q})e^{-2W(\mathbf{Q})} \sum_{\alpha,n,m} p_n \left[1 - \left(\frac{Q_\alpha}{Q}\right)^2\right] |\langle\Gamma_m| L^\alpha |\Gamma_n\rangle|^2 \delta\left(\hbar\omega + E_n - E_m\right). \tag{2.21}$$

Dans cette formule, $|\Gamma_n\rangle$ et $|\Gamma_m\rangle$ sont les états propres du champ cristallin d'énergie E_n et E_m, respectivement, p_n désigne la population thermique du niveau Γ_n et L^α ($\alpha = \{x, y, z\}$), la composante α du moment angulaire. Le terme $\left[1 - \left(\frac{Q_\alpha}{Q}\right)^2\right]$ impose que seules les composantes du moment magnétique perpendiculaires à $\mathbf{Q}$ contribuent au signal.

Contrairement aux magnons, les niveaux de champ cristallin ne dispersent pas, ils apparaissent à des énergies fixes et l'intensité dépend du facteur de forme magnétique et du terme de Debye-Waller. L'intensité des transitions de champs cristallins dépend de la température via le peuplement thermique p_n des niveaux. À basse température, seules quelques transitions à partir du niveau fondamental sont observées, tandis qu'à plus haute température des transitions à partir des états excités sont possibles. Les éléments de matrice $\langle\Gamma_m|L^\alpha|\Gamma_n\rangle$ fournissent les règles de transitions données par la forme des fonctions d'onde de l'Hamiltonien de champ cristallin.

2.2.6 Description des instruments utilisés

Durant ma thèse, nous avons utilisé deux types d'instruments à l'Institut Laue-Langevin. Le diffractomètre 2 axes D23, spécifique à la diffraction sur monocristal, a permis de caractériser la périodicité magnétique du composé $BaCo_2(PO_4)_2$ et de suivre son évolution sous champ magnétique. Les spectromètres 3 axes IN12 (ILL) et IN20 (ILL) ont été utilisés pour affiner le facteur de structure dynamique du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ en effectuant des scans dans des zones précises en énergie et en $\mathbf{Q}$: IN12 pour les basses énergies (en dessous de 10 meV) et IN20 pour accéder à des transferts d'énergie compris entre 10 meV et 35 meV. Avant le début de cette thèse, Manila Songvilay avait réalisé des expériences de diffusion inélastique de neutrons avec l'instrument CAMEA (PSI) pour mesurer le spectre d'ondes de spin du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$, dont j'ai analysé une partie des données dans le cadre de mes travaux.

Diffractomètres 2 axes : D23 (ILL)

Pour qu'un faisceau monochromatique de neutrons incidents de vecteur d'onde $\mathbf{k_i}$, diffracte sur le monocristal, il doit respecter la condition de Laue qui s'exprime comme :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{G}, \tag{2.22}$$

où $\mathbf{G}$ est un vecteur du réseau réciproque. Cette condition est satisfaite lorsque le vecteur d'onde de diffusion $\mathbf{Q}$, coïncide avec un noeud du réseau réciproque. Pour obtenir un faisceau incident monochromatique, des monochromateurs constitués de monocristaux de graphite (PG) ou de cuivre (Cu) permettent de fixer $\mathbf{k}_i$. Le faisceau est ensuite diffracté par l'échantillon dans différentes directions de l'espace, puis collecté par le détecteur qui sélectionne $\mathbf{k}_f$.

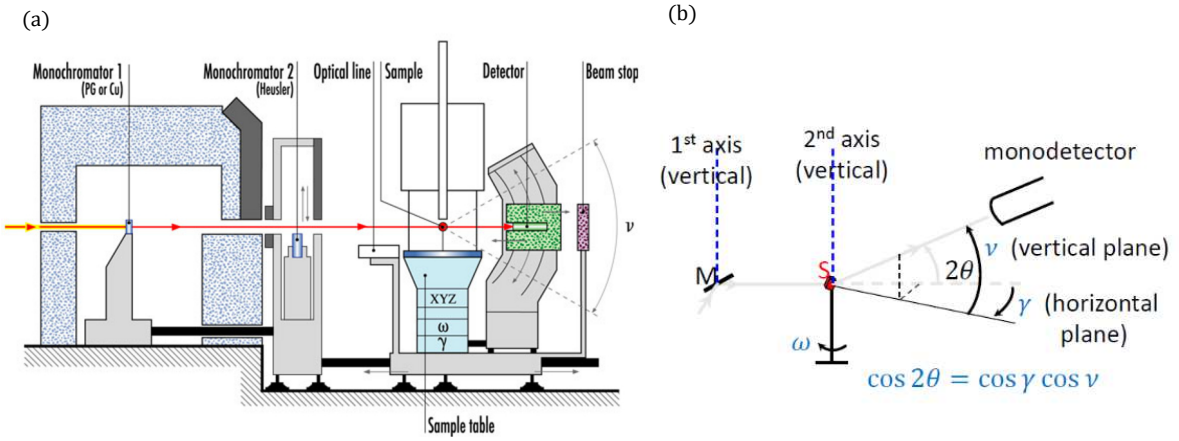


FIGURE 2.5 – (a) Représentation schématique d'un diffractomètre 2 axes (D23 un instrument du CRG CEA de l'Institut Laue-Langevin) ***[53]****, et (b) les angles de rotation de l'échantillon sur lui-même (ω) et du détecteur (γ, ν).*

.

L'instrument D23 est un diffractomètre à bras levant qui permet d'étudier les monocristaux avec ou sans neutrons polarisés, pour une longueur d'onde incidente comprise entre 1 Å et 3 Å. Il possède plusieurs axes de rotation, ν et γ, qui permettent des rotations du détecteur dans les plans vertical et horizontal respectivement, et ω qui permet une rotation de l'échantillon sur lui-même. La **Fig.2.5** présente l'instrument et ses différents angles de rotation. Dans notre étude, nous l'avons utilisé dans une configuration avec un cryostat permettant d'atteindre des températures comprises entre 1.5 K à 300 K, équipé d'une bobine supraconductrice pouvant atteindre 6 T, pour les mesures sous champ magnétique.

Spectromètres 3 axes : IN12, IN20 (ILL), CAMEA (SINQ)

Les spectromètres 3 axes permettent d'étudier la partie inélastique du signal dans les monocristaux, comme les ondes de spin, les phonons ou les excitations de champ cristallin. Cette partie dynamique est caractérisée par le facteur de structure dynamique $S(\mathbf{Q}, \omega)$, qui dépend à la fois du transfert $\mathbf{Q}$ et du transfert d'énergie $\hbar\omega$. Le principe de fonctionnement des instruments IN12 et IN20 utilise 3 axes, présentés sur la **Fig.2.6**. Le premier axe (angle θ_m) est déterminé par l'orientation du monochromateur, qui sélectionne l'énergie incidente des neutrons en fixant $\mathbf{k}_i$. Le deuxième axe (angle θ), situé au niveau de l'échantillon, permet de fixer le vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$. Enfin, le troisième axe (angle θ_a) supporte l'analyseur, qui fonctionne comme le monochromateur et sélectionne l'énergie finale via $\mathbf{k}_f$, fixant ainsi le transfert d'énergie $\hbar\omega = E_i - E_f$. Des fentes réglables, placées avant et après l'échantillon, permettent de réduire la taille du faisceau pour mieux cibler l'échantillon et ainsi minimiser le bruit de fond. Dans cette configuration avec un unique détecteur, le facteur de structure dynamique est mesuré point par point : chaque configuration du spectromètre correspond à un point en $(\mathbf{Q}, \omega)$. On peut ainsi choisir entre des scans en énergie, à $\mathbf{Q}$ fixe, ou des scans en $\mathbf{Q}$, à énergie constante. Comme le neutron ne sonde que la composante de l'aimantation perpendiculaire au vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$, il faut donc orienter l'échantillon en conséquence. Il est nécessaire de définir au préalable le plan de diffusion et la région $(\mathbf{Q}, \omega)$ que nous voulons explorer.

L'instrument CAMEA (*Continuous Angle Multiple Energy Analysis*) est un spectromètre 3 axes multiplexé installé à SINQ qui, contrairement aux spectromètres IN12 et IN20, uti-

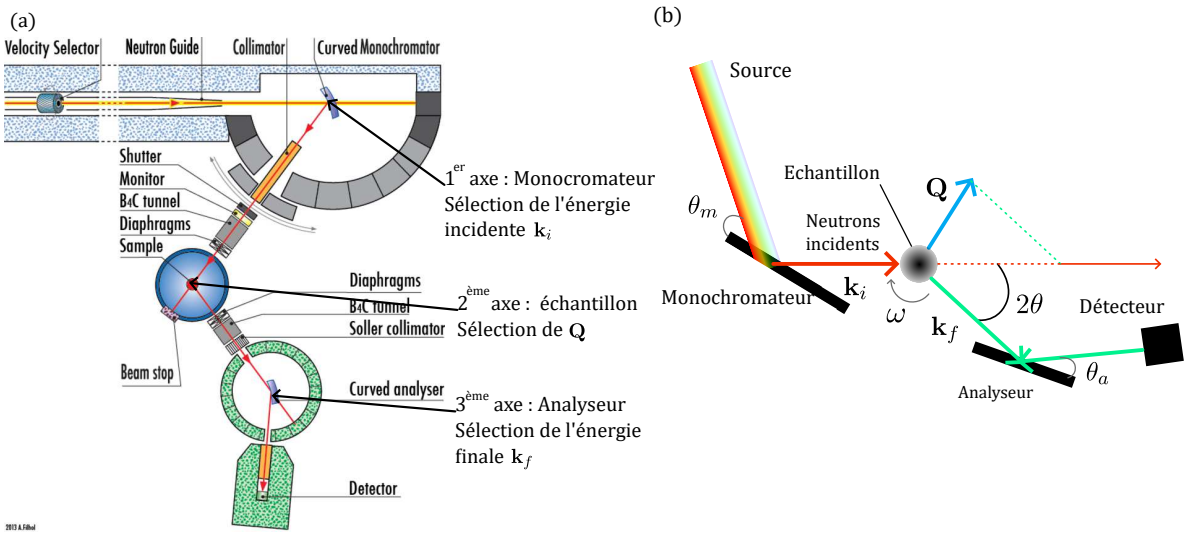


FIGURE 2.6 – Représentation schématique d'un spectromètre 3 axes, en prenant comme exemple le spectromètre IN12 de l'ILL ***[53]****.*

lise 8 analyseurs différents avec un multidétecteur fixés dans une gamme d'énergie de 3.2-5 meV. Cette architecture multiplexée permet de mesurer simultanément 2496 points dans l'espace $(\mathbf{Q}, \omega)$ sans déplacer les analyseurs, au lieu de mesurer séquentiellement chaque point en repositionnant les différents axes **[54]**.

Dans notre étude sur les excitations magnétiques du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$, j'ai utilisé les instruments IN12 (neutrons froids) et l'instrument IN20 (neutrons thermiques). Nous avons utilisé l'instrument IN12 pour sonder une zone d'énergie comprise entre 2 meV et 8 meV avec une résolution (FWHM) d'environ 150 μeV. L'instrument IN20 a été utilisé pour explorer les régions en énergie jusqu'à 40 meV dans une gamme de températures de 1.5 K à 300 K, pour observer d'autres modes liés à l'ordre magnétique ainsi que le premier niveau de champ cristallin.

2.3 Spectroscopie optique infrarouge

2.3.1 Mesure optique en transmission : VERTEX 70v

L'instrument VERTEX 70v de la société Bruker de l'Institut Néel est basé sur le spectromètre de Michelson capable de réaliser une mesure dans la gamme d'énergie de l'infrarouge moyen (MIR) au visible. Un schéma du chemin du faisceau optique à l'intérieur du spectromètre est montré sur la **Fig.2.7a**. La lumière incidente (1) rencontre une lame séparatrice inclinée à 45° (2) qui divise l'amplitude lumineuse en deux parties. L'une est transmise vers un miroir fixe (M1), l'autre est réfléchie vers un miroir mobile (M2), ce qui crée un déphasage entre les deux ondes et permet le contrôle de la figure d'interférence. L'échantillon positionné en configuration de transmission est placé en (3). En (4) le détecteur enregistre l'interférogramme $I(x)$, où x est la position du miroir M2 et $I(x)$ l'intensité enregistrée par le détecteur à la position x. Le logiciel d'acquisition OPUS intègre une fonction de transformée de Fourier permettant la visualisation directe du spectre d'intensité $I(\nu)$.

Pour éviter toute contamination par l'air ambiant, le spectromètre est pompé pendant 45 min (vide primaire). Les sources et les détecteurs sont choisis en conséquence : de 300 cm^{-1}

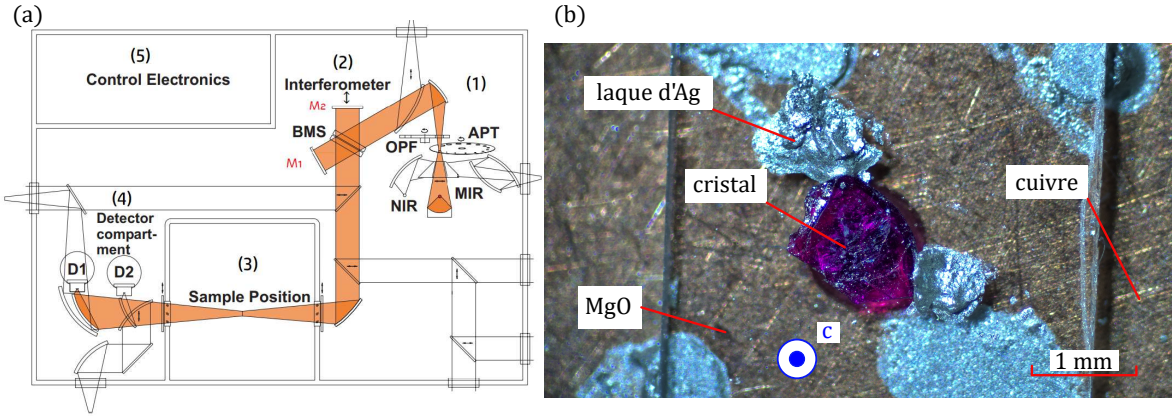


FIGURE 2.7 – (a) Chemin du faisceau du VERTEX70v. (a) Compartiment de contrôle de la direction du faisceau, comprenant les sources et l'ouverture du faisceau, ce qui détermine sa résolution. (2) Compartiment de l'interféromètre de Michelson, composé d'une lame séparatrice et de deux miroirs M1 (fixe) et M2 (mobile). (3) Compartiment de l'échantillon avec deux lentilles à chaque extrémité et un porte-échantillon vertical au milieu. (4) Compartiment du détecteur. (5) Compartiment de l'électronique de contrôle permettant de contrôler par ordinateur le changement de la source. (b) Image du porte-échantillon comprenant une plaque de cuivre avec un trou de 1 mm de diamètre, un substrat de MgO orienté suivant (100) et un échantillon de $BaCo_2(AsO_4)_2$ orienté avec l'axe **c** *perpendiculaire à la surface, fixé avec de la laque d'argent.*

à 9000 cm^{-1} (MIR), nous utilisons une source Globar, une lame séparatrice en bromure de potassium (KBr) et un détecteur MCT316 refroidi à 77 K à l'azote liquide. La transmittance de l'échantillon, notée T est déterminée via :

$$T = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}, \tag{2.23}$$

où $I(\nu)$ est l'intensité mesurée avec l'échantillon et $I_0(\nu)$ est l'intensité mesurée de la référence (la plaque de cuivre). L'absorbance (A) est reliée à la transmittance par :

$$A = -\log(T). \tag{2.24}$$

2.3.2 Préparation de l'échantillon

L'échantillon de $BaCo_2(AsO_4)_2$ est collé avec de la laque d'argent sur un substrat de MgO (100) d'épaisseur 0.5 mm et de surface d'environ 2 mm^2. L'ensemble, cristal et substrat de MgO, est collé avec de la laque d'argent sur une rondelle de cuivre percée d'un trou de diamètre 1mm. L'épaisseur de l'échantillon est d'environ 45 μm avec une surface d'environ 1 mm^2. En raison de la taille des échantillons, nous les avons collés sur un substrat de MgO, rendant le collage de l'échantillon plus facile. Nous avons mesuré au préalable le substrat de MgO collé sur la plaque de cuivre. Il possède une forte absorption sous 1000 cm^{-1} due aux phonons, mais est transparent au-dessus. Le dispositif expérimental est illustré sur la **Fig.2.7b**.

Chapitre 3

Méthodes numériques

Cette section présente les méthodes numériques utilisées durant ma thèse pour calculer l'état fondamental d'un Hamiltonien de spins, les propriétés thermodynamiques ainsi que les excitations associées. La première partie est dédiée au calcul du vecteur de propagation magnétique via la méthode de Luttinger-Tisza, que j'ai effectuée grâce à un code que j'ai développé. La seconde, s'intéresse aux méthodes Monte Carlo classiques utilisées grâce à un code que j'ai développé durant ma thèse, ainsi qu'à un code de dynamique moléculaire pour simuler les ondes de spin. La dernière partie introduit quelques notions de calcul d'ondes de spin linéaires que j'ai utilisées à l'aide d'un code développé au sein de l'équipe MagSup de l'Institut Néel par Julien Robert.

3.1 Diagrammes de phases magnétiques

3.1.1 La méthode de Luttinger-Tisza (L-T)

Trouver l'état de plus basse énergie d'un Hamiltonien noté H en mécanique quantique revient généralement à résoudre l'équation de Schrödinger $H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$. Ceci se traduit par une diagonalisation de cette équation, afin d'obtenir les valeurs propres E_n et les vecteurs propres $|\psi_n\rangle$ associés. À part de rares exceptions, résoudre l'équation de Schrödinger pour N particules de manière exacte est impossible. Le modèle de Kitaev fait partie des rares exceptions **[14]**. Cependant, une solution analytique pour le modèle de Kitaev-Heisenberg n'est toujours pas connue. Dans ce cas, trouver l'état fondamental à partir des interactions d'échanges se limite à des approximations via les approches numériques. En traitant le problème de manière classique, c'est-à-dire en considérant les spins comme des vecteurs, on peut appliquer la méthode de Luttinger-Tisza (L-T) **[55, 56, 57]**. L'idée de cette méthode est de relaxer la contrainte "forte" sur l'Hamiltonien classique, qui impose à tous les spins d'être normés $|\mathbf{S}_i|^2 = S^2$, en une contrainte "faible" en contraignant les N spins à être normés seulement en moyenne :

$$\sum_i |\mathbf{S}_i|^2 = NS^2. \tag{3.1}$$

Cette contrainte faible permet, grâce à l'introduction d'un unique multiplicateur de Lagrange, de transformer le problème de minimisation de l'énergie en un problème de résolution d'une équation aux valeurs propres de la matrice d'interactions exprimée dans l'espace de Fourier. Dans le cas d'un modèle de Kitaev-Heisenberg, les interactions d'échange sont des

matrices de dimension 3, notées $\mathbb{J}_n^\gamma$ avec $\gamma \in \{x, y, z\}$ représentant les 3 liens d'interactions directionnelles entre les voisins i, j du $n^{\text{ème}}$ degré. Sur un réseau en nid d'abeille (possédant deux sous-réseaux A et B), l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\sum_n \sum_{\alpha\beta} \sum_{\langle i,j\rangle_n \in \gamma} \mathbf{S}_i^\alpha \mathbb{J}_n^{\gamma,\alpha\beta} \mathbf{S}_j^\beta, \tag{3.2}$$

avec $\alpha, \beta \in \{A, B\}$ qui désignent les sous-réseaux, $\mathbf{S}_i^\alpha$ un vecteur 3D qui représente l'orientation du spin au site i appartenant au sous-réseau α et $\langle i, j\rangle_n \in \gamma$ qui désigne la somme sur les $n^{\text{ème}}$ voisins des couples (i, j) appartenant au lien d'interaction γ. On choisit comme convention pour la transformée de Fourier des spins sur le sous-réseau α (respectivement le sous-réseau β) :

$$\tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}}^\alpha = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_{i\in\alpha} \mathbf{S}_i^\alpha e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}_i^\alpha}, \quad \mathbf{S}_i^\alpha = \frac{1}{\sqrt{m}} \sum_q \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}}^\alpha e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_i^\alpha}, \tag{3.3}$$

avec m le nombre de spins dans le sous-réseau α (respectivement β). Dans l'espace de Fourier, l'Hamiltonien se réécrit comme :

$$H = -\frac{1}{m} \sum_{\alpha\beta} \sum_n \sum_{\langle i,j\rangle_n \in \gamma} \sum_{qq'} \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}}^\alpha \mathbb{J}_n^{\gamma,\alpha\beta} \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}'}^\beta e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\mathbf{r}^\beta{}_i} e^{-i\mathbf{q}\left(\mathbf{r}_i^\beta - \mathbf{r}_j^\alpha\right)}. \tag{3.4}$$

On pose $\mathbf{R}_{ij}^{\alpha\beta} = \mathbf{r}_i^\beta - \mathbf{r}_j^\alpha$ la distance entre les spins du sous-réseau α, β pour les sites i et j. On peut simplifier l'expression en utilisant la relation d'orthogonalité : $\sum_i^m e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\mathbf{r}_\mathbf{i}^\beta} = m\delta_{\mathbf{q},-\mathbf{q}'}$, et en définissant la transformée de Fourier pour les matrices d'interactions :

$$\tilde{\mathbb{J}}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{j\in(\beta,\gamma,n)} \mathbb{J}_n^{\gamma,\alpha\beta} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_{i_0,j}^{\alpha\beta}}. \tag{3.5}$$

Le terme $\tilde{\mathbb{J}}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ ne dépend que de la distance $\mathbf{R}_{ij}^{\alpha\beta}$, ce qui permet de prendre un site arbitraire de référence noté i_0 appartenant au sous-réseau β, pour calculer cette distance. La somme $\sum_{j\in(\beta,\gamma,n)}$ correspond donc à l'ensemble des sites j, $n^{\text{ème}}$ voisin du site i_0 pour le type de lien γ. Ainsi, le terme $\tilde{\mathbb{J}}^{\alpha\beta}(\mathbf{q})$ est invariant par translation des vecteurs de base, ce qui permet de regrouper la somme sur tous les voisins j. En insérant ces définitions dans l'Hamiltonien **Eq.3.4**, on obtient dans l'espace réciproque :

$$\tilde{H} = -\sum_q \sum_{\alpha\beta} \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}}^\alpha \tilde{\mathbb{J}}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \tilde{\mathbf{S}}_{-\mathbf{q}}^\beta. \tag{3.6}$$

Si de plus on suppose que les sous-réseaux α et β sont équivalents (ce qui est le cas en prenant le réseau en nid d'abeille), alors on obtient la forme compacte de l'**Eq.3.6** dans la base des sous-réseaux $\{A, B\}$:

$$\tilde{H} = -\sum_{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}}^\dagger \mathcal{E}_{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}} \quad \text{avec } \mathcal{E}_{\mathbf{q}} = \begin{pmatrix} \tilde{\mathbb{J}}^{AA} & \tilde{\mathbb{J}}^{AB} \\ \left(\tilde{\mathbb{J}}^{AB}\right)^\dagger & \tilde{\mathbb{J}}^{AA} \end{pmatrix}, \text{ une matrice de dimension 6.} \tag{3.7}$$

Le vecteur $\tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}} = \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}}^{A} \\ \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}}^{B} \end{pmatrix}$ correspond à la transformée de Fourier des variables de spins qui contiennent explicitement l'information sur les sous-réseaux. Conformément à la méthode de L-T, pour déterminer l'énergie de chaque configuration du système, on introduit la fonction modifiée :

$$\mathcal{H} = \tilde{H} - \lambda \left(\sum_{q} \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}}^{\dagger} \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}} - NS^2 \right), \tag{3.8}$$

avec λ le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte faible, alors $\mathcal{H}$ est stationnaire sous contrainte si :

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}}^{\dagger}} = 0 \Leftrightarrow -\sum_{\mathbf{q}} \mathcal{E}_{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}} - \lambda \sum_{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}} = 0. \tag{3.9}$$

Il en découle une équation aux valeurs propres :

$$\mathcal{E}_{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}} = \lambda \tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}}. \tag{3.10}$$

Comme la matrice $\mathcal{E}_{\mathbf{q}}$ est hermitienne, ses vecteurs propres forment une base orthonormée de dimension 6 dans laquelle on peut décomposer $\tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}}$ dans la base propre comme $\tilde{\mathbf{S}}_{\mathbf{q}} = \sum_{i=1}^{6} \mathbf{w}_i(\mathbf{q}) u^{(i)}(\mathbf{q})$, où $\mathbf{w}_i(\mathbf{q})$ sont les coefficients de Fourier tridimensionnels dans la base propre et $u^{(i)}(\mathbf{q})$ correspondent aux vecteurs propres associés aux valeurs propres $\lambda^{(i)}$. L'Hamiltonien de l'**Eq.3.7** devient :

$$\tilde{H} = -\sum_{\mathbf{q}} \sum_{i=1}^{6} \lambda^{(i)}(\mathbf{q}) \left| \mathbf{w}_i(\mathbf{q}) \right|^2, \tag{3.11}$$

et la contrainte faible s'écrit :

$$\sum_{\mathbf{q}} \sum_{i}^{6} \left| \mathbf{w}_i(\mathbf{q}) \right|^2 = NS^2. \tag{3.12}$$

Finalement, en prenant la valeur propre maximale pour un certain vecteur d'onde noté $\mathbf{q}_{LT}$, on obtient :

$$\tilde{H} \geq -NS^2 \lambda_{LT}. \tag{3.13}$$

En d'autres termes, l'énergie minimale est atteinte lorsque la valeur $\lambda_{LT} = \max\{\lambda^{(i)}(\mathbf{q}_{LT})\}$ est obtenue pour un vecteur d'onde $\mathbf{q}_{LT}$. Afin de restreindre l'échantillonnage de l'espace réciproque, on peut utiliser les propriétés de symétrie de la zone de Brillouin. Pour un réseau en nid d'abeille, la surface d'échantillonnage se résume à 1/12 de la zone de Brillouin délimitée par le chemin de haute symétrie Γ-K-M-Γ (voir la **Fig.3.1a**). De ce fait, on n'obtiendra qu'un seul vecteur $\mathbf{q}_{LT}$ parmi l'étoile des $\mathbf{q}$. Les autres s'obtiennent par application d'opérations de symétrie afin de reconstruire la zone de Brillouin complète.

3.1.2 État fondamental en spirale

Après avoir trouvé l'énergie minimale et le vecteur de propagation associé, on peut s'intéresser à la configuration de spins de l'état fondamental dans l'espace réel. D'après l'**Eq.3.11**, l'énergie peut être minimisée en fixant les coefficients $\mathbf{w}_i(\mathbf{q})$ à des valeurs différentes de zéro uniquement pour les valeurs propres à des vecteurs d'ondes $\pm\mathbf{q}_{LT}$ qui minimisent l'énergie **[57]**. La transformée de Fourier inverse de $\tilde{\mathbf{S}}_\mathbf{q}$ permet d'obtenir des solutions qui satisfont à la contrainte forte. Ces solutions s'écrivent sous forme d'une spirale de spins coplanaires **[58]** :

$$\mathbf{S}_i^\alpha = \begin{pmatrix} \cos\left(\mathbf{q}_{\mathrm{LT}}\mathbf{r}_i + \phi\right) \\ \sin\left(\mathbf{q}_{\mathrm{LT}}\mathbf{r}_i + \phi\right) \\ 0 \end{pmatrix}, \tag{3.14}$$

avec $\phi = \arg\{u^{LT}(\mathbf{q_{LT}})\}$, l'angle de déphasage entre les sous-réseaux α et β. Une représentation de l'ordre coplanaire est illustrée sur la **Fig.3.1b**.

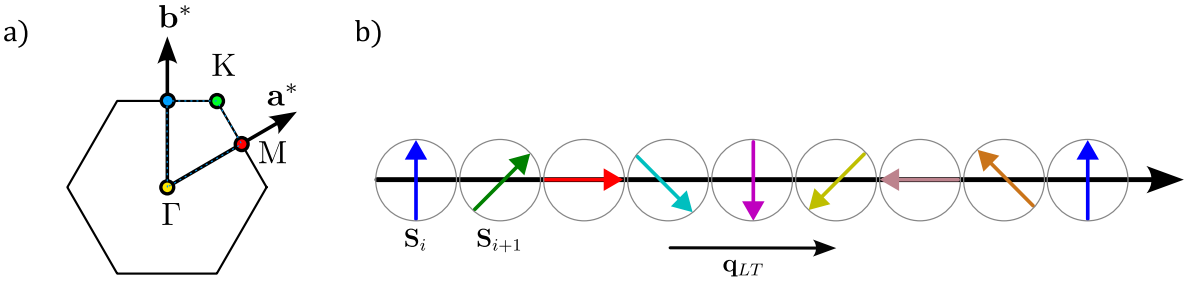


FIGURE 3.1 – (a) Représentation de la zone de Brillouin d'un réseau en nid d'abeille avec le chemin Γ-M-K. (b) Représentation d'un état fondamental en spirale coplanaire avec un vecteur de propagation $\mathbf{q}_{LT}$.

Si aucune solution physique n'est trouvée, la méthode ne fournit qu'une borne inférieure pour l'énergie réelle de l'état fondamental, comme indiqué dans l'**Eq.3.13**. La méthode de L-T est utilisée pour explorer efficacement l'espace des paramètres pour identifier les couples d'échanges entre spins qui permettent de stabiliser un ordre magnétique avec une périodicité proche de l'observation expérimentale.

3.2 Simulation Monte Carlo

Dans cette partie, nous allons décrire l'idée principale des méthodes de Monte Carlo, avec une application directe à la physique statistique via l'algorithme de Metropolis. Cette méthode nous permettra de calculer les observables physiques, telles que l'aimantation, la configuration des spins, le facteur de structure magnétique, etc. Ces observables seront comparées aux données expérimentales pour choisir parmi les modèles ceux qui sont les plus prometteurs.

3.2.1 Intégration Monte Carlo en physique statistique

Les méthodes de Monte Carlo sont une famille de simulations stochastiques permettant d'estimer numériquement des intégrales. Elles sont particulièrement efficaces pour échantillonner l'espace des phases à partir d'une distribution de probabilité, même lorsque celle-ci n'est connue qu'à une constante de normalisation près. Dans le cas de la physique statistique, elles

sont souvent utilisées pour calculer les moyennes à l'équilibre thermodynamique d'une observable physique telle que l'aimantation, l'énergie ou l'entropie en se basant sur la distribution de Boltzmann. Dès lors, si l'on souhaite calculer une grandeur physique, elle sera caractérisée par sa valeur moyenne sur les micro-états et par sa dispersion :

$$\langle A \rangle = \int_{\Omega} d\mathbf{x} A(\mathbf{x}) p(\mathbf{x}), \tag{3.15}$$

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}. \tag{3.16}$$

Dans ces expressions, $A(\mathbf{x})$ est une observable physique dont la valeur est donnée dans la configuration microscopique $\mathbf{x}$ et Ω désigne l'ensemble des micro-états accessibles. L'une des façons de déterminer la loi de probabilité $p(\mathbf{x})$ est d'utiliser l'ensemble canonique, où la probabilité d'occuper un micro-état $\mathbf{x}$ est donnée par :

$$p(\mathbf{x}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E(\mathbf{x})}. \tag{3.17}$$

Dans cette expression, $Z = \int_{\Omega} d\mathbf{x} e^{-\beta E(\mathbf{x})}$ représente la fonction de partition continue qui sert de constante de normalisation et $\beta = \frac{1}{k_B T}$ (k_B étant la constante de Boltzmann et T la température du thermostat). Si $\mathbf{x}$ décrit un ensemble de spins, alors $E(\mathbf{x})$ est l'énergie de cette configuration et $d\mathbf{x} = \prod_{i=1}^{N} dx_i$ représente toutes les configurations des N spins. En principe, la fonction de partition pourrait être obtenue par intégration numérique, mais son calcul devient rapidement impossible du fait du nombre croissant de degrés de liberté avec la taille du système. Les méthodes Monte Carlo permettent ainsi de contourner ce problème en échantillonnant efficacement la distribution de probabilité sans calculer explicitement la quantité Z.

3.2.2 Échantillonnage markovien et algorithme de Metropolis

On cherche à échantillonner la loi de probabilité cible $p(\mathbf{x})$ sur l'ensemble des configurations Ω. L'idée de Metropolis est de construire une chaîne de Markov dont la distribution stationnaire est précisément $p(\mathbf{x})$ **[59]**. L'utilisation de chaînes de Markov présente plusieurs avantages : elles sont souvent faciles à construire, possèdent plusieurs propriétés de convergence et d'ergodicité **[60]**. Pour que le processus soit markovien, la probabilité de passer d'un état $\mathbf{x}$ à l'état $\mathbf{x}'$ doit dépendre uniquement de l'état présent, on dit que la chaîne est sans mémoire. Elle est définie par un noyau de transition $K_{\mathbf{x},\mathbf{x}'}$ qui indique la probabilité de passer de l'état $\mathbf{x}$ vers l'état $\mathbf{x}'$. Une condition suffisante pour que $p(\mathbf{x})$ soit stationnaire est de respecter la condition de bilan détaillé ou *detailed balance* **[60]** :

$$p(\mathbf{x}) K_{\mathbf{x},\mathbf{x}'} = p(\mathbf{x}') K_{\mathbf{x}',\mathbf{x}} \quad \forall \mathbf{x}, \mathbf{x}' \in \Omega. \tag{3.18}$$

On décompose le noyau de transition en deux étapes ; $K_{\mathbf{x},\mathbf{x}'} = Q_{\mathbf{x},\mathbf{x}'} \alpha(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$:

— Une proposition : On définit une distribution de proposition $Q_{\mathbf{x},\mathbf{x}'}$ qui décrit comment passer de l'état $\mathbf{x}$ à l'état $\mathbf{x}'$. Par exemple, pour un système de spins Ising, la distribution de proposition peut être définie en sélectionnant un spin aléatoire parmi N et de le retourner. Dans le cas d'un spin de type Heisenberg, ce choix est différent et le noyau de proposition doit être modifié pour espérer atteindre le minimum global, comme nous allons le voir dans la **Sec.3.2.3**.

— Une condition d'acceptation ou de rejet : la proposition est acceptée suivant la probabilité $\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ afin de garantir le critère de bilan détaillé.

En remplaçant dans l'équation du bilan détaillé, il vient :

$$p(\mathbf{x})Q_{\mathbf{x},\mathbf{x}'}\alpha\left(\mathbf{x}, \mathbf{x}'\right) = p\left(\mathbf{x}'\right)Q_{\mathbf{x}',\mathbf{x}}\alpha\left(\mathbf{x}', \mathbf{x}\right). \tag{3.19}$$

Dans le cas d'une distribution de proposition symétrique, $Q_{\mathbf{x},\mathbf{x}'} = Q_{\mathbf{x}',\mathbf{x}}$ [1] et l'utilisation du critère de Metropolis **[61]**, (généralisé par Hasting aux distributions non symétriques **[62]**) l'expression se simplifie :

$$\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \min\left\{1, e^{-\beta(E(\mathbf{x}')-E(\mathbf{x}))}\right\}, \tag{3.20}$$

où de façon équivalente :

$$\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \begin{cases} e^{-\beta(E(\mathbf{x}')-E(\mathbf{x}))} & \text{si} \quad e^{-\beta E(\mathbf{x}')} < e^{-\beta E(\mathbf{x})} \\ 1 & \text{si} \quad e^{-\beta E(\mathbf{x}')} \geq e^{-\beta E(\mathbf{x})}. \end{cases} \tag{3.21}$$

La condition d'acceptation/rejet est déterminée en tirant un nombre aléatoire $r \in [0, 1]$ dans une distribution uniforme, et en comparant r au terme $e^{-\beta(E(\mathbf{x}')-E(\mathbf{x}))}$. Intuitivement, cela s'interprète de la manière suivante :

— Si $E(\mathbf{x}') < E(\mathbf{x})$, alors la nouvelle configuration $\mathbf{x}'$ est d'énergie plus basse que celle de la configuration $\mathbf{x}$. Dans ce cas, $e^{-\beta(E(\mathbf{x}')-E(\mathbf{x}))}$ est supérieur à 1. Puisque la probabilité ne peut pas excéder 1, on accepte systématiquement la transition.
— À l'inverse, si $E(\mathbf{x}') \geq E(\mathbf{x})$, la nouvelle configuration est moins favorable énergétiquement et le terme $e^{-\beta(E(\mathbf{x}')-E(\mathbf{x}))}$ se retrouve compris entre 0 et 1. Pour décider d'accepter ou de rejeter ce mouvement, il suffit de le comparer avec r. Si $r < e^{-\beta(E(\mathbf{x}')-E(\mathbf{x}))}$, on accepte le mouvement, sinon on le refuse. Cela permet au système de rester en mouvement, de ne pas rester dans un minimum local et d'explorer l'espace des configurations qui semblent moins favorables.

Ainsi, la probabilité d'acceptation ne dépend pas de la fonction de partition. On définit le taux d'acceptation comme le rapport entre le nombre d'états acceptés divisé par le nombre d'états choisis aléatoirement. Un "pas Monte Carlo" (MCS) correspond à N tentatives de mise à jour des spins par l'algorithme de Metropolis sur un système de N spins, de sorte qu'en moyenne pour 1 MCS chaque spin est testé une fois.

3.2.3 Ergodicité et espace des phases

Échantillonage de l'espace des phases

Dans le cas des systèmes possédant des spins continus, l'échantillonnage de l'espace des phases ne peut pas se faire simplement en retournant le spin comme on le ferait dans un modèle d'Ising ou de Potts. En effet, les spins peuvent varier de manière infinitésimale et prendre n'importe quelle valeur sur une sphère. Cela implique que, pour un modèle d'Heisenberg isotrope avec des spins qui peuvent prendre n'importe quelle valeur sur une sphère,

1. Dans le cas d'une distribution symétrique, la probabilité de choisir l'état $\mathbf{x}$ depuis l'état $\mathbf{x}'$ est la même que de proposer $\mathbf{x}'$ depuis $\mathbf{x}$.

les déplacements [2] sont sans gap d'énergies à basse température [3] et conduisent à plusieurs minima, par la création de défauts ou de parois de domaine qui ne coûtent qu'une quantité infinitésimale d'énergie. À l'inverse, pour le cas du modèle de spins Ising, le retournement d'un spin entraîne une variation finie d'énergie et conduit à un spectre d'énergie discret. Cette différence rend la détermination de l'état d'équilibre plus complexe et plus dépendante de la manière dont on échantillonne l'espace des phases pour le cas Heisenberg. Une manière triviale pour l'échantillonner serait de choisir de manière aléatoire une nouvelle orientation de spin sur une sphère (voir la **Fig.3.2b**). Ce choix d'algorithme sera efficace dans le régime paramagnétique, car chaque nouvelle proposition d'orientation est très éloignée de la précédente, mais sera moins pertinente à basse température, entraînant la diminution du taux d'acceptation. En effet, à basse température, on s'attend plutôt à ce que les spins fluctuent autour de leur champ moléculaire via de faibles déviations, s'apparentant à des excitations d'ondes de spins. On peut alors restreindre le choix de la nouvelle orientation du spin dans un angle solide autour de sa position d'équilibre, contrôlé par un angle de déviation maximum. Or l'efficacité de l'algorithme de Metropolis dépend crucialement du choix de cet angle, et cela impose de le choisir correctement en fonction de la température pour garantir un taux d'acceptation constant et non nul (voir la **Fig.3.2c**).

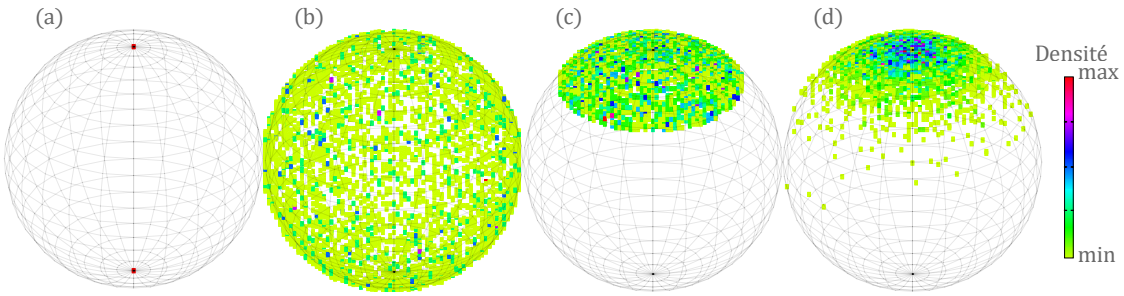


FIGURE 3.2 – Densité d'orientation de spins, représentée par les points, sur une sphère pour différentes méthodes d'exploration de l'espace des phases : (a) retournement de spins (pour des spins Ising), (b) aléatoire, (c) échantillonnage dans un angle solide et (d) mouvement gaussien ***[63]****.*

Pour surmonter cette difficulté, Alzate-Cardona *et al.* **[63]**, ont proposé la méthode du mouvement gaussien qui consiste à adapter pour chaque température l'angle solide d'échantillonnage pour maintenir un taux d'acceptation cible à chaque température. La nouvelle position de spin est générée en prenant la somme du spin actuel et d'un vecteur aléatoire $\mathbf{\Gamma}$ suivant une loi normale, pondérée par un paramètre σ :

$$\mathbf{S}_{new} = \frac{\mathbf{S}_i + \sigma\mathbf{\Gamma}}{|\mathbf{S}_i + \sigma\mathbf{\Gamma}|}. \tag{3.22}$$

La valeur de σ est ajustée dynamiquement pour maintenir un taux d'acceptation à 50% à chaque température. À chaque MCS, la valeur de σ est initialisée à 60, puis la valeur de σ_{new} actualisée est recalculée selon la formule :

$$\sigma_{new} = \frac{0.5}{1 - R}\sigma, \tag{3.23}$$

2. Dans un modèle d'Hamiltonien isotrope, avec des spins continus, les nouvelles valeurs de spins peuvent être aussi proches que l'on veut des anciennes orientations.

3. Par basse température, il est entendu $T \gg J$, où J est l'échelle d'énergie dominante dans le système.

avec R, le taux d'acceptation local calculé à chaque MCS. Si le taux d'acceptation local augmente (diminue), alors la valeur de σ augmente (diminue), jusqu'à atteindre $R = 50\%$ où la valeur de $\sigma_{new} = \sigma$. De cette manière, si σ est grand ($\sigma \gg 1$), alors la nouvelle valeur de $\mathbf{S}_{new}$ est complètement gouvernée par $\sigma\mathbf{\Gamma}$. Le spin explore librement toutes les directions, on obtient le comportement de la **Fig.3.2b**, optimal pour le régime paramagnétique. À l'inverse, pour ($\sigma \ll 1$), la valeur de $\mathbf{S}_{new}$ reste proche de l'ancienne orientation de spin, $\mathbf{S}_i$, reflétant la tendance du spin à rester proche de son champ moléculaire, signifiant que l'on s'approche d'un équilibre. Contrairement à un échantillonnage contraint dans un angle solide (voir la **Fig.3.2c**), le caractère gaussien contenu dans la variable σ permet d'explorer au-delà d'un angle limite imposé (voir la **Fig.3.2d**). Cette méthode permet d'explorer plus efficacement et évite de se piéger dans certains minima locaux. La méthode du mouvement gaussien garantit un échantillonnage efficace à toutes les températures, ce qui est parfaitement adapté pour une simulation du recuit simulé.

Dynamique moléculaire de spins

Malgré ses avantages, la méthode d'échantillonnage par mouvement gaussien présente des limitations intrinsèques à la physique des systèmes magnétiques sur des grandes tailles de réseau. Dans la majorité des cas, le système va générer des parois de domaines qui se traduisent par l'augmentation de configurations métastables proches en énergie. C'est-à-dire qu'une même paroi de domaine pourra se déplacer n'importe où dans le système sans coûter plus d'énergie. Ce problème s'aggrave avec l'augmentation de la taille du système. Même si l'énergie totale de deux configurations de spins différentes sur des tailles de réseau différentes sont très proches, l'une pourra contenir des parois de domaines, tandis que l'autre n'en présentera aucune. Afin de réduire ce phénomène dans nos simulations et d'augmenter l'ergodicité, nous avons combiné la méthode d'échantillonnage avec de la dynamique moléculaire (MD). Cette dernière s'appuie sur la résolution numérique des équations du mouvement décrites par les équations de Landau-Lifshitz qui régissent l'évolution temporelle de chaque spin autour de son champ moléculaire **[64]**. Ces équations sont données par **[65]** :

$$\frac{d\mathbf{S}_i(t)}{dt} = \mathbf{S}_i(t) \times \frac{\partial H}{\partial \mathbf{S}_i(t)}, \quad \forall i \in \{1, \ldots, N\}, \tag{3.24}$$

où H est l'Hamiltonien de Heisenberg. La méthode MD est complémentaire à l'échantillonnage gaussien, et permet de décorréler le système d'une autre manière que par l'algorithme de Metropolis. De plus, comme les équations **3.24** conservent l'énergie globale du système (pas de terme d'amortissement), cela n'implique aucun rejet de la part de l'algorithme de Metropolis, tout en améliorant la mobilité des spins. La combinaison des deux méthodes permet à la fois un échantillonnage plus local avec le mouvement gaussien et de redistribuer l'énergie locale à l'ensemble du système grâce à la méthode de MD. L'intégrateur utilisé pour résoudre les équations **3.24** couplées est la méthode explicite Runge-Kutta 5(4) (RK45). Pour chaque température, on intègre pendant un temps fini de $20J$ (où J désigne le couplage de Heisenberg) avec un pas adaptatif pour maintenir les erreurs relatives et absolues sous 10^{-8}. Les méthodes Runge-Kutta sont très populaires, parce qu'elles sont polyvalentes, faciles d'utilisation et de nombreuses bibliothèques de langage les fournissent. C'est par exemple le cas de la bibliothèque *common math3* de JAVA ou *integrate* du module *Scipy* pour Python. Cependant, elles ont tendance à accumuler les erreurs numériques qui se traduisent par la dérive de l'énergie et de la norme des spins au cours du temps. La méthode RK45 reste néanmoins suffisante pour nos besoins (temps d'intégration inférieur à $100J$), comme le confirme l'annexe **5.7.1**, qui compare plusieurs méthodes d'intégration.

Outre l'amélioration de l'ergodicité, cette méthode permet d'accéder à une échelle de temps réel, ce que ne permet pas la méthode Métropolis. Cette échelle de temps sera par la suite utilisée lors des calculs de dynamique moléculaire.

3.2.4 Thermalisation du système

Pour obtenir un état d'équilibre proche de la distribution stationnaire, les simulations sont initialisées dans un régime de haute température (régime paramagnétique) pour ensuite être refroidies jusqu'à la température souhaitée : c'est le principe du recuit simulé. Comme le critère d'acceptation suit une loi de Boltzmann, lorsque la température diminue, plus β augmente et plus le taux d'acceptation tend vers zéro. Dans ce cas, les nouvelles configurations ne seront que très rarement acceptées et le système peut se figer dans une configuration métastable. Pour laisser le temps au système de se thermaliser, on impose aux valeurs de la température de suivre une suite géométrique $T_{i+1} = kT_i$, avec k qui sera fixé à 0.95. À chaque pas en température, il est nécessaire de réaliser un certain nombre de MCS qui serviront à thermaliser le système avant de mesurer les valeurs moyennes.

3.2.5 Évaluation des observables

Après avoir atteint l'équilibre, on commence la mesure des quantités thermodynamiques. Comme le principe des méthodes de Monte Carlo se base sur des tirages aléatoires, on s'attend à obtenir du bruit statistique à chaque mesure. Pour le réduire, il convient de moyenner les observables tous les n_{obs} pas Monte Carlo afin de décorréler le plus possible chaque mesure. Pour calculer l'aimantation par spin suivant un vecteur $\mathbf{w}$, la formule suivante est utilisée à l'équilibre thermodynamique :

$$\langle m^{\mathbf{w}} \rangle = \frac{1}{NN_t} \sum_{i}^{N} \sum_{n}^{N_t} \mathbf{S}_i(\tau_n) \cdot \mathbf{w}, \tag{3.25}$$

avec la somme sur j jusqu'à N_t qui représente le nombre de fois où l'on répète la mesure pour une température donnée et $\mathbf{S}_i(\tau_n)$ qui représente le spin au site i au pas Monte Carlo τ_n. De même pour le calcul de l'énergie :

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{2NN_t} \sum_{i}^{N} \sum_{n}^{N_t} \mathbf{S}_i(\tau_n) \sum_{k \in \text{voisin de } i} J_{ik} \mathbf{S}_k(\tau_n), \tag{3.26}$$

avec la somme sur k qui porte sur tous les voisins du spin i, et J_{ik} le couplage qui relie le spin i aux spins voisins k.

Une fois à la température souhaitée et à l'équilibre thermodynamique, on intègre la dynamique des spins à partir de la résolution numérique des équations **3.24** (calculée jusqu'à $t_f = 80J$) pour obtenir l'évolution temporelle de chaque spin. On calcule ensuite la double transformée de Fourier dans le temps et dans l'espace de chaque spin :

$$\tilde{\mathbf{S}}^{\perp}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{NN_t} \sum_{\alpha \in \{1,2\}} \sum_{j}^{N/2} \sum_{n}^{N_t} \mathbf{S}^{\perp}_{j,\alpha}(t_n) \mathrm{e}^{-i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}_j + \mathbf{r}_\alpha)} \mathrm{e}^{-i\omega t_n}, \tag{3.27}$$

où $\mathbf{S}_{j,\alpha}(t_n)$ est le vecteur de spins du site j appartenant au sous-réseau α au temps d'intégration t_n, $\mathbf{R}_j$ la position du spin sur le site j, $\mathbf{r}_\alpha$ le décalage entre les deux sous-réseaux et $\mathbf{S}^{\perp}_{j,\alpha}(t_n) =$

$\mathbf{S}_{j,\alpha}(t_n) - \frac{\mathbf{S}_{j,\alpha}(t_n)\cdot\mathbf{Q}}{|\mathbf{Q}|}\mathbf{Q}$, la projection perpendiculaire par rapport au vecteur de diffusion $\mathbf{Q}$ de chaque spin. Le facteur de structure dynamique est calculé via l'expression :

$$\langle \mathcal{S}(\mathbf{Q},\omega)\rangle = \tilde{\mathbf{S}}^{\perp}(\mathbf{Q},\omega)\cdot\tilde{\mathbf{S}}^{\perp *}(\mathbf{Q},\omega), \quad \text{avec } \langle X\rangle = \frac{1}{N_t}\sum_{n}^{N_t} X_n, \tag{3.28}$$

où $\langle\cdots\rangle$ désigne la moyenne effectuée tous les n_{obs} pas Monte Carlo. Il en découle l'intensité en unité arbitraire :

$$\mathcal{I}(\mathbf{Q},\omega) \propto \mid f(\mathbf{Q}) \mid^2 \mathcal{S}(\mathbf{Q},\omega), \tag{3.29}$$

avec $f(\mathbf{Q})$ le facteur de forme magnétique des ions Co^{2+}. Finalement, le calcul du facteur de structure dynamique se résume aux étapes suivantes. Le système est tout d'abord refroidi afin d'être thermalisé à la température souhaitée. On intègre ensuite numériquement les équations **3.24** jusqu'à $t_f = 80J$, en prenant comme conditions initiales les orientations des spins obtenues par MC. Puis, on calcule la double transformée de Fourier via l'expression **3.27**. En faisant son produit scalaire avec son complexe conjugué, on obtient le facteur de structure dynamique. Comme il sera détaillé dans la section **4.3.7**, les configurations de spins stabilisées présentent une périodicité incommensurable et colinéaire avec des défauts dans l'arrangement des chaînes de spins. Une fois à basse température, le système se retrouve figé, on réalise une moyenne statistique sur $N_t = 20$ pour une thermalisation, puis on effectue 50 moyennes sur les différentes configurations de spins indépendantes obtenues par nouvelles thermalisations pour moyenner le désordre de chaînes, soit 1000 moyennes. Enfin, on utilise la formule **3.29** pour obtenir l'intensité en chaque point $(\mathbf{Q},\omega)$. Le facteur de structure sera ensuite exploité pour calculer les corrélations statiques, la dynamique résolue en $\mathbf{Q}$ et ω (ondes de spins, vecteur de propagation, ...).

3.2.6 Principe de l'algorithme

Approche de l'état d'équilibre

Concrètement, l'algorithme débute avec une température initiale fixée à $T_i = 10J$, et une configuration de spins orientés de manière aléatoire [4] sur la sphère unitaire [5]. À chaque température, on répète N fois (ce qui correspond à un MCS) la procédure suivante :

- On choisit deux nombres aléatoires : $r \in [0,1]$ et $i \in [0, N-1]$, où i correspond au site du spin test.
- On calcule ensuite l'écart d'énergie locale Δe entre le spin test et ce même spin réorienté selon le mouvement gaussien (voir l'**Eq.3.22**).
- On applique le critère de Metropolis (voir l'**Eq. 3.21**), où l'on compare la valeur de r avec $\exp(-\beta\Delta e)$ pour accepter ou refuser la réorientation du spin test.

Pour chaque température :

4. Pour le générateur de nombres pseudo-aléatoires, j'ai décidé de prendre *Xoshiro256++* **[66, 67]**, qui possède une longue période (bien supérieure au nombre aléatoire généré lors d'une simulation), ce qui le rend particulièrement utile pour les applications parallèles, et qui permet de générer des nombres en double précision très rapidement **[68]**

5. L'algorithme utilisé pour générer des spins aléatoirement sur une sphère est le *Spherical Random Generator* (SRG-7) décrit dans l'article **[69]**, qui est un bon compromis vitesse de calcul et une bonne distribution statistique.

— On répète la procédure précédente pour 20 000 MCS afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique.
— Au bout de 20 000 MCS, on fait un calcul de MD et on réinjecte les orientations de spins dans le réseau.
— Ensuite, on moyenne les observables d'aimantation et d'énergie sur tous les $n_{obs} = 200$ MCS, pour un total de $N_t = 20\ 000$ MCS. À haute température, les fluctuations thermiques suffisent pour décorréler le calcul des observables pour très peu de pas MCS. À basse température, le système se fige en moyenne, mais les fluctuations des spins autour de ces ordres permettent une décorrélation suffisante entre chaque mesure de la dynamique.
— La température diminue en suivant la loi géométrique $T_{i+1} = 0.95T_i$, avec $T_f = 0.05J$.
— Enfin, pour la dernière température, après avoir atteint l'équilibre thermodynamique, on calcule le facteur de structure dynamique moyenné 20 fois. On reproduit l'ensemble de cette procédure sur 50 thermalisations indépendantes.

Via cette procédure, on obtient la configuration de spins et le spectre d'excitations associé. Ces données seront ensuite comparées aux observables expérimentales.

Calcul de la courbe d'aimantation

Le calcul des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique est particulièrement complexe pour les modèles d'Hamiltoniens qui présentent des interactions anisotropes (type Kitaev). Pour ces systèmes à fortes anisotropies (d'échange ou sur site), les rampes en champ magnétique, qui consistent en un refroidissement de la configuration de spins sans champ magnétique à une température donnée, puis en une augmentation du champ magnétique jusqu'à une certaine valeur, génèrent de fortes hystérésis dues aux nombreuses barrières d'énergie. Dans ces conditions, le passage entre phases sous champ magnétique peut nécessiter le retournement de chaînes de spins, processus pour lequel l'algorithme de Metropolis n'est pas vraiment adapté pour de tels mouvements étant donné la barrière d'énergie à passer, ce qui entraîne de fortes hystérésis artificielles amplifiées aux basses températures. Pour surmonter cette difficulté, nous avons choisi de faire les simulations sur des réseaux de tailles plus petites, $24 \times 24 \times 2$, pour éviter l'apparition de domaines magnétiques et limiter les barrières d'énergie. D'autre part, nous avons effectué des refroidissements en champ fixe. Concrètement, le protocole consiste à initialiser une configuration de spins aléatoire à haute température et à la refroidir avec un champ magnétique fixé. Contrairement à la procédure pour stabiliser la configuration de spins à basse énergie, on utilise 40 000 MCS pour la thermalisation et 40 000 MCS pour calculer les observables. Nous répétons cette procédure de thermalisation 20 fois à partir de configurations de spins indépendantes. L'aimantation pour un point de champ magnétique correspond à la moyenne de ces 20 simulations. Pour obtenir la courbe d'aimantation complète, on répète cette procédure à des champs magnétiques différents. Cette méthode nous permet de franchir certaines barrières d'énergie du système, afin d'améliorer la convergence vers l'état d'équilibre pour chaque valeur de champ.

3.2.7 Condition aux bords et effet de taille finie

Pour éviter les effets de bord, le système est soumis à des conditions aux bords périodiques (CBP). Cela signifie que les sites situés sur un bord interagissent avec ceux du bord opposé. Si l'on s'attend à ce que l'état d'équilibre soit incommensurable avec la taille du réseau choisi, l'introduction des conditions CBP convergera vers la structure commensurable la plus proche.

Ces conditions imposent une quantification des vecteurs d'onde ($\mathbf{Q} = 2\pi n/L$), avec n allant de 0 jusqu'à $L-1$ (L la longueur du système), et provoquent un verrouillage commensurable intrinsèque. Les conditions aux bords libres (CBL) constituent une alternative, où les spins situés aux bords ne voient pas tous leurs voisins. Ces conditions introduisent de forts effets de taille finie et par conséquent les simulations doivent être effectuées sur des tailles de réseau bien supérieures aux conditions CBP. Dans nos simulations, nous avons fait le choix d'utiliser les conditions CBP sur des tailles de réseaux allant de $24 \times 24 \times 2$ pour les mesures d'aimantation sous champ magnétique à $60 \times 60 \times 2$, lorsque l'état d'équilibre était supposé incommensurable. Les effets de taille ne seront pas un problème dans notre étude, car l'objectif est de décrire qualitativement les implications du désordre de chaînes sur les propriétés statiques et dynamiques dans la phase ordonnée.

3.2.8 Axe d'amélioration de l'algorithme de Metropolis

Décomposition en réseau de damier, *checkerboard decomposition*

Dans l'algorithme de Metropolis, on échantillonne l'espace des phases d'un seul spin à la fois (*single spin flip*), ce qui entraîne des temps de calcul longs sur des réseaux de spins de grande taille. Pour améliorer cet aspect, on peut se servir du fait que nos ordinateurs modernes ont une architecture sur multicoeurs, pour une utilisation parallèle. De manière très simplifiée, on peut dire qu'un ordinateur possédant k coeurs peut exécuter k processus simultanément. Cependant, paralléliser naïvement l'algorithme de Metropolis poserait un problème : cela ne respecterait plus la condition de bilan détaillé. En effet, si deux spins voisins sont sélectionnés pour être mis à jour, la modification de l'un affectera le calcul de l'énergie de l'autre, faussant ainsi la probabilité d'acceptation $\alpha(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$. Une solution possible serait d'introduire une synchronisation entre les coeurs en veillant à ce qu'un spin soit complètement mis à jour avant d'affecter son voisin. Toutefois, cela introduirait des latences qui pourraient réduire, voire annuler les gains de performance attendus par la parallélisation.

Pour contourner ce problème, il existe une méthode qui permet de regrouper les spins qui peuvent être mis à jour indépendamment, en utilisant la décomposition en réseau de damier **[70, 71]**. Cette méthode consiste à décomposer le réseau en n_{sub} sous-réseaux, notés $\{n_1, n_2, \cdots, n_{n_{sub}}\}$, tels que les spins d'un même sous-réseau n_i n'interagissent qu'avec les spins d'un sous-réseau $n_{j\neq i}$. Tous les spins de n_i peuvent ainsi être mis à jour en parallèle sans chevauchement du calcul de l'énergie. Par exemple, pour le réseau en nid d'abeille, avec un Hamiltonien qui ne couple que les premiers voisins entre eux, on peut décomposer ce réseau en deux sous-réseaux n_0 et n_1, qui peuvent être mis à jour de manière indépendante (voir la **Fig 3.3a**).

Dans le cas d'un modèle qui ne couple que les plus proches voisins, la décomposition en sous-réseaux est simple, mais pour la prise en compte des seconds, troisièmes et autres, elle devient moins évidente. Ce problème trouve son application directe avec la coloration de graphes **[72]**. Cette branche des mathématiques cherche à attribuer une couleur à chaque sommet de manière à ce que deux sommets reliés par une arête possèdent des couleurs différentes. L'objectif est de trouver le nombre minimal de couleurs nécessaires pour colorier le graphe, appelé nombre chromatique. Dans ce contexte :

— Les sommets représentent les spins du réseau,
— Les arêtes correspondent aux interactions d'échanges entre les spins,

— Le nombre chromatique donne le nombre minimal de sous-réseaux n_{sub} nécessaires.

Grâce à cette analogie, on peut créer un algorithme qui permet de manière simple de proposer une coloration de graphe valide.

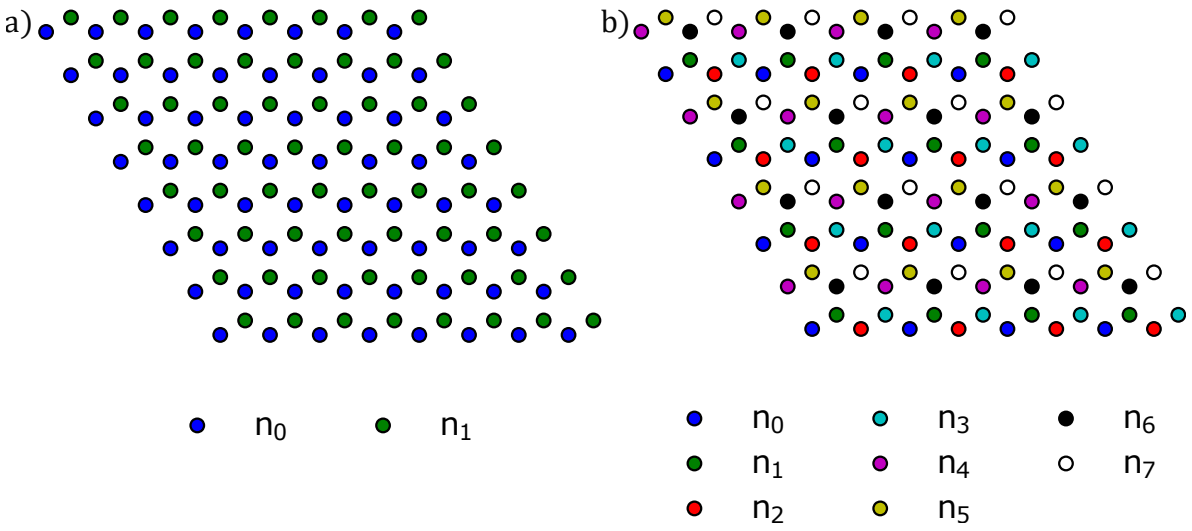


FIGURE 3.3 – Décomposition en réseau de damier pour le réseau en nid d'abeille sur une taille de réseau $8 \times 8 \times 2$. Les différents points de couleurs correspondent aux sites qui appartiennent au même sous-réseau. (a) Pour la prise en compte des premiers voisins, (b) pour la prise en compte jusqu'au 4ème voisin.

L'algorithme se base sur une méthode gloutonne dont le but est d'assigner une couleur aux sites du réseau de sorte qu'aucun site adjacent ne partage la même couleur. Le principe consiste à attribuer au premier site la couleur 0, puis à parcourir les sites suivants. On identifie les couleurs déjà utilisées par les sites voisins et on assigne la plus petite couleur non utilisée. On répète l'opération pour tous les sites. Cette approche permet une coloration valide, mais conduit à des tailles de sous-réseaux inégales, ce que l'on veut éviter pour une parallélisation optimale. Pour contourner ce problème, on ajoute un autre algorithme de rééquilibrage. Il identifie les sous-réseaux de taille minimale et maximale et tente de transférer des sites des plus grands sous-réseaux vers un sous-réseau de taille plus petite. Le transfert est validé uniquement si le site candidat n'a aucun voisin dans son nouveau sous-réseau. L'algorithme s'arrête lorsque chaque sous-réseau a la même taille, ou au bout de 100 itérations. La formulation du problème en coloration de graphe permet de l'adapter à tout type de réseau (carré, kagome, triangulaire, $\cdots$). Par exemple, en tenant compte des interactions jusqu'au quatrième voisin d'un réseau en nid d'abeille, cet algorithme conduit à une décomposition en huit sous-réseaux pour un réseau de taille $8 \times 8 \times 2$ représenté sur la figure **3.3b**. La généralisation à un réseau où des sites auraient été enlevés aléatoirement est aussi possible. Elle conduit cependant à un nombre de sous-réseaux qui dépend de la position des sites enlevés.

La décomposition en réseau de damier n'a pas été implémentée dans le code, mais constitue un axe d'amélioration qui pourra être développé par la suite.

3.3 Méthode d'onde de spin linéaire (LSWT)

Dans cette partie, nous allons décrire brièvement les calculs des ondes de spin via la méthode d'onde de spin linéaire d'un système physique de spin en interaction proposée par Bloch et

formalisée par Holstein et Primakoff **[73]**. Le développement complet et détaillé est présenté dans **[74]**. Le code utilisé a été développé au sein de l'équipe MagSup de l'Institut Néel par Julien Robert. À basse température, dans la majorité des cas, un ordre magnétique se stabilise et de faibles excitations persistent. Elles correspondent à des précessions collectives appelées ondes de spin qui sont quantifiées en quasiparticules appelées magnons. L'idée derrière cette méthode est de construire les excitations élémentaires (fluctuations quantiques à température nulle), à partir d'un état d'équilibre classique obtenu par la minimisation de l'énergie.

3.3.1 Représentation de Holstein-Primakoff

Le principe de cette représentation est de relier les opérateurs de spin S^z, $S^\pm$ à des opérateurs de création et d'annihilation bosonique b et $b^\dagger$, où $[S^+, S^-] = 2S^z$ et $[b, b^\dagger] = 1$. Pour passer d'une représentation à l'autre, on peut utiliser la représentation de Holstein-Primakoff (HP) d'un spin de longueur s (avec $\hbar = 1$), qui s'écrit sous la forme :

$$S_i^+ = \sqrt{2s}\sqrt{1 - \frac{b_i^\dagger b_i}{2s}}\, b_i, \quad S_i^- = \sqrt{2s}\, b_i^\dagger \sqrt{1 - \frac{b_i^\dagger b_i}{2s}}, \quad S_i^z = s - b_i^\dagger b_i, \tag{3.30}$$

où les opérateurs bosoniques (opérateurs d'échelles) agissent sur l'espace de Fock. Le sous-espace physique local défini par $n_i = b^\dagger b \in \{0, 1, \ldots, 2s\}$, assure que les racines sont bien définies et que la dimension $2s + 1$ de l'espace de Hilbert est préservée dans ce sous-espace. L'utilisation de l'espace de Fock (qui permet une description mieux adaptée des opérateurs bosoniques) contient des états non physiques où $n_i > 2s$. Cette représentation de spins n'a de sens que pour des régimes où n_i reste faible, c'est-à-dire à basse température ou pour des spins s grands. Bien que la transformation soit exacte, son application n'est pas triviale. Dans la pratique, on utilise la limite semi-classique de cette transformation. C'est-à-dire qu'on linéarise les équations en ne s'intéressant qu'aux petites déviations de spins par rapport à S^z ($n \ll s$), de sorte que les fluctuations du spin deviennent faibles, ce qui permet de les traiter comme s'il s'agissait de vecteurs classiques. Le moyen usuel d'utiliser les équations **3.30** est d'effectuer un développement en puissances de $1/s$ au premier ordre (approximation d'onde de spin linéaire) :

$$S_i^+ \approx \sqrt{2s}\left(1 - \frac{b_i^\dagger b_i}{4s}\right) b_i, \quad S_i^- \approx \sqrt{2s}\, b_i^\dagger \left(1 - \frac{b_i^\dagger b_i}{4s}\right), \quad S_i^z = s - b_i^\dagger b_i \tag{3.31}$$

3.3.2 Hamiltonien d'onde de spins

Cette représentation permet de décrire les excitations des phases magnétiques à partir de l'Hamiltonien de Heisenberg :

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i J_{ij} \mathbf{S}_j. \tag{3.32}$$

En remplaçant ces transformations dans l'Hamiltonien, on obtient des termes quadratiques pour les opérateurs bosoniques faisant référence aux ondes de spin linéaires et des termes d'ordre supérieur, que l'on néglige.[6] En utilisant le fait que le réseau est périodique, on exprime l'Hamiltonien dans l'espace de Fourier et on limite le système uniquement à la maille

6. Les termes d'ordre supérieur sont souvent considérés comme faibles pour des spins classiques (intensité proportionnelle à $\frac{1}{s}$).

magnétique. L'Hamiltonien écrit de cette manière peut être résolu dans l'espace de Fourier via une transformation de Bogoliubov, qui permet de réécrire l'Hamiltonien sous forme quadratique tout en préservant les règles de commutation bosoniques **[75]**. On obtient ainsi les dispersions des magnons en fonction du vecteur d'onde et la dynamique d'onde de spins associée.

Le code utilisé ne traite que les mailles magnétiques commensurables avec le réseau. D'autres méthodes permettent la prise en compte de structures magnétiques incommensurables, comme expliqué dans l'article **[76]**. L'incommensurabilité, liée dans notre cas à des défauts d'arrangement de chaînes ferromagnétiques (voir la **Sec.4.3.7**), est néanmoins prise en compte dans les calculs via la méthode Monte Carlo, pour traiter ces défauts magnétiques.

Chapitre 4

Etude du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans Physical Review Research (2025) **[77]**.

4.1 État de l'art du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$

4.1.1 Structure cristallographique

Le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ appartient à la famille $BaM_2(XO_4)_2$ avec M = Co, Ni et X = As, P, V. Ces composés peuvent cristalliser dans le groupe d'espace trigonal (ou rhombohédrique) R-3 (n°148). Par la suite, j'utiliserai la description de ce groupe d'espace dans une maille triple hexagonale, qui est utilisée par convention pour ces matériaux. Les paramètres de maille du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ sont donnés dans le **Tab.4.1** et ont été déterminés à T = 300 K et 4.2 K par diffraction de neutrons **[78, 48]**. À partir des positions atomiques du **Tab.4.2** extraites de la thèse de Louis-Pierre Regnault **[48, 79]**, il est possible d'en faire une représentation de la maille, voir la **Fig.4.1a**. Ces positions atomiques sont données aux translations près qui sont : T = (2/3, 1/3, 1/3), (1/3, 2/3, 2/3) **[80]**.

Composé	a (Å)	c (Å)	d_1 (Å)	d_2 (Å)
$BaCo_2(AsO_4)_2$				
300 K	5.003	23.47	2.89	7.82
4.2 K	4.997	23.25	2.89	7.75

TABLE 4.1 – Paramètres de maille du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ pour 300 K et 4.2 K ***[78, 48]****. Les distances d_1 et d_2 désigne les distance entre deux ions cobalt premiers voisins dans le plan et entre les plans du nid d'abeille, respectivement.*

Les ions cobalt de ce composé ont la particularité de former un réseau en nid d'abeille dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ perpendiculaire à la direction **c**. Ces plans sont séparés par des tétraèdres AsO_4, voir la **Fig.4.1b**. Le paramètre de maille **c** est environ 5 fois plus grand que le paramètre de maille **a**. La distance entre deux plans en nid d'abeille de cobalt, $d_2 \approx c/3$, est plus grande que la distance entre les premiers voisins Co-Co dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, $d_1 \approx a/\sqrt{3}$, conférant ainsi un caractère bidimensionnel aux propriétés magnétiques.

Dans ce composé, aucune transition structurale n'a été observée entre 300 et 2 K : le groupe d'espace $R\bar{3}$ reste inchangé. En effet, la référence **[81]** rapporte que sous T_N, de légères déformations élastiques des paramètres de maille **a** et **c** surviennent sans qu'il y ait de changement

Atome	site	x	y	z
Ba	3a en (0,0,0) + T	0	0	0
As	6c en ± (0,0,z) + T	0	0	0.42(8)
Co	6c en ± (0,0,z) + T	0	0	0.16(7)
O_I	6c en ± (0,0,z) + T	0	0	0.35(8)
O_{II}	18f en ± (x,y, z), ± ($y-x$,$x-y$, z), ± ($y-x$,$-x$, z) + T	0.32(3)	0.32(5)	0.11(2)

TABLE 4.2 – Positions des différents atomes dans la maille cristalline du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ à 4.2K ***[79]****.*

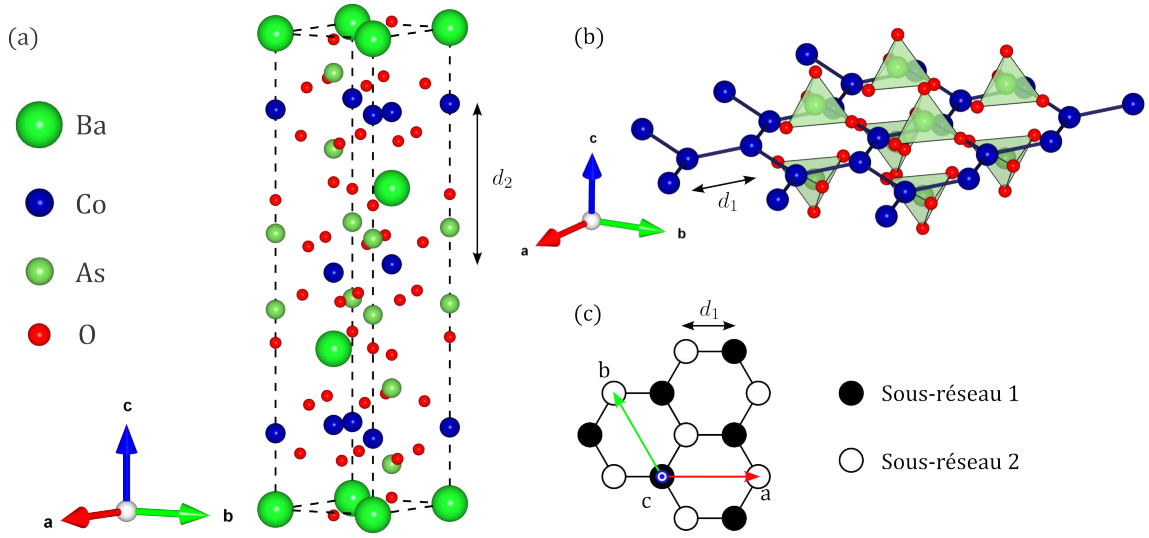


*FIGURE 4.1 – (a) Représentation de la maille cristalline du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ sous sa forme cristalline γ. Les ions de baryum sont représentés par de larges sphères vertes, les ions d'arsenic par de plus petites sphères vertes, les oxygènes en rouge et les cobalt en bleu. (b) Vue contenant des ions cobalt, suivant le plan (***a***, ***b***). Les atomes de cobalt forment un réseau en nid d'abeille dans les plans séparés par des tétraèdres AsO_4. (c) Plan (***a***, ***b***) où les atomes de cobalt forment un réseau en nid d'abeille décrit par les sous-réseaux 1 et 2.*

de phase structurale. La structure en nid d'abeille reste donc stable dans cette gamme de températures. Ces réseaux en nids d'abeilles se génèrent à partir des positions $(0,0,z)$ et $(0,0,-z)$ ce qui implique une description en deux sous-réseaux de Bravais (voir la **Fig.4.1c**). Par rapport à un réseau en nid d'abeille où les deux sous-réseaux seraient coplanaires dans le plan $(\mathbf{a},\mathbf{b})$, cette structure présente un léger décalage hors-plan [1], celui-ci présente une symétrie réduite ce qui aura des implications sur la détermination de l'Hamiltonien présenté dans la **Sec. 4.3.3**.

4.1.2 Propriétés magnétiques du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$

Si les études sur les propriétés structurales de $BaCo_2(AsO_4)_2$ ont fait consensus dans la communauté scientifique, c'est très loin d'être le cas pour ses propriétés magnétiques qui restent encore un mystère vieux de plus de 50 ans. Initialement, ce composé a fait l'objet d'intenses

1. Par rapport à un cobalt au coin de la maille à une altitude $z = 0.1733$ celui positionné dans la maille sera positionné à l'altitude $z - 1/3 = 0.16$.

recherches en raison de son potentiel à présenter un état magnétique bidimensionnel de type XY, ainsi qu'une transition de type Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (B.K.T.) **[82, 83, 84]**. Louis-Pierre Regnault et ses collaborateurs ont largement contribué à ces travaux et ils ont permis de mettre en lumière d'importantes propriétés sur son magnétisme qui vont faire l'objet de cette partie introductive.

Études sous champ magnétique

Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique et les mesures de susceptibilité en fonction de la température, parallèles et perpendiculaires à **c** extraites des références **[48, 85]**, ont permis de confirmer le caractère XY du composé. La **Fig.4.2a** montre la dépendance en température de la susceptibilité magnétique du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$, pour un champ parallèle ($\chi_{\parallel}$) et perpendiculaire ($\chi_{\perp}$) à l'axe **c**. La courbe $\chi_{\perp}$ présente un maximum vers 6.5 K et un point d'inflexion vers $T_N = 5.4$ K, synonyme d'une transition de phase vers un ordre magnétique à longue distance. Au dessus de T_N on observe $\chi_{\perp} \gg \chi_{\parallel}$, ce qui implique une anisotropie planaire de plan facile (**a**, **b**). La **Fig.4.2b** présente les courbes d'aimantation mesurées dans ce plan facile d'aimantation. Ces mesures révèlent deux transitions, une vers $H_{c1} \simeq$ 2-3 kOe (0.2-0.3 T), qui correspond à la transition vers un plateau d'aimantation à 1/3 de l'aimantation à saturation. Une seconde transition à $H_{c2} \simeq$ 5-6 kOe (0.5-0.6 T), correspond au passage vers la phase saturée **[48]**. La même mesure suivant l'axe **c** jusqu'à 120 kOe (12 T) montre une variation linéaire en fonction du champ magnétique sans signe de saturation, preuve que les moments magnétiques sont difficilement polarisables suivant l'axe **c** **[48]**.

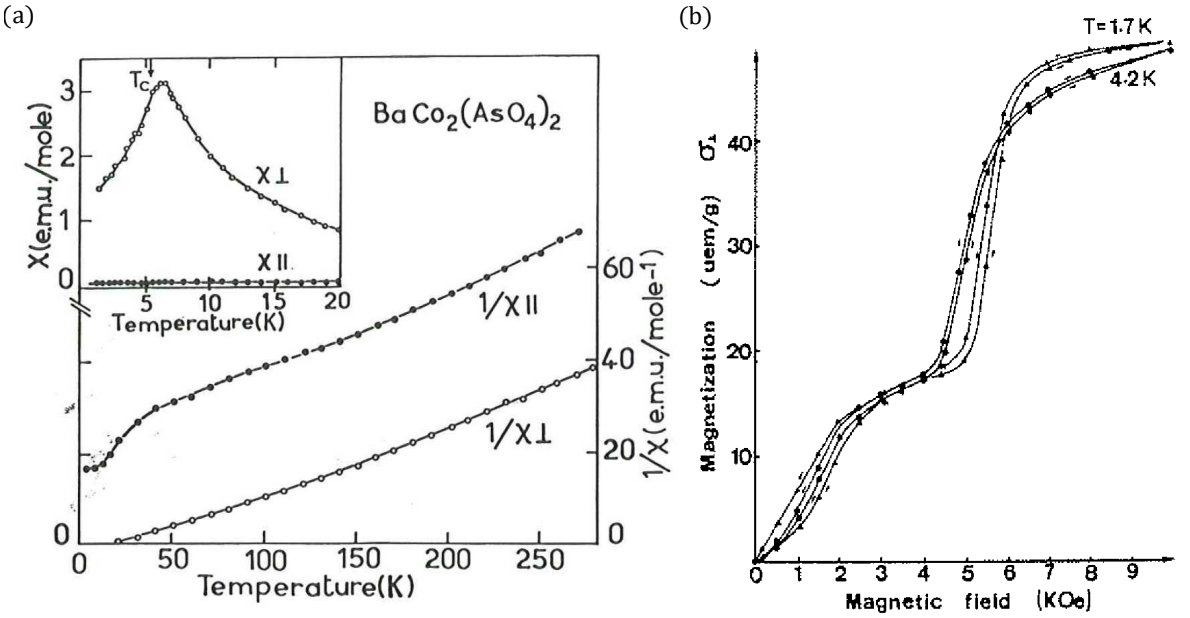


FIGURE 4.2 – (a) Susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un champ magnétique appliqué suivant la direction **c**, *notée* $\chi_{\parallel}$ *et dans le plan en nid d'abeille, notée* $\chi_{\perp}$. *L'image est extraite de l'article* ***[85]***. *(b) Mesures de courbes d'aimantation dans le plan (***a**, **b***), pour T = 4.2 et 1.7 K en fonction des champs croissants et décroissants. L'image est extraite de l'article* ***[48]***.

La nature de l'état magnétique sous champ appliqué dans le plan (**a**, **b**)a été sondée grâce à des mesures de diffraction des neutrons. Ces études ont montré que la structure magnétique entre les deux champs critiques, H_{c1} et H_{c2} était caractérisée par deux vecteurs de propagation :

$\mathbf{q}_1 = (1/3, 0, -4/3)$ et $\mathbf{q}_2 = (0, 0, 0)$ **[86]**. Le premier décrit la périodicité de la composante antiferromagnétique et le second résulte de la composante ferromagnétique croissante sous champ. Il a été proposé que cet état se décrive par un assemblage de chaînes ferromagnétiques orientées de manière parallèle ou antiparallèle à la direction du champ en suivant la séquence *up-up-down* (*uud*) **[85]**. Des études plus récentes suggèrent l'existence de phases supplémentaires avant l'état saturé à l'aide de mesures de dilatation thermique, de magnétostriction, de susceptibilité magnétique (AC et DC) et de chaleur spécifique **[49, 87]**.

Ordre magnétique à champ nul

Les mesures de diffraction des neutrons ont permis de mettre en évidence un ordre magnétique en dessous de la température de Néel indexé à partir des pics de Bragg magnétiques par le vecteur de propagation (0.27, 0, -4/3). Une hypothèse quant à la nature de cet ordre reposait sur un empilement de plans hélimagnétiques avec les moments dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ tournant de 97.2° selon la direction $\mathbf{a}$ et d'un angle de déphasage de $83 \pm 10°$ entre les sous-réseaux dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$. Ceci correspondrait à un ordre constitué de chaînes ferromagnétiques le long de l'axe $\mathbf{b}$ [2] dont les spins tournent dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ de chaîne à chaîne **[88]** (voir la **Fig.4.3a**). Cet ordre magnétique se caractérise aussi par des longueurs de corrélation anisotropes dans les plans de cobalt : elles sont à longue portée suivant la direction $\mathbf{b}$ et à courte portée suivant $\mathbf{a}^*$. Cette différence ne s'explique pas par les paramètres structuraux.

Les dispersions des ondes de spin mesurées par diffusion inélastique des neutrons sont montrées sur la **Fig.4.3b** pour des valeurs de champ magnétique allant de 0 kOe à 30 kOe (= 3 T) le long des directions $[1, 0, 0]$ et $[1, 1, 0]$. On observe deux branches : une de basse énergie qui présente un gap à champ nul vers 1.45 meV (le long des directions $[1, 0, 0]$ et $[1, 1, 0]$) et une branche à plus haute énergie vers 12.5 meV peu dispersive. Ces données ont conduit à proposer un modèle d'Hamiltonien de type XXZ, décrit par **[89]** :

$$\mathcal{H} = -\sum_{\langle ij \rangle} \left(J_{ij}\alpha_\perp^2 \left(s_i^x s_j^x + s_i^y s_j^y \right) + J_{ij}\alpha_\parallel^2 s_i^z s_j^z \right) + g_\perp \mu_B H \sum_i s_i^y. \tag{4.1}$$

Avec J_{ij} les interactions d'échange jusqu'aux $3^{\text{ème}}$ voisins dans le réseau en nid d'abeille, et où les valeurs de J_1, J_2 et J_3 sont données par : 3.3 meV, 0.13 meV et -0.89 meV respectivement [3], avec le rapport d'anisotropie planaire XXZ de $\alpha_\parallel/\alpha_\perp = 0.63$, le tenseur de Landé dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, $g_\perp \sim 5$ ($g_\parallel = 2.5$ dans la direction $\mathbf{c}$), et $\mathbf{s}_i$ le spin effectif 1/2. À l'aide de calculs via la théorie linéaire d'ondes de spin dans le formalisme de Holstein-Primakoff, L-P. Regnault *et al.* ont pu affiner les paramètres d'échange pour reproduire une partie du spectre de magnons. L'approximation de Holstein-Primakoff donne de bons résultats pour les excitations sous un champ magnétique au-dessus de H_{c2} (au-dessus de 6 kOe, soit 0.6 T), comme en témoigne la **Fig.4.3b**, où les traits pleins en noir correspondent aux ondes de spin calculées avec le modèle **4.1**, et où les traits en pointillés (à champ nul pour la branche de basse énergie) sont un guide pour les yeux.

Toutefois, ce premier modèle issu de l'**Eq.4.1** échoue à décrire le spectre d'excitation observé de la branche de basse énergie à champ nul pour ce composé. Ce modèle permet uniquement de décrire les excitations dans l'état ferromagnétique polarisé. Son échec est principalement dû à l'existence d'un gap d'énergie de 1.4-1.5 meV, qui n'est pas reproduit par ce modèle. En effet, pour ce type d'Hamiltonien XXZ, de symétrie U(1), des modes de Goldstone sont attendus

2. En réalité les chaînes ferromagnétiques sont aussi sur les axes situés à 120° de l'axe $\mathbf{b}$ qui sont équivalents : l'axe $\mathbf{a}$ et l'axe $\mathbf{a} - \mathbf{b}$ formant ainsi les 3 domaines possibles. Par la suite, j'utiliserai souvent un seul domaine pour décrire la propagation de l'ordre magnétique.

3. Ici la convention pour les interactions d'échange est ferromagnétique si $J_{ij} > 0$.

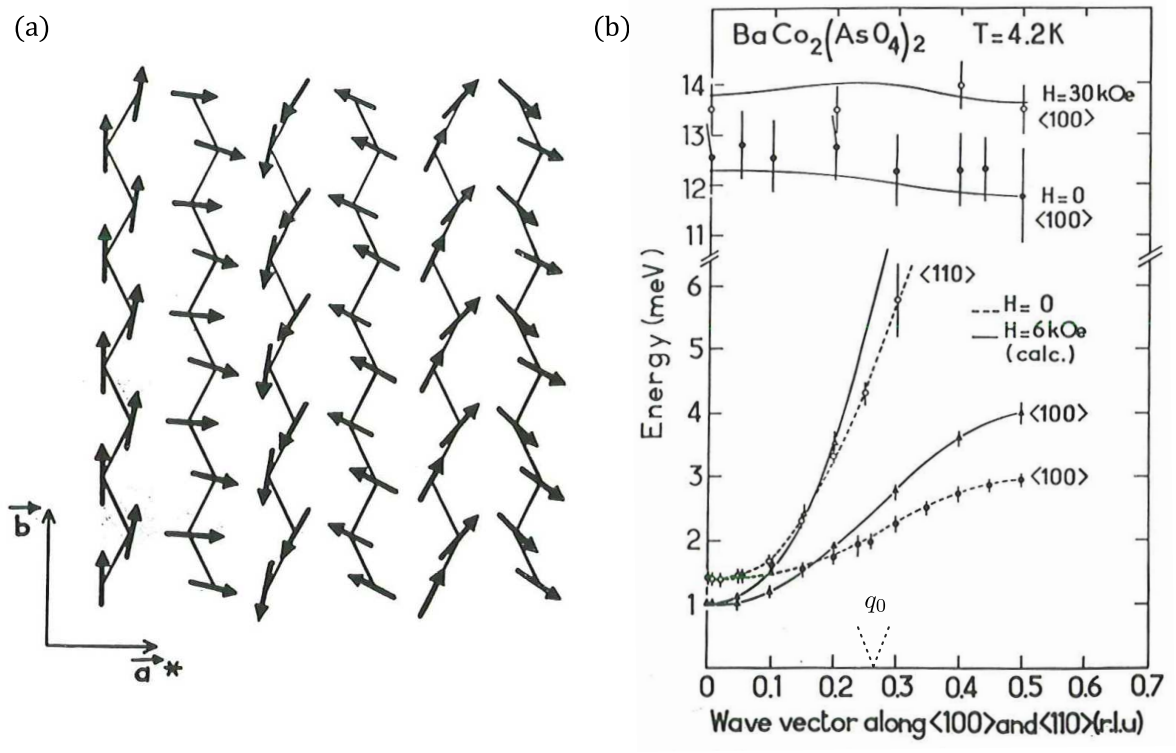


FIGURE 4.3 – (a) Structure hélimagnétique proposée pour décrire l'état fondamental du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$. L'image est reprise de l'article ***[85]****. (b) Spectre d'excitation du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ le long des directions $[1,0,0]$ et $[1,1,0]$ de l'espace réciproque pour différentes valeurs de champ magnétique appliqué dans le plan $(\mathbf{a},\mathbf{b})$ à $T = 4.2$ K. Les traits pleins correspondent à l'ajustement fait par la théorie linéaire des ondes de spin. Les lignes en pointillés correspondent à un guide pour les yeux. Le point en q_0 indique l'emplacement de la composante $q_x = 0.27$ du vecteur de propagation* ***[85]****.*

émanant du pic de Bragg magnétique, or les données sur la **Fig.4.3b** montrent l'absence de signal au pic de Bragg $\mathbf{q}_0 = (0.27, 0, -4/3)$.

Une étude plus récente de polarimétrie neutronique sphérique, début 2000, a permis d'affiner la compréhension de l'ordre magnétique. Tout d'abord, cette étude montre que les moments magnétiques ne sont pas parfaitement confinés dans les plans en nid d'abeille (**a**, **b**), mais légèrement cantés hors du plan d'environ $\sim 5.7(5)^\circ$ **[79, 90]**. Deuxièmement, cette nouvelle étude réfute complètement l'interprétation précédente d'un ordre hélimagnétique, suggéré par le vecteur de propagation incommensurable. L'étude propose plutôt un ordre magnétique caractérisé par un assemblage de chaînes en *zig-zag* ferromagnétiques colinéaires, où les moments s'alignent proche de l'axe **b** avec un angle $\varphi \sim -2^\circ$. L'arrangement de ces chaînes ferromagnétiques, proches de la direction **b** se propage antiferromagnétiquement suivant l'axe **a** selon la séquence *up-up-down-down* (*uudd*), également appelée double *zig-zag* (*dZZ*). Un schéma représentant cet arrangement magnétique est illustré sur la **Fig.4.4a**. L'ordre magnétique décrit est valable pour une composante $\mathbf{a}^*$ du vecteur de propagation commensurable égale à 1/4, or dans cette direction l'ordre est incommensurable. Pour réconcilier ordre colinéaire et incommensurabilité, les auteurs proposent que l'incommensurabilité observée résulte de défauts magnétiques dans l'arrangement des chaînes de spins, s'éloignant de la périodicité 1/4 parfaite pour reproduire les observations expérimentales. Un exemple de défaut magnétique

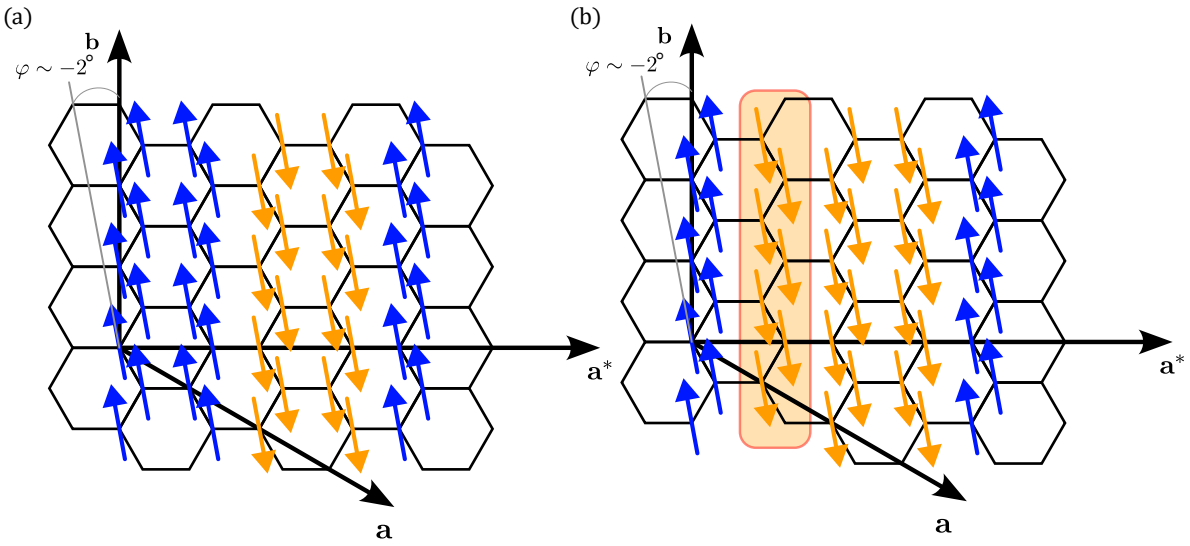


FIGURE 4.4 – (a) Représentation de la structure magnétique colinéaire dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ *proposée pour décrire l'état fondamental du composé* $BaCo_2(AsO_4)_2$*. Dans cette illustration, le vecteur de propagation est commensurable,* $q_x = 1/4$ *et le déphasage entre les deux sous-réseaux est de 90°. Les spins sont orientés d'un angle* $\varphi \simeq -2°$ *en moyenne avec l'axe* $\mathbf{b}$*. Image adaptée de la figure de la thèse de Cyrille Boullier* ***[79]****. (b) Même structure magnétique mais présentant un exemple d'introduction de défaut dans l'arrangement des chaînes de spins marqué en orange.*

dans l'arrangement des chaînes de spins est illustré sur la **Fig.4.4b**.

Durant ces trois années de thèse, nous avons continué l'étude de ce composé, $BaCo_2(AsO_4)_2$ dont nous disposons de plusieurs monocristaux qui ont été synthétisés il y a plus de 50 ans **[78, 91]**. Je présenterai d'abord mes propres mesures d'aimantation réalisées sur ce composé. Pour aller plus loin, nous avons cherché des signatures de défauts magnétiques dans l'arrangement des chaînes de spins par des mesures de susceptibilité AC à très basse température effectuées avec Elsa Lhotel à l'Institut Néel. Ensuite je présenterai les résultats issus de la diffusion de neutrons inélastiques à champ nul, qui ont eu pour but d'obtenir le spectre d'ondes de spin plus précisément afin de rechercher un modèle d'Hamiltonien. Enfin, je présenterai les mesures spectroscopique et leur analyse des excitations de champ cristallin, une donnée essentielle pour guider notre modèle.

Dans une seconde partie, j'aborderai la recherche d'un Hamiltonien permettant de reproduire les caractéristiques physiques principales de ce composé grâce à des simulations numériques. Cela se fera tout d'abord par l'analyse de champ cristallin pour obtenir la nature de l'anisotropie magnétocristalline et confirmer que le composé réunit les conditions nécessaires à une physique de Kitaev dans $BaCo_2(AsO_4)_2$. Ensuite, je présenterai la construction d'un modèle d'Hamiltonien de spin contraint par les symétries du groupe ponctuel et j'explorerai l'influence des paramètres d'échange sur l'état fondamental. Les comparaisons avec les données expérimentales permettront de sélectionner un jeu de paramètres permettant de reproduire la physique principale de $BaCo_2(AsO_4)_2$.

4.2 Résultats expérimentaux

4.2.1 Caractérisation de l'échantillon $BaCo_2(AsO_4)_2$ par mesures des courbes d'aimantation

Les susceptibilités magnétiques en fonction de la température selon différentes directions ont précédemment été mesurées, mais les paramètres d'ajustement obtenus ne concordent pas entre les différents auteurs, notamment pour la valeur du moment effectif. Ces données constituent un élément important pour l'analyse du champ cristallin ainsi que pour quantifier l'anisotropie du système (**Sec.4.2.5**). Pour résoudre ces incohérences, j'ai repris les mesures avec une approche différente, qui consiste à mesurer l'aimantation isotherme en fonction du champ magnétique appliqué suivant deux directions : **c** et $\mathbf{a}^*$. En effectuant un ajustement linéaire de ces courbes, on obtient la susceptibilité magnétique qui en est la pente. Cette méthode a l'avantage d'utiliser plusieurs points de mesure d'aimantation pour obtenir un point de susceptibilité, améliorant ainsi la précision des mesures. Le cristal en forme de plaquette perpendiculaire à l'axe **c** a été orienté dans le plan (**a**, **b**) grâce à un diffractogramme de Laue : l'angle mesurée était de 0.44° par rapport à $\mathbf{a}^*$. Pour les mesures suivant **c**, l'orientation est correcte à moins d'1° près. Les mesures ont été effectuées dans une gamme de températures allant de 15 à 300 K (au-dessus de T_N) et dans une gamme de champ magnétique allant de 0 à 1 T. Pour éviter un déplacement du cristal, j'ai volontairement réduit le champ magnétique maximum dans la direction $\mathbf{a}^*$ à 0.5 T, à partir de 45 K et jusqu'à 15 K. Les mesures ont été systématiquement corrigées du signal du porte-échantillon (expliqué dans la **2.1.3**), puis ajustées par des droites linéaires passant par l'origine. Les résultats sont montrés sur la **Fig.4.5a,b**. Les courbes $M(H)$ révèlent un comportement linéaire dans la gamme de champs et de températures explorées pour les deux directions. Ce régime linéaire confirme qu'on se situe dans le régime paramagnétique. La comparaison entre le rapport des aimantations à 15 K pour un champ de 0.5 T est $M_{\|\mathbf{c}}/M_{\|\mathbf{a}^*} \approx 20$, ce qui confirme bien l'anisotropie planaire de plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$.

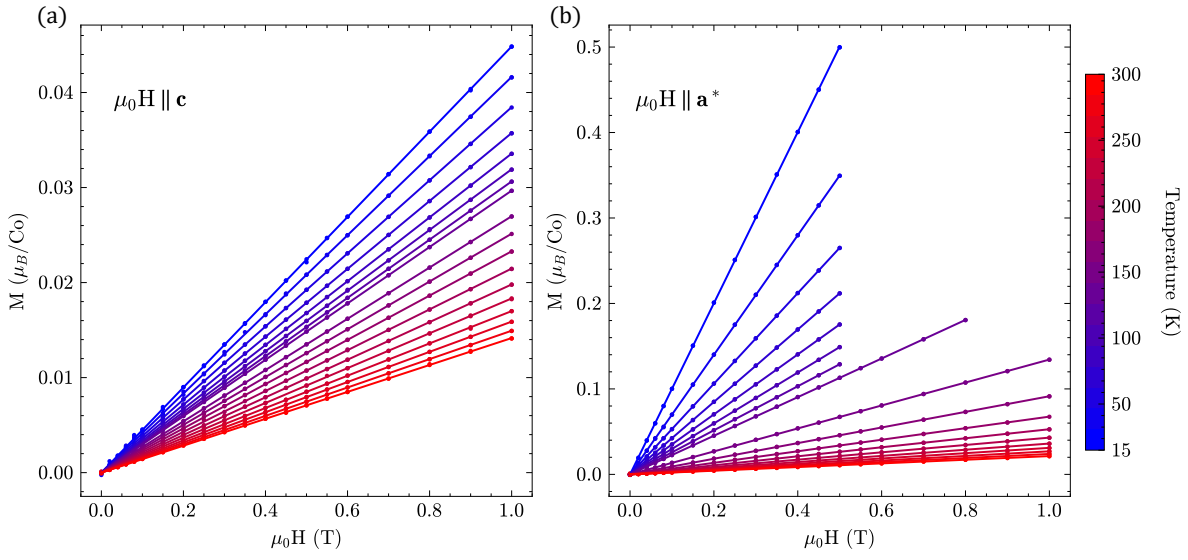


FIGURE 4.5 – Courbes isothermes de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour différentes directions : (a) suivant l'axe **c** *et (b) suivant l'axe* $\mathbf{a}^*$ *avec le signal du porte-échantillon soustrait aux données. Les droites représentent les ajustements linéaires qui permettent d'obtenir la susceptibilité en fonction de la température, $\chi(T)$.*

Les susceptibilités magnétiques $\chi_\parallel$ et $\chi_\perp$ (par rapport aux axes **c** et $\mathbf{a}^*$, respectivement)

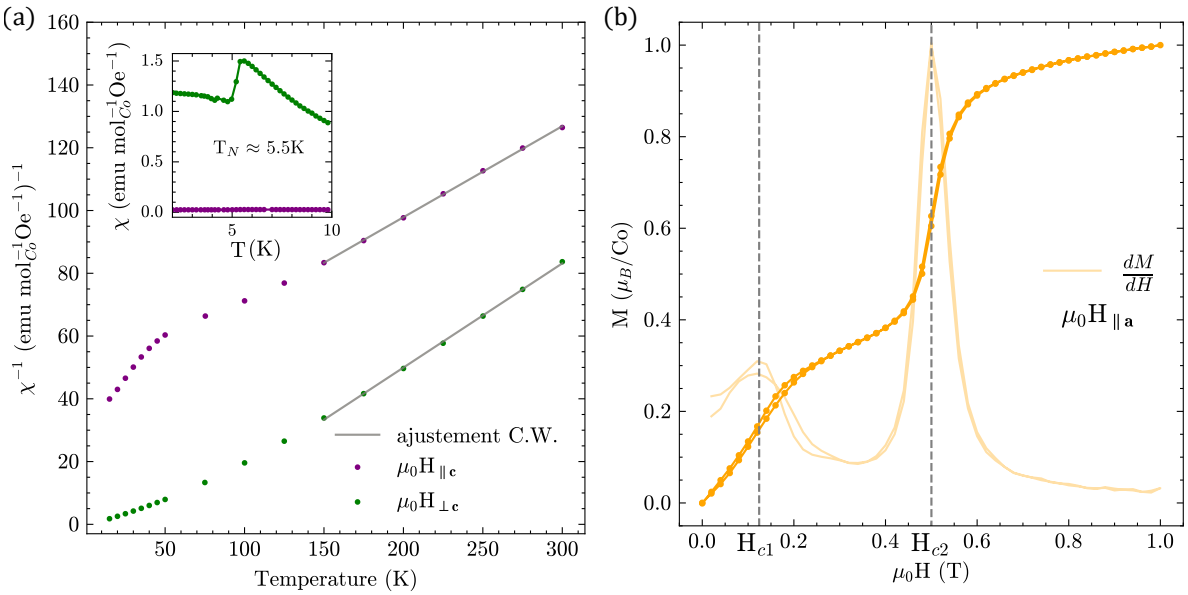


FIGURE 4.6 – (a) L'inverse de la susceptibilité magnétique parallèle ($\chi_\parallel$) et perpendiculaire ($\chi_\perp$) à l'axe **c** *en fonction de la température obtenue par ajustement linéaire des courbes d'aimantation issues de* ***Fig.4.5a,b****. L'ajustement par la fonction de Curie-Weiss dans l'intervalle de température entre 150 K et 300 K est représenté en gris. Dans l'encadré est montrée la susceptibilité dans les deux directions en mesurant l'aimantation en fonction de la température, obtenue par protocole ZFC, pour un champ magnétique de 100 Oe. (b) Mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique croissant et décroissant allant de 0 T à 1 T appliqué suivant* $\mathbf{a}^*$ *à 3 K.*

sont extraites via la pente des courbes isothermes, représentées **Fig.4.6a**. L'encadré de la **Fig.4.6a**, présente les courbes de susceptibilité $\chi_\perp$ et $\chi_\parallel$ obtenues en mesurant l'aimantation en fonction de la température avec un champ appliqué de 100 Oe via un protocole *Zero Field Cooled* ZFC. Ce protocole consiste à refroidir l'échantillon à la température souhaitée en l'absence de champ magnétique, puis à appliquer un champ et à mesurer son aimantation. La courbe $\chi_\perp$ passe par un maximum à $T_N \approx 5.5$ K, signature d'une transition vers un ordre magnétique antiferromagnétique **[49, 92]**. Cette température est cohérente avec les études antérieures. En dessous de T_N, le rapport $\chi_\parallel/\chi_\perp \approx 40$ révèle une structure magnétique très anisotrope à basse température. Ces observations confirment les conclusions déjà rapportées dans la **Sec.4.1.2**. Dans l'intervalle 150 K à 300 K, les inverses des susceptibilités magnétiques $\chi_\parallel^{-1}$ et $\chi_\perp^{-1}$, illustrées sur la **Fig.4.6a**, suivent un comportement linéaire. Les ajustements effectués par une loi de Curie-Weiss, représentés en gris, permettent d'extraire la constante de Curie, la température de Curie-Weiss et le moment effectif. Le **Tab.4.3**, récapitule les paramètres obtenus par ajustement en comparaison avec la littérature.

Pour un champ magnétique appliqué selon l'axe **c**, l'ajustement révèle une température de Curie-Weiss $\theta_{\parallel \mathbf{c}} \approx -137.3$ K, tandis que l'application d'un champ le long de $\mathbf{a}^*$ donne une valeur positive, $\theta_{\parallel \mathbf{a}^*} \approx 49.6$ K. Les moments effectifs extraits de la constante de Curie donnent une valeur proche de 5 μ_B/Co pour ces deux directions. Ces valeurs sont proches de celles de L.P. Regnault *et al.*, et sont légèrement plus faibles que celles de l'étude de Zhong *et al.*. Pour un ion cobalt Co^{2+} de configuration $3d^7$ dans un environnement octaédrique, le spin total est donné par $S = 3/2$ (configuration haut spin). Pour un moment magnétique de pur spin, la formule $\mu_{cal} = g_s\sqrt{S(S+1)}$, avec $g_s = 2$ le facteur de Landé de l'électron, conduit à

Direction du champ	Auteurs	θ_{CW} (K)	C ($K.mol^{-1}$)	μ_{eff} (μ_B/Co)
H$\|\|$ $\mathbf{a}^*$	Notre étude	49.6	3.00	4.91
H$\|\|$ $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$	Zhong *et al.***[49]**	33.8	-	5.67
	L.P. Regnault *et al.***[88]**	35	2.95	4.86
	Notre étude	-137.3	3.4	5.25
H$\|\|$ $\mathbf{c}$	Zhong *et al.***[49]**	-167.7	-	5.91
	L.P. Regnault *et al.***[88]**	-90	3.5	5.25

TABLE 4.3 – Récapitulatif des paramètres déduits de la loi de Curie-Weiss en comparaison avec les paramètres extraits de la littérature.

$\mu_{eff} = 3.88$ μ_B/Co. L'écart important entre les valeurs observées et théoriques implique que le moment orbital total L est non nul, ce qui implique un couplage spin-orbite non négligeable.

Pour compléter la caractérisation magnétique, nous avons effectué des mesures d'aimantation en fonction du champ à basse température. La **Fig. 4.6b** montre le cycle de l'aimantation en fonction du champ magnétique entre 0 et 1 T, appliqué selon l'axe **a** pour une température de T = 3 K. La dérivée de l'aimantation, dM/dH, permet d'identifier les transitions de phases magnétiques en prenant les maxima. Deux pics sont observés, correspondant chacun aux champs critiques $H_{c1} = 0.12$ T et $H_{c2} = 0.50$ T délimitant le plateau d'aimantation à 1/3 de l'aimantation à saturation. On observe une faible hystérésis proche de H_{c1}, suggérant un comportement métastable dans cette gamme de champ magnétique. Ces résultats sont en accord avec les précédentes études de magnétométrie **[48, 49]**. Cette reproductibilité confirme que l'échantillon de $BaCo_2(AsO_4)_2$ que nous avons récupéré ne s'est pas détérioré au fil du temps.

4.2.2 Mesures de l'aimantation à très basse température

Courbe d'aimantation en champ magnétique

Les études précédentes de diffraction de neutrons polarisés suggèrent que $BaCo_2(AsO_4)_2$ présente un ordre magnétique colinéaire incommensurable. Cette coexistence d'ordre colinéaire et d'incommensurabilité implique nécessairement la présence de défauts magnétiques dans l'arrangement des chaînes de spins. Ces défauts peuvent se définir comme une insertion d'une chaîne *up* ou *down* ferromagnétique dans la séquence de périodicité commensurable *uudd* (voir la **Fig.4.7a**). L'état résultant consiste en une distribution de défauts conservant la périodicité globale de 0.27 le long de la direction de propagation, pouvant créer de nombreux états métastables énergétiquement proches. À très basse température, l'énergie thermique étant insuffisante pour permettre le passage d'un état magnétique métastable vers un autre état, les mesures de l'aimantation en champ descendant/ascendant à très basse température devraient révéler cette métastabilité magnétique.

La **Fig.4.7b** présente l'aimantation en fonction du champ magnétique descendant appliqué suivant l'axe **b** pour différentes températures : 1.2, 0.5 et 0.14 K. À haute température ($T = 1.2$ K), on retrouve le comportement déjà observé à 3 K (voir la **Fig.4.6b**), c'est-à-dire l'observation d'un plateau d'aimantation vers 1/3 de l'aimantation à saturation délimité par deux champs critiques. Cette température sert de référence pour évaluer l'évolution vers les régimes à plus basse température. L'abaissement de la température à 500 mK fait apparaître

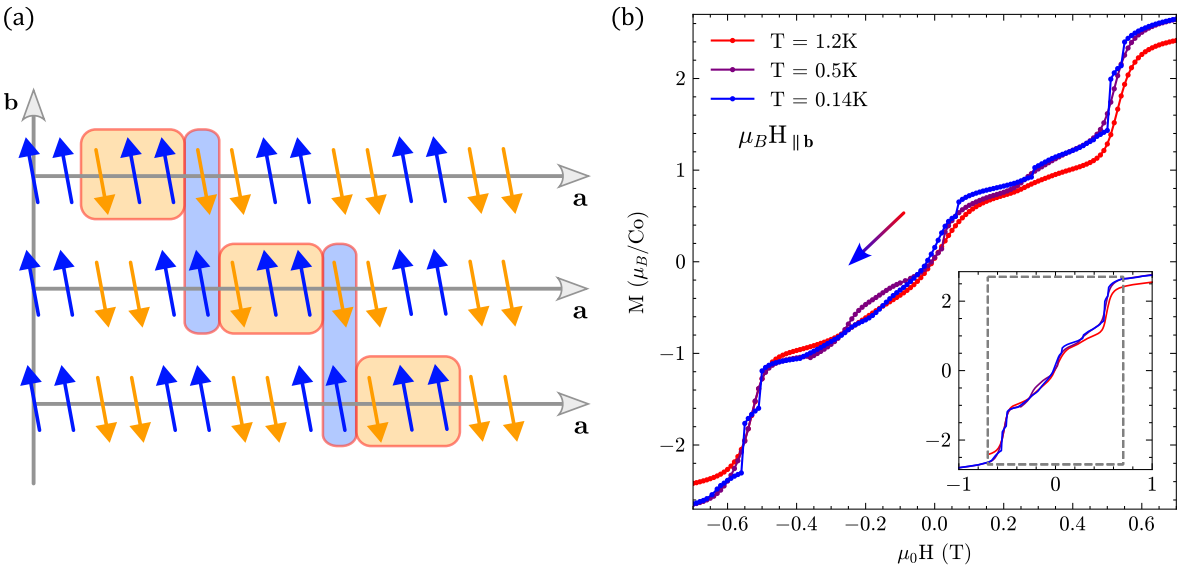


FIGURE 4.7 – (a) Configuration de chaînes de spins ferromagnétiques selon l'axe **b** *se propageant selon l'axe* **a** *avec une périodicité proche de 0.27. L'encadré illustre un exemple de défaut dans la séquence commensurable uudd pouvant être présent n'importe où dans la chaîne à condition de garder la périodicité globale incommensurable à 0.27. (b) Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique décroissant appliqué suivant l'axe* **b** *pour une température allant de 1.2 K à 145 mK.*

des marches dans l'aimantation qui s'amplifient au fur et à mesure que la température diminue, comme en témoigne la courbe à 140 mK. Ces marches ne se reproduisent pas aux mêmes champs magnétiques pour les deux températures, témoignant de la perte de reproductibilité caractéristique des états métastables. À 140 mK, les marches apparaissent sur toute la gamme de champ et présentent une dynamique complexe gouvernée par des barrières d'énergie. Ce comportement similaire a déjà été rapporté dans d'autres matériaux tels que $Ca_3Co_2O_6$. Ce matériau est caractérisé par des chaînes unidimensionnelles de Co_2O_6 le long de l'axe **c** formant un réseau triangulaire dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$. Le champ cristallin génère une forte anisotropie de type Ising sur l'ion cobalt Co^{3+}. Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique selon l'axe **c** révèlent une transition vers un état ferrimagnétique caractérisé par un plateau à 1/3 et des marches non reproductibles dans l'aimantation (qui dépendent de la vitesse de balayage, comme nous allons en discuter dans le prochain paragraphe), comportement analogue à celui observé dans $BaCo_2(AsO_4)_2$ **[93, 94]**.

Les figures **4.8a,b** montrent les cycles d'aimantations pour 145 mK et 500 mK, respectivement. Le cycle à 500 mK (voir la **Fig.4.8a**) révèle une ouverture principalement entre le champ nul et H_{c2}. À 145 mK (voir la **Fig.4.8b**), l'ouverture du cycle est étendue jusqu'à la saturation. Ce comportement confirme la présence d'états métastables sur toute la gamme de champ magnétique. Dans cette gamme de température, le système est complètement dominé par une dynamique d'états métastables. De plus, les marches d'aimantation additionnelles sont non reproductibles d'un cycle à l'autre et d'une température à l'autre. La position des marches d'aimantation dépend fortement de la vitesse de balayage en champ, comme le montre l'encadré de la **Fig.4.8c**. Cet encadré compare deux vitesses de balayages en champ décroissant : 2 points par mesure pour la courbe en bleu et 10 points de mesure pour la courbe en noir.

Ce comportement est caractéristique des petites avalanches magnétiques qui se produisent

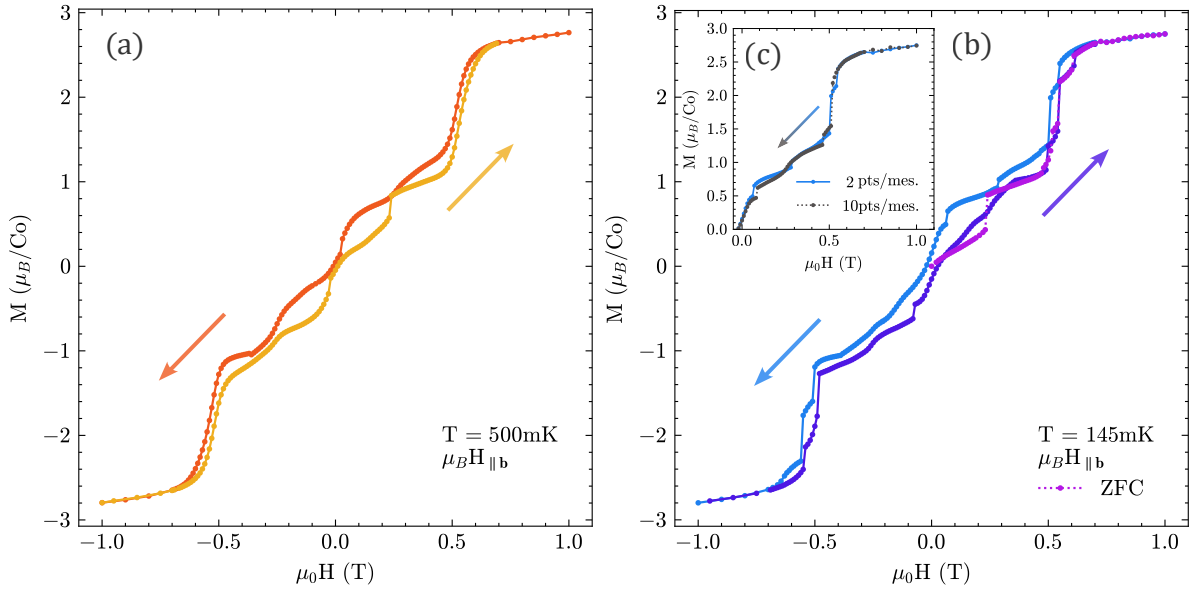


FIGURE 4.8 – Cycles d'aimantations en fonction du champ magnétique appliqué suivant l'axe **b** *pour (a) 500 mK et (b) 140 mK. En plus du cycle d'aimantation est montrée la première courbe d'aimantation sur la figure (b) de couleur violette. (c) L'encadré montre les courbes d'aimantation en champ décroissant mesurées avec deux vitesses de balayage : 2 points par mesure de couleur bleue et 10 points par mesure de couleur grise.*

souvent à basse température et témoigne généralement de la réorganisation de domaines. Pour franchir une barrière d'énergie, le système attend d'accumuler l'énergie suffisante (nucléation d'une paroi de domaine, retournement de chaînes de spins, etc.), puis bascule brutalement, entraînant une augmentation de l'aimantation sous forme de marches dans la mesure. La dépendance à la vitesse de balayage confirme la présence d'états métastables et la dépendance temporelle du système. Des mesures complémentaires en champ alternatif feront l'objet de la section suivante.

Mesures de susceptibilité AC

Les cycles d'hystérésis à très basse température (500 mK et 140 mK de la **Fig.4.8**) ont mis en évidence une dynamique lente et métastable. Pour quantifier ces processus, c'est-à-dire obtenir les barrières d'énergie et les temps de relaxation, nous avons effectué des mesures de susceptibilité AC. La **Fig.4.9a,b** présente la partie réelle (χ') et imaginaire (χ'') de la susceptibilité AC mesurée en fonction de la température sous T_N. Les mesures couvrent la gamme de température de 4 K jusqu'à 100 mK pour des fréquences allant de 2.1 mHz à 211 Hz avec un champ $H_{ac} = 3.3$ Oe appliqué selon l'axe **b**. La partie imaginaire de la susceptibilité AC (voir la **Fig.4.9b**) présente deux pics dont les positions varient avec la fréquence. J'ai ajusté les positions de ces pics par une fonction double lorentzienne pour analyser les deux processus d'activation :

$$L(x) = A_1 \frac{\frac{2}{\pi\Gamma_1}}{1 + \left(\frac{x-x_1}{\Gamma_1/2}\right)} + A_2 \frac{\frac{2}{\pi\Gamma_2}}{1 + \left(\frac{x-x_2}{\Gamma_2/2}\right)}, \tag{4.2}$$

où A_1 (A_2) correspond à l'amplitude, Γ_1 (Γ_2) à la largeur à mi-hauteur et x_1 (x_2) à la position du maximum. Le bruit de fond a été modélisé par une fonction affine. L'ajustement

est représenté par les courbes sur la **Fig.4.9b**. À chaque fréquence f, on peut relier un temps de relaxation $\tau = 1/2\pi f$ qui suit une loi d'Arrhenius, $\tau = \tau_0 \exp(E/T)$, comme le montre la **Fig. 4.9c**. Sur cette figure est tracé le logarithme du temps de relaxation, $\ln \tau$, en fonction de l'inverse de la température des maxima issus des ajustements lorentziens. L'affinement linéaire permet d'extraire deux temps caractéristiques $\tau_{0BT} = 2.5(8)\times10^{-7}$ s et $\tau_{0HT} = 1\times10^{-10}$ s ainsi que deux énergies de barrière associées : $E_{BT} = 2.8(1)$ K (= 0.2(1) meV) et $E_{HT} = 15.5(1)$ K (= 1.3(1) meV), pour les pics de basse température (B.T.) et haute température (H.T.), respectivement.

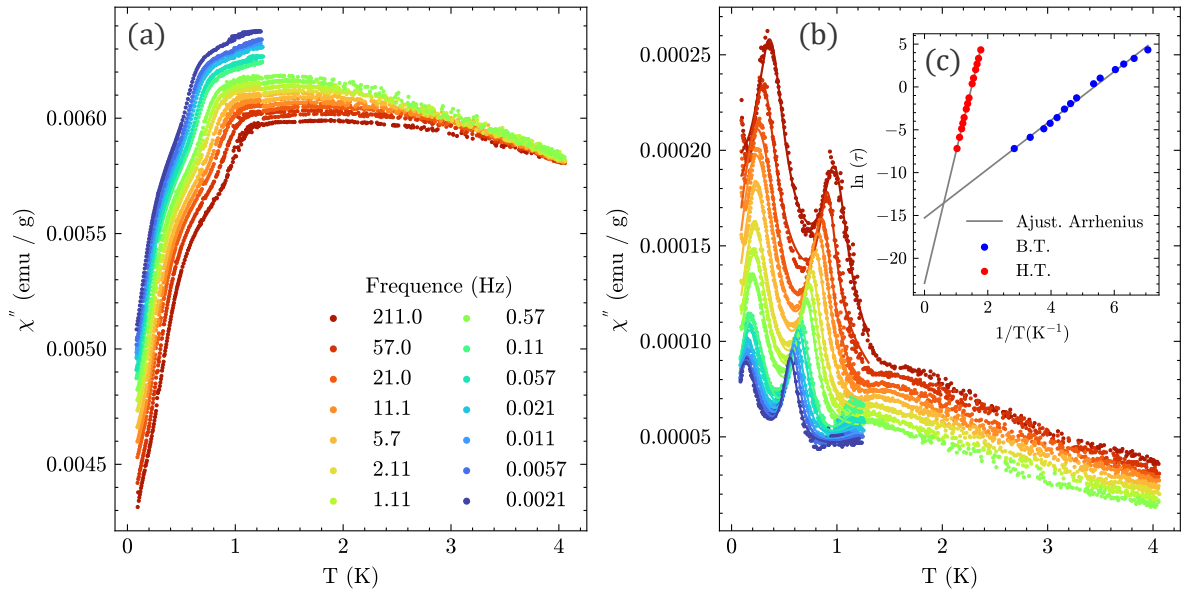


FIGURE 4.9 – Partie réelle, χ' (a) et imaginaire de la susceptibilité AC, χ'' (b) en fonction de la température pour différentes fréquences, allant de 2.1 mHz à 211 Hz, avec un champ H_{ac} = 3.3 Oe appliqué le long de l'axe **b**. *Les points correspondent aux données de mesure, tandis que les courbes correspondent à un ajustement par une double fonction lorentzienne et à une fonction affine prise comme bruit de fond. (c) Le logarithme du temps de relaxation, $ln(\tau)$ associé aux deux maxima observés sur les courbes de χ'' à plus basse et plus haute température (en bleu et rouge respectivement) en fonction de l'inverse de la température. Les courbes en gris représentent l'ajustement par une loi d'Arrhenius qui permet d'obtenir les énergies d'activation et les temps de relaxation associés.*

L'énergie du pic H.T. coïncide avec l'énergie du gap des ondes de spin ($\approx$ 1.5 meV, voir la **Sec.4.1.2**). Cette correspondance suggère que les processus en jeu sont les mêmes, à savoir la création/annihilation de magnons dans le gap d'énergie. Le temps rapide observé pour ce processus, $\tau_{0HT} = 1 \times 10^{-10}$ s est typique des valeurs rapportées dans la dynamique de chaînes de spins 1D **[95]**. Il peut raisonnablement être considéré comme un temps de relaxation caractéristique d'objets avec une taille de $\sim$ 100 spins, ce qui correspond à la longueur de corrélation précédemment mesurée le long des chaînes **b** **[90]**. Dans ces systèmes 1D, la théorie de Glauber prédit qu'une chaîne entière peut se retourner, se manifestant par un comportement d'Arrhenius avec une barrière d'énergie correspondant à la création d'un défaut de chaîne **[96]**. Comme mentionné dans l'article **[97]**, ce phénomène peut être observé dans les systèmes ordonnés. Étant donné que la configuration colinéaire peut se décrire comme des chaînes ferromagnétiques le long de **b** faiblement couplées le long de la direction $\mathbf{a}^*$, on peut apporter une explication en considérant ces objets comme des chaînes quasi-1D responsables de cette dynamique. On associe naturellement cette dynamique à la création/retournement de défauts

de chaînes dans la périodicité de l'arrangement *uudd* permettant d'obtenir un vecteur de propagation incommensurable.

Le pic B.T. présente une énergie d'activation plus faible ($E_{BT}/E_{HT} \sim 6$) ainsi qu'un temps de relaxation plus lent ($\tau_{0BT}/\tau_{0HT} \sim 2500$), suggérant un déplacement d'objets plus massifs. Ces objets peuvent être des parois de domaines magnétiques de configuration 120° les uns par rapport aux autres. Cette interprétation est justifiée par les mesures d'aimantation à basse température présentées dans la **Sec.4.2.2**, où le composé présente une dynamique de parois de domaines. Ces observations sont similaires à celle du composé $BaCo_2(PO_4)_2$, qui sera présenté dans le chapitre 5 (voir la **5.3.2**).

En plus des deux pics bien définis, qui sont reliés à des barrières d'énergie discrètes, on observe un large fond continu qui croît à basse température et qui persiste à toutes les fréquences mesurées. On peut interpréter cette observation par l'existence d'une large distribution de barrières d'énergie, liée à une multitude de canaux de relaxation. Finalement, l'observation de processus d'activation en dessous de la température de Néel suggère que le système présente du désordre magnétique. Ces processus sont qualitativement associés à une dynamique d'états métastables dans les plans en nid d'abeille qui ne peuvent se comprendre par un simple ordre hélimagnétique. Ces mesures sont une preuve implicite de la présence de désordre dans l'arrangement des chaînes anisotropes et soutiennent l'hypothèse d'un ordre colinéaire formulée par Louis-Pierre Regnault *et al.*

4.2.3 Mesure de diffusion inélastique des neutrons

Mesure de la branche à basse énergie

Avant mon arrivée en thèse, des mesures de diffusion inélastique de neutrons sur un cristal de $BaCo_2(AsO_4)_2$ ont été effectuées sur l'instrument CAMEA au centre Paul Scherrer Institut (PSI) situé en Suisse. L'échantillon était une fine plaquette de taille $20 \times 20 \times 2$ mm. Ces mesures ont été réalisées en fonction de la température dans le plan de diffusion (H,0,L), avec des énergies finales allant de 3.2 meV à 5 meV prises en une seule acquisition grâce au multi-analyseur disponible sur CAMEA. Je me suis concentré sur les résultats issus de la température à 1.5 K. Hormis les données expérimentales des travaux de Louis-Pierre Regnault sur les expériences de diffusion inélastique de neutrons, aucune autre étude n'avait été publiée au début de ma thèse en 2021. Cette expérience a eu pour objectif de confirmer la forme de la branche gappée de basse énergie et de mesurer de faibles signaux issus de la dispersion qui auraient échappé aux précédentes expériences. Pour cela, le scan a été effectué suivant le même chemin que précédemment, c'est-à-dire (H 0 4.67) (r.l.u.), dans une gamme d'énergie allant de 0 à 7.5 meV (voir la **Fig.4.10b**).

Un programme de correction des données a été développé en collaboration avec Henrick Jacobsen, Jakob Lass et Daniel G. Mazzone au PSI qui (au-delà d'avoir contribué au bon déroulement de l'expérience) ont permis de corriger les données de l'absorption du matériau. En effet, comme ce matériau contient du cobalt, il possède une forte absorption neutronique, rendant l'intensité mesurée dépendante des ondes incidentes $\mathbf{k_i}$ et diffusées $\mathbf{k_f}$, ainsi que de l'orientation de l'échantillon **[98]**. Dès lors, ils ont simulé une version simplifiée de l'expérience grâce à une méthode Monte Carlo de lancer de rayons ou *ray-tracing* avec le logiciel McStas **[99]** qui comprenait la modélisation d'une source, d'un échantillon et d'un détecteur. Pour l'échantillon, ils ont choisi de simuler un diffuseur incohérent de forme identique à l'échantillon réel. Chaque énergie incidente, chaque rotation de l'échantillon et chaque énergie finale

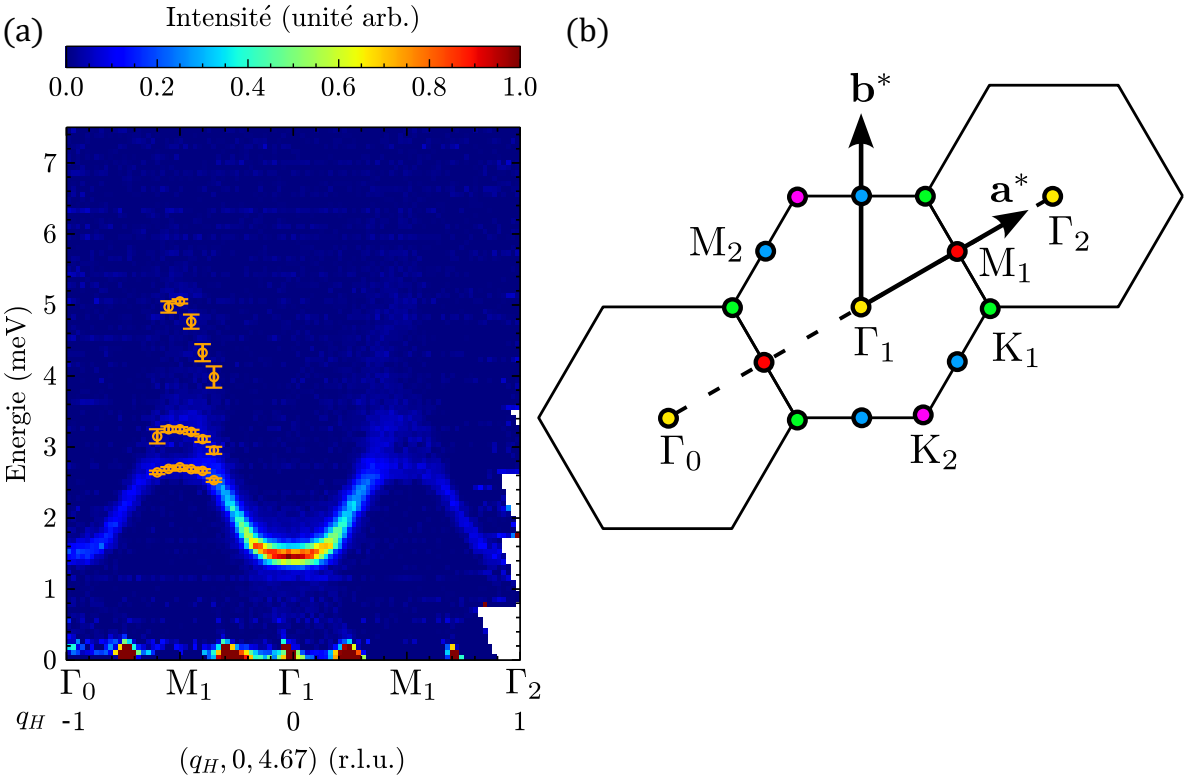


FIGURE 4.10 – (a) Mesure de la courbe de dispersion réalisée sur l'instrument CAMEA situé à PSI en Suisse, à une température de 1.5K, le long du chemin $\Gamma_0 - \Gamma_1 - \Gamma_2$, centrée sur la zone de Brillouin (006). Les points en orange situés près du point M_1 ($q_H = 0.5$ r.l.u.) représentent les excitations observées lors de scans à **Q** *constant en fonction de l'énergie sur l'instrument IN12 (voir la* ***Fig. 4.11****). (b) Chemin dans l'espace réciproque utilisé pour le scan de la figure (a). Les points de haute symétrie sont aussi illustrés.*

utilisées pour l'expérience sont simulées séparément. En répétant ces simulations avec et sans absorption, ils obtiennent un rapport d'intensité entre ces deux valeurs pour corriger l'absorption.

La **Fig.4.10a** présente une coupe le long de la direction $(q_H, 0, 4.67)$. Les données corrigées de l'absorption présentent un mode bien défini allant de Γ_0 ($q_H = -1$) à Γ_2 ($q_H = 1$), avec une dispersion légèrement plate au point Γ_1 ($q_H = 0$). L'intensité est maximale en Γ_1, puis décroît progressivement en bord de zone de Brillouin, situé au point M_1 ($q_H = \pm 0.5$), et jusqu'aux centres Γ_1 et Γ_2. Cette branche reste gappée tout le long du chemin avec une énergie minimum, proche de 1.45 meV, ce qui est en accord avec les précédentes études. Au point M_1, ce mode disperse jusqu'à une énergie de 2.5 meV. À ce point, on distingue deux autres branches de faible intensité : une vers 3 meV et une autre près de 5 meV. Cette dernière semble provenir des excitations de plus basse énergie, proche du point Γ_1.

Pour confirmer la présence de ces nouvelles branches d'excitations proches du bord de zone, nous avons effectué des mesures de diffusion inélastique de neutrons à **Q** constant, avec un transfert d'énergie allant de 2 meV à 7 meV. Les scans ont été réalisés pour une valeur de q_H variant de -0.35 à -0.6 (r.l.u.), à une température de 1.42 K sur l'instrument IN12 de l'ILL. Nous avons choisi la zone de Brillouin autour du pic de Bragg (003) afin de maximiser l'intensité du signal. Les résultats sont présentés en **Fig.4.11**. Ces spectres ont été ajustés par trois fonctions lorentziennes (ou seulement deux lorsque c'était nécessaire) et une fonction affine

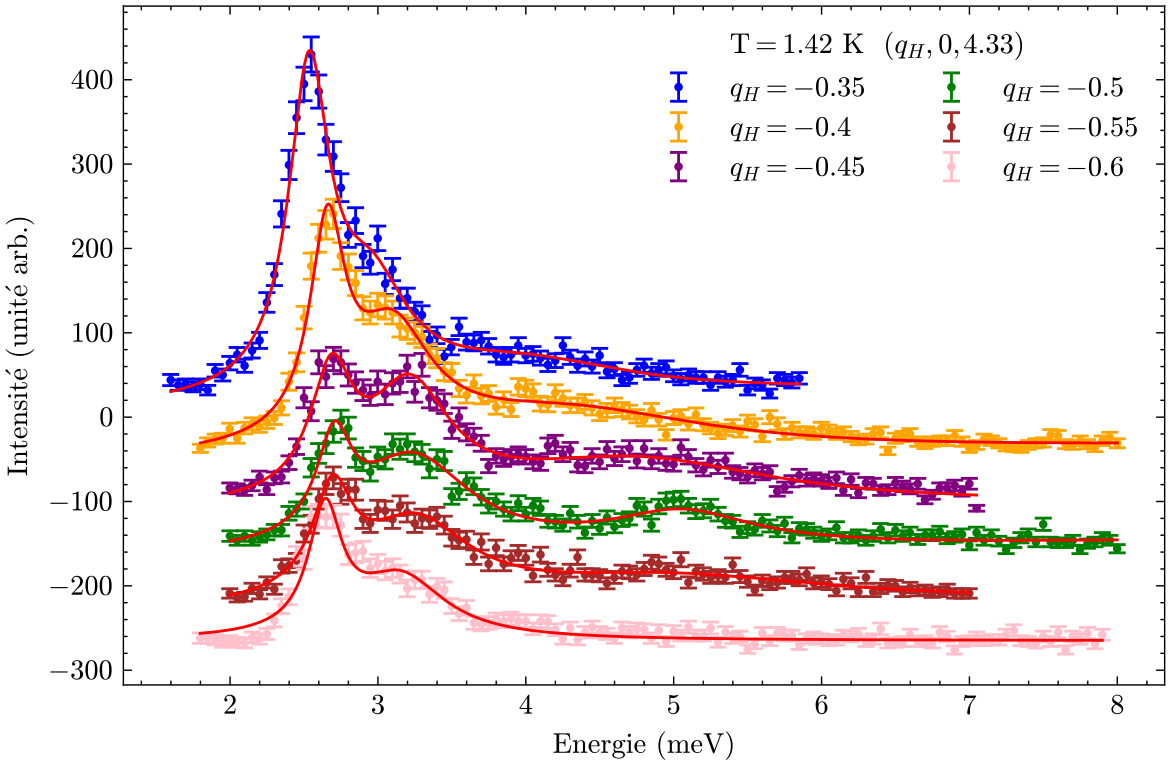


FIGURE 4.11 – Mesures de diffusion inélastique de neutrons réalisées à **Q** *constant en fonction de l'énergie pour plusieurs valeurs de q_H allant de -0.35 à -0.6 à une température de 1.42 K, à l'aide de l'instrument IN12 de l'ILL. Les données sont ajustées par trois fonctions lorentziennes, seulement deux pour le scan en $q_H = -0.6$, et par une fonction affine pour simuler le bruit de fond. Chaque spectre est décalé d'une valeur de -60 u.a. sur l'axe vertical, pour une meilleure visualisation.*

pour modéliser le bruit de fond (comme dans l'**Eq.4.2**). Le troisième pic est maximal autour de 5 meV, en $q_H = -0.5$ (au point M_1) avant de diminuer et de complètement disparaître pour $q_H = -0.60$ et -0.40. Ces scans confirment la présence des deux branches autour de 3 meV et 5 meV, qui évoluent en fonction de q_H, en plus du mode principal autour de 2.6 meV. Les pics ajustés sont reportés par des cercles orange sur la **Fig.4.10a**. Enfin, en choisissant de scanner un autre endroit de l'espace avec $q_L = 4.33$ plutôt que $q_L = 4.67$, nous vérifions que ces excitations magnétiques ne sont pas des artefacts liés à l'expérience de CAMEA mais bien des excitations présentes à d'autres endroits de l'espace réciproque. Cette caractérisation approfondie constitue un apport de nouveaux éléments pour une future comparaison entre théorie et expérience.

Mesures des excitations à plus haute énergie

Notre objectif a été de mesurer un second mode de magnon, attendu à plus haute énergie **[85]**, ainsi que le premier niveau excité de champ cristallin. Pour y parvenir, nous avons réalisé des mesures de diffusion inélastique de neutrons sur l'instrument IN20 de l'ILL, dans une gamme d'énergie allant de 6 meV à 34 meV. Nous avons sélectionné deux directions de l'espace réciproque : $\mathbf{Q} = (\mathbf{q_H}, \mathbf{0}, \mathbf{10.33})$, avec q_H variant de 0-0.5 r.l.u. et $\mathbf{Q} = (\mathbf{0}, \mathbf{0}, \mathbf{7.33})$, pour différentes températures comprises entre 1.5 K et 300 K. Dans cette gamme d'énergie, on s'attend à la présence de phonons optiques qu'il est nécessaire de distinguer des excitations

magnétiques (magnons et niveaux de champ cristallin), afin d'éviter toute confusion lors de l'analyse des spectres. Pour analyser ces excitations, les intensités mesurées, notées I_0, ont été corrigées du facteur de population thermique de Bose-Einstein, $n_B(T,E) = \frac{1}{e^{E/k_BT}-1}$ via la formule $I_0/(1+n_B)$, lorsque cela était nécessaire. Cette correction permet de s'affranchir des effets liés à la population thermique des niveaux d'énergie. Pour les basses températures, notamment jusqu'à 30 K, ce facteur est négligeable dans la gamme d'énergie 10 meV à 36 meV.

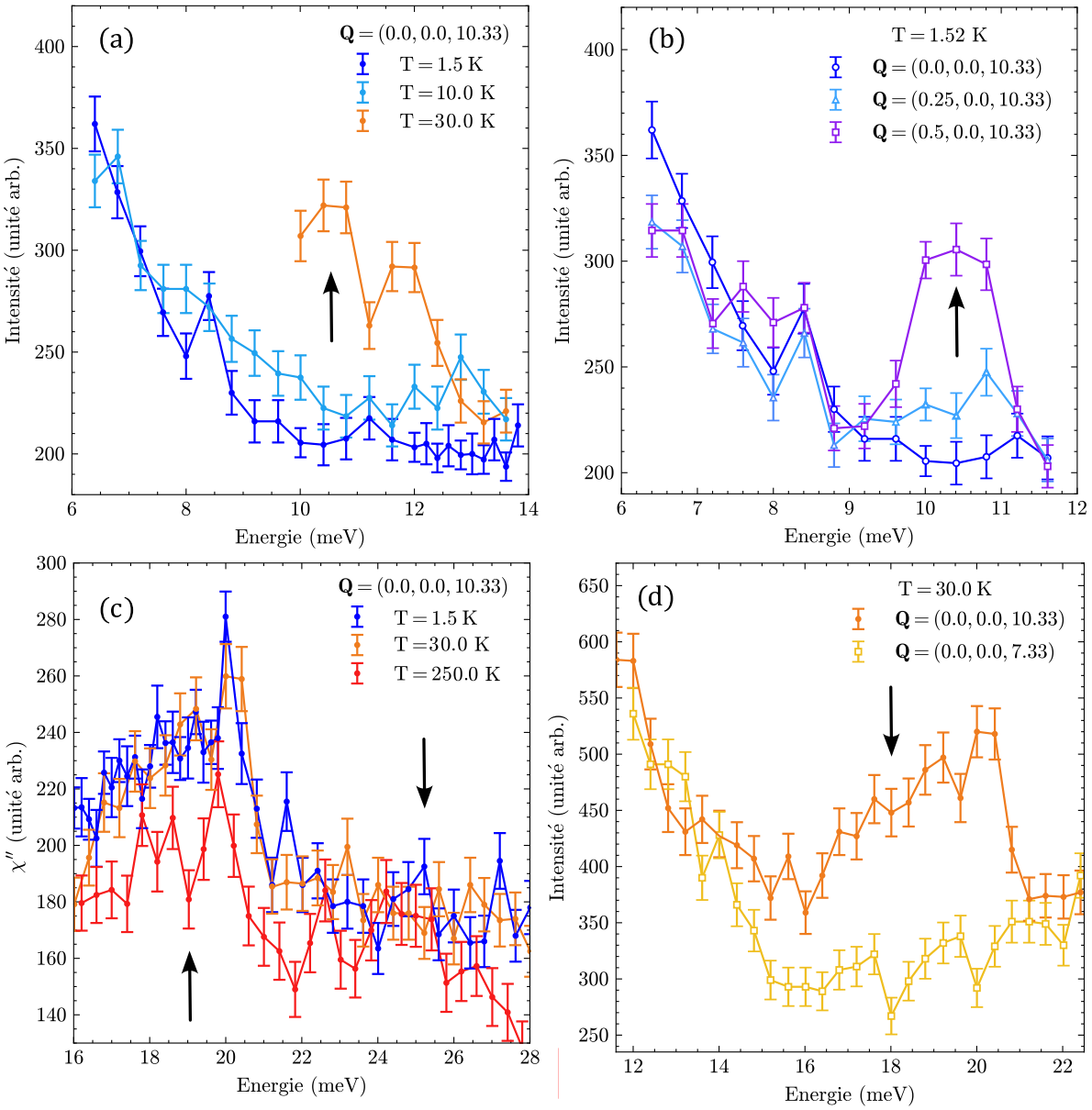


FIGURE 4.12 – Mesures de l'intensité en fonction de l'énergie effectuées sur l'instrument IN20 (a),(b) pour plusieurs valeurs de températures entre 1.5 K et 250 K selon la direction $\mathbf{Q} = (0, 0, 10.33)$. *Un pic de phonon est observé à une énergie proche de 10 meV. (c) Mesure suivant la direction* $\mathbf{Q} = (q_H, 0, 10.33)$ *pour* q_H *compris entre 0-0.5 (r.l.u) et (d) suivant la direction* $\mathbf{Q} = (0, 0, q_L)$, *pour* q_L *égal à 10.33 et 7.33, où deux bandes de phonons sont observées.*

Au total, nous avons mis en évidence trois bandes de phonons optiques, illustrées sur la **Fig.4.12**. Leur identification repose sur l'analyse de leur dépendance en température et en

vecteur **Q**. Le premier pic se situe vers 10 meV et présente un comportement typiquement phononique. Son intensité augmente avec la température dès T = 30 K suivant la direction (0, 0, 10.33) et disparaît complètement à 10 K et 1.5 K (voir la **Fig.4.12a**). Ce comportement exclut une contribution magnétique, puisque 30 K est supérieur à la température de Néel (= 5.5 K). Ce même mode possède une dépendance en fonction du vecteur d'onde **Q** : il est faible suivant les directions $\mathbf{Q} = (0, 0, 10.33)$ et $\mathbf{Q} = (0.25, 0, 10.33)$ et réapparaît autour de 10 meV pour $\mathbf{Q} = (0.5, 0, 10.33)$ à 1.5 K (voir la **Fig.4.12b**). Le fait que son intensité croît avec le vecteur **Q**, ne peut pas être attribuée à un champ cristallin, confirmant que ce mode vers 10 meV est associé à un phonon optique. Deux autres modes à plus hautes énergies, à environ 19 meV et 25 meV, sont présentés sur les figures **Fig.4.12c,d**. Par les mêmes arguments, les dépendances en température (voir la **Fig.4.12c**) et en fonction du vecteur d'onde **Q** (voir la **Fig.4.12d**) permettent de confirmer que ces excitations sont aussi des phonons. Elles seront confirmées par les mesures optiques dans l'infrarouge présentées dans la section suivante **4.2.4**.

D'après des études précédentes, un second mode magnétique a été mesuré entre 12 meV et 15 meV **[85]**, ce qui le situe très près du phonon observé vers 10 meV. Pour confirmer la nature magnétique des excitations, nous avons effectué des scans pour deux directions $\mathbf{Q} = (0, 0, 10.33)$ et $\mathbf{Q} = (0, 0, 7.33)$ en fonction de l'énergie entre 12 et 18 meV et pour plusieurs températures présentées sur les **4.13a,b**, respectivement. Pour ces deux mesures, à 1.52 K, un pic apparaît autour de 15 meV, tout en persistant jusqu'à T_N (= 5.5 K) avant de disparaître complètement à 30 K, justifiant son caractère associé à l'ordre magnétique.

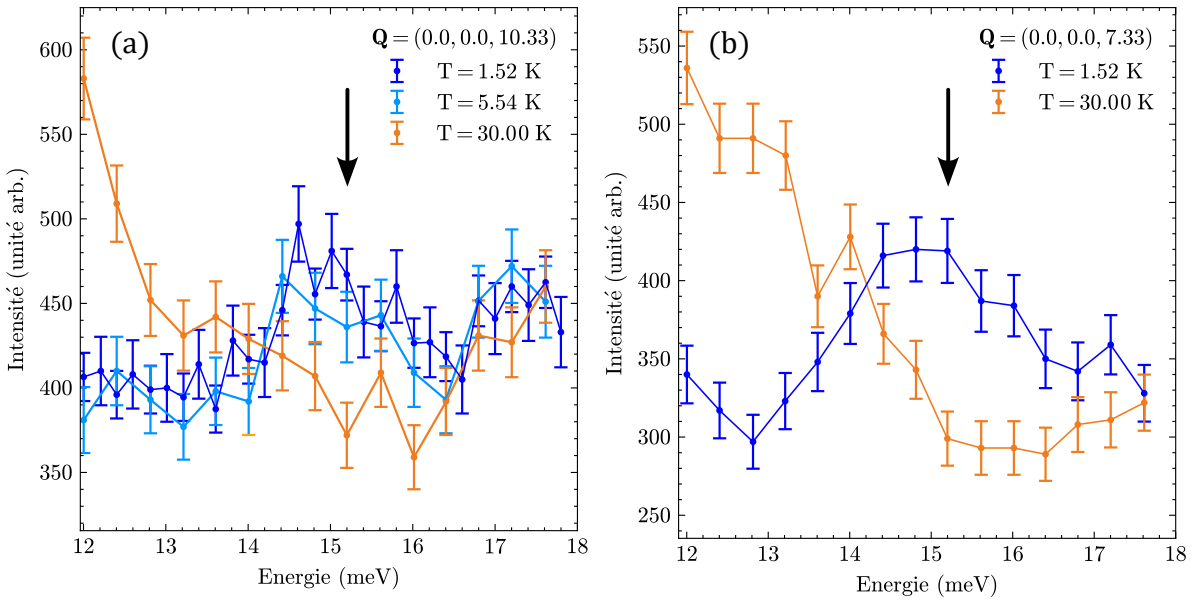


FIGURE 4.13 – Mesures de l'intensité en fonction de l'énergie pour différentes valeurs de Q, (a) $\mathbf{Q} = (0, 0, 10.33)$ *et (b)* $\mathbf{Q} = (0, 0, 7.33)$*, mesurés sur l'instrument IN20 (ILL) pour différentes températures entre 1.52 et 30 K. La flèche indique l'excitation magnétique observée vers 15 meV.*

Une large excitation est aussi détectée proche de 30 meV (voir la **Fig.4.14a**). Le facteur de Bose-Einstein a été pris en compte pour les mesures à 300 K, il est négligeables à 1.5 K et 30 K. Cette excitation est non dispersive dans notre gamme de mesure (voir la **Fig.4.14b**). Par contre contre elle n'est pas liée à l'ordre magnétique car elle persiste à $T \gg T_N$. A 300 K, l'excitation devient sur-armortie, signe que le niveau d'excitation est peuplé. On peut attribuer

cette excitation à l'excitation de spin-orbite entre le doublet fondamentale $j_{eff} = 1/2$ et le multiplet excité $j_{eff} = 3/2$.

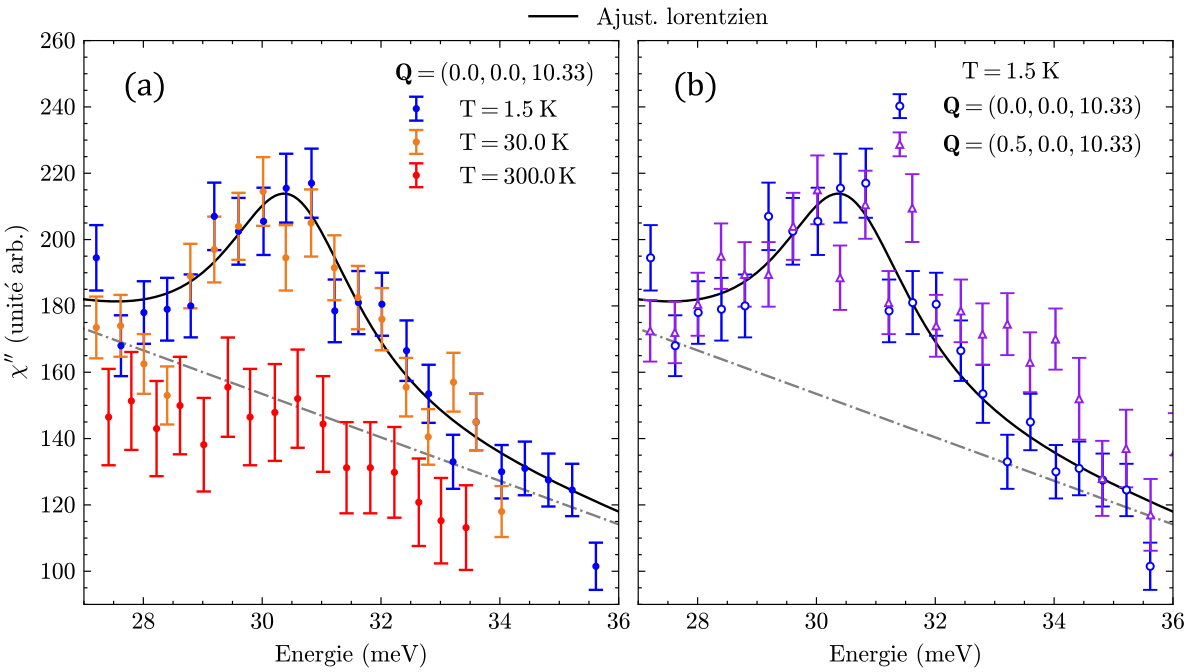


FIGURE 4.14 – (a) Scan à $\mathbf{Q} = (0, 0, 10.33)$ *en fonction de l'énergie pour différentes températures entre 1.5 et 300 K. (b) Scan suivant les directions* $\mathbf{Q} = (0, 0, 10.33)$ *et* $\mathbf{Q} = (0.5, 0, 10.33)$ *en fonction de l'énergie, à une température de 1.5 K. Pour ces deux figures, les mesures ont été réalisées sur l'instrument IN20 de l'ILL. Le bruit de fond est modélisé par une droite affine et l'ajustement par une fonction lorentzienne est réalisé sur le scan* $\mathbf{Q} = (0, 0, 10.33)$ *à 1.5 K. La mesure à 300 K a été corrigée du facteur de Bose-Einstein.*

Ces éléments confirment que cette excitation est un niveau de champ cristallin. À haute température (à 300 K), ce niveau d'énergie est quasi complètement peuplé et la transition est pratiquement bloquée. À l'inverse, pour 1.5 et 30 K, le niveau excité est peu peuplé, ce qui se traduit par une large bosse d'intensité marquant la transition depuis un état de plus basse énergie. De plus, ce niveau situé autour de 30 meV est cohérent avec le premier niveau excité observé sur d'autres oxydes de cobalt dans un environnement de charge similaire **[35]**. Pour ces composés à base de cobalt, cela donne lieu à un niveau fondamental $j_{eff} = 1/2$ et à un premier niveau excité de champ cristallin à $j_{eff} = 3/2$. Cette indication est d'autant plus importante qu'elle joue un rôle central dans la réalisation de la physique de Kitaev dans les matériaux.

Pour confirmer ces interprétations, nous avons effectué des mesures de spectroscopie infrarouge (IR) complémentaires aux mesures de neutrons, incluant les excitations de champ cristallin, de phonons optiques.

4.2.4 Mesures des phonons en réflectivité optique

Les mesures de réflectivité optique sur l'instrument D15 à l'Institut Néel dans la gamme 30 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} (4 meV à 124 meV). Le cristal de $BaCo_2(AsO_4)_2$ a été mesuré avec la polarisation électrique dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ et les résultats sont présentés sur la **Fig.4.15**.

D'après le groupe d'espace de ce composé et les positions de Wyckoff des atomes, nous nous attendons à mesurer 6 phonons optiques, dans cette configuration, actifs en infrarouge de symétrie $6E_u$, ce qui est observé expérimentalement. A noter qu'une transition de champ cristallin, d'origine magnétique, serait beaucoup moins intense que ces signatures phononiques d'origines électriques. Pour ces 6 phonons, un ajustement avec un modèle de Lorentz a été utilisé avec le logiciel REFIT pour extraire leurs fréquences propres **[100]**.

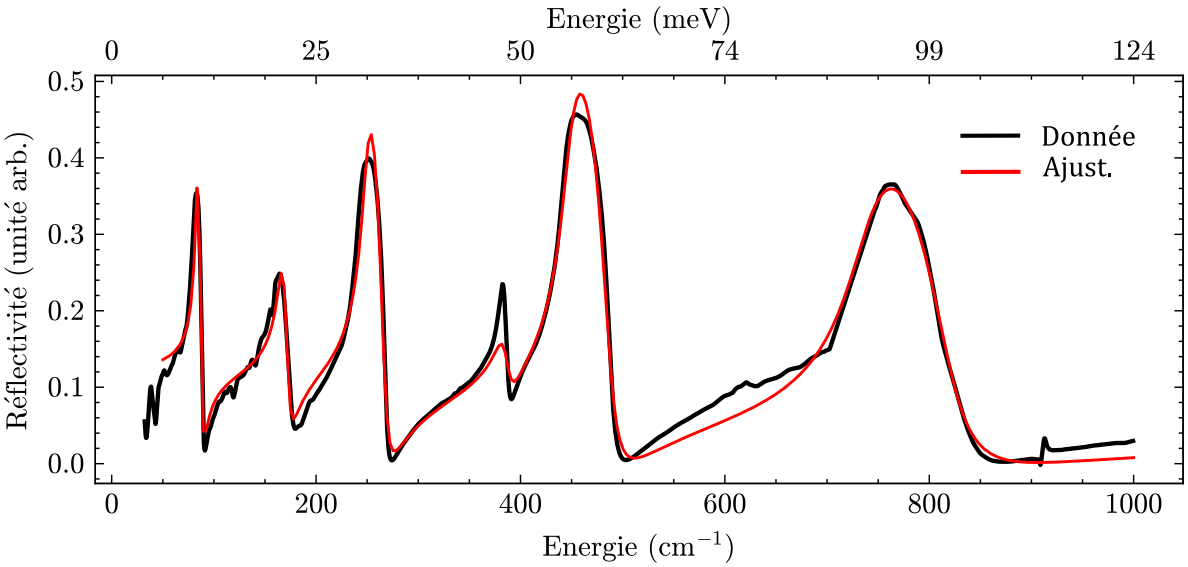


FIGURE 4.15 – Mesure de réflectivité optique sur le cristal de $BaCo_2(AsO_4)_2$ avec la polarisation électrique dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$*. L'ajustement des données montrées en rouge a été réalisé avec le logiciel RefFIT* ***[100]****.*

Cet ajustement permet d'obtenir la fréquence de résonance qui mesure la force de l'oscillateur de Lorentz. Ces valeurs sont reportées dans le **Tab.4.4** ci-dessous.

IR		Neutrons	
cm^{-1}	meV	cm^{-1}	meV
84	10.4	81	10
160	19.8	153	19
242	30.0	202	25
384	47.6	-	-
439	54.4	-	-
740	91.8	-	-

TABLE 4.4 – Phonons optiques mesurés en réflectivité et ajustés (voir la ***Fig.4.15****), en comparaison avec ceux mesuré en diffusion inélastique des neutrons (voir la* ***Sec.4.2.3****).*

Ces 6 phonons se trouvent en dessous de 1000 cm^{-1}. Les fréquences de résonance peuvent être comparées à celles mesurées par diffusion inélastique de neutron (section précédente) en pondérant d'une éventuelle dépendance en $\mathbf{Q}$ (les mesures optiques sont des mesures de centre de zone $\mathbf{Q} = 0$). L'accord est très bon pour les deux phonons de basse énergie à 10 meV et 20 meV, il est moins bon pour le 3ème à 30 meV qui est plus proche de la transition de champ cristallin (30 meV) que du phonon optique (25 meV en $\mathbf{Q} = (0, 0, 10.33)$) : ces mesures suggèrent un possible couplage phonon-champ cristallin.

4.2.5 Mesures des champs cristallins en spectroscopie optique

Les mesures de diffusion inélastique des neutrons révèlent des signatures d'anisotropie magnétique dans le composé se manifestant par un gap observé dans les ondes de spin (voir la **Sec.4.2.3**). Par ailleurs, l'ordre colinéaire des spins le long d'une direction cristallographique privilégiée dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ en témoigne la **Sec.4.1.2**. Cette anisotropie magnétique peut trouver son origine dans l'anisotropie magnétocristalline liée à l'ion Co^{2+}. Pour le confirmer, nous avons effectué des mesures de spectroscopie optique dans une large gamme d'énergie, ce qui vient compléter les mesures de diffusion inélastique des neutrons et l'observation du premier niveau excité de champ cristallin à 30 meV (= 240 cm^{-1}) (voir la **Sec.4.2.3**).

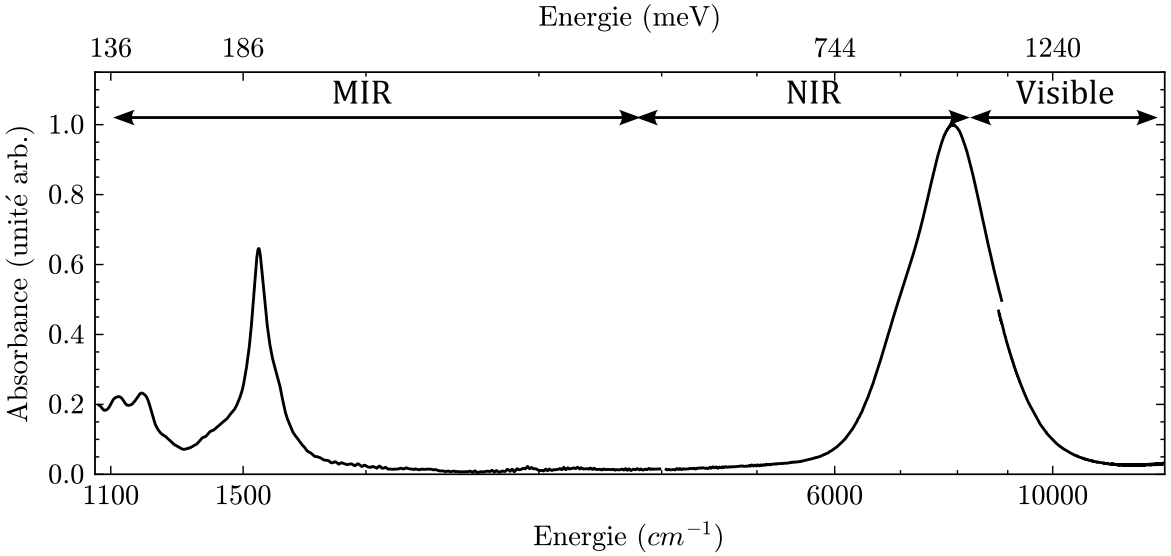


*FIGURE 4.16 – Aborbance normalisée par son maximum en fonction du nombre d'onde (ν) en échelle semilog, dans la gamme 1000 à 13000 cm^{-1} (= 124.00 meV à 1.61 eV) à température ambiante sur un cristal de $BaCo_2(AsO_4)_2$ avec une polarisation dans le plan (**a**, **b**).*

Pour mesurer les excitations de champ cristallin, nous avons fait nos mesures en transmission dans la gamme moyen infrarouge au visible. Afin d'éviter les phonons se situant en dessous de 1000 cm^{-1} (= 124 meV, d'après la **Sec.4.2.4**), nous nous sommes intéressés à mesurer au-dessus de cette énergie. Pour couvrir toute la gamme d'énergie, nous avons utilisé l'instrument Vertex 70v à température ambiante.

Les résultats sont présentés sur la **Fig.4.16**, où est tracée l'absorbance normalisée en fonction de l'énergie dans la gamme 1000 cm^{-1} à 13000 cm^{-1} (= 0.12 eV à 1.6 eV). Le spectre révèle trois bandes principales : une vers 1200 cm^{-1} (= 150 meV), une vers 1500 cm^{-1} (= 185 meV), et la dernière autour de 8000 cm^{-1} (= 1 eV) (observée dans d'autres composés à base de cobalt **[32, 33]**) ainsi que des épaulements autour de 1400 cm^{-1} et 7000 cm^{-1} (174 meV et 868 meV, respectivement). Ces données expérimentales seront analysées à l'aide de la modélisation du champ cristallin décrite par des charges ponctuelles dans la **Sec.5.7.1**. Cette approche permet de calculer l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour l'ajuster aux mesures. L'objectif de cet ajustement sera de calculer le schéma de décomposition des niveaux d'énergie par le champ cristallin afin de quantifier la nature du facteur de Landé g. Cette analyse est décrite dans la **Sec.4.3.2**.

4.3 Résultats numériques

Dans le chapitre précédent, les expériences réalisées ont permis d'approfondir la compréhension du matériau $BaCo_2(AsO_4)_2$. Les mesures d'aimantation et de susceptibilité AC ont confirmé la présence d'états métastables et d'un plateau d'aimantation à 1/3 de la saturation (voir la **Sec.4.2.2**). La diffusion inélastique des neutrons a confirmé la présence d'un gap d'énergie dans les excitations des ondes de spin, l'observation d'une seconde excitation magnétique, et a permis l'identification du premier niveau excité de champ cristallin (voir la **Sec.4.2.3**). De plus, les études antérieures ont établi le vecteur de propagation incommensurable $(0.27, 0, -4/3)$, ainsi qu'un ordre magnétique colinéaire dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ **[79, 48]**. Pour trouver un modèle d'Hamiltonien permettant de reproduire ces caractéristiques, nous nous sommes appuyés sur des méthodes numériques complémentaires. Nous avons tout d'abord exploré les modèles présentant un vecteur de propagation commensurable $\mathbf{q} = (1/4, 0)$ dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ (vecteur commensurable le plus proche de celui de $BaCo_2(AsO_4)_2$ pour s'affranchir des effets liés à l'incommensurabilité) à l'aide de la méthode de Luttinger-Tisza (L-T) et ceux qui stabilisent un arrangement de spins *uud* sous champ magnétique à l'aide d'une méthode de comparaison basée sur l'énergie d'une configuration de spins imposée en fonction du champ magnétique. La théorie d'ondes de spin linéaire (LSWT) a ensuite permis d'obtenir les spectres d'ondes de spin afin de les comparer avec les expériences. Cependant, l'ordre commensurable ne permet pas de répondre à certaines questions, notamment sur les longueurs de corrélation finies le long de l'axe $\mathbf{a}^*$ observées expérimentalement, ainsi que sur le rôle joué par les défauts magnétiques dans la dynamique d'onde de spin. Pour aller plus loin, guidés par les méthodes précédentes, nous avons utilisé une simulation basée sur les méthodes Monte Carlo (MC) pour étudier les subtilités liées à un état de basse température colinéaire incommensurable sur l'aimantation sous champ magnétique et la dynamique d'onde de spin. Ces approches numériques nécessitant un Hamiltonien d'échange bien défini, sa construction se basera sur l'étude de l'ion libre Co^{2+} par la modélisation du champ cristallin pour quantifier l'anisotropie magnétocristalline ainsi que sur l'application des contraintes liées aux symétries du groupe ponctuel de $BaCo_2(AsO_4)_2$ pour trouver les échanges autorisés par les symétries.

La première section, **4.2.5**, consistera à déterminer la nature de l'anisotropie magnétocristalline et si l'état fondamental de $BaCo_2(AsO_4)_2$ peut être décrit par un pseudospin de $j_{eff} = 1/2$. La seconde section, **4.3.3**, sera consacrée à l'application des symétries du groupe ponctuel sur l'Hamiltonien d'échange pour faire apparaître l'anisotropie liée à l'échange. La troisième section, **4.3.4**, explorera les diagrammes de phases magnétiques pour comprendre le rôle joué par chacun des paramètres d'échange sur l'état fondamental grâce à la méthode de L-T. La quatrième section, **4.3.6**, présentera une procédure permettant de trouver les paramètres d'échange afin de reproduire au mieux nos résultats expérimentaux. La cinquième section, **4.3.7**, se concentrera sur l'analyse des aspects liés au désordre dans l'arrangement des chaînes de spins des trois modèles les plus prometteurs via des simulations MC. La dernière partie, **4.3.8**, comparera les résultats de nos modèles avec d'autres propositions de modèles d'Hamiltonien pour le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ issues de la littérature.

4.3.1 Modélisation du champ cristallin de symétrie octaédrique dans le cadre d'une distorsion trigonale

Dans cette partie, nous allons faire le calcul des niveaux d'énergie du champ cristallin dans le cas d'un système à symétrie octaédrique, c'est-à-dire où les atomes d'oxygène forment un octaèdre régulier autour de l'ion cobalt. La base de la théorie est développée dans l'annexe

5.7.1. L'Hamiltonien de N électrons en interaction est trop complexe pour être traitable sous sa forme complète (voir l'**Eq.4.3**). L'astuce utilisée réside dans la hiérarchie énergétique des différents termes qui permet une approche perturbative. Dans les métaux de transition, les trois premiers termes (cinétique, interaction noyau-électron et répulsion coulombienne) dominent l'échelle d'énergie (10^5 cm^{-1}, soit 12 eV), située au-delà du spectre visible (12500-25000 cm^{-1}). L'échelle d'énergie du champ cristallin pour les éléments 3d est typiquement de 10^4 cm^{-1} ($\approx$ 1.2 eV) et l'interaction de spin-orbite de l'ordre de 10^2 cm^{-1} ($\approx$ 12 meV). Cette hiérarchie nous permet un traitement du terme le plus énergétique au plus faible. La première étape consiste à utiliser les règles de Hund aux trois premiers termes de l'Hamiltonien pour déterminer la configuration électronique fondamentale. Pour un ion Co^{2+}, la configuration du cobalt ([Ar] d^7) donne un moment orbital total $L = 3$ et un spin total $S = 3/2$ est la configuration fondamentale ^{4}F en notation spectroscopique. Le terme de champ cristallin étant plus fort que le couplage spin-orbite, on ajoutera sa contribution en perturbation ainsi qu'un terme de distorsion trigonale, distorsion qui sera simplifiée pour nous permettre d'obtenir des solutions analytiques et de comprendre le rôle joué par chacun des termes. Pour la suite, nous utiliserons la notation avec un chapeau sur les opérateurs quand ça sera nécessaire pour éviter toute confusion avec les constantes.

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}}_{\text{cinétique}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N} H_{ne}\left(\mathbf{r}_i\right)}_{\text{noyau-électron}} + \underbrace{\sum_{i<j}^{N} \frac{e^2}{\mathbf{r}_{ij}}}_{\text{électron-électron}} + \underbrace{H_{\text{SO}}}_{\text{spin-orbite}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N} H_{\text{CEF}}\left(\mathbf{r}_i\right)}_{\text{champ cristallin}}. \tag{4.3}$$

Pour décrire notre système, nous allons considérer que l'ion Co^{2+} est placé à l'origine d'un repère orthonormé direct $\{\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}\}$, entouré par 6 ligands d'oxygène O^{2-} disposés aux sommets d'un octaèdre régulier. Une image du système considéré est illustrée sur la **Fig.4.17a**. La position des six ions O^{2-} se décompose en deux groupes de trois, un pour le triangle supérieur (dans le plan $z > 0$) :

$$\left(-\sqrt{\frac{1}{6}}, \sqrt{\frac{1}{2}}, \sqrt{\frac{1}{3}}\right), \left(\sqrt{\frac{2}{3}}, 0, \sqrt{\frac{1}{3}}\right), \left(-\sqrt{\frac{1}{6}}, -\sqrt{\frac{1}{2}}, \sqrt{\frac{1}{3}}\right),$$

et l'autre pour former le triangle inférieur (dans le plan $z < 0$) :

$$\left(\sqrt{\frac{1}{6}}, \sqrt{\frac{1}{2}}, -\sqrt{\frac{1}{3}}\right), \left(-\sqrt{\frac{2}{3}}, 0, -\sqrt{\frac{1}{3}}\right), \left(\sqrt{\frac{1}{6}}, -\sqrt{\frac{1}{2}}, -\sqrt{\frac{1}{3}}\right).$$

Cette disposition présente une symétrie de roto-inversion d'axe 3 parallèle à l'axe **z**. L'axe **z** sera pris comme axe de quantification pour la suite de la résolution du problème. En utilisant la procédure décrite dans la **Sec.5.7.1**, on obtient l'Hamiltonien de champ cristallin dans une géométrie octaédrique, écrit avec les opérateurs de Stevens :

$$H_{\text{CEF}}^{O} = B_4 \left(\hat{\mathcal{O}}_4^0 - 20\sqrt{2}\hat{\mathcal{O}}_4^3\right), \tag{4.4}$$

avec $B_4 \equiv B_4^0$, le paramètre de champ cristallin que l'on va chercher à ajuster. Ces opérateurs peuvent s'écrire en fonction des opérateurs $\hat{L}_z, \hat{L}_\pm$ ainsi que de L **[101]** :

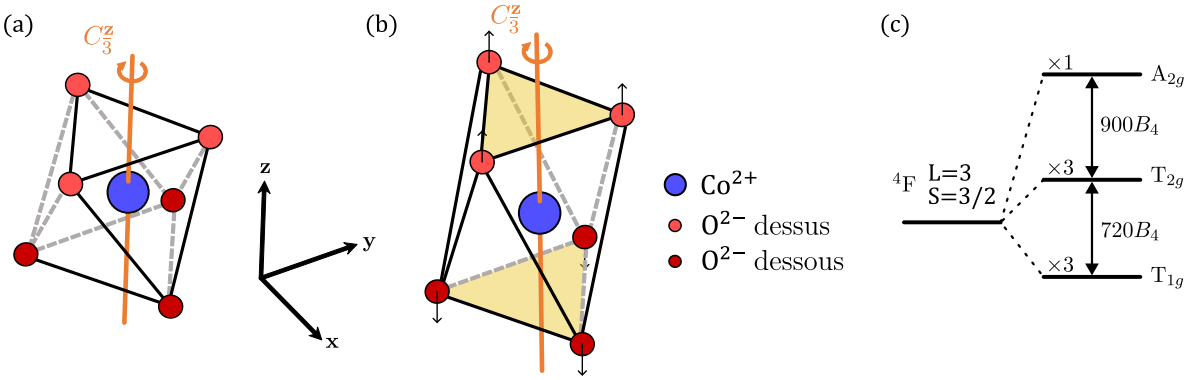


FIGURE 4.17 – Représentation schématique de l'ion cobalt (en bleu) entouré par ses ligands oxygènes (en rouge) formant un octaèdre (a) régulier, qui possède la symétrie de roto-inversion d'axe 3, notée $C_3^{\mathbf{z}}$, (b) possédant une distorsion trigonale, c'est-à-dire que les deux faces perpendiculaires à l'axe $\mathbf{z}$ *(faces de couleurs orange) sont étirées de façon symétrique de* $\pm z$*. Pour ces deux systèmes, l'axe de quantification est l'axe* $\mathbf{z}$*. (c) Décomposition de l'état* ^{4}F *de l'ion* Co^{2+} *par un champ cristallin octaédrique en prenant l'axe* $\mathbf{z}$ *comme axe de quantification. Les coefficients* B_4 *correspondent aux coefficients de champ cristallin et les niveaux d'énergie sont repérés par les symboles de Mulliken.*

$$\hat{\mathcal{O}}_4^0 = 35\hat{L}_z^4 - (30X - 25)\hat{L}_z^2 + 3\hat{X}^2 - 6\hat{X},$$
$$\hat{\mathcal{O}}_4^3 = \frac{1}{4}\left[\left(\hat{L}_+^3 + \hat{L}_-^3\right)\hat{L}_z + \hat{L}_z\left(\hat{L}_+^3 + \hat{L}_-^3\right)\right],$$

avec $\hat{X} = L(L+1)\hat{\mathbb{I}}$, $\hat{\mathbb{I}}$ l'opérateur identité, et $L = 3$. La diagonalisation de cet Hamiltonien dans la base $|LM_L\rangle$ de dimension $2L+1 = 7$, lève la dégénérescence du terme spectral ^{4}F. Cette diagonalisation révèle trois niveaux d'énergie distincts dégénérés orbitalement. Le spectre se compose d'un triplet fondamental T_{1g}, d'un triplet excité T_{2g}, séparés par une énergie de $720B_4$ et le suivant est un singulet, A_{2g}, séparé de $900B_4$ du premier niveau excité (voir la **Fig.4.17c**). Pour l'étude des propriétés de basses énergies, seul le triplet fondamental T_{1g} est pris en compte, les niveaux excités étant suffisamment séparés énergétiquement. Dans le sous-espace du niveau fondamental, les fonctions d'onde associées sont données par :

$$|\psi_{-1}\rangle = -\sqrt{\frac{5}{6}}|2\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}}|-1\rangle, \quad |\psi_0\rangle = \frac{2}{3}|0\rangle + \sqrt{\frac{5}{9}}\frac{|-3\rangle - |3\rangle}{\sqrt{2}}, \quad |\psi_1\rangle = \sqrt{\frac{1}{6}}|1\rangle + \sqrt{\frac{5}{6}}|-2\rangle.$$

Dans ce sous-espace, les opérateurs de moment cinétique $\hat{L}_\alpha$, avec $\alpha \in \{\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}\}$ se projettent via la relation suivante :

$$\hat{L}_\alpha^{(proj)} = U^\dagger \hat{L}_\alpha U, \tag{4.5}$$

où U est la matrice de passage de l'espace $\{|L, M_L\rangle\}$ vers le sous-espace $\{\psi_{-1}, \psi_0, \psi_1\}$. Dès lors, ces opérateurs s'écrivent explicitement comme :

$$\hat{L}_{\mathbf{x}}^{(proj)} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{3}{2\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{3}{2\sqrt{2}} & 0 & \frac{3}{2\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{3}{2\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{L}_{\mathbf{y}}^{(proj)} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{3i}{2\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{3i}{2\sqrt{2}} & 0 & -\frac{3i}{2\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{3i}{2\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{L}_{\mathbf{z}}^{(proj)} = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{3}{2} \end{pmatrix}.$$

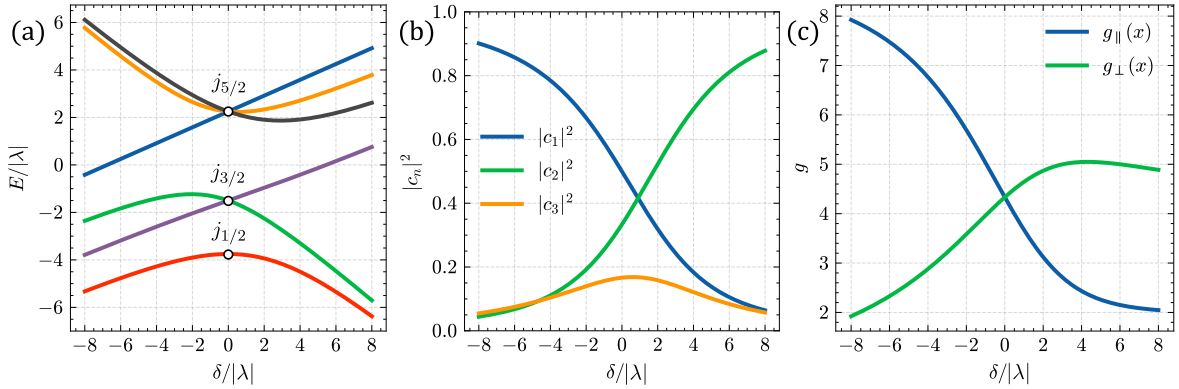


FIGURE 4.18 – Évolution des niveaux d'énergie et propriétés du doublet fondamental en fonction du rapport $\delta/|\lambda|$. (a) Évolution du triplet T_{1g} sous l'action combinée du couplage spin-orbite (λ) et de la distorsion trigonale (δ). Toutes les énergies sont de dégénérescence 2. (b) Évolution des probabilités $|c_1|^2$, $|c_2|^2$ et $|c_3|^2$ associées au doublet $\left|j_{1/2}, \pm\frac{1}{2}\right\rangle$, (c) Évolution du facteur d'anisotropie d'ion libre, g, dans ce doublet. Le terme $g_\perp$ fait référence au plan $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$, tandis que $g_\parallel$, fait référence à la direction $\mathbf{z}$.

Les trois projections du moment orbital ont la particularité de s'écrire comme $\hat{L}_\alpha^{(proj)} \equiv -3/2\hat{l}_{\alpha,eff}$, avec $l_{eff} = 1$. Cette relation signifie que la structure initiale complexe contenue dans la base $\{|L, M_L\rangle\}$ se comporte, dans le triplet de plus basse énergie, comme un moment orbital effectif $l_{eff} = 1$ multiplié par un facteur $-3/2$. Dans ce sous-espace, le moment orbital étant non nul, l'ajout du couplage spin-orbite va lever la dégénérescence du niveau T_{1g}. L'Hamiltonien de spin-orbite dans ce sous-espace s'écrit de la manière suivante :

$$H_{\mathrm{SO}} = -3/2\lambda\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{l}}_{eff}. \tag{4.6}$$

Ici λ est la constante de couplage spin-orbite qui dépend de la nature de l'ion métallique. Dans le cas de l'ion Co^{2+} elle est comprise dans l'intervalle [-190, -168] cm^{-1} (= $[-24, -21]$ meV) **[102, 103]**. En réalité, dans un cristal, l'octaèdre formé par les oxygènes autour du cobalt n'est pas tout à fait régulier, et pour en tenir compte on rajoute un terme de déformation. Dans notre modèle simplifié, cette distorsion agit de manière symétrique sur les triangles supérieurs et inférieurs par une simple élévation le long de l'axe de quantification. Cette déformation trigonale (le long de l'axe 3) est montrée sur la **Fig.4.17b**, où les triangles concernés sont marqués en jaune. Dans le niveau fondamental T_{1g}, cette distorsion trigonale s'écrit comme :

$$H_{\mathrm{trig}} = \delta(\hat{l}_z^2 - 2/3)$$
$$H_{\mathrm{trig}} = \delta\hat{\mathcal{O}}_2^0,$$

avec $\hat{\mathcal{O}}_2^0 = 3\hat{l}_z^2 - \hat{X}$ **[101]**. Le paramètre δ permet de contrôler l'amplitude de la distorsion, quant à son signe, il permet d'obtenir soit une élongation soit une compression des faces perpendiculaires à l'axe de quantification. Avec l'introduction du couplage spin-orbite et de la distorsion trigonale, il est commode d'utiliser la base $\{|m_l, m_s\rangle\}$ avec $m_l \in \{1, 0, -1\}$ et $m_s \in \{3/2, 1/2, -1/2, -3/2\}$, de dimension $(2S+1)(2l_{eff}+1) = 12$. En effet, dans le niveau fondamental T_{1g}, $S = 3/2$ et $l_{eff} = 1$. La projection maximale du moment angulaire total est $m_j = 5/2$, avec $m_j \in \{1/2, 3/2, 5/2\}$. Sur la **Fig.4.18a** est montrée la séparation des niveaux d'énergie du niveau fondamental (T_{1g}) en fonction du paramètre δ/λ. À $\delta = 0$, qui correspond à une contribution uniquement de spin-orbite, le niveau T_{1g} se décompose en un niveau $j_{1/2}$

de dégénérescence 2, un niveau $j_{eff} = 3/2$ de dégénérescence 4 et un niveau $j_{eff} = 5/2$ de dégénérescence 6. À ce point particulier, les énergies dépendent uniquement de la contribution spin-orbite :

$$E_j = -\frac{3\lambda}{4}\left[j(j+1) - l_{eff}(l_{eff}+1) - S(S+1)\right], \tag{4.7}$$

et l'énergie qui sépare deux niveaux successifs est donnée par :

$$E_{3/2} - E_{1/2} = -\frac{9}{4}\lambda, \tag{4.8}$$

$$E_{5/2} - E_{3/2} = -\frac{15}{4}\lambda. \tag{4.9}$$

En prenant $\lambda \approx -20$ meV (≈ -160 cm^{-1}), l'excitation du doublet $j_{1/2}$ vers le multiplet $j_{3/2}$ donne une énergie de 30 meV. Cette énergie calculée est en accord avec la mesure de diffusion inélastique de neutrons, où l'on avait observé le premier niveau de champ cristallin présenté dans la **Sec.4.2.3**. L'évolution en fonction du rapport $\delta/|\lambda|$ montre que pour toutes les valeurs prises par la distorsion trigonale, l'état fondamental est un doublet ($j_{eff} = 1/2$) de Kramers qui s'exprime de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
\left|j_{1/2}, +\frac{1}{2}\right\rangle &= c_1\left|-1, \frac{3}{2}\right\rangle + c_2\left|0, \frac{1}{2}\right\rangle + c_3\left|1, -\frac{1}{2}\right\rangle \equiv |\psi_+\rangle\,, \\
\left|j_{1/2}, -\frac{1}{2}\right\rangle &= c_1\left|1, -\frac{3}{2}\right\rangle + c_2\left|0, -\frac{1}{2}\right\rangle + c_3\left|-1, \frac{1}{2}\right\rangle \equiv |\psi_-\rangle\,,
\end{aligned} \tag{4.10}$$

avec les coefficients c_1, c_2 et c_3 satisfaisant à la relation de normalisation $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$. L'évolution des amplitudes au carré de ces coefficients en fonction du rapport $\delta/|\lambda|$ est présentée sur la **Fig.4.18b**. Les expressions analytiques de ces coefficients sont données dans le livre **[104]**. En fonction du signe de δ, on distingue deux cas. Le premier concerne la limite où $\delta \ll 0$, correspondant à une compression de l'octaèdre. Le coefficient $|c_1|^2$ tend vers 1 tandis que les autres tendent vers 0 (**Fig.4.18b**). D'après les expressions de l'**Eq.4.10**, le doublet devient un état de projection maximale, purement décrit par $m_s = \pm 3/2$, et $m_l = \pm 1$. La description du doublet $j_{1/2}$ restant valide dans toute la gamme δ/λ considérée. Un modèle d'Hamiltonien n'intégrant que cet état de plus basse énergie peut être justifié si le premier niveau excité provenant de $j_{3/2}$ reste éloigné du fondamental et des valeurs des interactions d'échange magnétiques.

Dans le second cas, $\delta > 0$, correspondant à une élongation de l'octaèdre, situation observée pour le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$, c'est le coefficient $|c_2|^2$ qui tend vers 1 et les autres vers 0. D'après l'**Eq.4.10**, cela correspond à un état où la projection du moment orbital est $m_l = 0$. Malgrès cette suppression partielle du moment orbital, l'état fondamentale prut être décrit par un état $j_{eff} = 1/2$. Cette approximation se justifie car expérimentalement le premier niveau d'excitation $j_{1/2}$ vers $j_{3/2}$ se trouve bien au-dessus des interactions magnétiques **[40, 41, 105, 35]**. Le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ fait partie de ces cas, car la branche principale issue de magnons disperse jusqu'à 5 meV (voir la **Sec.4.2.3**), et la seconde excitation magnétique se situe vers 15 meV, alors que la première excitation de champ cristallin se situe vers 30 meV. Ces mesures valident l'approche consistant à traiter l'Hamiltonien d'échange projeté sur le doublet de l'état fondamental. Ainsi, en définissant un opérateur de projection $\hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}}$ qui

projette l'opérateur de spin $\hat{\mathbf{S}}$ sur l'état fondamental du doublet $j_{eff} = 1/2$, on peut montrer que :

$$\hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}} \hat{S}^{\alpha} \hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} \langle \psi_+ | \hat{S}^{\alpha} | \psi_+ \rangle & \langle \psi_+ | \hat{S}^{\alpha} | \psi_- \rangle \\ \langle \psi_- | \hat{S}^{\alpha} | \psi_+ \rangle & \langle \psi_- | \hat{S}^{\alpha} | \psi_- \rangle \end{pmatrix}.$$

Ces opérateurs projetés se décomposent naturellement dans la base des matrices de Pauli :

$$\hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}} \hat{S}^{\alpha} \hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \sum_{\beta \in \{\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z}\}} \Lambda_{\alpha,\beta} \hat{\sigma}^{\beta}, \tag{4.11}$$

$$= \sum_{\beta \in \{\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z}\}} \Lambda_{\alpha,\beta} \hat{s}^{\beta}, \tag{4.12}$$

où σ^{α} sont les matrices de Pauli, $\hat{s}^{\beta}$ est le spin effectif de norme $s = 1/2$ décrit dans ce sous-espace, et $\Lambda_{\alpha,\beta}$ un tenseur diagonal décrit dans la base $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$. Dans la base du doublet fondamental, les opérateurs S^x et S^y ont les éléments diagonaux nuls grâce à la relation $\langle \psi_{\pm} | S^{\pm} | \psi_{\pm} \rangle = 0$. De ce fait, on obtient les relations :

$$\hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}} \hat{S}^{\mathbf{x}} \hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}} = \Lambda_{\perp} \hat{s}^{\mathbf{x}}, \quad \hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}} \hat{S}^{\mathbf{y}} \hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}} = \Lambda_{\perp} \hat{s}^{\mathbf{y}}, \quad \hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}} \hat{S}^{\mathbf{z}} \hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}} = \Lambda_{\parallel} \hat{s}^{\mathbf{z}}, \tag{4.13}$$

avec l'expression des tenseurs associés qui s'expriment comme :

$$\Lambda_{\parallel} \equiv 2 \langle \psi_{\pm} | \hat{S}^{\mathbf{x},\mathbf{y}} | \psi_{\mp} \rangle = 3c_1^2 + c_2^2 - c_3^2, \quad \Lambda_{\perp} \equiv 2 \langle \psi_{\pm} | \hat{S}^{\mathbf{z}} | \psi_{\pm} \rangle = 2c_2^2 + 2\sqrt{3} c_1 c_3.$$

Dans cet état fondamental, on définit l'opérateur moment magnétique $\hat{\mathbf{M}} = \left(2\hat{\mathbf{S}} - 3/2\hat{\mathbf{L}}\right)$, qui, sous un champ magnétique externe $\mathbf{B} = (B^{\mathbf{x}}, B^{\mathbf{y}}, B^{\mathbf{z}})$, donne la contribution Zeeman : $H_z = \mu_B \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{M}}$. En particulier, on peut calculer l'énergie qu'il faut apporter pour lever la dégénérescence du doublet fondamental sous l'effet de la contribution Zeeman :

$$\hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}} \hat{M}^{e_{1,2}} \hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}} = g_{\perp} \hat{s}^{\mathbf{x},\mathbf{y}}, \tag{4.14}$$

$$\hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}} \hat{M}^{e_3} \hat{\mathcal{P}}_{\frac{1}{2}} = g_{\parallel} \hat{s}^{\mathbf{z}}, \tag{4.15}$$

où g est le tenseur de Landé du doublet fondamental qui s'exprime à l'aide des coefficients c_1, c_2 et c_3 comme :

$$g_{\perp} \equiv 2 \langle \psi_{\pm} | \hat{M}^{\mathbf{x},\mathbf{y}} | \psi_{\mp} \rangle = 4\sqrt{3} c_1 c_3 + 4c_2^2 - 3\sqrt{2} c_2 c_3, \tag{4.16}$$

$$g_{\parallel} \equiv 2 \langle \psi_{\pm} | \hat{M}^{\mathbf{z}} | \psi_{\pm} \rangle = 9c_1^2 + 2c_2^2 - 5c_3^2. \tag{4.17}$$

L'évolution des tenseurs $g_{\perp}$ et $g_{\parallel}$ en fonction du ratio $\delta/|\lambda|$ est illustrée sur la **Fig.4.18c**. On distingue deux cas liés au signe de la distorsion. Lorsque $\delta < 0$ (compression trigonale), le fondamental est décrit par $g_{\parallel} > g_{\perp}$. Cette configuration génère une anisotropie d'axe facile d'aimantation selon la direction $\mathbf{z}$. À l'inverse, lorsque $\delta > 0$ (élongation trigonale), le fondamental est décrit par $g_{\perp} > g_{\parallel}$, ce qui se traduit par une anisotropie de plan facile d'aimantation

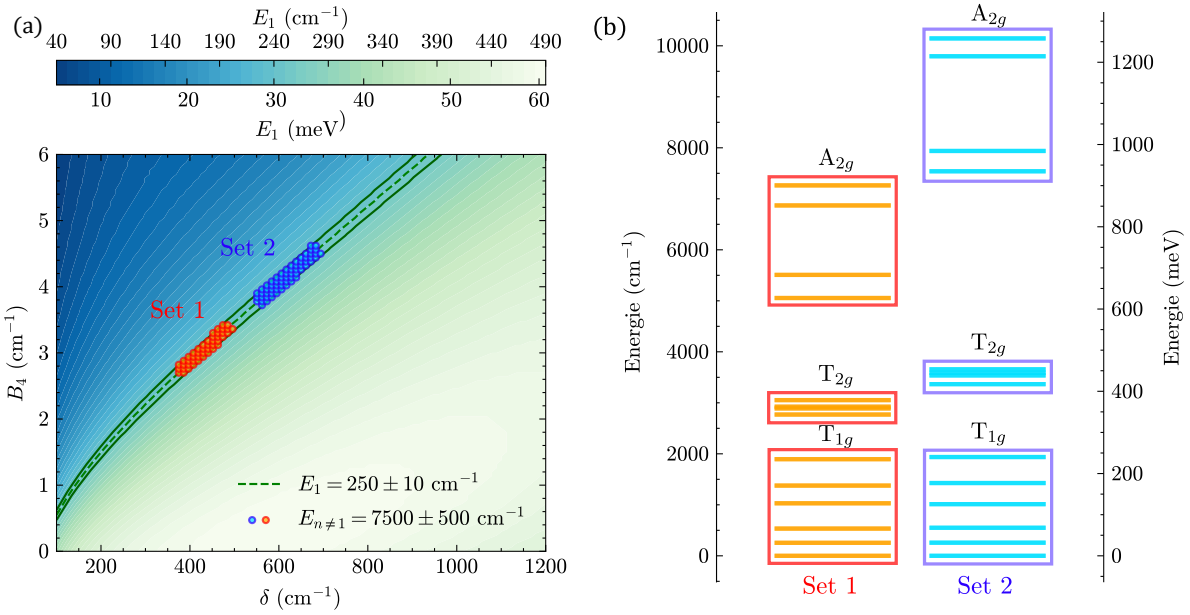


FIGURE 4.19 – (a) Carte de densité du premier niveau excité E_1 en fonction des paramètres B_4 et δ. La courbe verte délimite la région où $E_1 = 250 \pm 10$ cm^{-1} $(= 31 \pm 1$ $meV)$. Les points orange (set 1) et bleus (set 2) correspondent aux couples (B_4, δ) satisfaisant simultanément $E_1 = 250 \pm 10$ cm^{-1} et présentant un niveau d'énergie $E_{n\neq 1} = 7500 \pm 500$ cm^{-1} $(= 930 \pm 60$ $meV)$. (b) Niveaux d'énergies calculés pour le couple $(B_4, \delta) = (2.8, 400)$ cm^{-1} correspondant au set 1 et le couple $(B_4, \delta) = (4.25, 650)$ cm^{-1}, correspondant au set 2.

entre la direction $\mathbf{z}$ et le plan $(\mathbf{x}, \mathbf{y})$. C'est ce dernier cas qui est observé expérimentalement dans $BaCo_2(AsO_4)_2$, où les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température montrent une anisotropie planaire dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$. De plus, les mesures d'aimantation en fonction de la température pour ces mêmes directions révèlent un moment à saturation plus élevé lorsque le champ est appliqué suivant le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ plutôt que suivant l'axe $\mathbf{c}$. Cela est cohérent avec le fait que le moment effectif $\mu^{\alpha}_{eff} = g_{\alpha}\sqrt{s(s+1)}$ et l'aimantation à saturation $M^{\alpha} = g_{\alpha} s$ sont tous deux plus élevés dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ que suivant la direction $\mathbf{c}$. Ce composé se place donc dans le cas où $\delta > 0$ et $g_{\perp} > g_{\parallel}$ en établissant la correspondance $\{\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}\} = \{\mathbf{a}^*, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$.

Pour calculer les niveaux d'énergie de champ cristallin de $BaCo_2(AsO_4)_2$, nous devons considérer l'espace complet donné par $L = 3$ et $S = 3/2$ en prenant en compte les contributions de spin-orbite et de la distorsion trigonale. Les mesures de spectroscopie optique et de diffusion inélastique de neutrons fournissent des contraintes sur les valeurs des niveaux de champ cristallin. En effet, le premier niveau excité est observé vers 30 meV, et les mesures optiques ont permis d'observer une bande intermédiaire vers 1500 cm^{-1} (= 190 meV) ainsi qu'une bande à plus haute énergie vers 7500 cm^{-1} ($\approx$ 1 eV). Pour déterminer les valeurs de B_4 et δ, on fixe d'abord la valeur du couplage de spin-orbite à $\lambda = -170$ cm^{-1} (= −21 meV). Ensuite, nous imposons deux conditions : le premier niveau d'énergie doit se situer à $E_1 = 250 \pm 10$ cm^{-1} (= 31 ± 1 meV, pour reproduire le niveau observé en diffusion des neutrons, voir la **Fig.4.14**) et un second niveau excité $E_n \neq E_1$ doit vérifier $E_n = 7500 \pm 500$ cm^{-1} (= 930 ± 60 meV, pour reproduire le dernier mode observé en spectroscopie optique, voir la **Fig.4.16**). Ces contraintes sont choisies pour satisfaire les mesures expérimentales de diffusion de neutrons et de spectroscopie optique. L'exploration de l'espace des paramètres B_4 et δ révèle deux ensembles de solutions compatibles avec les contraintes fixées. Ces solutions sont indiquées par les points de

couleur orange *set* 1 et bleu *set* 2 sur la **Fig.4.19a**. Pour les couples de valeurs appartenant au même *set*, les niveaux d'énergie calculés sont quasi-identiques aux mêmes énergies et sont montrés sur la **Fig.4.19b**. Les premiers niveaux d'énergie jusqu'à 2000 cm^{-1} (= 250 meV) sont quasi identiques pour les deux *set*. Cette région est composée de 12 niveaux d'énergie correspondant à la séparation du niveau T_{1g} sous l'effet du couplage spin-orbite et de la distorsion trigonale (voir la **Fig.4.18a**). Les différences commencent à apparaître aux énergies supérieures. Le niveau T_{2g} se situe vers 3000 cm^{-1} (= 372 meV) dans les deux *set* et le groupe A_{2g} se disperse entre 7000 cm^{-1} et 7500 cm^{-1} (entre 870 et 930 meV) pour le *set* 1 et entre 7500 cm^{-1} et 10000 cm^{-1} (entre 930 et 1024 meV) pour le *set* 2. Pour les deux *set* de solutions, cette modélisation du champ cristallin avec la distorsion trigonale ne permet pas de rendre compte des observations. En effet, le groupe de niveaux appartenant à T_{2g} persiste systématiquement vers 3000 cm^{-1}. Cette bande d'énergie n'a pas été observée expérimentalement, ce qui suggère que la modélisation de la distorsion simplifiée ne parvient pas à capturer tous les aspects de la physique du matériau $BaCo_2(AsO_4)_2$. L'écart entre la théorie et l'expérience suggère des contributions supplémentaires provenant de la distorsion réelle qui doivent être considérées pour reproduire fidèlement le spectre expérimental.

4.3.2 Modélisation du champ cristallin dans le cadre d'une distorsion réaliste

Déclaration des contributions

Pour le matériau $BaCo_2(AsO_4)_2$, les données de diffraction des rayons X montrent que l'environnement de l'ion cobalt est plus complexe que l'octaèdre régulier soumis à une distorsion trigonale. En effet, l'octaèdre est déformé de sorte qu'il abaisse la symétrie du site local à $C_3^{\mathbf{z}}$, il perd son centre d'inversion. L'environnement de l'ion Co^{2+} entouré par les ions O^{2-} est montré sur la **Fig.4.20a**. Cette symétrie locale impose l'invariance de l'Hamiltonien du champ cristallin (voir l'**Eq.5.16** de l'Annexe **5.7.1**), qui se traduit par l'égalité :

$$C_3^{\mathbf{z}} H^O_{\text{CEF}} \left(C_3^{\mathbf{z}}\right)^{-1} = H^O_{\text{CEF}}.$$

Dès lors, il vient pour les éléments de matrice :

$$\begin{aligned} \langle l, m_l' | H^O_{\text{CEF}} | l, m_l \rangle &= \langle l, m_l' | \left(C_3^{\mathbf{z}}\right)^{-1} C_3^{e_3} H^O_{\text{CEF}} \left(C_3^{\mathbf{z}}\right)^{-1} C_3^{e_3} | l, m_l \rangle && (4.18) \\ &= e^{+i m_l' \frac{2\pi}{3}} e^{+i m_l \frac{2\pi}{3}} \langle l, m_l' | H^O_{\text{CEF}} | l, m_l \rangle. && (4.19) \end{aligned}$$

Donc si $\langle l m_l' | H^O_{\text{CEF}} | l m_l \rangle \neq 0$, nous devons avoir :

$$e^{-i(m_l' - m_l)\frac{2\pi}{3}} = 1 \Longrightarrow m_l' - m_l = 0 \pmod 3. \tag{4.20}$$

En combinant cette contrainte avec les règles de sélection données dans la **Sec.4.3.1**, qui imposent $m_l - m_l' = q$, on obtient que $q = 0 \pmod 3$. Par conséquent, les seuls couples (k, q) autorisés par la symétrie $C_3^{\mathbf{z}}$ sont : $(2,0), (4,0)$ et $(4, \pm 3)$. L'Hamiltonien doit de plus être hermitien, ce qui impose $B_k^{-q} = (-1)^q \left(B_k^q\right)^*$ et nous obtenons la relation $B_4^{-3} = -\left(B_4^3\right)^*$. L'Hamiltonien de champ cristallin s'écrit finalement sous la forme compacte :

$$H^C_{\text{CEF}} = \xi \hat{C}_2^0 + \alpha \hat{C}_4^0 + \beta \left(\hat{C}_4^{-3} - \hat{C}_4^3\right) + i\gamma \left(\hat{C}_4^{-3} + \hat{C}_4^3\right), \tag{4.21}$$

où ξ, α, β et γ sont les coefficients de champ cristallin de Racah. Les valeurs des constantes : $\langle r^2\rangle$, $\langle r^4\rangle$, θ_2 et θ_4 sont données en annexe **5.7.1**. Cette expression peut se réécrire avec les opérateurs de Stevens utilisés précédemment :

$$H^O_{\text{CEF}} = B^0_2\hat{\mathcal{O}}^0_2 + B^0_4\hat{\mathcal{O}}^0_4 + B^3_4(c)\hat{\mathcal{O}}(c)^3_4 + iB^3_4(s)\hat{\mathcal{O}}(s)^3_4, \tag{4.22}$$

où $B^0_2 = \langle r^2\rangle\theta_2 A^0_2$, $B^0_4 = \langle r^4\rangle\theta_4 A^0_4$, $B^3_4(c) = \langle r^4\rangle\theta_4 A^3_4$ et $B^3_4(s) = \langle r^4\rangle\theta_4 A^{-3}_4$ sont les coefficients de Stevens. Cet Hamiltonien, se compose de la partie octaédrique $\propto \hat{\mathcal{O}}^0_4 + \hat{\mathcal{O}}(c)^3_4$, de la partie de distorsion trigonale $\propto \hat{\mathcal{O}}^0_2$ (opérateur contenu dans l'**Eq.4.4**) et d'un nouveau terme de distorsion causé par la perte du centre d'inversion $\propto \hat{\mathcal{O}}(s)^3_4$. On remarque aussi un paramètre de champ cristallin supplémentaire $B^3_4(c)$ devant l'opérateur $\hat{\mathcal{O}}(c)^3_4$. Les paramètres $\{\xi, \alpha, \beta, \gamma\}$ ont été initialement calculés dans un modèle de charges ponctuelles en utilisant les positions des atomes dans la maille à 300 K (voir la **Sec.4.1.1**), mais n'ont pas permis d'obtenir des résultats convaincants. Néanmoins, ce calcul a permis d'établir que la contribution γ (qui provient des ions de baryum éloignés des ions cobalt) est négligeable et peut être ignorée de l'analyse. Les trois autres termes ont donc été traités comme des paramètres ajustables. Le spectre $\{E_\mu, |\psi_\mu\rangle\}$ de l'Hamiltonien total $H^O_{\text{CEF}} + H_{\text{SO}}$ a été calculé en cherchant manuellement les valeurs de $\{\xi, \alpha, \beta\}$ pour tenir compte des effets de covalence qui ne sont pas pris en compte dans notre modèle de charge ponctuelle. Ces paramètres sont ajustés pour reproduire simultanément la susceptibilité magnétique $\chi_{\alpha\beta}(T)$, la courbe d'absorbance optique $\alpha(\mathcal{E}, T)$ et le premier niveau de champ cristallin obtenu par diffusion inélastique des neutrons. La susceptibilité magnétique est calculée à partir de la formule de la susceptibilité de Van Vleck **[106]** :

$$\chi_{\alpha\beta}(T) = \frac{1}{Z}\sum_\mu \hat{P}_\mu \left[\sum_{\substack{\nu \\ E_\nu \neq E_\mu}} \frac{\hat{\mathcal{U}}^{\mu\nu}_{\beta\alpha}}{k_B T} - \sum_{\substack{\nu \\ E_\nu \neq E_\mu}} \frac{\hat{\mathcal{U}}^{\mu\nu}_{\alpha\beta} + \hat{\mathcal{U}}^{\mu\nu}_{\beta\alpha}}{E_\mu - E_\nu} \right], \tag{4.23}$$

où Z est la fonction de partition, $\hat{P}_\mu = e^{-E_\mu/k_B T}$ est le poids de Boltzmann associé à l'énergie E_μ et $\hat{\mathcal{U}}^{\mu\nu}_{\beta\alpha} = \hat{\mathcal{M}}^{\mu\nu}_\beta \hat{\mathcal{M}}^{\mu\nu}_\alpha$ avec $\hat{\mathcal{M}}^{\mu\nu}_\beta = \langle\psi_\mu|(\hat{L}_\alpha + 2\hat{S}_\alpha)|\psi_\mu\rangle$, le moment magnétique total. L'absorbance optique est quant à elle donnée par :

$$\alpha(\mathcal{E}, T) = \alpha_0 e \frac{1}{Z}\sum_\mu \hat{\mathcal{P}}_\mu \sum_{\substack{\nu \\ E_\nu \neq E_\mu}} \frac{\hat{\mathcal{M}}^{\mu\nu}_{xy}\hat{\mathcal{M}}^{\nu\mu}_{xy}\,\mathcal{E}\,\delta\mathcal{E}}{(E_\nu - E_\mu - \mathcal{E})^2 + (\delta\mathcal{E})^2}, \tag{4.24}$$

où l'élément de matrice $\hat{\mathcal{M}}^{\nu\mu}_{xy} = \frac{1}{\sqrt{3}}\langle\psi_\nu|(\hat{L}_x + 2\hat{S}_x) + (\hat{L}_y + 2\hat{S}_y)|\psi_\mu\rangle$ pour un cristal avec l'axe trigonal aligné avec le faisceau incident. Pour un faisceau incident non polarisé $\alpha_0 = (2\mu_0\mu_B^2)/(c\hbar V_c) \approx 0.218$ cm^{-1}, avec V_c le volume de l'échantillon, e l'épaisseur de l'échantillon et $\delta\mathcal{E}$ le profil de la raie spectrale. En contraignant le modèle à reproduire les niveaux de champ cristallin ainsi que les courbes de susceptibilité magnétique, nous avons trouvé un jeu de paramètres optimal : $(\xi, \alpha, \beta, \lambda) = (75.0, 67.5, 98.0, -235.0)$ exprimés en cm^{-1} ($(\xi, \alpha, \beta, \lambda) = (9.3, 8.4, 12.2, -30.1)$ exprimés en meV). Ces paramètres permettent de reproduire globalement les observables expérimentales, illustrées sur les figures **4.20** et **4.21**. La **Fig.4.20b** montre la superposition du spectre d'absorbance expérimental ainsi que de celui calculé via l'expression de l'**Eq.4.24**. L'excellent accord entre la théorie et l'expérience permet de valider une partie de notre modèle.

La **Fig.4.20a** présente l'ensemble des niveaux d'énergie obtenus pour le jeu de paramètres optimal. Le premier niveau d'énergie est calculé à 242 cm^{-1} ($\approx$ 30 meV) ce qui est en bon accord avec les mesures de diffusion inélastique de neutrons (voir l'encadré de la **Fig.4.20b**). Ensuite, l'ensemble des niveaux d'énergie est redistribué : les anciens modes calculés entre

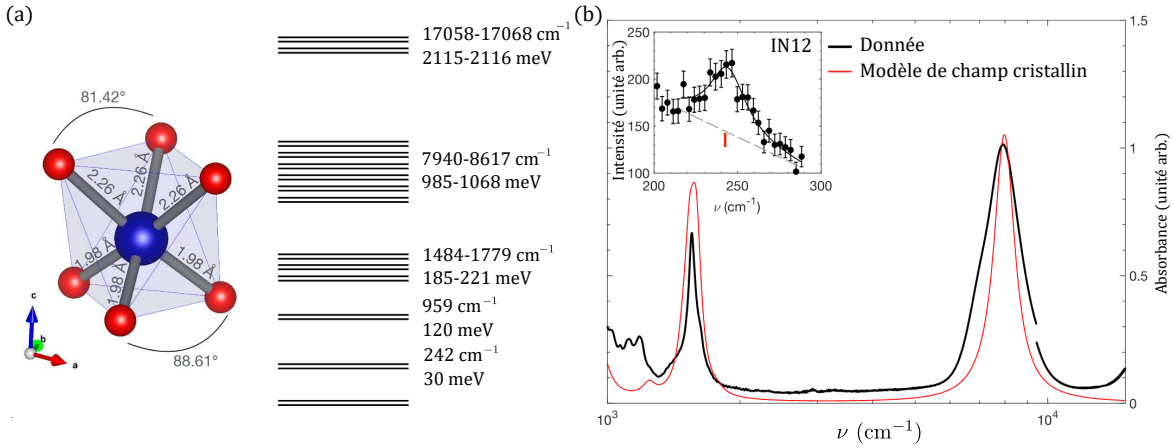


*FIGURE 4.20 – (a) Gauche : représentation de l'ion cobalt Co^{2+} entouré par les ions oxygène O^{2-} dans le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$. Droite : spectre des niveaux d'énergie obtenus à partir du modèle d'Hamiltonien de l'**Eq.4.21**. (b) Absorbance optique calculée (en rouge) et mesurée (en noir, voir la **Sec.4.2.5**). L'encadré montre les données de diffusion inélastique de neutrons sur l'instrument IN12 (voir la **Sec.4.2.3**). La barre verticale en rouge indique la position du premier niveau excité de champ cristallin.*

500 et 1000 cm^{-1} sont décalés à 1000 et 1500 cm^{-1}, de même pour les niveaux vers 3000 cm^{-1} qui sont décalés vers 8000 cm^{-1} en accord avec les observations. Un nouveau groupe de niveau d'énergie est calculé vers 17000 cm^{-1}. Cette redistribution des niveaux d'énergie permet de résoudre l'écart majeur obtenu sur le modèle avec simplement la prise en compte d'une distorsion trigonal.

Les figures **Fig.4.21a,b** présentent les susceptibilités magnétiques selon les axes cristallographiques $\mathbf{a}^*$ et $\mathbf{c}$ calculées avec notre modèle et mesurées expérimentalement (voir la **Sec.4.2.1**). La susceptibilité $\chi_{\mathbf{a}^*,\mathbf{a}^*}$ reproduit assez bien l'expérience. Si l'on compare les susceptibilités $\chi_{\mathbf{a},\mathbf{a}}$ et $\chi_{\mathbf{a}^*,\mathbf{a}^*}$ calculées, on remarque que ces composantes sont exactement les mêmes, ce qui signifie que l'anisotropie magnétocristalline n'a pas de préférence dans le plan $(\mathbf{a},\mathbf{b})$. La susceptibilité $\chi_{\mathbf{c},\mathbf{c}}$ selon l'axe trigonal présente un désaccord systématique : elle est toujours calculée en dessous de la valeur expérimentale d'un facteur 3/4 à 300 K. Cette limitation suggère une contribution supplémentaire négligée dans notre modèle. On peut penser au diamagnétisme des atomes libres (constante visible à haute température) et aux contributions liées à l'Hamiltonien d'échange (visible à basse température), ce qui ne changera pas nos conclusions qui seront explicitées dans le paragraphe suivant. Comme pour le modèle précédent, le doublet fondamental peut être assimilé à un pseudo-spin $\frac{1}{2}$ associé à un facteur gyromagnétique anisotrope $g_c \approx 2.5$ le long de l'axe $\mathbf{c}$ et $g_{ab} = 5.3$ dans le plan $(\mathbf{a},\mathbf{b})$ donnant lieu à un rapport de $g_{\mathbf{c}}/g_{\mathbf{ab}} \approx 0.47$. Les moments effectifs calculés sont de $\mu^{\mathbf{a}}_{eff} \approx 4.60\ \mu_B$/Co et de $\mu^{\mathbf{c}}_{eff} \approx 2.15\ \mu_B$/Co suivant $\mathbf{a}$ et $\mathbf{c}$, respectivement. Les aimantations à saturations correspondantes sont $M^{\mathbf{a}}_s = 2.65\ \mu_B$ et $M^{\mathbf{c}}_s = 1.25\ \mu_B$. Ces valeurs sont cohérentes avec nos valeurs expérimentales **Sec.4.2.1**. À partir de cette étude, on obtient la projection des spins dans le doublet fondamental qui s'écrit comme $\hat{S}^{\mathbf{x}} = g_{ab}\hat{s}^{\mathbf{x}}$, $\hat{S}^{\mathbf{y}} = g_{ab}\hat{s}^{\mathbf{y}}$ et $\hat{S}^{\mathbf{z}} = g_c\hat{s}^{\mathbf{z}}$. Dès lors, l'Hamiltonien d'échange qui décrit comment les spins effectifs dans le doublet fondamental se couplent entre eux, s'écrit comme :

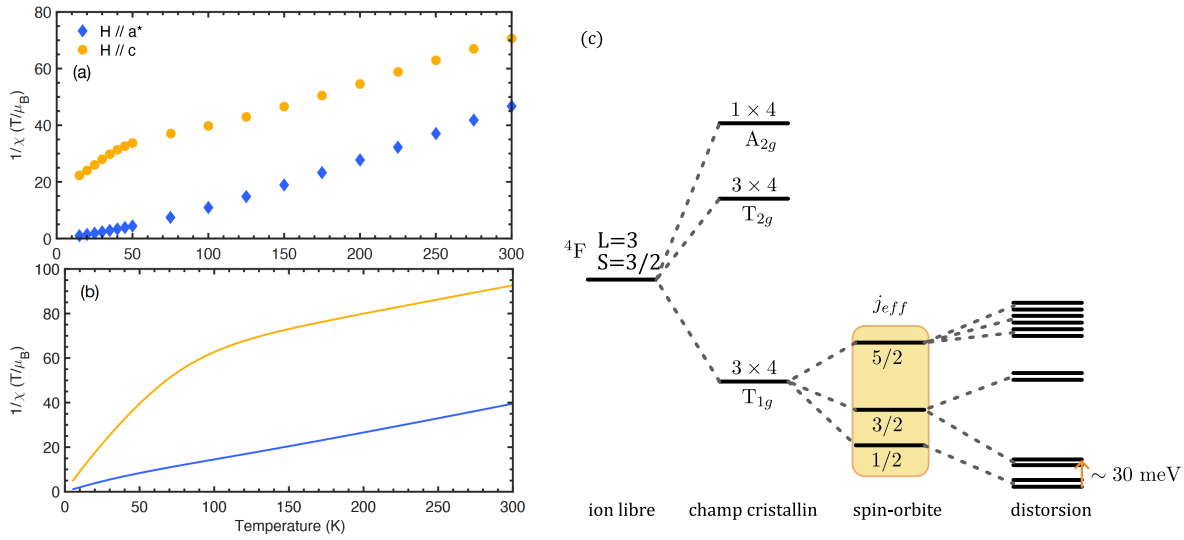


FIGURE 4.21 – Inverse de la susceptibilité magnétique suivant les axes cristallographiques $\mathbf{a}^*$ *et* $\mathbf{c}$ *(a) mesurées (voir la* ***Sec.4.2.1****) et (b) calculées. (c) Spectre (non à l'échelle) des niveaux d'énergie obtenus en considérant le champ cristallin, le couplage spin-orbite et la distorsion réaliste.*

$$H = -\sum_n \sum_{\langle ij \rangle_n} J_n \left(g_{ab}^2 \left(\hat{s}_i^{\mathbf{x}} \hat{s}_j^{\mathbf{x}} + \hat{s}_i^{\mathbf{y}} \hat{s}_j^{\mathbf{y}} \right) + g_c^2 \hat{s}_i^{\mathbf{z}} \hat{s}_j^{\mathbf{z}} \right), \tag{4.25}$$

où $\langle ij \rangle_n$ correspond à la somme sur les $n^{\text{ème}}$ voisins. La **Fig.4.21c** résume la séparation des niveaux d'énergie de l'Hamiltonien de l'**Eq.4.21** du niveau T_{text1g} en terme de niveaux j_{eff}.

Les deux approches décrites dans cette section convergent vers un résultat important : la configuration spectroscopique 4F de l'ion cobalt Co^{2+} peut se caractériser par un doublet $j_{eff} = 1/2$, une fois pris en compte le terme de champ cristallin, le couplage spin-orbite et le terme de distorsion (trigonale ou réaliste). Ce doublet peut être décrit par un spin effectif 1/2 habillé d'un tenseur g anisotrope qui encode l'anisotropie magnétique de l'ion Co^{2+} dans $BaCo_2(AsO_4)_2$. Grâce aux mesures de susceptibilité magnétique dans les directions cristallographiques combinées aux mesures des niveaux de champ cristallin par spectroscopie optique et par mesures de diffusion inélastique de neutrons, on montre que la modélisation réaliste de la déformation était nécessaire. L'ajustement des paramètres grâce aux données expérimentales a établi que le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ présente une anisotropie planaire de plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, que nous avons pu quantifier : $g_c \approx 2.5$ et $g_\perp \approx 5.3$ ($g_{ab}/g_\parallel \approx 0.5$). Ces valeurs et ces conclusions sont cohérentes avec les études précédentes menées sur ce composé qui ne disposaient pas des mesures de niveaux de champ cristallin pour affiner leur jeu de paramètres **[48, 107, 108, 109, 110]**. Notre modèle de champ cristallin incluant le couplage spin-orbite et la déformation réelle ne prédit aucune anisotropie supplémentaire dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$. Cette anisotropie planaire ne peut pas expliquer la direction privilégiée des spins suivant l'axe $\mathbf{b}$ observée expérimentalement ni même la présence systématique du gap dans la dispersion des ondes de spins. Cela signifie que d'autres termes anisotropes de nature différente sont à prendre en compte pour une description complète de $BaCo_2(AsO_4)_2$.

4.3.3 Construction d'un Hamiltonien effectif

L'analyse du champ cristallin de la **Sec.4.2.5** nous a fourni plusieurs informations sur la nature de l'état fondamental et sa description par un spin effectif 1/2, ainsi que sur l'anisotropie planaire de $BaCo_2(AsO_4)_2$. Ces résultats fournissent le point de départ pour la construction de notre Hamiltonien. Cependant, comme évoqué précédemment, l'anisotropie de l'ion libre ne peut pas expliquer à elle seule l'arrangement des spins proposé par les mesures de neutrons polarisés, ni le gap dans les ondes de spin. Cela signifie que l'ingrédient principal a été jusqu'à maintenant ignoré. Pour apporter une solution à ce problème, nous proposons d'ajouter de l'anisotropie au travers des couplages magnétiques. Cette anisotropie est d'une autre nature que celle de l'ion libre et fait l'objet de cette section. Notre approche consiste à construire un modèle d'Hamiltonien d'interactions se basant sur trois hypothèses essentielles :

- **La modélisation de $BaCo_2(AsO_4)_2$ par un réseau en nid d'abeille**. Le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ se comporte comme un réseau en nid d'abeille découplé magnétiquement des autres plans suivant la direction **c**. Cela permet de réduire la complexité du système à une description par un unique plan en nid d'abeille. En effet, de précédentes études de Louis-Pierre Regnault *et al.* de magnétométrie, de longueur de corrélation magnétique **[85]**, ainsi que celle de Das *et al.* (par calcul *ab initio*) confirment que les interactions d'échange interplans sont très faibles **[84, 107]**. L'étude plus récente de Halloran *et al.* et notre étude (qui ne figure pas dans ce manuscrit) de diffusion inélastique de neutrons montrent que les excitations suivant l'axe $\mathbf{c}^*$ ne dispersent pas **[111]**. Ainsi les couplages magnétiques interplans peuvent être négligés en première approximation. Les mesures utilisant des neutrons polarisés révèlent que les spins sont quasiment alignés suivant l'axe **b**, et légèrement cantés hors du plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ d'un angle de $\sim 5.7°$ **[112]**. Nous nous en tiendrons à un modèle avec des spins alignés le long de l'axe **b** (pour une propagation des spins selon **a**) et contenus dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ dans les modélisations numériques.
- **Un mécanisme supplémentaire pour briser la symétrie de rotation dans le plan**. Pour sélectionner une direction dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, nous devons introduire un mécanisme qui brise la symétrie de l'ion libre de rotation continue. Une solution consiste à généraliser le terme d'échange de Heisenberg, qui dans sa forme la plus simple est un scalaire, par une matrice de dimension 3 qui sera notée $\mathbb{J}$. De cette manière, le choix des éléments de cette matrice permet de favoriser une certaine direction dans le plan et ainsi d'introduire de l'anisotropie d'échange. L'introduction d'échange anisotrope ce justifie par les études de Liu, Khaliullin, Sano et de Winter dans les métaux de transition $3d$, où les échanges dépendant du lien sont possibles dans les matériaux à base d'oxydes de cobalt présentant un $j_{eff} = 1/2$ comme configuration fondamentale **[29, 37, 30, 108]**.
- **Utilisation d'approches classiques et semi-classiques**. L'utilisation d'une description classique pour les spins 1/2, qui sont pourtant des objets quantiques, est justifiée par les données expérimentales. En effet, l'état fondamental de $BaCo_2(AsO_4)_2$ est une phase magnétiquement ordonnée. Les expériences de diffusion de neutrons (inélastique, en **Sec.4.2.3**, avec analyse de la polarisation, voir la **Sec.4.1.2**), de susceptibilité magnétique (voir la **Sec.4.2.1**), de mesures d'aimantation à très basse température (voir la **Sec.4.2.2**), confirment que le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ présente un ordre magnétique à longue distance à température finie, et il n'y a pas d'évidences que les fluctuations quantiques (a priori faibles devant le moment ordonné) jouent un rôle central dans l'ensemble des propriétés magnétiques de $BaCo_2(AsO_4)_2$.

L'hypothèse centrale que nous faisons ici est que l'anisotropie des interactions d'échange, en plus de l'anisotropie de l'ion libre g, va permettre de reproduire les propriétés magnétiques

observées dans $BaCo_2(AsO_4)_2$. Appliquée à des spins aux sites i et j, l'ajout de l'anisotropie d'ion libre s'écrit comme $S_i = gs_i$ et $S_j = gs_j$ soit $S_i^T \mathbb{J} S_j = s_i^T \left(g^T \mathbb{J} g\right) s_j$. Elle est directement incorporée dans les termes d'échange anisotropes. Compte tenu des incertitudes liées à l'ajustement des niveaux d'énergie obtenus dans la **Sec.4.3.1**, nous utiliserons le rapport $g_{\mathbf{c}}/g_{\mathbf{a,b}} = 0.5$.

À partir de ces éléments, nous construirons un Hamiltonien effectif projeté sur le doublet fondamental respectant les symétries du groupe ponctuel de $BaCo_2(AsO_4)_2$. Nous chercherons, grâce aux méthodes numériques (Monte Carlo, onde de spins linéaires, ...), un jeu de paramètres comprenant des interactions isotropes J et dépendantes du lien d'interaction, notées K, Γ, Γ'. L'objectif est de reproduire fidèlement nos observations expérimentales ainsi que les résultats de la littérature. Dans le reste du manuscrit, nous allons travailler dans la base Kitaev (notée RK, voir la **Fig.4.22**) qui est définie par les vecteurs $\{\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}\}$. La base dite globale est quant à elle définie par les vecteurs $\{\hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2, \hat{\mathbf{e}}_3\}$ (notée RG, voir la **Fig.4.22**). Ces vecteurs sont reliés à ceux de la base $\{\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}\}$ par :

$$\hat{\mathbf{e}}_1 \equiv \left(-\frac{1}{\sqrt{6}}, -\frac{1}{\sqrt{6}}, \sqrt{\frac{2}{3}}\right), \hat{\mathbf{e}}_2 \equiv \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}}, 0\right), \hat{\mathbf{e}}_3 \equiv \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right). \tag{4.26}$$

D'après les relations de l'**Eq.4.26**, on passe de la base Kitaev vers la base globale par l'application de la matrice unitaire $\mathcal{U}$, exprimée comme :

$$\mathcal{U} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \sqrt{\frac{2}{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{pmatrix}. \tag{4.27}$$

Il s'ensuit qu'un vecteur $\mathbf{v}$ quelconque s'écrit dans le repère RG, et inversement dans le repère RK, par les transformations suivantes :

$$\begin{pmatrix} v_{e_1} \\ v_{e_2} \\ v_{e_3} \end{pmatrix} = \mathcal{U} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} = \mathcal{U}^T \begin{pmatrix} v_{e_1} \\ v_{e_2} \\ v_{e_3} \end{pmatrix}. \tag{4.28}$$

Symétries

Les interactions d'échange magnétiques présentes dans un matériau sont contraintes par les symétries de son groupe ponctuel (c'est-à-dire les opérations de rotations, réflexions et d'inversions), et non par les translations **[113]**. Ceci résulte du fait que les symétries du groupe ponctuel sont toujours définies à une translation près. Plus précisément, la forme des couplages entre sites voisins doit respecter celle du groupe ponctuel qui laisse invariant le lien entre les deux spins considérés. Cette approche par les symétries nous permet de déterminer quelles composantes des interactions anisotropes sont autorisées pour chaque type de lien dans $BaCo_2(AsO_4)_2$. En partant du cas ne prenant en compte que les symétries du groupe ponctuel, nous allons construire un Hamiltonien effectif en identifiant d'abord les symétries du groupe ponctuel.

Hamiltonien associé au groupe ponctuel

Pour contraindre les éléments de matrices d'interactions, nous allons nous concentrer sur les éléments de symétrie du groupe ponctuel, qui laissent un lien entre un spin au site i et un spin au site j invariant sur les premiers voisins uniquement. Le matériau $BaCo_2(AsO_4)_2$ de groupe d'espace $R\bar{3}$ comprend uniquement les symétries de rotation d'axe 3 autour des ions cobalt et parallèles à l'axe $\hat{\mathbf{e}}_3$ ($C_3^{\hat{\mathbf{e}}_3}$) et le centre d'inversion au milieu d'un lien cobalt-cobalt ($\bar{1}$) premier voisin. Ces symétries sont illustrées sur la **Fig.4.22a**. Pour la notation des représentations des éléments de symétrie, nous utiliserons Γ_{RK} pour la base RK et Γ_{RG} pour la base RG. L'axe 3 ne contraint aucun lien, il permet cependant de passer de lien en lien par applications successives. Seul le centre d'inversion est pertinent ici. En effet, le centre d'inversion se trouvant au centre d'un lien premier voisin, son application sur un pseudovecteur permet d'échanger un spin au site i par un spin au site j. Mathématiquement, en ne regardant que le lien z, cela se traduit par :

$$\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(\bar{1}\right): \quad \mathbf{s}_i \rightarrow \mathbf{s}_j, \tag{4.29}$$

où l'on passe du lien z aux liens x et y par l'application de la symétrie $\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(C_3^{\hat{\mathbf{e}}_3}\right)$ [4]. On commence par prendre l'interaction spin-spin premiers voisins d'une paire d'ions Co i,j, interagissant via le lien $\mathbf{z}$ comme $\left(g_{\mathrm{RK}}\mathbf{S}_i\right)^T \mathbb{J}^{\mathbf{z}} \left(g_{\mathrm{RK}}\mathbf{S}_j\right)$, où g_{RK} est le tenseur d'anisotropie exprimé dans la base RK et $\mathbb{J}^z$ correspond à une matrice de dimension 3 à 9 paramètres reliant le site i au site j par le lien d'interaction $\mathbf{z}$ écrite dans la base RK comme :

$$\mathbb{J}^z = \begin{pmatrix} J_{xx} & J_{xy} & J_{xz} \\ J_{yx} & J_{yy} & J_{yz} \\ J_{zx} & J_{zy} & J_{zz} \end{pmatrix}. \tag{4.30}$$

L'invariance sous la symétrie d'inversion impose :

$$\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(\bar{1}\right): \quad \left(g_{\mathrm{RK}}\mathbf{s}_i\right)^T \mathbb{J}^{\mathbf{z}} \left(g_{\mathrm{RK}}\mathbf{s}_j\right) = \mathbf{s}_i^T \left(g_{\mathrm{RK}}^T \mathbb{J}^{\mathbf{z}} g_{\mathrm{RK}}\right) \mathbf{s}_j \rightarrow \mathbf{s}_j^T g_{\mathrm{RK}}^T \mathbb{J}^{\mathbf{z}} g_{\mathrm{RK}} \mathbf{s}_i = \mathbf{s}_i^T g_{\mathrm{RK}}^T \left(\mathbb{J}^{\mathbf{z}}\right)^T g_{\mathrm{RK}} \mathbf{s}_j. \tag{4.31}$$

Par conséquent, $\mathbb{J}^{\mathbf{z}}$ doit être symétrique, réduisant le nombre de paramètres indépendants à 6 :

$$\mathbb{J}^{\mathbf{z}} = \begin{pmatrix} J_{xx} & J_{xy} & J_{xz} \\ J_{xy} & J_{yy} & J_{yz} \\ J_{xz} & J_{yz} & J_{zz} \end{pmatrix}. \tag{4.32}$$

Par changement de variable, en définissant le couplage de Heisenberg $J_1 \equiv \frac{J_{xx}+J_{yy}}{2}$, le couplage de Kitaev $K \equiv J_{zz} - \frac{J_{xx}+J_{yy}}{2}$ et $\eta \equiv \frac{J_{xx}-J_{yy}}{2}$, la matrice d'interaction spin-spin du premier voisin pour le lien $\mathbf{z}$ la plus générale dans la base RK s'écrit :

4. Dans la base RK, la représentation matricielle de l'axe 3 est donnée par :

$$\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(C_3^{\hat{\mathbf{e}}_3}\right) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

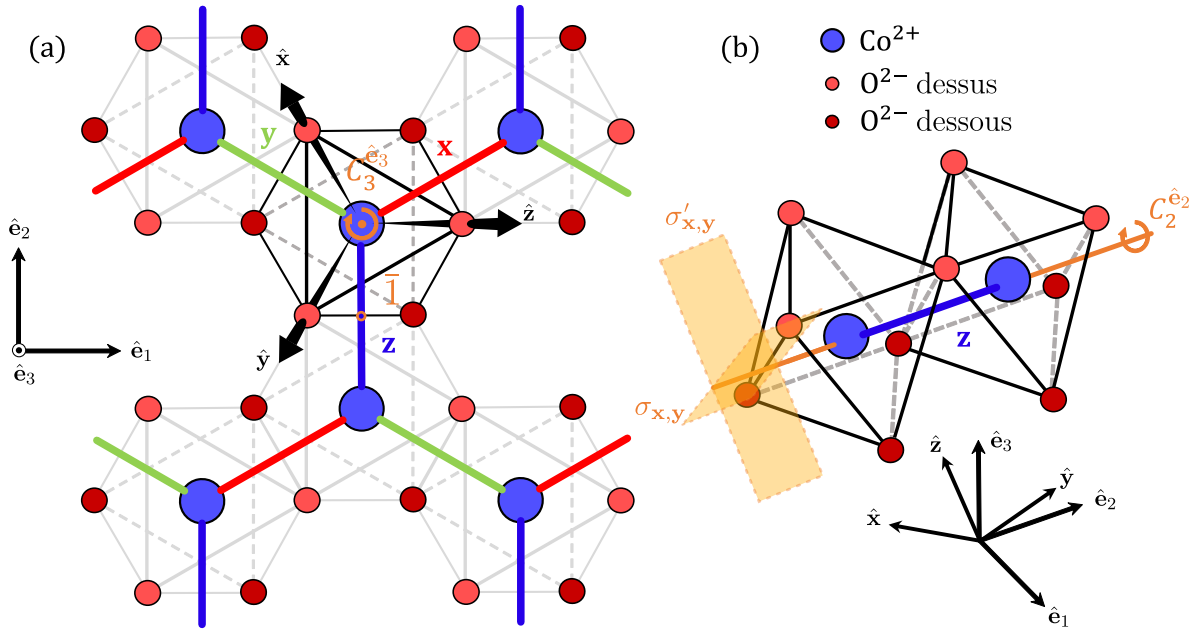


FIGURE 4.22 – (a) Réseau en nid d'abeille avec les octaèdres d'oxygènes et les symétries du groupe ponctuel. Les cercles bleus sont les ions magnétiques de cobalt Co^{2+} et les cercles rouges foncés et rouges pâles les ligands oxygène, O^{2-} qui sont en dessous et au-dessus du plan en nid d'abeille, respectivement, formant des octaèdres. Le repère cristallographique (RK) est défini par les vecteurs $\hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2, \hat{\mathbf{e}}_3$. Chaque cobalt interagit avec ses trois premiers voisins Co à travers l'échange direct et le superéchange médié par les ligands environnants. Cet échange est généralement dépendant du lien et est noté $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$ *et* $\mathbf{z}$ *(de couleur rouge, vert, bleu) respectivement. On définit le repère octaédrique ou repère de Kitaev (RK) par les vecteurs* $\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}}$. *Les deux générateurs du groupe ponctuel cristallographique sont représentés en orange clair. La symétrie* $C_3^{\hat{\mathbf{e}}_3}$ *est un axe 3 qui correspond à une rotation de 120° par rapport à l'axe perpendiculaire au plan en nid d'abeille et passant par chaque cobalt et* $\bar{1}$ *est la symétrie d'inversion par rapport à chaque centre de liaison cobalt-cobalt. (b) Zoom sur une liaison cobalt-cobalt avec l'environnement octaédrique d'ions oxygène. Ce sous-système possède une symétrie locale : un axe de rotation à 180° noté* $C_2^{\hat{\mathbf{e}}_2}$ *parallèle à l'axe* $\hat{\mathbf{e}}_2$ *passant par le lien* $\mathbf{z}$ *et deux miroirs* $\sigma_{\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}}}$ *et* $\sigma'_{\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}}}$ *qui contiennent le lien* $\mathbf{z}$ *correspondant aux plans* $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}})$ *et* $(\hat{\mathbf{z}}, \hat{\mathbf{e}}_2)$ *respectivement.*

$$\mathbb{J}^{\mathbf{z}} = \begin{pmatrix} J_1+\eta & \Gamma & \Gamma'_1 \\ \Gamma & J_1-\eta & \Gamma'_2 \\ \Gamma'_1 & \Gamma'_2 & J_1+K \end{pmatrix}, \tag{4.33}$$

où l'on a renommé les termes hors diagonaux J_{xy}, J_{xz} et J_{yz} en Γ, Γ'_1 et Γ'_2, respectivement. De manière similaire, en appliquant de manière successive la symétrie $C_3^{\hat{\mathbf{e}}_3}$ sur la matrice $\mathbb{J}^{\mathbf{z}}$, on obtient les matrices pour les liens $\mathbf{x}$ et $\mathbf{y}$ par permutation cyclique des indices :

$$\mathbb{J}^{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} J_1+K & \Gamma'_1 & \Gamma'_2 \\ \Gamma'_1 & J_1+\eta & \Gamma \\ \Gamma'_2 & \Gamma & J_1-\eta \end{pmatrix}, \quad \mathbb{J}^{\mathbf{y}} = \begin{pmatrix} J_1-\eta & \Gamma'_2 & \Gamma \\ \Gamma'_2 & J_1+K & \Gamma'_1 \\ \Gamma & \Gamma'_1 & J_1+\eta \end{pmatrix}. \tag{4.34}$$

On obtient la forme la plus générale pour l'Hamiltonien de spins premiers voisins (en prenant les notations de l'article **[107]**) :

$$H = -\sum_{n\in\{\mathbf{x},\mathbf{y},\mathbf{z}\}}\sum_{\langle ij\rangle}\mathbf{s}_i^T g_{\mathrm{RK}}^T \mathbb{J}^{(n)} g_{\mathrm{RK}}\mathbf{s}_j. \tag{4.35}$$

Ce modèle contient 6 paramètres libres $J_1, K, \Gamma, \Gamma'_1, \Gamma'_2$ et η qui sont non nuls par symétrie, permettant de décrire l'ensemble des anisotropies d'échanges premiers voisins pour ce système. Ici, le terme commun sur la diagonale J_1 correspond au couplage isotrope de Heisenberg, le terme K est le terme de Kitaev qui couple les composantes de spin le long du lien considéré, le terme noté η crée de l'anisotropie dans le plan perpendiculaire à un lien γ et Γ, Γ'_1, Γ'_2 sont les échanges hors diagonaux.

Hamiltonien effectif dans le cas d'un réseau en nid d'abeille parfait

L'Hamiltonien général dérivé précédemment (**Eq.4.35**) contient 6 paramètres libres, ce qui représente un espace de paramètres difficilement explorable. Pour simplifier l'analyse, nous allons considérer un cas où des symétries supplémentaires sont ajoutées, moyennant certaines hypothèses, pour réduire le nombre de paramètres. Ces approximations sont justifiées par le fait que les ions cobalt au coin de la maille occupent la position $(0, 0, 0.163)$ (r.l.u) tandis que les cobalts dans la maille occupent la position $(2/3, 1/3, 0.170)$ (r.l.u), soit un écart de 5% sur la position en z (voir la **Sec.4.1.1**). Cet écart fait que le réseau en nid d'abeille formé par les atomes de cobalt n'est pas plan. Les environnements octaédriques portés par les oxygènes ne sont donc pas à des positions parfaites. Ces déviations étant faibles, on peut en premier lieu les négliger pour comprendre leur impact sur les symétries. Dans ce cas, nous supposons que chaque liaison cobalt-cobalt comprend des symétries locales supplémentaires qui se composent d'un axe de rotation de π, parallèle à l'axe $\hat{\mathbf{e}}_2$ en passant par la liaison cobalt-cobalt $C_2^{\hat{\mathbf{e}}_2}$, ainsi que de deux miroirs contenant l'axe 2, $\sigma_{\mathbf{x},\mathbf{y}}$ contenu dans le plan $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}})$ de RK et $\sigma'_{\mathbf{x},\mathbf{y}}$, un miroir perpendiculaire à $\sigma_{\mathbf{x},\mathbf{y}}$ contenu dans le plan $(\hat{\mathbf{z}}, \hat{\mathbf{e}}_2)$. Ces éléments de symétrie supplémentaires sont illustrés sur la **Fig.4.22b**. Dans la base RK, la symétrie $\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(C_2^{\hat{\mathbf{e}}_2}\right)$ s'écrit comme :

$$\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(C_2^{\hat{\mathbf{e}}_2}\right) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{4.36}$$

Appliquée à un vecteur de spin porté par l'ion cobalt au site i, cette transformation s'écrit :

$$\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(C_2^{\hat{\mathbf{e}}_2}\right)\mathbf{s}_i^T = -(s_i^{\hat{\mathbf{x}}}, s_i^{\hat{\mathbf{y}}}, s_i^{\hat{\mathbf{z}}}). \tag{4.37}$$

En omettant le terme g_{RK} pour ne pas surcharger l'écriture, l'invariance du produit $\mathbf{s}_i^T \mathbb{J}^{\mathbf{z}}\mathbf{s}_j$ sous cette transformation impose des contraintes sur la matrice d'échange :

$$\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(C_2^{\hat{\mathbf{e}}_2}\right)\mathbf{s}_i^T\mathbb{J}^{\mathbf{z}}\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(C_2^{\hat{\mathbf{e}}_2}\right)\mathbf{s}_j = \begin{pmatrix} s_i^{\hat{\mathbf{x}}}, s_i^{\hat{\mathbf{y}}}, s_i^{\hat{\mathbf{z}}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J_1+\eta & \Gamma & \Gamma_1' \\ \Gamma & J_1-\eta & \Gamma_2' \\ \Gamma_1' & \Gamma_2' & J_1+K \end{pmatrix}\begin{pmatrix} s_i^{\hat{\mathbf{x}}} \\ s_i^{\hat{\mathbf{y}}} \\ s_i^{\hat{\mathbf{z}}} \end{pmatrix},$$

$$= -\begin{pmatrix} s_i^{\hat{\mathbf{y}}}, s_i^{\hat{\mathbf{x}}}, s_i^{\hat{\mathbf{z}}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J_1+\eta & \Gamma & \Gamma_1' \\ \Gamma & J_1-\eta & \Gamma_2' \\ \Gamma_1' & \Gamma_2' & J_1+K \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -s_i^{\hat{\mathbf{y}}} \\ -s_i^{\hat{\mathbf{x}}} \\ -s_i^{\hat{\mathbf{z}}} \end{pmatrix},$$

$$= \begin{pmatrix} s_i^{\hat{\mathbf{x}}}, s_i^{\hat{\mathbf{y}}}, s_i^{\hat{\mathbf{z}}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} J_1-\eta & \Gamma & \Gamma_2' \\ \Gamma & J_1+\eta & \Gamma_1' \\ \Gamma_2' & \Gamma_1' & J_1+K \end{pmatrix}\begin{pmatrix} s_i^{\hat{\mathbf{x}}} \\ s_i^{\hat{\mathbf{y}}} \\ s_i^{\hat{\mathbf{z}}} \end{pmatrix}.$$

Cette égalité implique que $J_1+\eta = J_1-\eta$, donc que $\eta = 0$ et que $\Gamma_1' = \Gamma_2' = \Gamma'$. Finalement, la matrice suivant le lien z, $\mathbb{J}^{\mathbf{z}}$ devient :

$$\mathbb{J}^{\mathbf{z}} = \begin{pmatrix} J_1 & \Gamma & \Gamma' \\ \Gamma & J_1 & \Gamma' \\ \Gamma' & \Gamma' & J_1+K \end{pmatrix}. \tag{4.38}$$

Cette forme ne contient plus que 3 paramètres anisotropes : K, Γ et Γ'. De la même manière que précédemment, en appliquant la symétrie $\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(C_3^{\hat{\mathbf{e}}_3}\right)$ successivement sur la matrice $\mathbb{J}^{\mathbf{z}}$, on obtient les matrices d'échanges $\mathbb{J}^{\mathbf{x}}$ et $\mathbb{J}^{\mathbf{y}}$. En notant $\tilde{\mathbf{s}}_i = g_{\mathrm{RK}}\mathbf{s}_i$, l'Hamiltonien d'échange s'écrit de la façon suivante :

$$H = -\sum_{\langle ij\rangle\in\alpha\beta(\gamma)}\left[J_1\tilde{\mathbf{s}}_i\cdot\tilde{\mathbf{s}}_j + K\tilde{s}_i^{\gamma}\tilde{s}_j^{\gamma} + \Gamma\left(\tilde{s}_i^{\alpha}\tilde{s}_j^{\beta}+\tilde{s}_i^{\beta}\tilde{s}_j^{\alpha}\right) + \Gamma'\left(\tilde{s}_i^{\alpha}\tilde{s}_j^{\gamma}+\tilde{s}_i^{\gamma}\tilde{s}_j^{\alpha}+\tilde{s}_i^{\beta}\tilde{s}_j^{\gamma}+\tilde{s}_i^{\gamma}\tilde{s}_j^{\beta}\right)\right]. \tag{4.39}$$

L'indice $\langle ij\rangle$ correspond à la somme sur les sites premiers voisins et $\alpha\beta(\gamma)$ désigne les composantes de spins avec $\alpha, \beta, \gamma \in \{\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}\}$ en considérant γ comme le lien d'interaction anisotrope. Pour un pseudovecteur, les deux miroirs $\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(\sigma_{\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}}}\right)$ et $\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(\sigma'_{\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}}}\right)$ s'écrivent de la façon suivante :

$$\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(\sigma_{\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}}}\right) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Gamma_{\mathrm{RK}}\left(\sigma'_{\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}}}\right) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \tag{4.40}$$

Appliqués au lien $\mathbf{z}$, on doit obtenir les égalités :

$$\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(\sigma_{\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}}}\right)\mathbb{J}^{\mathbf{z}}\left(\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(\sigma_{\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}}}\right)\right)^T = \mathbb{J}^{\mathbf{z}} \quad \text{et} \quad \Gamma_{\mathrm{RK}}\left(\sigma'_{\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}}}\right)\mathbb{J}^{\mathbf{z}}\left(\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(\sigma'_{\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}}}\right)\right)^T = \mathbb{J}^{\mathbf{z}}, \tag{4.41}$$

ce qui impose $\Gamma' = 0$. On retrouve l'Hamiltonien générique utilisé pour les matériaux iridates **[27]**. Dans le cas du matériau $BaCo_2(AsO_4)_2$, la distorsion trigonale brise la symétrie liée aux deux miroirs $\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(\sigma_{\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}}}\right)$ et $\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(\sigma'_{\hat{\mathbf{x}},\hat{\mathbf{y}}}\right)$, mais laisse inchangé l'axe $\Gamma_{\mathrm{RK}}\left(C_2^{\hat{\mathbf{e}}_2}\right)$ (si l'on suppose que les atomes de cobalt sont tous sur le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$). Par conséquent, le terme Γ' devient proportionnel à l'amplitude de la distorsion, et comme elle est relativement faible dans notre système, nous nous attendons à ce que le terme Γ' soit petit **[114]**.

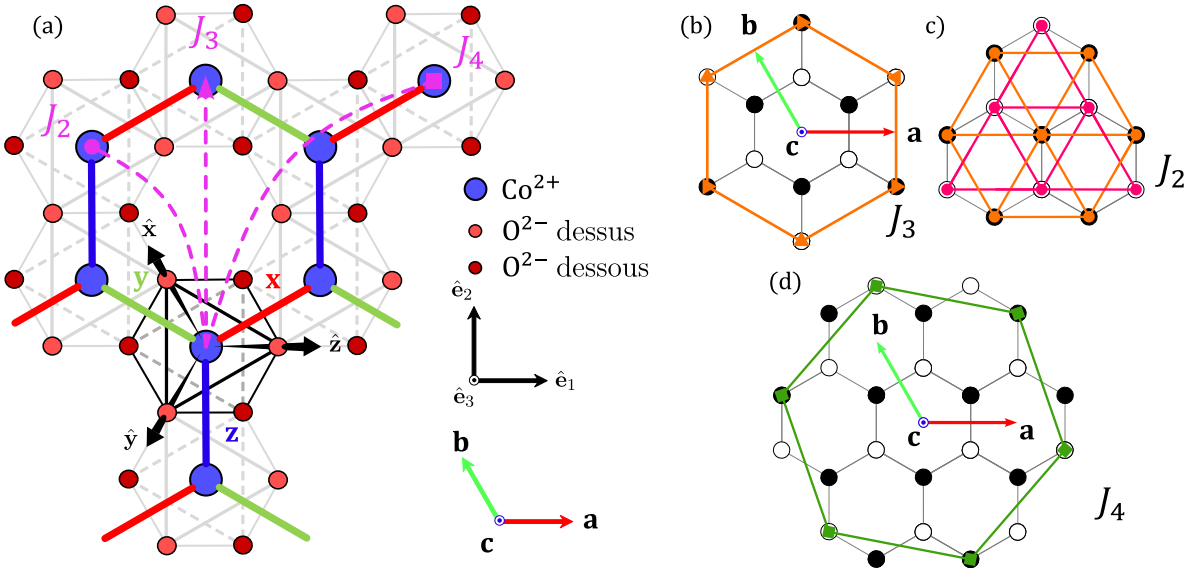


FIGURE 4.23 – (a) Vue projetée selon l'axe **c** *montrant l'environnement des plus proches voisins des ions cobalt. Les ions Co forment un réseau en nid d'abeilles dans le plan* $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$*, où les trois flèches en pointillé de couleur magenta représentent les trois chemins d'échange isotropes* J_2*,* J_3 *et* J_4 *pris en compte dans notre modèle. Les différentes liaisons de couleurs rouge, verte et bleue, notées* **x**, **y** *et* **z** *respectivement, montrent les chemins d'échanges directionnels définis dans les matrices d'interactions* $\mathbb{J}_1^{\mathbf{x}}$*,* $\mathbb{J}_1^{\mathbf{y}}$ *et* $\mathbb{J}_1^{\mathbf{z}}$ *pour les premiers voisins. Construction géométrique des interactions entre : (b)* 3ème*, (c)* 2ème *et (d)* 4ème *voisins.*

Avec seulement l'interaction entre premiers voisins, il est a priori difficile de stabiliser un ordre incommensurable de périodicité $q_H = 0.27$ comme observé pour $BaCo_2(AsO_4)_2$. Pour faciliter la recherche d'un modèle reproduisant cette périodicité magnétique, nous considérons de l'échange isotrope jusqu'aux 4ème voisins, montrés sur la **Fig.4.23a**, et limiterons les interactions anisotropes aux échanges premiers voisins, qui sont a priori dominants. La compétition entre interactions a pour effet de stabiliser un ordre incommensurable. Pour identifier le rôle de chacun des paramètres, nous allons faire varier un à un chacun des termes du modèle permettant de distinguer leur contribution. L'Hamiltonien d'échange qui sera utilisé par la suite est donné par :

$$\begin{aligned} H = &- \sum_{\langle ij\rangle \in \alpha\beta(\gamma)} \left[K \tilde{s}_i^{\gamma} \tilde{s}_j^{\gamma} + \Gamma \left(\tilde{s}_i^{\alpha} \tilde{s}_j^{\beta} + \tilde{s}_i^{\beta} \tilde{s}_j^{\alpha} \right) + \Gamma' \left(\tilde{s}_i^{\alpha} \tilde{s}_j^{\gamma} + \tilde{s}_i^{\gamma} \tilde{s}_j^{\alpha} + \tilde{s}_i^{\beta} \tilde{s}_j^{\gamma} + \tilde{s}_i^{\gamma} \tilde{s}_j^{\beta} \right) \right] \\ &- \sum_{n=1}^{4} \sum_{\langle ij\rangle_n} J_n \tilde{\mathbf{s}}_i \cdot \tilde{\mathbf{s}}_j. \end{aligned} \tag{4.42}$$

4.3.4 Exploration du diagramme de phases magnétique $J_1 - J_2 - J_3$

Pour avoir une meilleure compréhension du modèle obtenu dans l'**Eq.4.42**, et trouver les paramètres qui stabilisent la bonne phase magnétique, j'ai calculé des diagrammes de phases classiques en fonction des différents paramètres d'échanges. Compte tenu de la complexité de l'espace des paramètres, j'ai d'abord calculé les diagrammes de phases en fonction des

interactions isotropes J_n. Les diagrammes de phases classiques sont obtenus par la méthode de Luttinger-Tisza (L-T), présentée dans la **Sec.3.1.1**.

Nous allons commencer par examiner les diagrammes de phases pour les interactions isotropes jusqu'au 3ème voisin uniquement. Les **Fig.4.24a,b** présentent les diagrammes de phases magnétiques en fonction des paramètres d'échanges J_2 et de J_3 pour une valeur de J_1 fixée, soit ferromagnétique ($J_1 = 1$), soit antiferromagnétique ($J_1 = -1$). Ils reproduisent les résultats établis dans la littérature, obtenus classiquement par une méthode de champ moyen **[115]**, validant notre approche. Ces diagrammes permettent de stabiliser 6 phases magnétiques différentes, qui sont caractérisées par leurs vecteurs de propagation magnétique $\mathbf{q}$ dans le plan $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ et par la phase φ qui correspond au déphasage entre les deux sous-réseaux de Bravais. La **Fig.4.24** présente également les facteurs de structure magnétique où leurs pics de Bragg magnétiques sont représentés par des points bleus, dans la première zone de Brillouin. Les phases présentes sur ces diagrammes, sont identiques pour la limite Heisenberg et XY (avec la prise en compte du facteur g), la seule différence est que les spins vont être contenus dans le plan d'anisotropie pour le cas XY.

Dans un premier temps, considérons uniquement les interactions J_1 et J_3, qui couplent les premiers et troisième voisins respectivement (voir les **Fig.4.23a,b**). Les vecteurs $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$ désignent les vecteurs de maille d'un réseau en nid d'abeille. Dans la suite, le vecteur de propagation magnétique sera noté $\mathbf{q} = (q_x, q_y; \varphi)$, avec q_x, q_y qui représentent les composantes du vecteur de propagation dans l'espace réciproque (en unité r.l.u) et φ qui désigne l'angle de déphasage entre les deux sous-réseaux. L'ensemble des liens J_3 forme un réseau en nid d'abeille dont les vecteurs de base du nouveau réseau sont notés $(\mathbf{a}', \mathbf{b}')$, sont doublés par rapport aux vecteurs du réseau initial $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, soit $(\mathbf{a}', \mathbf{b}') \equiv (2\mathbf{a}, 2\mathbf{b})$ (voir la **Fig.4.23b**). Dans l'espace réciproque, les points M de la zone de Brillouin initiale, situés en $M_1 = \mathbf{a}^*/2$ et $M_2 = \mathbf{b}^*/2$ deviennent équivalents au centre Γ' du réseau J_3. Sans le couplage J_1, les interactions J_3 antiferromagnétiques favorisent un ordre magnétique au point $\mathbf{q} = (q_x = 1/2, q_y = 0; \varphi)$ (ou équivalent) dans le réseau de Bravais initial. Lorsque J_1 et J_3 sont de même signe, la périodicité magnétique est donnée par $\mathbf{q} = (0, 0; \varphi)$, avec une dégénérescence sur la valeur du déphasage. Le signe de J_1 lève cette dégénérescence et favorise une phase ferromagnétique $\varphi = 0$ si $J_1 > 0$ et π si $J_1 < 0$. Si J_1 et J_3 sont de signes opposés, la périodicité magnétique devient $\mathbf{q} = (1/2, 0; \varphi)$. Comme précédemment, le signe de J_1 permet de lever cette dégénérescence. On obtient une phase *zig-zag* ($\varphi = \pi$) lorsque J_1 est FM (J_3 AFM) (maximisant le nombre de liens parallèles) ou *stripy* ($\varphi = 0$) lorsque J_1 est AFM (J_3 FM) (maximisant le nombre de liens antiparallèles). En considérant uniquement les liens d'interaction J_2, le réseau se divise en deux réseaux triangulaires interpénétrés indépendants (portés par les deux sous-réseaux, voir la **Fig.4.23c**). Pour J_2 positif, on obtient un état FM $\mathbf{q} = (0, 0; \varphi)$. S'il est négatif, on obtient un ordre 120° caractérisé par un vecteur de propagation magnétique centré en K_1 ($\mathbf{q} = (1/3, 1/3; \varphi)$), caractéristique des réseaux triangulaires **[116]**. L'ajout de l'interaction J_1 permet de coupler les deux sous-réseaux et fixe la phase φ, tandis que la prise en compte de J_3 permet de légèrement déplacer le vecteur $\mathbf{q}$ autour du point K_1, pour le rapprocher du point M_1. La compétition entre J_2 et J_3 génère des phases incommensurables de type spirale notées IV, VI et V, qui sont caractérisées par $\mathbf{q} = (q_x, q_y; \varphi)$, $\mathbf{q} = (q_x, q_x; \varphi)$ et $\mathbf{q} = (q_x, 0; \varphi)$, respectivement. Dans ces trois cas, la phase φ dépend du rapport des interactions d'échanges. La phase V présente un intérêt particulier car elle correspond à la région du diagramme où le vecteur de propagation de $BaCo_2(AsO_4)_2$ est stabilisé.

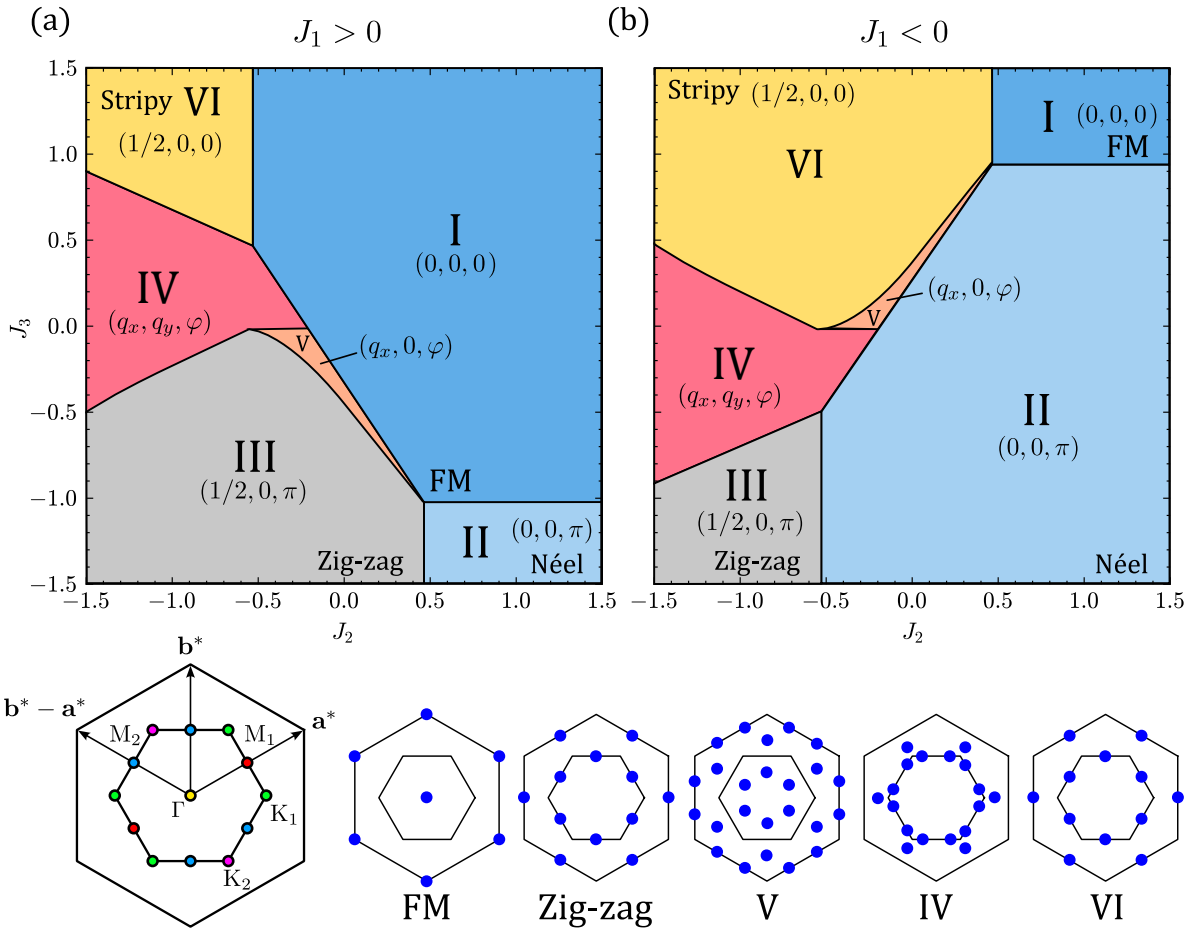


FIGURE 4.24 – Les deux diagrammes de phases magnétiques classiques, calculés en fonction de J_2 et J_3 pour le cas où $J_1 = 1$ (FM) et pour $J_1 = -1$ (AFM), illustrés sur les figures (a) et (b) respectivement. Chacune des couleurs représente les différentes phases magnétiques stabilisées. Dans notre cas, ces diagrammes sont obtenus par la méthode de Luttinger-Tisza et les différentes phases sont distinguées en calculant le vecteur $\mathbf{q}_{LT}$ ainsi que le déphasage φ entre les deux sous-réseaux de Bravais. Le facteur de structure est aussi montré en dessous des diagrammes. Les points en bleu indiquent les pics de diffraction, tandis que les deux hexagones imbriqués représentent la première zone de Brillouin et la zone formée par les vecteurs du réseau réciproque.

4.3.5 Rôle de l'interaction J_4 sur le diagramme de phases magnétique

L'analyse des diagrammes de phases $J_1-J_2-J_3$ révèle que la phase spirale V ($\mathbf{q} = (q_x, 0; \varphi)$) pertinente pour $BaCo_2(AsO_4)_2$ occupe une région très réduite de l'espace des paramètres. Pour élargir cette zone de stabilité de cette phase, nous avons introduit un terme d'interaction entre les $4^{\text{ème}}$ voisins. L'objectif était de connaître l'effet de cette autre interaction sur la zone de la phase V en ajoutant une nouvelle source de frustration magnétique. Géométriquement, l'ensemble des $4^{\text{ème}}$ voisins, défini par l'interaction J_4 (voir les figures **Fig.4.23a,d**), forment un réseau en nid d'abeille 3 fois plus grand que le réseau initial. On obtient donc la relation entre le réseau formé par les liens J_4 et le réseau initial, soit $(\mathbf{a}', \mathbf{b}') \equiv (3\mathbf{a}, 3\mathbf{b})$. Dans l'espace réciproque, les points K de la zone de Brillouin initiale situés en $K = \frac{\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*}{3}$ (et equivalent), deviennent équivalents au centre Γ' du réseau J_4. Par analogie avec le raisonnement précédent sur les interactions J_3, l'ajout du terme J_4 favorise un ordre centré en $\mathbf{q} = (1/3, 1/3; \varphi)$,

créant une compétition avec les autres interactions qui tendent vers $\mathbf{q} = (1/3, 1/3; \varphi)$ et $\mathbf{q} = (1/2, 0; \varphi)$.

Les figures **Fig.4.25a-d** présentent l'évolution des phases magnétiques en fonction des couplages J_2 et J_3 pour différentes valeurs de J_4 comprises entre 0.2 et -0.2 avec une valeur fixée de $J_1 = \pm 1$ ($J_1 = +1$ pour la **Fig.4.25a,b** et $J_1 = -1$ pour la **Fig.4.25c,d**). Lorsque toutes les interactions ont le même signe, elles stabilisent un état centré en $\mathbf{q} = \Gamma$. Dans ce régime, la valeur de J_4 est trop faible par rapport aux autres interactions pour imposer un ordre en $\mathbf{q} = (1/3, 1/3; \varphi)$. Le régime intéressant se situe lorsque J_1 et J_4 sont de signes opposés et que J_2 et J_3 sont approximativement égaux en amplitude J_4. Dans cette configuration, le système doit simultanément satisfaire trois ordres en compétition : le terme J_1 impose un ordre en $\mathbf{q} = (0, 0, 0)$, J_3 impose un ordre en $\mathbf{q} = (1/2, 0; \varphi)$, J_4 et J_2 imposent un ordre en $\mathbf{q} = (1/3, 1/3; \varphi)$. Le système ne peut stabiliser un motif commensurable et trouve un compromis en faisant tourner les spins de manière continue dans l'espace, de sorte qu'il favorise les ordres hélicoïdaux et notamment la phase V.

Ces résultats montrent que l'ajout du terme d'interaction J_4 avec un couplage antiferromagnétique par rapport à J_1 est nécessaire pour stabiliser et élargir la région de la phase V à une plus large gamme en J_2 et J_3. Cela impose une contrainte sur les paramètres du modèle pour reproduire l'ordre observé dans le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$. D'après les études antérieures portant sur la recherche d'un modèle d'Hamiltonien pour ce composé, toutes les études s'accordent sur le signe de l'interaction J_1 qui doit être positif **[107, 111, 108, 117]**. Nous prendrons donc J_1 positif (ferromagnétique) impliquant J_4 négatif (antiferromagnétique) pour respecter la condition de couplage AFM entre ces deux interactions.

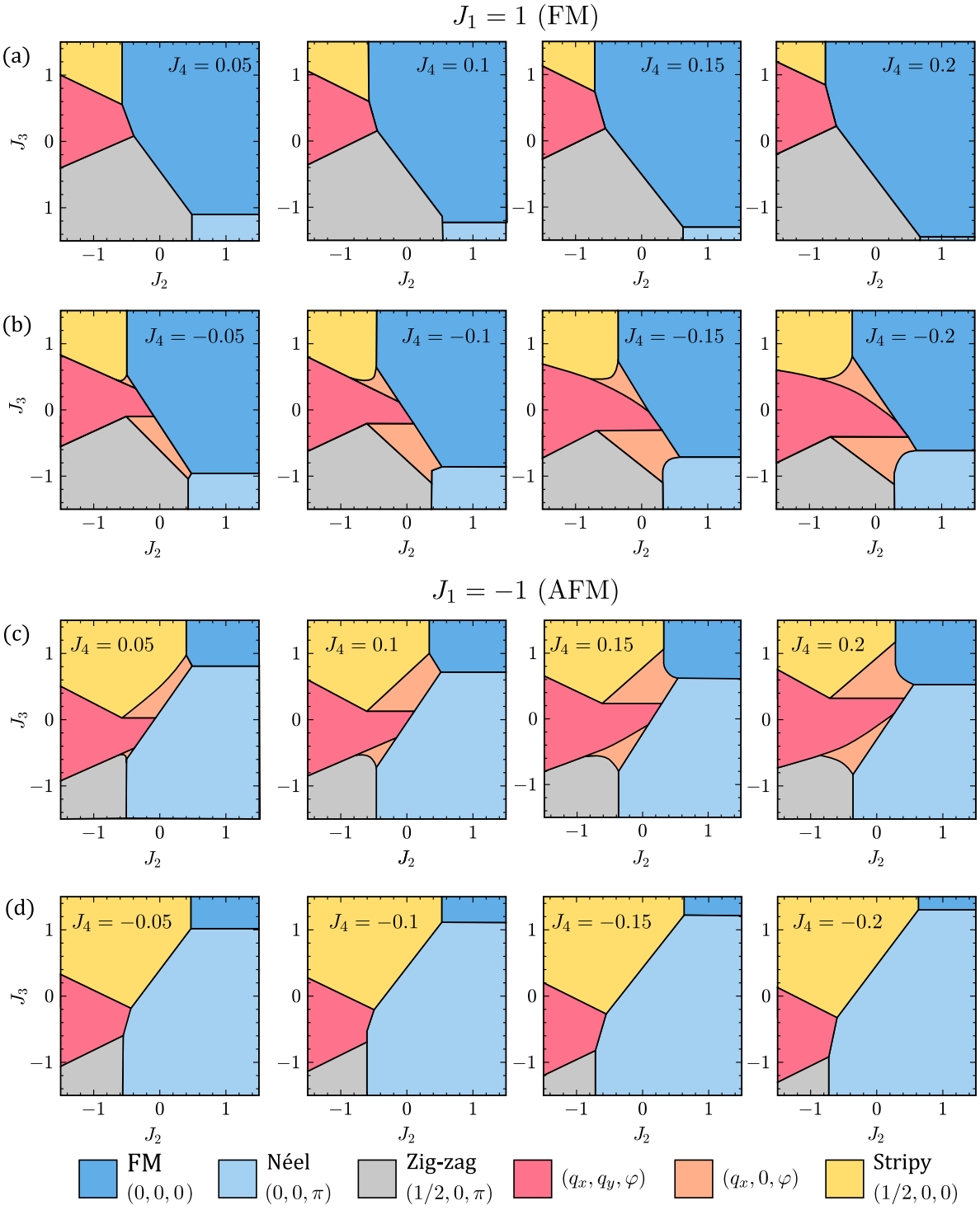


*FIGURE 4.25 – Illustration des différents diagrammes de phases magnétiques classiques, calculés en fonction de J_2 et J_3 pour différentes valeurs de $J_4 \in [-0.2, 0.2]$ avec $J_1 = 1$ (FM) pour les figures (a), (b) et $J_1 = -1$ (AFM) pour les figures (c), (d). Les couleurs représentent les différentes phases magnétiques stabilisées déjà décrites dans la **Sec.4.3.4**. Ces diagrammes sont obtenus par la méthode de Luttinger-Tisza et les différentes phases sont distinguées en calculant le vecteur $\mathbf{q}^*$ ainsi que le déphasage ϕ entre les deux sous-réseaux de Bravais.*

Rôle des interactions J, K, Γ, Γ' et du tenseur g sur l'ordre magnétique

L'analyse précédente des interactions isotropes a révélé la capacité à stabiliser et accroître les zones d'ordres spiraux. Cependant, notre modèle (**Eq.4.42**) possède aussi des interactions anisotropes décrites par les paramètres K, Γ et Γ' sur les liens premiers voisins qui vont modifier le diagramme de phases. L'Hamiltonien contenant uniquement des interactions anisotropes sur les premiers voisins (J_1, K, Γ et Γ') a été étudié classiquement via une méthode de recuit simulé ou de L-T, pour l'étude des iridates notamment **[27, 114]**. Cependant, pour notre modèle, nous devons introduire le tenseur g qui apporte une complexité supplémentaire. En effet, le tenseur g s'exprime dans la base RK à l'aide de la matrice de passage $\mathcal{U}$ (voir l'**Eq.4.27**) :

$$g_{\mathrm{RK}} \equiv \mathcal{U}^T \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \mathcal{U} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 5 & -1 & -1 \\ -1 & 5 & -1 \\ -1 & -1 & 5 \end{pmatrix}. \tag{4.43}$$

Dans cette base, le tenseur g n'est plus diagonal, il va donc mélanger les éléments de matrices $\mathbb{J}_1$ entre eux, produisant des combinaisons linéaires entre les échanges J_1, K, Γ et Γ'. Pour visualiser l'effet des échanges anisotropes sur l'état fondamental, on effectue un calcul des diagrammes de phase par la méthode L-T. Afin d'afficher l'évolution des différentes phases en fonction des paramètres J, K, Γ, on normalise les interactions sur la sphère unité $J^2+K^2+\Gamma^2 = 1$, avec les termes J, K, Γ exprimés en coordonnées sphériques (convention habituellement adoptée dans la littérature) :

$$J_1 = \cos\theta, \quad K = \sin\theta\ \sin\phi, \quad \Gamma = \sin\theta\ \cos\phi. \tag{4.44}$$

Comme le signe de J_1 est positif, nous utilisons l'angle θ en ne projetant que l'hémisphère nord où $\cos\theta > 0$, présenté sur les figures **4.26**. Comme le paramètre Γ' résulte de la distorsion de l'octaèdre (voir la **Sec.4.3.1**), il doit rester faible et sera traité comme paramètre libre.

Ces diagrammes de phase révèlent 7 phases magnétiques distinctes repérées par leurs vecteurs de propagation, soit une phase de plus par rapport aux diagrammes calculés dans la **Sec.4.3.5**. Cette phase additionnelle est caractérisée par un vecteur de propagation $\mathbf{q} = (1/3, 1/3, 2\pi/3)$, noté 120°. Cette appellation provient du fait que dans l'espace réel, les spins forment un état non colinéaire avec un angle de 120° entre eux contenu dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$. Dans le cas limite où $J_1 = 0$ (correspondant à $\theta = \pi/2$, sur l'équateur), la phase 120° se stabilise dans deux régions du diagramme lorsque Γ et K sont de même signe. L'influence du terme Γ' permet d'augmenter la région de stabilité de cette phase. Lorsque K et Γ sont de signes opposés, on obtient une région avec plusieurs phases de type *stripy*, spiral V et IV et de Néel pour des faibles valeurs de Γ' ($\Gamma' = 0.1$ ou -0.1). Avec l'augmentation de la valeur de Γ', les ordres magnétique FM, V et *stripy* voient leurs domaines de stabilité rétrécir au profit des configurations 120°, *zig-zag* et de Néel. En revanche, un couplage AFM sur Γ' permet d'étendre les phases FM et *stripy* en supprimant la phase Néel et en réduisant la phase *zig-zag*. La plus grande diversité de phases apparait dans la région du diagramme où $\Gamma > 0$, $K < 0$ et J_1 faible. Le paramètre Γ' permet de stabiliser des ordres commensurables de type Néel lorsqu'il est positif (**Fig.4.26a-c**) et *stripy* (voir les **Fig.4.26d-f**) lorsqu'il est négatif.

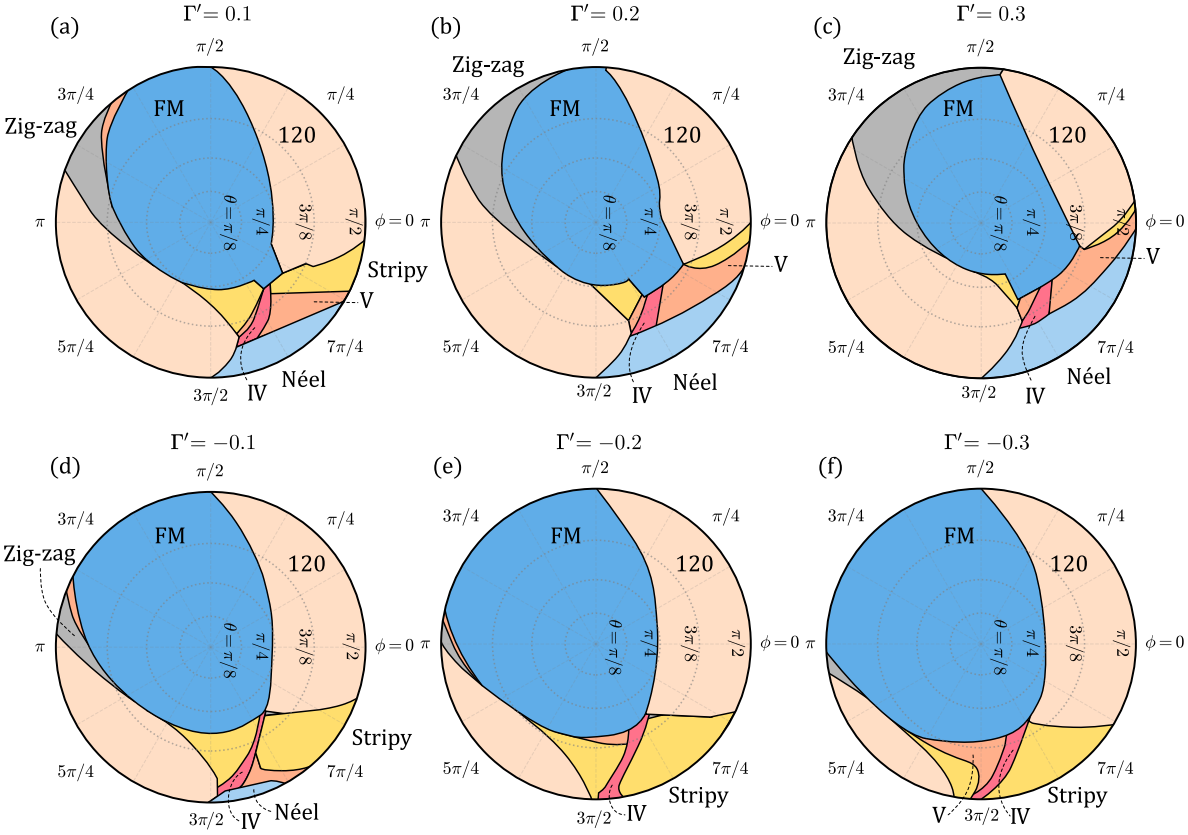


FIGURE 4.26 – Projection stéréographique des diagrammes de phases magnétique J_1, K et Γ, avec $J_1 = \cos\theta, K = \sin\theta\ \sin\phi$ et $\Gamma = \sin\theta\ \cos\phi$ obtenus par la méthode de L-T, où les paramètres d'échange sont paramétrés en coordonnées sphériques et où J_2, J_3 et J_4 sont nuls. Les figures (a-c), montrent les diagrammes de phases magnétiques pour $\Gamma' > 0$ (FM) et les figures (d-f) pour $\Gamma' < 0$ (AFM).

4.3.6 Sélection des modèles par critères successifs

L'analyse précédente révèle que notre modèle (**Eq.4.42**) contient 7 paramètres d'échange : 4 isotropes (J_1, J_2, J_3, J_4) et 3 interactions anisotropes (K, Γ, Γ'). Ce nombre de paramètres génère un espace de configurations gigantesque. En discrétisant chacun des paramètres d'échanges en X points, cela correspond à l'exploration de X^7 configurations. Même avec $X = 10$, cela représente 10 millions de modèles candidats, rendant le problème très vite intraitable. Pour contourner ce problème, nous avons développé une procédure de sélection par filtres successifs. Cette méthodologie permet d'éliminer progressivement les modèles les moins pertinents en appliquant des contraintes basées sur les observables physiques expérimentales que l'on cherche à reproduire numériquement. Nous avons sélectionné les propriétés principales de ce composé, à savoir l'ordre magnétique colinéaire, avec l'orientation des spins proches de l'axe cristallographique **b** ainsi que son vecteur de propagation incommensurable $(q_x = 0.27, q_y = 0)$. Nous avons également voulu reproduire le plateau d'aimantation à 1/3 de la saturation sous champ magnétique, ainsi que la périodicité magnétique commensurable associée $(q_x = 1/3, q_y = 0)$. Enfin, notre modèle doit reproduire le gap d'excitation, ainsi que la dispersion et le poids spectral des excitations de basse énergie observées à champ nul. La procédure se décompose en 4 critères successifs d'exigence croissante, chaque étape éliminant les modèles incompatibles avec les observations expérimentales. Cette sélection de modèles se résume de la façon suivante :

— **Critère 1 : validation de la périodicité magnétique en champ nul** : On élimine les modèles qui ne stabilisent pas des ordres incommensurables compatibles avec la phase V. Pour cela on applique la méthode de L-T pour identifier les jeux de paramètres qui stabilisent la phase $\mathbf{q} = (1/4, 0)$. Bien que la valeur expérimentale soit de $\mathbf{q} = (0.27, 0)$, nous utilisons $q_x = 1/4$ dans un premier temps pour des contraintes techniques. En effet, l'analyse via la méthode d'ondes de spins linéaire (la méthode LSWT qui interviendra dans le critère 3) ne peut se faire que si la maille magnétique est commensurable. Comme dans la phase V ($\mathbf{q} = (q_x, 0; \varphi)$) le vecteur de propagation varie de manière continue suivant la direction $\Gamma \rightarrow M$, l'ordre $\mathbf{q} = (1/4, 0)$ est la phase commensurable qui est suffisamment proche de l'ordre $\mathbf{q} = (0.27, 0)$ pour capturer la physique pertinente. Les paramètres d'échange seront ajustés a posteriori puis retestés sur le critère 4 pour reproduire la valeur expérimentale du vecteur de propagation.

— **Critère 2 : phases sous champ magnétique** : On sélectionne les modèles qui reproduisent le plateau d'aimantation à 1/3 de la saturation et le vecteur de propagation magnétique sous champ magnétique. Pour cela, nous calculons l'énergie d'une configuration de spins imposée parallèles à l'axe $\mathbf{b}$, dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, en fonction du champ magnétique appliqué suivant ce même axe entre 0 T et 4 T. On détermine quelle configuration a l'énergie la plus basse en fonction du champ. Pour le choix des configurations magnétiques, nous avons pris en compte les phases : FM ($\mathbf{q} = (0, 0)$, voir la **Fig.4.27a**), *zig-zag* ($\mathbf{q} = (1/2, 0)$, voir la **Fig.4.27b**), *dZZ* ($\mathbf{q} = (1/4, 0)$, **Fig.4.27c**), une phase *uud* de périodicité $\mathbf{q} = (1/3, 0)$ (**Fig.4.27d**). Nous avons ajouté une dernière phase dite *spin-flop* de périodicité $\mathbf{q} = (q_x, 0)$ avec $q_x = 1/3$, $1/4$ ou 0, montrée sur la **Fig.4.27e**. Dans la phase *spin-flop*, les spins adoptent une orientation non colinéaire, tout en restant dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ leur composante AFM s'oriente à 120°plus un angle de déviation, par rapport à la direction d'application du champ magnétique. C'est-à-dire que si l'axe d'application du champ magnétique est suivant $\mathbf{b}$, les spins vont s'orienter suivant les axes cristallographiques $\mathbf{a}$ ou $-\mathbf{a} - \mathbf{b}$ avec un léger angle entre ces axes. Cette phase permet au système de minimiser l'énergie d'échange anisotrope, qui favorise un ordre colinéaire et AFM, en compétition avec l'énergie Zeeman, qui favorise un ordre colinéaire FM. Un modèle est retenu si, à champ nul, la phase *dZZ* est bien la configuration d'énergie minimale (permettant de vérifier le calcul de la méthode L-T), et qu'au moins pour un intervalle de champ magnétique la phase *uud* est la configuration minimale. La phase *uud* nous assure d'obtenir un plateau d'aimantation à 1/3 de la saturation.

— **Critère 3 : Validation des excitations d'ondes de spins** : On minimise classiquement l'Hamiltonien d'échange de Heisenberg sur une maille magnétique de taille $4 \times 1 \times 2$. Les modèles n'ayant pas une anisotropie assez forte pour stabiliser un état fondamental magnétique colinéaire et aligné suivant l'axe $\mathbf{b}$ sont éliminés. On calcule ensuite le spectre des ondes de spins dans la direction $(H, 0, 4.67)$ (la même direction utilisée expérimentalement) grâce à la méthode LSWT. On peut filtrer les modèles de manière automatique pour les critères 1 et 2, mais ce critère s'applique en comparant visuellement la forme de la dispersion et du gap d'énergie des excitations. Beaucoup de modèles ont survécu à ces deux premières étapes, ce qui a nécessité du temps non négligeable pour éliminer les modèles qui ne reproduisaient pas les ondes de spins.

— **Critère 4 : Validation par méthode Monte Carlo** : La validation finale des modèles s'est appuyée sur le calcul de l'état ordonné à basse température par la méthode Monte Carlo, qui permet d'aller au-delà de la méthode de L-T, faillible dès lors que les configurations de spins ne sont plus de simples spirales. Nous pouvons ainsi vérifier la périodicité sur des échantillons de taille raisonnable, et aller au-delà de $q_x = 1/4$ en nous rapprochant par exemple de la valeur expérimentale $q_x = 0.27$. Comme nous le verrons

plus tard, une périodicité incommensurable étant intrinsèquement reliée à la présence de défauts de chaîne dans le cas de configurations de spin colinéaires, la méthode MC est ici particulièrement adaptée pour ensuite sonder l'effet de ces défauts sur les corrélations statiques et dynamiques du système. Lors de cette étape, nous avons modifié les paramètres pour essayer de se rapprocher de la périodicité magnétique observée expérimentalement dans $BaCo_2(AsO_4)_2$. Nous avons ensuite calculé l'état ordonné à température finie, la courbe d'aimantation sous champ magnétique, et le spectre d'excitation, pour nous assurer que les calculs précédents étaient cohérents sur une taille de supercellule de $60 \times 60 \times 2$ spins. Ce choix permet de ne pas limiter la périodicité magnétique par des effets de taille et permet de se rapprocher de la valeur observée expérimentalement sur $BaCo_2(AsO_4)_2$, telle que $16/60 \approx 0$. Le choix de la taille de réseau permet notamment d'éviter les contraintes artificielles de périodicité imposées par la taille de réseau lors du calcul des longueurs de corrélations. En effet, dans notre étude, nous allons nous intéresser aux longueurs de corrélations interchaines. Contrairement à la méthode L-T qui suppose une périodicité globale parfaite, la simulation par méthode MC permet de capturer les défauts de chaîne intrinsèques au modèle. Bien que la taille du réseau impose une certaine commensurabilité spatiale, la présence de défauts génère des variations spatiales de la configuration magnétique dont la moyenne reproduit un comportement de périodicité incommensurable. Elle est donc particulièrement adaptée pour tester des systèmes de périodicité incommensurable $\mathbf{q} = (0.27, 0)$ et colinéaires dont fait partie $BaCo_2(AsO_4)_2$. Le but de cette dernière étude n'est pas de caractériser les transitions de phases des modèles, mais de se limiter à une description qualitative des états ordonnés stabilisés à basse température et/ou sous champ magnétique pour une description des observables thermodynamiques, des corrélations statiques et dynamiques, etc. La procédure complète qui détaille l'approche de l'état de plus basse énergie ainsi que du calcul des observables est explicitée dans la **Sec.3.2**.

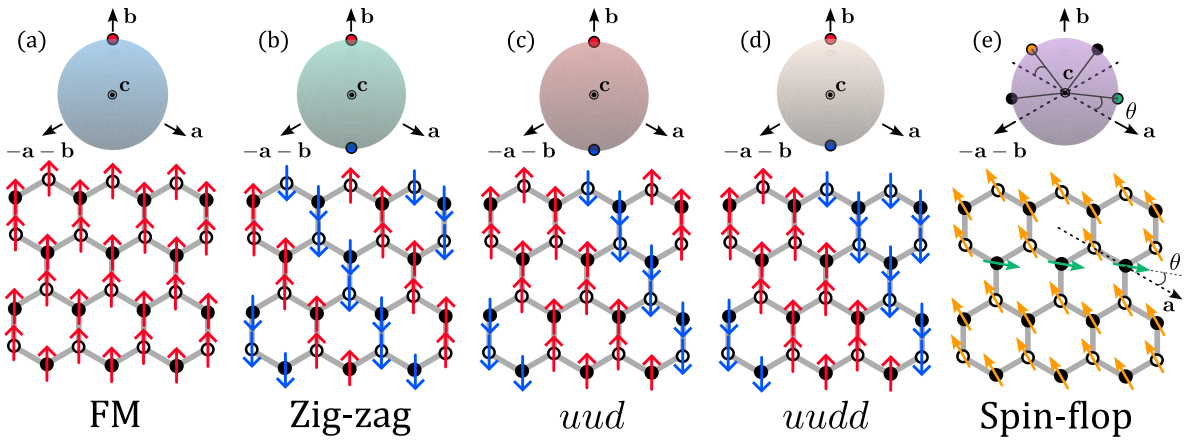


FIGURE 4.27 – Illustration des configurations de spins imposées pour le critère 2. Les boules représentent l'orientation des spins dans l'espace des configurations de spins et les cercles l'orientation des spins associée aux phases : (a) FM, (b) zig-zag, (c) uud, (d) uudd et (e) un domaine spin-flop formant un angle de θ par rapport à l'axe **a**.

Faute d'étude complémentaire sur le rôle des interactions anisotropes sur l'ordre magnétique, nous avons commencé par échantillonner en prenant $J_2 \in [-0.2, 0.6]$, $J_3 \in [0.6, -0.2]$ avec un pas de 0.1, $J_4 \in [0, -0.1, -0.2]$, et $J_1 \in [1.25, 2, 2.25, 3, 3.25, 4, 4.25, 5]$, $\Gamma, K \in [-0.125, -0.5, -0.6, -1, -1.125, -2, -2.125, -2.5]$. Cette première exploration a produit des

résultats globalement bons, ce qui a permis de montrer que la procédure de filtrage fonctionne efficacement. Les modèles sélectionnés reproduisent les observables de manière qualitative, cependant, la forme détaillée de la dispersion ne correspondait pas aux observations. Pour améliorer l'accord, nous avons introduit le couplage Γ' initialement négligé car supposé faible dans l'étude des symétries (voir la **Sec.4.3.3**). Lorsque $\Gamma' > 0$ (FM), on observe un accroissement du gap dans les excitations des ondes de spins, un aplatissement de la branche de basse énergie, une hausse des champs critiques du plateau d'aimantation à 1/3 ainsi que du champ critique à saturation et une évolution de la périodicité magnétique vers un état *zig-zag*. À l'inverse, pour $\Gamma' < 0$ (AFM), le gap diminue, ce qui allonge les branches de basse énergie, les champs critiques se réduisent et l'ordre *dZZ* est favorisé. En intégrant ce paramètre dans les modèles précédemment retenus, nous avons pu améliorer l'accord global. Nous avons retenu 3 modèles. L'un d'eux possède un terme $\Gamma' > \Gamma$ important, mais nous l'avons considéré car il produit de bons résultats dans l'ensemble (il correspond au modèle 3 de la **Sec.4.3.7**).

4.3.7 Modèles les plus prometteurs

Ordre magnétique et excitations d'ondes de spin en champ nul

En appliquant successivement les critères décrits dans la **Sec.4.3.6**, nous avons pu identifier plusieurs modèles reproduisant qualitativement le spectre d'ondes de spin, le vecteur de propagation et la courbe d'aimantation du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$. Parmi eux, nous avons sélectionné trois modèles nommés modèle 1, 2 et 3, illustrant l'effet des différents paramètres d'échange sur les observables calculées. Les paramètres d'échanges de ces trois modèles sont donnés dans le **Tab.4.5**. Ils ont été obtenus en modifiant légèrement les paramètres d'échange (trouvés via la méthode décrite dans la **Sec.4.3.6**) pour obtenir un vecteur de propagation proche de celui obtenu expérimentalement. Les valeurs sont exprimées dans le repère RK en meV (défini dans la **Sec.4.3.3**).

	J_1	J_2	J_3	J_4	K	Γ'	Γ
Modèle 1	**3.3**	**0.5**	**-0.6**	**-0.15**	**-2.0**	**0.9**	**-3.3**
Modèle 2	4.1	0.5	-1.1	-0.12	-3.0	0.08	-3.0
Modèle 3	7.5	1.1	-1.9	-0.2	-3.8	3.15	-0.06

TABLE 4.5 – Termes d'interaction exprimés dans la base RK (x, y, z) en meV, présentant la meilleure concordance avec l'arrangement des spins, les mesures d'aimantation selon l'axe **b** *et les ondes de spins pour $BaCo_2(AsO_4)_2$.*

Les valeurs des paramètres d'échange pointent toutes vers une interaction premier voisin J_1 ferromagnétique dominante et des interactions anisotropes non négligeables. Le terme J_4 est antiferromagnétique et reste faible tout en étant essentiel aux modèles. La valeur de K présente une amplitude significative pour tous les modèles, mais n'est pas dominante. Le terme Γ varie fortement entre les modèles : il est dominant pour les modèles 1 et 2 et négligeable pour le modèle 3. À l'inverse, le terme Γ' est faible sauf pour le modèle 3. Cette diversité dans les paramètres d'échange illustre la complexité de l'espace des solutions, d'où la nécessité d'inclure des contraintes par plusieurs observables physiques.

Les spectres de dispersion obtenus par méthode Monte Carlo plus la dynamique moléculaire et LSWT ainsi qu'une configuration de spins associée à chacun des modèles (calculée par la méthode MC) sont présentés sur la **Fig.4.28**. La méthode LSWT, étant calculée à température nulle, il faut redimensionner l'intensité obtenue dans l'**Eq.3.29** (voir la **Sec.3.2**) par le

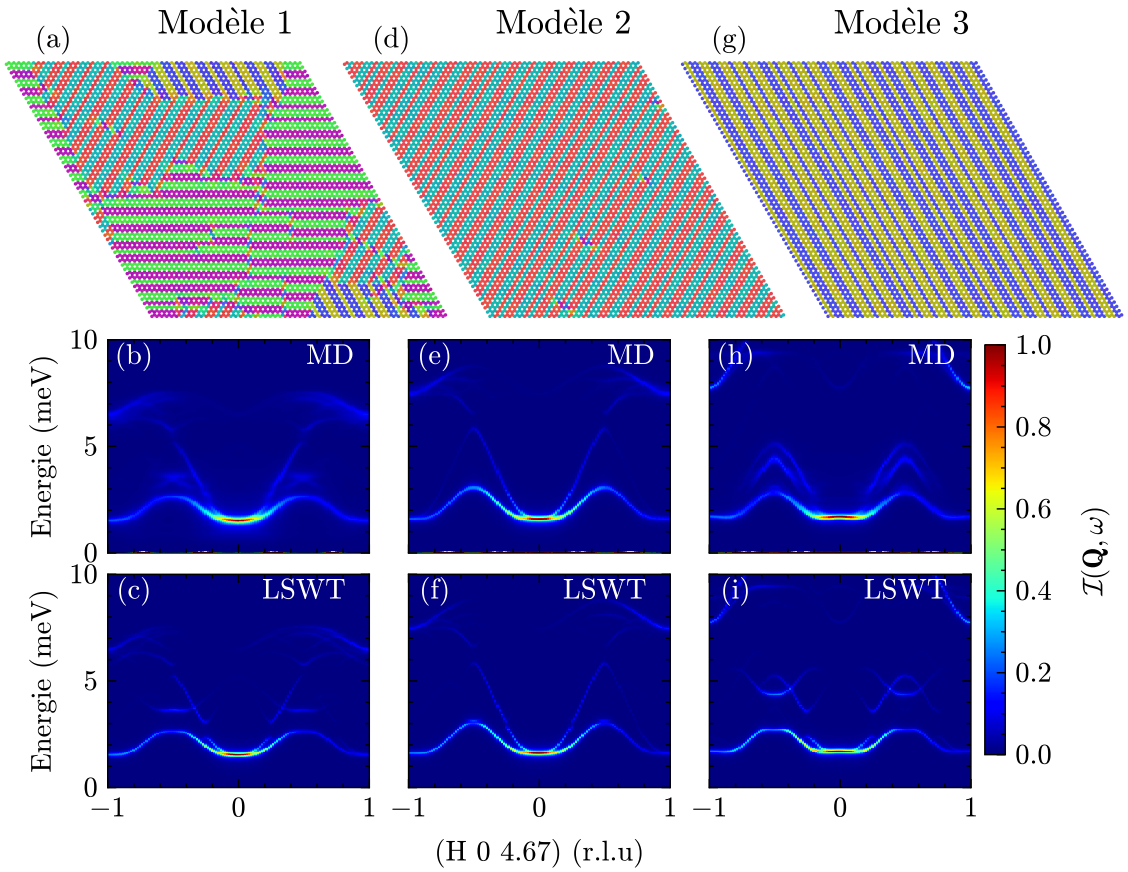


FIGURE 4.28 – (a,d,g) Supercellule $60 \times 60 \times 2$ *spins obtenue après recuit simulé MC, correspondant aux modèles 1, 2 et 3 respectivement. Chaque cercle correspond à la position d'un spin* $\mathbf{s} = (S^x, S^y, S^z)$ *et sa couleur encode son orientation dans l'espace RGB comme :* $R\rightarrow (S_x + 1)/2$, $G\rightarrow (S_y + 1)/2$ *et* $B\rightarrow (S_z + 1)/2$ *(l'espace RGB est compris entre 0 et 1). (b,c,e,f,h,i) Facteur de structure dynamique* $\mathcal{S}(\mathbf{Q},\omega)$ *calculé le long du chemin (H 0 4.67) obtenu par MD (ligne du milieu) et par LSWT (ligne inférieure), convolué par une lorentzienne de largeur à mi-hauteur égale à 0.13 meV (la résolution instrumentale de CAMEA). Les intensités* $\mathcal{I}(\mathbf{Q},\omega)$ *sont normalisées par le maximum de chaque figure en excluant la partie* $\omega < 0.2$ *meV pour ne pas prendre en compte le signal élastique.*

facteur $\beta\omega$ pour tenir compte de la température finie **[118]**. De plus, pour tenir compte de la résolution instrumentale, le facteur de structure dynamique est convolué avec une fonction lorentzienne de largeur à mi-hauteur de 0.13 meV ce qui correspond à la résolution extraite de l'ajustement du signal élastique incohérent mesuré sur l'instrument CAMEA. Les figures **Fig.4.28a,d,g** illustrent les structures de spin stabilisées représentées par des points de couleurs qui correspondent à l'orientation des spins dans l'espace. Cette représentation permet de visualiser simultanément l'orientation des moments magnétiques et leur modulation. Par exemple, si l'on regarde le modèle 3 (voir la **Fig.4.28g**), on visualise deux couleurs dominantes correspondant à une orientation de spins suivant $\pm\mathbf{b}$, avec une alternance *uudd* se propageant suivant l'axe $\mathbf{a}$. De la même manière, pour le modèle 2 (voir la **Fig.4.28d**), les spins sont orientés suivant l'axe $\mathbf{a}+\mathbf{b}$ et se propagent suivant $\mathbf{a}-\mathbf{b}$. Contrairement à ces deux modèles, pour le modèle 1 (voir la **Fig.4.28a**), l'algorithme de Metropolis ne parvient pas à ordonner complètement l'échantillon considéré à longue portée, mais fige des domaines de taille inférieure à la taille du système. L'apparition des domaines dépend à la fois du modèle d'Hamiltonien,

de l'algorithme utilisé ainsi que de la taille des échantillons. Pour de plus grands échantillons, il est probable que les modèles 2 et 3 se figent dans des états multidomaines. Ceci révèle la difficulté de l'algorithme utilisé à passer les barrières d'énergie plus ou moins grandes induites par les interactions anisotropes. Pour les trois domaines à 120°, les chaînes de spins selon la direction de propagation ne présentent pas de périodicité parfaite, et tendent à stabiliser des défauts dans l'arrangement des chaînes de spins, en accord avec nos observations. On observe alors une distribution de périodicité qui rend compte d'une périodicité globale.

À partir de ces configurations de spins issues de la méthode MC, nous extrayons les périodicités magnétiques grâce à des coupes à énergie nulle de $\mathcal{S}(\mathbf{Q}, \omega = 0)$ le long du chemin $(H, 0, 4.67)$. Ces résultats sont montrés sur les **Fig.4.29a-c** pour les trois modèles où nous avons moyenné 1000 facteurs de structures, décomposés en 20 moyennes sur 50 configurations initiales indépendantes [5] (voir la **Sec.3.2** pour plus de détails sur le calcul). Les courbes en noir correspondent à des ajustements par une fonction double lorentzienne, permettant d'extraire le vecteur de propagation le long de ce chemin. Pour le modèle 1, on obtient $q_H \approx 0.27$ (r.l.u.) en excellent accord avec les données expérimentales, tandis que les deux autres modèles présentent un léger écart avec l'observation $q_H \approx 0.3$ (r.l.u.). La largeur finie de ces pics révèle des longueurs de corrélation finies, inférieures à la taille du réseau simulé. Elles correspondent à la longueur sur laquelle l'arrangement de spins correspondant au vecteur de propagation reste cohérent. En notant FWHM_{a^*} la largeur à mi-hauteur le long de l'axe a^* (r.l.u.), la longueur de corrélation suivant l'axe $\mathbf{a}^*$ s'exprime :

$$\xi_{a^*}(\text{Å}) = \frac{1}{\mathrm{FWHM}_{a^*}} \frac{a}{2\pi}. \tag{4.45}$$

Pour ces trois modèles, on trouve respectivement $\xi^{(1)}_{a^*} = 10.0a$ (≈50Å), $\xi^{(2)}_{a^*} = 5.8a$ (≈30Å) et $\xi^{(3)}_{a^*} = 7.2a$ (≈36Å), en prenant le paramètre de maille a égal à 5.0 Å. Comparé à la mesure de diffusion de neutrons élastiques de l'étude **[90]** avec des neutrons polarisés, la longueur de corrélation le long de l'axe $\mathbf{a}^*$ est de $\xi^{(exp)}_{a^*} \approx 30a$ (≈ 150 Å) soit un facteur 3 fois plus grand que dans le modèle 1. Concrètement, les modèles 1, 2 et 3 sous-estiment les longueurs de corrélation d'un facteur 3 à 5, indiquant que ces modèles stabilisent plus de défauts de chaînes de spins par rapport au système réel. Cet écart pourrait provenir du fait que l'algorithme de Metropolis a du mal à converger vers ce type d'ordre magnétique. Pour ces 3 simulations, il est important de noter que le désordre dans l'arrangement des spins est intrinsèque aux modèles.

Les spectres $\mathcal{S}(\mathbf{Q}, \omega)$ calculés avec les méthodes MD et LSWT le long du chemin $(H, 0, 4.67)$ sont présentés sur la **Fig.4.28**. La ligne du centre présente les résultats issus des calculs MD (voir la **Fig.4.28b,e,h**), tandis que les résultats des calculs LSWT sont présentés sur la ligne inférieure (voir la **Fig.4.28c,f,i**). Globalement, les spectres reproduisent les excitations de basse énergie obtenues expérimentalement et parviennent à produire un gap en énergie proche de 1.5 meV. D'un modèle à l'autre en restant sur la même méthode, la branche de basse énergie disperse de façon similaire près du point $(0, 0, 4.67)$. En revanche, des écarts plus marqués apparaissent au fur et à mesure que l'on se rapproche des points (± 0.5 0 4.67) du bord de zone. La même remarque est valable en comparant la dispersion entre les deux méthodes pour

5. Comme les modèles possèdent des défauts magnétiques se figeant à basse température, utiliser le résultat issu d'une unique thermalisation fournira une moyenne thermodynamique qui ne sera pas représentative de la courbe de dispersion. Il devient nécessaire de moyenner sur plusieurs configurations de défauts. J'ai tout d'abord comparé le poids spectral issu de la moyenne sur 10, 25, 50, 100, 150 et 250 simulations indépendantes de $\mathcal{I}(\mathbf{Q}, \omega)$. À partir d'une moyenne sur 25 simulations, le poids spectral n'évolue plus. La moyenne sur 50 thermalisations donne un bon compromis entre temps de calcul et convergence.

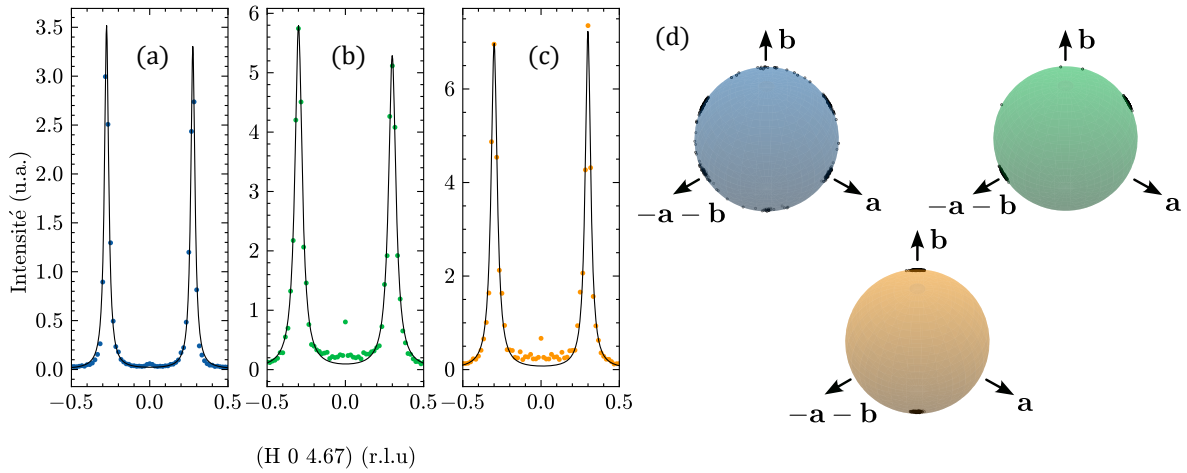


*FIGURE 4.29 – Coupe du facteur de structure élastique $\mathcal{S}(\mathbf{Q}, \omega = 0)$ calculé le long du chemin (H 0 4.67) obtenu à partir des **Fig.4.28b,e,h** pour les trois différents modèles (modèle 1 en bleu (a), modèle 2 en vert (b) et modèle 3 en orange (c)). La courbe en noir représente l'ajustement par une fonction double lorentzienne. (d) Orientation sur une sphère des spins représentés par des points noirs dans l'espace réel suivant le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ pour les trois modèles correspondant à la configuration de spins présentée en **Fig.4.28a,d,g**. Seules 300 orientations de spins (parmi 7200) sélectionnées aléatoirement sont affichées pour ne pas surcharger les figures. Les sphères bleue, verte et orange correspondent aux modèles 1, 2 et 3 respectivement.*

un même modèle. Ces différences sont encore plus flagrantes pour le modèle 3. Cela s'explique par le fait que la méthode LSWT stabilise un état fondamental commensurable *dZZ* (décrit par une supercellule de taille $1 \times 4 \times 2$ spins) pour chacun des modèles. La méthode LSWT prédit des branches plus nettes que la méthode MD. En effet, cette dernière capture des effets physiques supplémentaires en prenant en compte le désordre de séquence dans le motif *uudd*, les parois de domaines et les fluctuations thermiques. Le désordre dans les séquences *uudd* affecte significativement le facteur de structure dynamique, particulièrement aux points situés au bord de zone $\mathbf{Q} = (\pm\ 0.5\ 0\ 4.67)$ où les excitations à courte longueur d'onde sont sondées, plus sensibles au désordre local. En particulier, il semble qu'un mode visible en bord de zone dans les simulations d'ondes de spin linéaires soit absent dans les simulations de dynamique moléculaire, laissant place à un mode plus large et de dispersion très différente. Ceci est particulièrement bien visible dans le modèle 3. A ce stade, nous n'avons pas encore identifié quels sont les modes impliqués ni la nature du mode supplémentaire dans les simulations de dynamique moléculaire et ces différences nécessitent de plus amples investigations. Cette observation confirme que le désordre magnétique présent dans $BaCo_2(AsO_4)_2$ impacte la dynamique de manière non négligeable. Une étude plus détaillée sur les différences entre la méthode MC plus MD et LSWT permettrait d'en savoir plus sur l'effet du désordre de chaîne dans la dynamique, en regardant en détail quels modes sont affectés et dans quelle direction de propagation.

À ce stade de l'analyse, le modèle 1 est notre meilleur candidat, sur la base de plusieurs critères : (**i**) il reproduit au mieux la périodicité de l'ordre magnétique, (**ii**) la structure magnétique présente des chaînes AFM alignées avec des spins proches de l'axe **b**, (**iii**) la longueur de corrélation est maximale parmi les modèles testés, bien que trois fois plus faible que l'observation. La **Fig.4.30b** présente une comparaison entre les observations expérimentales issues de CAMEA et de IN12 (points en orange), et le facteur de structure calculé sur le modèle 1. Qualitativement, le modèle 1 parvient à reproduire les dispersions près du point $q_H = 0.5$

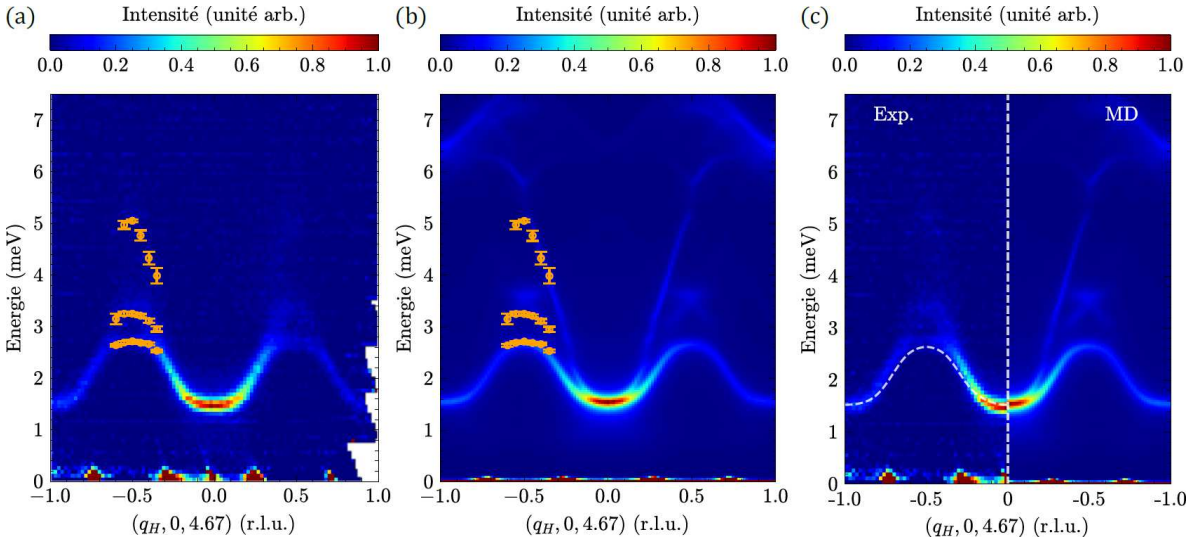


FIGURE 4.30 – (a) Spectre d'onde de spin mesuré sur l'instrument CAMEA suivant la direction $(q_H, 0, 4.67)$ *(r.l.u.). Les points en orange sont issus des ajustements sur les données de IN12 (figure présentée en* ***Sec.4.2.3****). (b) Spectre d'onde de spins obtenu par MD sur le modèle 1. Les ajustements des mesures sur IN12 sont reportés sur cette figure. (c) Comparaison entre le spectre d'excitation expérimental obtenu avec l'instrument CAMEA sur la partie gauche et le spectre d'excitation MD sur la partie droite. La courbe en pointillé blanc correspond à l'ajustement du mode de basse énergie calculé en MD avec le modèle 1, reporté sur la mesure expérimentale.*

(r.l.u.) jusqu'à 5 meV. Le gap d'excitation au point $q_H = 0$ ($\Delta_0^{(1)} = 1.5(2)$ meV) est très proche de celui observé $\Delta_0^{(exp)} \approx 1.45$ meV **[84]** (voir la **Fig.4.30c**). À des énergies supérieures, on observe dans le calcul un second mode de magnon qui disperse de 5.5 meV à 8 meV et qui n'a pas été observé, ni sur les données de CAMEA ni sur celles de IN12. Expérimentalement, on observe une excitation magnétique à 15 meV qui n'est reproduite par aucun des trois modèles. En effet, avec nos modèles, le mode le plus haut calculé est vers 8 meV. Ceci indique qu'une échelle d'énergie dans le système n'est pas reproduite avec ces modèles. Sur la **Fig.4.30c** la dispersion calculée est légèrement en dessous de l'observation, avec une courbure plus faible. Une caractéristique commune à tous les modèles testés est leur incapacité à reproduire simultanément le gap de basse énergie et le mode à haute énergie. Cette limitation suggère le manque d'un ingrédient, comme des interactions non considérées dans nos modèles.

Ordre sous champ magnétique

Pour aller plus loin dans notre analyse, nous avons simulé, par méthode MC, les courbes d'aimantation sous champ magnétique appliqué selon l'axe **b** pour chacun des trois modèles sur une supercellule de $24 \times 24 \times 2$ spins. Cette taille de supercellule a été choisie comme un compromis optimal permettant de stabiliser un ordre de périodicité 1/3, des arrangements de spins monodomaines et un faible temps de calcul. Les points de la courbe d'aimantation sont obtenus par refroidissement sous champ magnétique fixé, ce qui rend chaque point indépendant des autres. Ainsi, il n'est donc pas nécessaire de converger vers un état de basse température à champ nul comme on le ferait pour le calcul d'une rampe en aimantation. La **Sec.3.2.6** explique en détail la procédure de calcul employée. Les résultats des trois modèles sont présentés sur la **Fig.4.31a**. La **Fig.4.31b** montre les facteurs de structures élastiques de chacune des différentes

phases sous champ magnétique. Tous les modèles présentent une première phase correspondant à un plateau d'aimantation à 1/3 de la saturation. Cette phase sur le facteur de structure est repérée par seulement un domaine peuplé, se propageant selon **a** avec une périodicité de $\mathbf{q} = (1/3, 0)$, ainsi qu'une composante ferromagnétique en $\mathbf{q} = (0, 0)$. L'ordre magnétique associé est de type *uud* (↑↑↓), où les spins sont alignés le long de **b**. Expérimentalement, nous avons observé un quasi-plateau d'aimantation à 1/3 de la saturation. En augmentant l'intensité du champ, le système subit une transition vers la phase *spin-flop* de périodicité 1/3 (↖↖↗) caractérisée par un régime d'aimantation approximativement linéaire en fonction du champ. Sur le facteur de structure, on observe que le domaine se propageant suivant **a** a disparu et que seuls les domaines qui se propagent suivant **b** et $\mathbf{a} - \mathbf{b}$ sont peuplés avec des vecteurs de propagation de $\mathbf{q} = (0, 1/3)$ et $\mathbf{q} = (1/3, -1/3)$, ainsi qu'une forte composante ferromagnétique en $\mathbf{q} = (0, 0)$. Dans l'espace réel, les spins ne sont donc plus colinéaires et parallèles à l'axe **b** (direction du champ magnétique), mais sont orientés avec un léger angle par rapport aux axes **a** et/ou $\mathbf{a} + \mathbf{b}$. Cette configuration de spins résulte de la compétition entre l'anisotropie d'échange, qui cherche à maintenir un ordre colinéaire AFM parallèle à l'axe **b** et le terme Zeeman qui cherche à polariser les spins en augmentant la composante suivant l'axe **b**. L'angle formé entre les spins et l'axe **a** (ou $-\mathbf{a}-\mathbf{b}$) augmente de façon continue avec le champ magnétique, ce qui se traduit par une aimantation qui évolue de manière quasi-linéaire. À plus haut champ, le système bascule dans l'état de saturation où tous les spins sont alignés avec l'axe **b** avec un vecteur propagation de $\mathbf{q} = (0, 0)$. Pour de nombreux jeux d'interactions, la phase *spin-flop* domine la phase de plateau *uud*, ce qui contraint davantage le choix des paramètres d'échange pour reproduire simultanément : les excitations des ondes de spin d'une part et le plateau d'aimantation à 1/3 sous champ d'autre part.

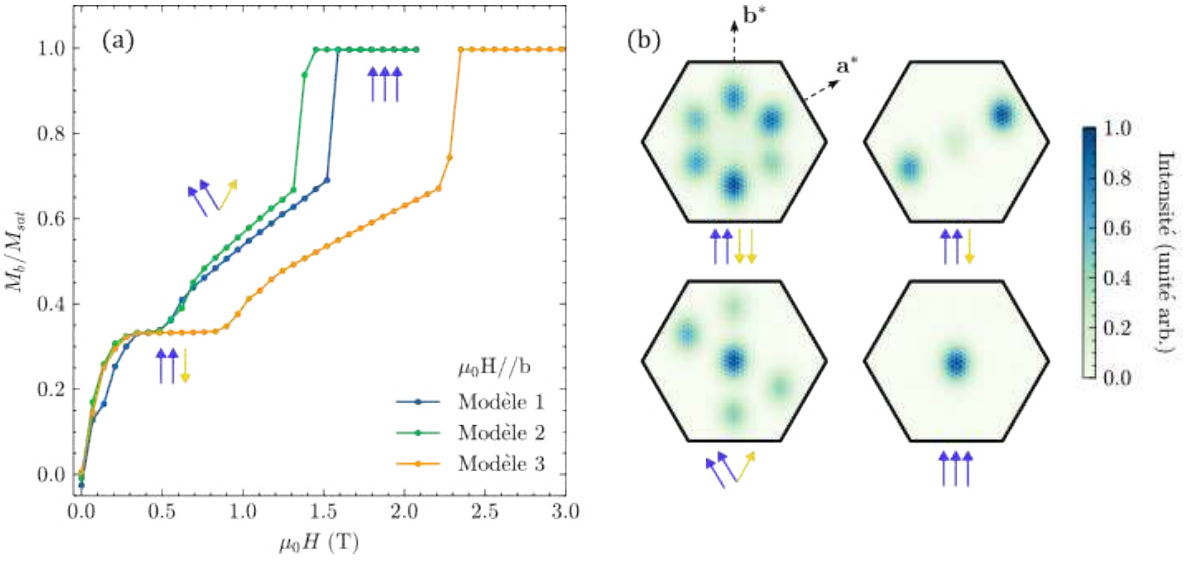


FIGURE 4.31 – (a) Courbes d'aimantation moyennées sur 50 simulations effectuées de manière indépendante sur une supercellule de $24 \times 24 \times 2$ *en appliquant et en mesurant selon l'axe* **b** *pour les trois modèles. Les différentes phases sont schématisées par des flèches up et down. (b) Partie élastique du facteur de structure suivant (H K 4.67) issu du modèle 1 pour un champ magnétique de 0.0 T, 0.4 T, 1.0 T et 1.6 T, permettant de distinguer les différentes phases sous champ magnétique. Les données sont convoluées par une fonction gaussienne pour une meilleure lisibilité.*

La prédominance de la phase *spin-flop* peut s'expliquer par le rapport entre les termes hors diagonaux Γ et Γ' et le terme de Kitaev K. En effet, Γ et Γ' sélectionnent une phase

120° (non colinéaire), tandis que K favorise des phases commensurables et donc stabiliserait plutôt une phase de type *uud*. La phase *spin-flop* semble être une caractéristique commune aux modèles à interactions anisotropes. D'autres études théoriques rapportent des phases similaires en cherchant à reproduire la courbe d'aimantation de ce composé comme dans les références **[111, 119]**, mais aussi pour d'autres composés candidats à la physique de Kitaev (décrits par le même modèle d'Hamiltonien anisotrope) **[42, 120]**. Cette phase n'a pour le moment pas été identifiée, ni étudiée expérimentalement dans le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$. Bien que les trois modèles présentent un plateau d'aimantation à 1/3 au bon champ critique H_{c1}, ils présentent une phase additionnelle *spin-flop* et un second champ critique H_{c2}, surestimés d'un facteur trois par rapport à la mesure.

4.3.8 Comparaison des résultats avec les modèles de la littérature

D'autres modèles ont été proposés dans la littérature pour tenter d'expliquer le comportement magnétique du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$. Dans cette sous -section, je vais comparer ces propositions de modèles avec le modèle 1 décrit dans les sections précédentes.

Le modèle de l'étude de Halloran *et al.*

L'étude de Halloran *et al.* **[111]** propose une approche basée sur les résultats *ab initio* de l'étude de *Das et al.* **[107]**. Leur étude présente les courbes de dispersion à champ nul mesurées par diffusion de neutrons selon différentes directions de haute symétrie à partir de la première zone de Brillouin (voir la **Fig.4.32a**). Leur modèle d'Hamiltonien se limite aux couplages entre premiers et troisièmes voisins [6], qui s'écrit comme :

$$H_{J_1\text{-}J_3} = \sum_{\langle ij\rangle_1 \in \gamma} \mathbf{s}_i^T H_1^{\gamma} \mathbf{s}_j + \sum_{\langle ij\rangle_3} \mathbf{s}_i^T H_3 \mathbf{s}_j, \tag{4.46}$$

en reprenant les notations de leur article exprimées dans la base RK :

$$H_1^{\mathbf{z}} = \begin{pmatrix} J^{(1)} + \eta^{(1)} & \Gamma^{(1)} & \Gamma'^{(1)} \\ \Gamma^{(1)} & J_1 - \eta^{(1)} & \Gamma_2'^{(1)} \\ \Gamma_1'^{(1)} & \Gamma_2'^{(1)} & J^{(1)} + K^{(1)} \end{pmatrix}, H_3^{\mathbf{z}} = \begin{pmatrix} J^{(3)} + \eta^{(3)} & \Gamma^{(3)} & \Gamma_1'^{(3)} \\ \Gamma^{(3)} & J^{(3)} - \eta^{(3)} & \Gamma_2'^{(3)} \\ \Gamma_1'^{(3)} & \Gamma_2'^{(3)} & J^{(3)} + K^{(3)} \end{pmatrix}. \tag{4.47}$$

$J^{(1)}$	$K^{(1)}$	$\eta^{(1)}$	$\Gamma^{(1)}$	$\Gamma_1'^{(1)}$	$\Gamma_2'^{(1)}$	$J^{(3)}$	$K^{(3)}$	$\eta^{(3)}$	$\Gamma^{(3)}$	$\Gamma_1'^{(3)}$	$\Gamma_2'^{(1)}$
5.5	-0.1	-0.06	-2.2	-2.0	-2.2	-1.38	0.00	0.00	1.2	1.2	1.2

*TABLE 4.6 – Paramètres du modèle de Halloran et al. donnés en meV avec la convention de signe positif pour les interactions FM **[111]**.*

Leur méthode est différente de la nôtre : ils ont choisi d'ajuster les ondes de spins dans la phase saturée pour s'affranchir d'éventuelles fluctuations quantiques dans la phase sous champ. En utilisant les paramètres donnés dans leur *supplementary material* et en appliquant la même procédure que pour le modèle 1 sur une supercellule de $30 \times 30 \times 2$ spins, j'ai comparé notre modèle avec le leur. Cette taille de supercellule est choisie pour approximer la périodicité

6. Leur approche est basée sur l'hypothèse que les autres couplages J_2, J_4 sont suffisamment faibles pour être négligés.

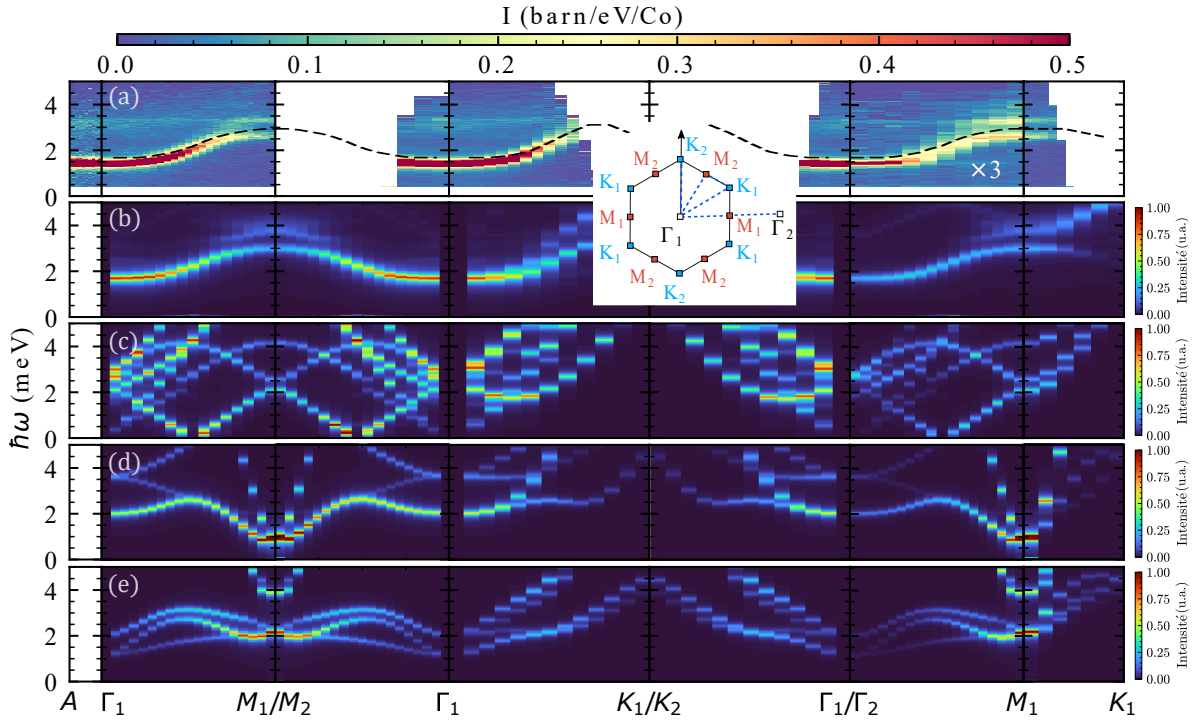


FIGURE 4.32 – (a) Mesures expérimentales à champ nul de la branche de basse énergie suivant un chemin de haute symétrie, reprise de l'étude de Halloran et al. ***[111]****, comparaison directe entre le modèle 1 (b) issu de notre étude et (c) leur modèle J_1-J_3, calculé par MD. La courbe en pointillé noir sur la figure (a) correspond à l'ajustement du mode de basse énergie calculé en MD avec le modèle 1. (d) Ondes de spin correspondant au modèle de Maskimov et al. calculé par MD* ***[121]*** *et (e) ondes de spin correspondant au modèle de Samanta et al. calculé par MD* ***[122]*** *Les spectres sont convolués par une résolution de 0.13 meV afin d'obtenir la même résolution que les mesures de CAMEA. Les intensités sont normalisées à partir du maximum d'intensité ($\mathcal{I}(\mathbf{Q},\omega > 0.2)$, pour ne pas prendre en compte le signal élastique) le long du chemin. Le manque de données aux points Γ_1/Γ_2 résulte d'une divergence causée en centre de zone.*

incommensurable $\mathbf{q} = (0.27, 0)$ par une fraction rationnelle de la supercellule ($8/30 \sim 0.267$), tout en restant suffisamment grande pour reproduire d'autres périodicités si besoin. Les résultats issus de leur modèle sont présentés sur la **Fig.4.32c**. Leur modèle produit un ordre spiral contenu dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ avec un vecteur de propagation incommensurable, proche de $q_H \approx 0.27$ (r.l.u.). Leur modèle ne permet pas de produire un gap dans les excitations d'ondes de spin et les excitations magnétiques émergent des pics de Bragg magnétiques. À l'inverse, notre modèle 1, calculé de la même manière, présenté sur la **Fig.4.32b** permet d'obtenir un mode d'excitation gappé dans toutes les directions sondées. La courbe en pointillé noir sur leurs données expérimentales représente l'ajustement des excitations de basse énergie de notre modèle 1, démontrant un excellent accord. Notre modèle permet à la fois de reproduire le gap, la répartition du poids spectral et les branches de basses énergies, observés expérimentalement dans les chemins de haute symétrie, tout en maintenant une périodicité de $q_H \approx 0.27$ ainsi que de capturer la phase 1/3 sous champ magnétique. L'échec de leur modèle J_1-J_3 suggère que la force des interactions anisotropes Γ, Γ' et K joue un rôle crucial dans $BaCo_2(AsO_4)_2$.

Le modèle de l'étude de Maskimov *et al.*

Le modèle proposé dans l'article de Maskimov *et al.* **[121]** se concentre sur l'étude du spectre d'onde de spin le long des directions $\Gamma - M$, $\Gamma - K_1$ et $\Gamma_2 - M_1$ pour un champ appliqué selon l'axe **b** et l'axe $\mathbf{a}^*$. Au-dessus du second champ critique ($\geqslant 6$ T) pour s'affranchir d'éventuelles fluctuations quantiques présentes à champ nul, les auteurs parviennent à ajuster leur modèle d'Hamiltonien prenant en compte des couplages anisotropes entre premiers voisins et des couplages isotropes sur les seconds et troisièmes voisins :

$$\begin{aligned} H = &- \sum_{\langle ij\rangle \in \alpha\beta(\gamma)} \left[K s_i^\gamma s_j^\gamma + \Gamma \left(s_i^\alpha s_j^\beta + s_i^\beta s_j^\alpha \right) + \Gamma' \left(s_i^\alpha s_j^\gamma + s_i^\gamma s_j^\alpha + s_i^\beta s_j^\gamma + s_i^\gamma s_j^\beta \right) \right] \\ &- \sum_{n=1}^{3} \sum_{\langle ij\rangle_n} J_n \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - \sum_i \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{s}_i. \end{aligned} \tag{4.48}$$

Avec $\hat{\mathbf{g}}$ le tenseur diagonal dans la base RG, noté $\hat{\mathbf{g}} = \{4.80, 4.85, 2.5\}$ et les valeurs des interactions données dans le **Tab.4.7**.

J_1	K_1	Γ_1	Γ'_1	J_2	J_3
3.3	5.6	-3.0	-0.6	0.21	-1.70

Table 4.7 – Paramètres d'échanges utilisés pour le modèle de Maksimov et al. exprimés dans la base RK en meV.

Les auteurs précisent que l'état fondamental obtenu par un calcul DMRG est un double *zig-zag* non classique : la méthode de L-T prédit un état spiral pour ces paramètres d'échange. L'orientation des spins n'est pas parfaitement dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ mais légèrement hors de ce plan avec un tilt de $\sim 35°$ en moyenne. Sous champ magnétique appliqué selon les axes $\mathbf{a}^*$ et **b**, leur modèle stabilise un ordre *uud* (avec un *tilt* hors du plan) entre 0.2 T et 0.7 T où le système transite vers un état FM suivant la direction du champ. Pour comparer leur modèle avec le nôtre, nous avons fait des calculs Monte Carlo à basse température à champ nul dans la phase ordonnée sur une supercellule de $36 \times 36 \times 2$. Leur modèle converge vers un ordre *zig-zag* de vecteur de propagation $\mathbf{q} = (1/2, 0)$. A priori les fluctuations thermiques présentes dans le calcul MC ne parviennent pas à stabiliser une phase double *zig-zag*. Malgré cette différence dans l'état de basse température, nous avons calculé la dispersion des ondes de spin à champ nul selon la même procédure que pour le modèle 1 (voir la **Fig.4.32d**). Leur modèle parvient à ouvrir un gap dans la branche de plus basse énergie le long du chemin de haute symétrie. Toutefois, ce gap reste supérieur à l'observation ~ 2 meV (au point Γ_1) et d'autres branches calculées en ce point ne figurent pas sur les données expérimentales. On remarque aussi que le poids spectral est plutôt concentré sur les points M_2 et M_1 qu'au centre de zone avec un gap d'énergie plus petit. Cette comparaison doit être interprétée avec prudence étant donné que l'état stabilisé à basse température avec nos simulations MC est différent de celui obtenu dans leur étude.

Le modèle de l'étude *ab initio* de Samanta *et al.*

Leur étude est basée sur des calculs *ab initio* utilisant la méthode DFT+DMFT, qui permettent de confirmer que le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ possède un moment orbital non nul ($l_{eff} = 1$) et qu'une description du niveau fondamental par un $j_{eff} = 1/2$ est suffisante **[109]**.

Dans leur second article, ils vont plus loin en proposant un Hamiltonien avec des couplages anisotropes sur les premiers et troisième voisins **[122]** :

$$\begin{aligned} H = &- \sum_{\langle ij\rangle\in\alpha\beta(\gamma)} \left[J_1 \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + K_1 s_i^\gamma s_j^\gamma + \Gamma_1 \left(s_i^\alpha s_j^\beta + s_i^\beta s_j^\alpha \right) \right] \\ &- \sum_{\langle\langle\langle ij\rangle\rangle\rangle\in\alpha\beta(\gamma)} \left[J_3 \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + K_3 s_i^\gamma s_j^\gamma + \Gamma_3 \left(s_i^\alpha s_j^\beta + s_i^\beta s_j^\alpha \right) \right] \end{aligned} \tag{4.49}$$

J_1	K_1	Γ_1	J_3	K_3	Γ_3
6.56	-0.56	0.56	-2.86	0.05	0.01

TABLE 4.8 – Paramètres d'échanges calculés via des méthodes ab initio pour le modèle proposé par Samanta et al. exprimés dans la base RK en meV.

Leur étude suggère que le terme J_1 domine et est de type FM, tandis que le terme de Kitaev reste faible de type AFM. De la même manière que pour les autres modèles, le couplage J_3 est de type AFM.Cependant les termes d'interaction anisotropes K_3 et Γ_3 restent cependant difficilement calculables par les méthodes *ab initio* du fait des nombreux chemins d'échanges possibles à prendre en compte, ce qui peut sous-estimer la valeur des échanges. De la même manière que le modèle de Maksimov *et al.*, le calcul par méthode MC permet de stabiliser un état de basse température de type *zig-zag*, de vecteur de propagation $\mathbf{q} = (1/2, 0)$. En calculant la dispersion d'onde de spins, j'obtiens le spectre présenté sur la **Fig.4.32e**. Celui-ci présente un gap sur tout le chemin de haute symétrie, estimé à ~ 1 meV, et un poids spectral maximal aux points M plutôt qu'au centre de zone. Ce modèle basé sur une approche *ab initio*, partage les mêmes limitations que le modèle de Maksimov *et al.* : c'est-à-dire la valeur du gap non reproduite, une répartition du poids spectral qui ne correspond pas aux observations et un ordre *zig-zag* au lieu d'un ordre incommensurable.

Ref.	J_1	K_1	Γ_1	Γ_1'	J_2	J_3	K_3	Γ_3	J_4
Modèle 1	1.0	-0.60	-1.0	0.30	0.15	-0.18	-	-	-0.05
Maksimov *et al.* **[121]**	1.0	1.70	-0.9	-0.18	0.06	-0.51	-	-	-
Samanta *et al.* **[122]**	1.0	-0.09	0.09	-	-	-0.44	0.008	0.002	-

TABLE 4.9 – Paramètres d'échange du modèle 1, du modèle proposé dans l'étude de Maksimov et al. ainsi que de l'étude de Samanta et al. donnés en ratio de J_1.

Néanmoins les trois modèles discutés précédemment (modèle 1, modèle de Maksimov *et al.* et le modèle de Samanta *et al.*) s'accordent sur deux caractéristiques principales : un échange J_1 de type FM avec des couplages anisotropes et la présence d'un échange J_3 de type AFM. Notre modèle (modèle 1) se caractérise par des couplages anisotropes non négligeables : $K_1/J_1 = -0.6$, $\Gamma'/J_1 = 0.30$ et $\Gamma = J_1$. La valeur de Γ est nécessaire pour rendre compte simultanément de trois aspects de $BaCo_2(AsO_4)_2$: la complexité de l'état fondamental, la dispersion de la branche de basse énergie des ondes de spins et le plateau d'aimantation à 1/3 de la saturation. Le modèle de Maksimov *et al.* privilégie un terme de Kitaev FM dominant ($K_1/J_1 = 1.70$), s'accorde avec notre modèle pour la valeur de Γ_1 et sur la présence de J_2, mais diverge significativement pour les valeurs des autres couplages. Leur modèle se concentre principalement sur l'état fondamental *dZZ*, sur le plateau d'aimantation à 1/3, et sur les ondes de spins sous champ magnétique dans la phase polarisée. Enfin, l'approche *ab initio* de

Samanta *et al.* propose un modèle dominé par des interactions premiers voisins et troisièmes voisins avec des couplages anisotropes qui restent très faibles, contrastant avec les deux autres propositions de modèles. Cette divergence sur les valeurs de l'anisotropie vient du choix des méthodes et des contraintes imposées par les observables. Dans le cas du modèle proposé par Samanta *et al.*, ils ne fournissent pas de simulation d'observable physique, mais une analyse sur la modification des paramètres d'échange en changeant les atomes d'arsenic par du phosphore ou de l'antimoine.

4.4 Conclusion

4.4.1 Mesures expérimentales

Les mesures d'aimantation ont permis de valider les caractéristiques principales déjà établies dans la littérature, à savoir la température de Néel, la forte anisotropie planaire et les champs critiques qui délimitent le plateau à 1/3. Ces mesures ont également servi à une analyse plus fine de l'anisotropie pour le Co^{2+} dans ce composé. Les mesures à très basse température de l'aimantation en fonction du champ apportent une signature de la présence de désordre dans l'arrangement des chaînes anisotropes. L'observation de marches d'aimantation non reproductibles en dessous de 500 mK, associée à une hystérésis étendue sur toute la gamme en champ magnétique, révèle en effet la présence d'états métastables. Cette métastabilité confirme la nature mal ordonnée de l'arrangement magnétique, qui est en faveur d'un ordre colinéaire avec des défauts plutôt que d'un ordre hélicoïdal. Les mesures de susceptibilité AC permettent de quantifier cette dynamique en identifiant deux processus reliés aux états métastables. Un des processus ($E_{HT} = 1.3$ meV, $\tau_{HT} \approx 10^{10}$ s) correspond de manière remarquable au gap des ondes de spins, suggérant des mécanismes de création/annihilation de magnons impliquant le renversement de chaînes ferromagnétiques. Le second processus, plus standard, pourrait impliquer des parois de domaines. Les mesures de diffusion inélastique des neutrons faites sur CAMEA et IN12 viennent compléter et enrichir le spectre d'excitations magnétiques déjà mesurées par Louis-Pierre Regnault. Ces mesures viennent confirmer la présence de la branche principale gappée, et nous permettent d'identifier deux nouvelles branches vers 3 et 5 meV émanant de la branche principale. L'identification des contributions des phonons permet d'isoler les contributions magnétiques et d'observer un second mode magnétique à 15 meV, ainsi que le premier niveau de champ cristallin à 30 meV. L'observation de ce premier niveau confirme l'image d'un état fondamental décrit par $j_{eff} = 1/2$, ce qui permet de valider une approche par la mise en place d'interactions anisotropes.

4.4.2 Calculs numériques

L'analyse détaillée du champ cristallin a permis de confirmer que le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ réunissait les conditions nécessaires pour la physique de Kitaev avec la présence d'un doublet fondamental décrit par $j_{eff} = 1/2$ et une anisotropie magnétocristalline de plan facile. Par des arguments de symétrie, j'ai pu dériver un Hamiltonien effectif avec des interactions anisotropes sur les premiers voisins et isotropes jusqu'aux $4^{\text{ème}}$ voisins. Grâce à l'étude des diagrammes de phases magnétiques et à la mise en regard des résultats expérimentaux et numériques, j'ai pu trouver un modèle permettant de capturer la physique essentielle de $BaCo_2(AsO_4)_2$. Notre Hamiltonien effectif se distingue des autres modèles proposés dans la littérature sur plusieurs points cruciaux. Contrairement au modèle XXZ-J_1-J_3 **[111]** qui présente un état fondamental hélicoïdal incompatible avec les données de neutrons polarisés **[90]**, et qui ne permet pas

de comprendre l'origine du gap dans les excitations, notre modèle intègre des interactions supplémentaires J_2 et J_4 et des termes anisotropes (K, Γ, Γ') non négligeables qui pallient ces problèmes. L'interaction J_4, bien que relativement faible, s'avère essentielle au même titre que l'interaction J_2, pour stabiliser un état fondamental colinéaire présentant des défauts magnétiques dans l'arrangement des chaînes de spins. Ce désordre de séquence est intrinsèque à notre modèle et permet de reproduire l'ordre incommensurable. À partir de cet état de basse température, je montre que les excitations des ondes spins présentent un gap d'excitation ≈ 1.45 meV. Ce résultat fait de ce modèle le premier à apporter une solution aux ondes de spin observées à champ nul. Sous champ magnétique, notre modèle permet de reproduire le plateau d'aimantation à $1/3$ ainsi qu'un ordre ferrimagnétique *uud*, sans pour autant reproduire parfaitement certains champs critiques. Cette description globale contraste avec les autres études qui apportaient une solution partielle aux phénomènes observés. Notre étude révèle que l'originalité du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ est comprise dans ses interactions anisotropes, plutôt que dans l'anisotropie de l'ion libre. C'est cet équilibre entre ces interactions qui permet à ce composé de stabiliser un état de basse température à la fois colinéaire et incommensurable, au travers d'un désordre partiel de chaînes de spins, bien reproduit par notre modèle.

Il est à noter que d'autres modèles parviennent à stabiliser un état *uudd* par des mécanismes alternatifs comme la prise en compte des fluctuations quantiques sur un modèle XXZ $J_1 - J_3$ sans couplage anisotrope **[123, 124]**. Cependant, en l'absence d'anisotropie dans le plan, ce modèle ne pourra pas expliquer la présence du mode d'onde de spin gappé. D'autres études prévoient des couplages anisotropes sur les $3^{\text{ème}}$ voisins **[110, 108]**. Ces mécanismes non pris en compte dans notre modèle, dans nos calculs Monte Carlo et d'ondes de spins linéaires pourraient permettre de reproduire l'excitation magnétique à 15 meV ainsi que de reproduire les champs critiques.

4.5 Perspectives

Pour finir de valider notre modèle, nous devons vérifier qu'il reproduit bien la dispersion des ondes de spins sous champ magnétique. En effet, nous possédons des données issues des expériences de diffusion inélastique des neutrons sur CAMEA dans la phase *uud* et la phase saturée, que je n'ai pas exploitées. Je me suis concentré sur la modélisation des données mais il serait intéressant de faire une comparaison plus approfondie des méthodes LSWT et MC. En particulier, je pourrai voir l'effet du désordre magnétique de chaîne sur les modes d'ondes de spins en fonction de leur direction de propagation pour donner une idée plus précise du rôle de ces défauts dans la dynamique.

Chapitre 5

Etude du composé $BaCo_2(PO_4)_2$

5.1 État de l'art du composé $BaCo_2(PO_4)_2$

5.1.1 Structure cristallographique

Le composé $BaCo_2(PO_4)_2$ a été originellement synthétisé par J.Y.Henry lors de sa thèse de doctorat en 1976 (non publiée), puis étudié par L-P Regnault **[48]**. Il appartient à la même famille que le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ et sa structure isomorphe a été confirmée par une étude plus récente de 1998 **[125]**. Dans ce composé, les ions cobalt forment des couches en forme de réseau en nid d'abeille, séparées par des tétraèdres PO_4. Contrairement au composé $BaCo_2(AsO_4)_2$, il comporte de nombreuses transitions structurales en fonction de la température **[126]**, ce qui empêche la synthèse de monocristaux par des méthodes de fusion habituelles. À priori, pour obtenir la phase γ de ce composé (qui est caractérisée par le groupe d'espace $R\bar{3}$ et qui forme des couches de réseaux en nid d'abeille), seule la synthèse hydrothermale est viable, limitant la taille des cristaux à une taille inférieure au millimètre. Cette contrainte a longtemps empêché les études détaillées sur des monocristaux avec les instruments disponibles dans les années 80 à cause des défis techniques. Néanmoins, les similitudes structurales laissent penser que les propriétés magnétiques de $BaCo_2(PO_4)_2$ pourraient être proches de celles de $BaCo_2(AsO_4)_2$, motivant notre intérêt pour ce composé.

5.1.2 Propriétés magnétiques sur polycristaux

Les premières études magnétiques ont été menées sur des échantillons polycristallins par L-P Regnault *et al.* **[48, 85]** puis plus récemment par Nair *et al.* **[127]**. Ces travaux ont révélé deux bosses larges dans la capacité calorifique autour de 3.5 K et 6.0 K interprétées comme des transitions magnétiques. Pour identifier l'ordre magnétique stabilisé, des mesures de diffraction de neutrons sur poudre ont été réalisées. L'analyse des pics de surstructure dans les diffractogrammes par L-P Regnault *et al.* a permis d'identifier des réflexions magnétiques compatibles avec plusieurs vecteurs de propagation : $\mathbf{q} = (0, 25, 0, 0.13)$ et $\mathbf{q} = (1/2, 0, q_z)$ ($q_z = 0$ et 1). L'étude de Nair *et al.* a quant à elle identifié deux familles de vecteurs de propagation en dessous de 6 K correspondant à deux types d'ordre magnétique distincts et incompatibles qui coexistent dans $BaCo_2(PO_4)_2$. La première famille est attribuée à un ordre commensurable et colinéaire de type *stripe* ou *zig-zag* de vecteur de propagation $\mathbf{q} = (1/2, 0, 0)$. La seconde famille est attribuée à un ordre hélicoïdal, caractérisé par un vecteur de propagation $\mathbf{q} = (0.25, 0, 0)$ ou $\mathbf{q} = (0.146, 0.146, 0)$. Ces deux vecteurs de propagation appartiennent à

différentes phases hélicoïdales tout en étant proches, d'après les calculs de diagramme de phases sur un modèle J_1-J_2-J_3 (voir la **Sec.4.3.4**).

Des mesures de diffusion inélastique de neutrons ont montré des excitations magnétiques persistant jusqu'à 40 K, bien au-dessus des températures de transition. Comme pour le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$, cette observation s'interprète par la présence de fortes corrélations bidimensionnelles persistant au-dessus des températures d'ordre magnétique. Les données expérimentales révèlent qu'une branche des ondes de spins s'étend jusqu'à environ 10 meV dans $BaCo_2(PO_4)_2$, ce qui est inférieur à celle observée dans $BaCo_2(AsO_4)_2$ ($\sim$15 meV). Cependant, compte tenu de la forte frustration magnétique dans ces systèmes, cette différence ne permet pas de conclure directement sur l'amplitude relative des interactions d'échanges. Pour interpréter ces résultats et tester l' hypothèse de la coexistence des deux phases magnétiques dans $BaCo_2(PO_4)_2$, Nair *et al.* ont fait des simulations numériques de poudre basées sur la méthode LSWT en utilisant un modèle d'Hamiltonien de type J_1-J_2-J_3 XXZ décrit sur un plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$:

$$H = -\sum_{n=1}^{3} J_n \sum_{\langle ij \rangle_n} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + \lambda S_i^z S_j^z). \tag{5.1}$$

La somme sur $\langle ij \rangle_n$ parcourt les plus proches voisins d'interaction du n^{ème} degré et le terme λ représente l'anisotropie planaire. La comparaison avec les données expérimentales a permis d'identifier deux jeux de paramètres compatibles avec les observations, correspondant aux vecteurs de propagation $\mathbf{q} = (0, 25, 0, 0)$ et $\mathbf{q} = (0, 146, 0, 146, 0)$ et d'exclure les ordres *zig-zag* et *stripe*. Ces résultats suggèrent que $BaCo_2(PO_4)_2$ se situe dans une région du diagramme de phases où ces deux ordres magnétiques sont en compétition. La coexistence de ces ordres pourrait expliquer les deux températures de transition observées dans la chaleur spécifique.

Les similitudes structurales entre $BaCo_2(PO_4)_2$ et $BaCo_2(AsO_4)_2$ suggèrent que ces deux composés devraient présenter des propriétés magnétiques comparables régies par des Hamiltoniens de spins de même nature. La possibilité d'un ordre commensurable dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ pour le composé $BaCo_2(PO_4)_2$ pourrait nous aider à mieux comprendre la présence d'un ordre incommensurable et donc, de la présence de défauts magnétiques dans l'arrangement des chaînes de spins comme observé dans $BaCo_2(AsO_4)_2$. Ces similitudes nous ont motivés à étudier ce composé avec en outre la possibilité d'étude sur des monocristaux. Les objectifs de cette étude sont multiples : (**i**) déterminer le vecteur de propagation magnétique sur monocristal, (**ii**) étudier le comportement sous champ magnétique et l'éventuelle présence de défauts dans l'arrangement des chaînes de spins, et (**iii**) évaluer si le caractère anisotrope des interactions est préservé dans ce composé.

5.2 Synthèse des monocristaux

Les cristaux de $BaCo_2(PO_4)_2$ ont été synthétisés par Fabio Denis Romero à l'Institut Néel par une technique de synthèse hydrothermale. Ces cristaux ont une forme de plaquette hexagonale ou de forme octahédrique avec des dimensions maximales de $450 \times 450 \times 400$ μm, donnant un volume approximatif de 0.08 mm^3.

Une partie des cristaux a été broyée pour être ensuite mesurée avec un diffractomètre des rayons X à l'Institut Néel (l'instrument D8 ADVANCE) utilisant une longueur d'onde de

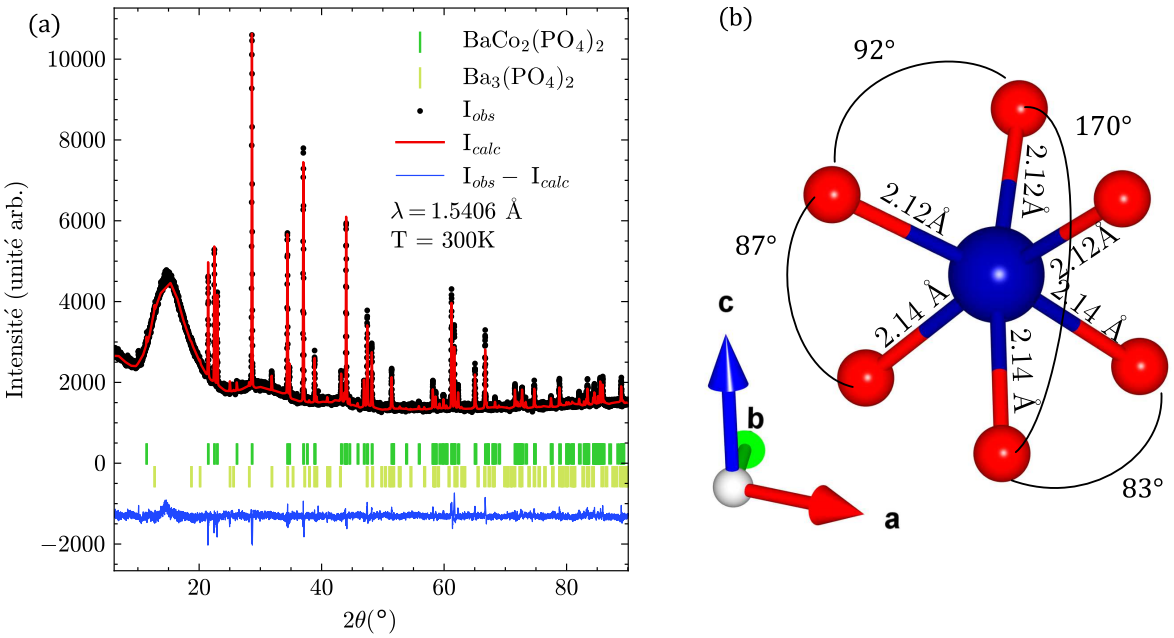


FIGURE 5.1 – (a) Diffractogramme sur poudre du composé $BaCo_2(PO_4)_2$ réalisé à 300K. Les points noirs correspondent aux données, la courbe rouge correspond à l'affinement de Rietveld, la courbe bleue représente la différence entre les données et l'affinement. Les lignes verticales en vert foncé correspondent à la position théorique de l'emplacement des pics de Bragg de la phase $BaCo_2(PO_4)_2$, tandis que ceux en vert clair correspondent à la phase $Ba_3(PO_4)_2$. (b) Géométrie de l'ion Co^{2+} entouré par les ligands O^{2-} du composé $BaCo_2(PO_4)_2$ à 300 K.

Atome	site	x	y	z
Ba	3a en (0,0,0) + T	0	0	0
P	6c en ± (0,0,z) + T	0	0	0.42
Co	6c en ± (0,0,z) + T	0	0	0.17
O_I	6c en ± (0,0,z) + T	0	0	0.35
O_{II}	18f en ± (x,y, z), ± ($y-x$,$x-y$, z), ± ($y-x$,−x, z) + T	0.32	0.36	0.11

TABLE 5.1 – (a) Positions cristallographiques des différents atomes du composé $BaCo_2(PO_4)_2$ à 300 K issues de l'affinement de Rietveld sur les données de diffraction des rayons X.

$\lambda = 1.5406$ Åafin de former un échantillon polycristallin. Les données ont été affinées par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel FULLPROF **[128]** et sont montrées sur la **Fig.5.1a**. On observe une phase parasite non magnétique qui correspond au composé $Ba_3(PO_4)_2$ en plus de la phase principale $BaCo_2(PO_4)_2$. À partir de cet affinement, on obtient la concentration des deux phases, 98% pour la phase principale et 2% pour la phase parasite. Cet affinement permet aussi de déterminer les paramètres de maille $a = 4.854$ Å et $c = 23.22$ Å, ainsi que les positions atomiques à 300 K, données dans le **Tab.5.1**.

Les paramètres de maille ainsi que les positions des atomes dans la maille à 300 K sont très proches de ceux observés dans $BaCo_2(AsO_4)_2$. Néanmoins, la substitution des atomes d'arsenic par du phosphore entraîne de légères modifications structurales. Premièrement, la maille est plus compacte : $a = 4.85$ Å et $c = 23.22$ Å comparé à 5.00 Å et 23.47 Å, respectivement pour $BaCo_2(AsO_4)_2$. Les distances entre ions Co dans les plans en nid d'abeille et entre plan deviennent plus courte 2.86 Å et 7.74 Å comparé à 2.89 Å 7.82 Å pour $BaCo_2(AsO_4)_2$. Deuxièmement, l'octaèdre CoO_6 est plus compact et moins distordu que dans $BaCo_2(AsO_4)_2$

(voir la **Fig.5.1b**), avec une distance Co-O d'environ 2.1 Å, en accord avec les distances rapportées dans l'étude de Bircsak *et al.* **[125]**, et des angles O-Co-O de 83°, 87° et 92 °, plus proches de 90° attendus pour un octaèdre régulier.

5.3 Mesures magnétiques macroscopiques

5.3.1 Premières mesures d'aimantation

Pour caractériser le comportement sous champ magnétique de ce composé et le comparer à $BaCo_2(AsO_4)_2$, nous avons effectué des mesures d'aimantation et de susceptibilité magnétique sur un monocristal et sur une poudre. La **Fig.5.2a** montre l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour la poudre, avec en encadré la mesure sur monocristal avec un champ magnétique appliqué suivant l'axe **a**. En raison de la masse très faible du cristal (inférieure au milligramme), il n'a pas été possible d'extraire toutes les données quantitatives sur monocristal. La susceptibilité magnétique est donc exprimée en unité arbitraire. Les deux mesures de susceptibilité suivent le protocole ZFC, et révèlent une transition antiferromagnétique dans la courbe qui passe par un maximum $T_N = 3.9(2)K$ pour le monocristal (voir l'encadré de la **Fig.5.2a**). La mesure sur poudre permet d'effectuer un ajustement par une loi de Curie-Weiss dans la gamme de température de $[300, 40]$ K. Cet ajustement permet d'extraire la température de Curie-Weiss $\theta_{CW} = 6.3$ K et le moment effectif de $\mu_{eff} = 5.41$ μ_B/Co. Ce moment effectif est en bon accord avec celui rapporté par l'étude récente de *Wang et al.* sur monocristal **[129]**. Comparées au composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ les valeurs de μ_{eff} sont très proches (voir la **Sec.4.2.1**). Ces mêmes auteurs ont observé que les mesures selon le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ et la direction **c** révèlent une anisotropie planaire similaire à celle de $BaCo_2(AsO_4)_2$.

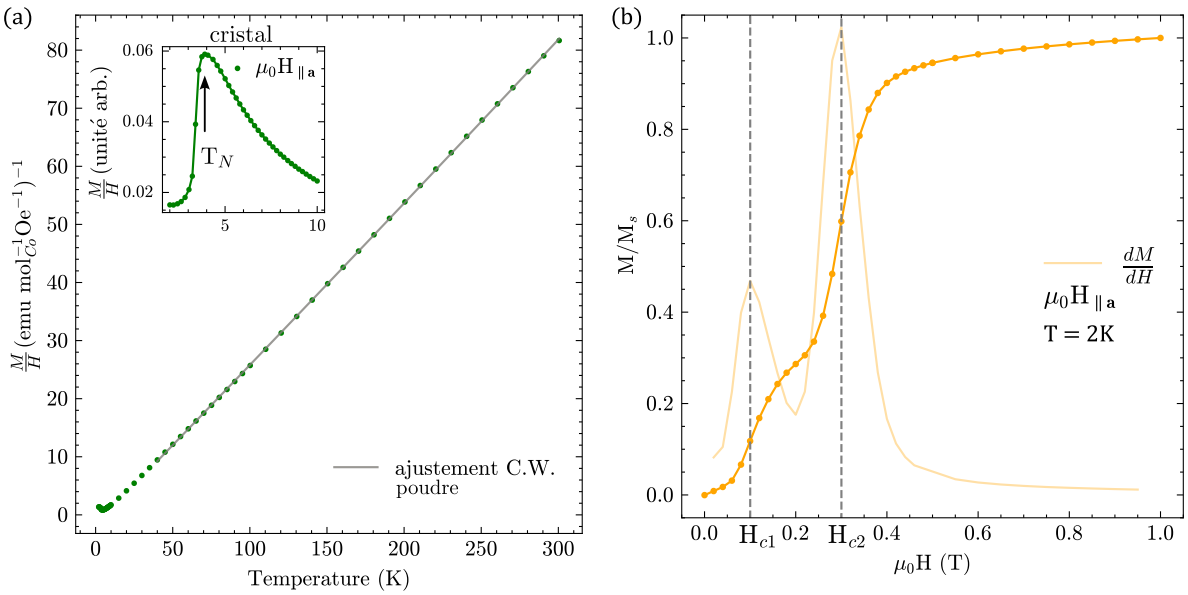


FIGURE 5.2 – (a) Mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour un échantillon polycristallin avec un champ de 1000 Oe. La courbe grise correspond à l'ajustement par la loi de Curie-Weiss. L'encadré correspond à la mesure sur monocristal avec le champ magnétique de 100 Oe appliqué selon **a**. *Pour les deux mesures, le protocole ZFC a été utilisé. (b) Mesure de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué selon l'axe* **a**. *L'aimantation est normalisée par rapport à son maximum M_s.*

L'aimantation normalisée par l'aimantation à 1 T, notée M_s, mesurée sous champ magnétique suivant l'axe **a** pour une température de 2 K est présentée sur la **Fig.5.2b**. La courbe révèle un plateau étroit d'aimantation proche de 1/3 de la saturation. La dérivée dM/dH permet d'identifier deux champs critiques : $H_{c1} = 0.1(2)$ T et $H_{c2} = 0.3(2)$ T, délimitant le plateau d'aimantation. Ces observations sont cohérentes avec l'étude de la référence **[129]** sur monocristal, où les auteurs trouvent $T_N \approx 3.6K$, $H_{c1} \approx 0.11$ T et $H_{c2} \approx 0.3$ T.

En comparaison avec le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$, le comportement sous champ magnétique est qualitativement très similaire, mais les énergies caractéristiques sont globalement réduites : $T_N^{(P)}/T_N^{(As)} \approx 0.65$ et $H_{c2}^{(P)}/H_{c2}^{(As)} \approx 0.60$, suggérant une modification de l'échelle des interactions magnétiques dans $BaCo_2(PO_4)_2$. Le premier champ critique est quant à lui identique pour les deux composés $H_{c1}^{(P)}/H_{c1}^{(As)} \approx 1.0$. Ces observations sont cohérentes avec les mesures de diffusion inélastique de neutrons sur poudre réalisées par Nair *et al.* **[127]** ainsi qu'avec l'étude théorique de Samanta *et al.* **[122]** qui suggèrent que la substitution de l'arsenic par du phosphore modifie les chemins d'échange et de superéchange. Toutefois, la réduction de la température de Néel et du second champ critique ne permet pas à elle seule de conclure à une diminution de l'ensemble des interactions d'échange, car ces modifications peuvent résulter d'une compensation des termes issus des différents couplages magnétiques, comme mentionné dans l'étude structurale.

5.3.2 Mesures d'aimantation à très basse température

Bien que la structure magnétique de ce composé ait fait l'objet d'études antérieures, certains aspects sont encore débattus : le vecteur de propagation n'est pas encore définitivement établi, et la nature de l'ordre magnétique (colinéaire ou hélimagnétique) reste à préciser. Néanmoins, l'analogie structurale avec le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ suggère qu'un ordre magnétique similaire est attendu pour le composé $BaCo_2(PO_4)_2$, à savoir un ordre constitué de chaînes colinéaires avec des défauts. C'est ce qui nous a motivés à réaliser, en collaboration avec Elsa Lhotel, des mesures d'aimantation et de susceptibilité AC à très basse température sur des monocristaux de $BaCo_2(PO_4)_2$, avec un champ magnétique appliqué selon les axes **a** et $\mathbf{b}^*$.

Ces mesures visent deux objectifs : (**i**) vérifier si les courbes d'aimantation et de susceptibilité AC présentent des caractéristiques comparables à $BaCo_2(AsO_4)_2$ et (**ii**) identifier la signature éventuelle de défauts magnétiques dans l'arrangement des chaînes de spins dans ces mesures.

Courbe d'aimantation en champ magnétique

Les mesures d'aimantation sont présentées sur la **Fig.5.3a** pour une gamme de températures allant de 110 mK à 4.2 K avec un champ magnétique appliqué suivant l'axe **a**. Le plateau d'aimantation précédemment observé à 1/3 de l'aimantation à saturation disparaît en dessous de 1 K. En outre, à partir de 500 mK, on observe l'apparition de sauts d'aimantation irréguliers dans la courbe. Ces sauts peuvent s'interpréter comme des petites avalanches de domaines magnétiques, un phénomène similaire à celui observé dans $BaCo_2(AsO_4)_2$ à très basse température (voir la **Sec.4.2.2**).

La **Fig.5.3b** présente les courbes d'aimantation en champ croissant et décroissant pour une température de 110 mK, révélant une hystérésis sur toute la gamme en champ magnétique. Cette hystérésis indique la présence de barrières d'énergie, un phénomène identique à celui

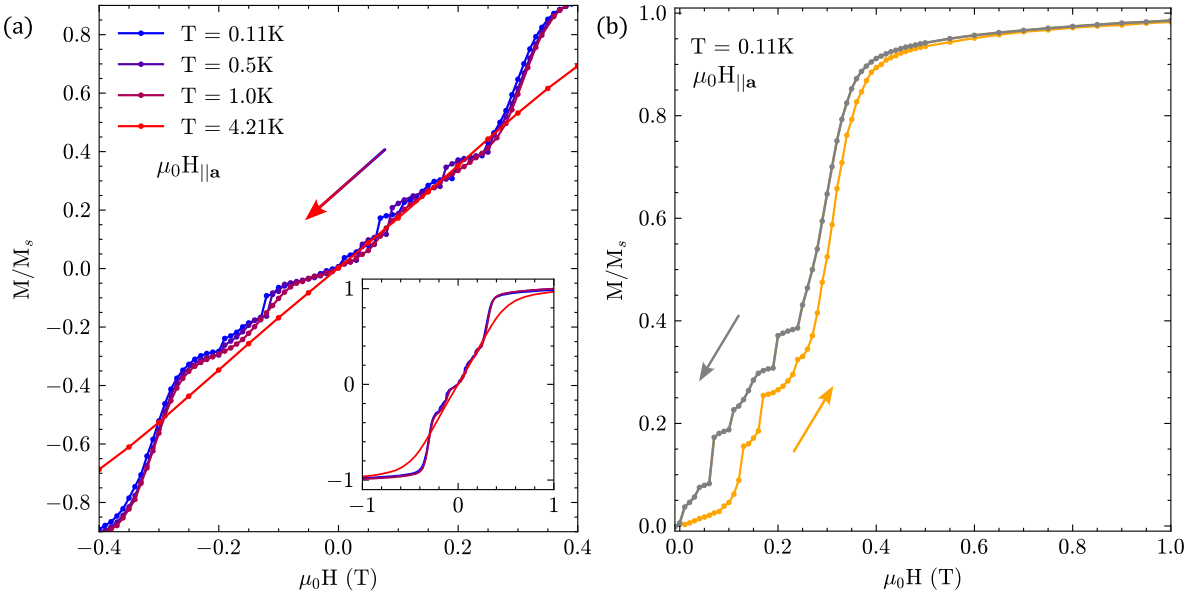


FIGURE 5.3 – (a) Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique décroissant appliqué selon l'axe **a** *pour des températures allant de 4.2 K à 110 mK. (b) Mesure de la première courbe d'aimantation en champ croissant (en orange) en fonction du champ magnétique croissant et décroissant (en gris) appliqué suivant l'axe* **a** *à 110 mK.*

observé dans $BaCo_2(AsO_4)_2$. Ces observations sont en accord avec les résultats de Wang *et al.*, où des sauts et un cycle d'hystérésis apparaissent à partir de 500 mK dans les mesures de magnétostriction effectuées selon l'axe **c** avec un champ appliqué dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ **[129]**. Dans leur étude, les auteurs proposent un diagramme de phase de $BaCo_2(PO_4)_2$ en fonction de la température. Ils concluent qu'en dessous de 1 K le système ne présente plus de phases magnétiques bien définies, mais est complètement dominé par une dynamique de parois de domaines, comme le suggèrent également nos mesures. Nous avons également effectué des mesures d'aimantation pour un champ magnétique appliqué le long de la direction $\mathbf{b}^*$ (présentées en annexe **5.7.1**). Ces mesures révèlent les mêmes phénomènes. Cette similitude entre les directions d'application du champ indique que le comportement de l'aimantation semble peu sensible à la direction du champ magnétique dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$.

Mesures de susceptibilité AC

Pour étudier la dynamique de spins des états métastables observés dans les courbes d'aimantation, nous avons réalisé des mesures de susceptibilité AC en fonction de la température pour deux fréquences (1.11 Hz et 2.11 Hz), en suivant le même protocole expérimental que pour $BaCo_2(AsO_4)_2$ (voir les figures **5.4**). La **Fig.5.4a** présente la partie réelle de la susceptibilité AC, $\chi'(T)$ qui décroît fortement avec la température en dessous de 1 K. La **Fig.5.4b** montre la partie dissipative $\chi''(T)$, où l'on observe un faible pic vers 500 mK pour les deux fréquences. Ces données ne permettent pas de quantifier l'énergie des processus en jeu, mais seulement de faire une première comparaison avec celles de $BaCo_2(AsO_4)_2$. On constate que le signal de la courbe $\chi''(T)$ est beaucoup plus faible que pour $BaCo_2(AsO_4)_2$. On observe aussi qu'un seul processus à plus basse température qui ne montre pas de dépendance en fréquence entre 1.11 Hz et 2.11 Hz. Le signal reste cependant fortement bruité pour une analyse quantitative. À ce stade, nous ne pouvons pas conclure sur la présence de défauts magnétiques dans l'arrangement des chaînes. Le processus observé pourrait être relié au gap dans les ondes de

spins, ou à d'autres processus liés à la dynamique de domaines sans être forcément reliés aux défauts.

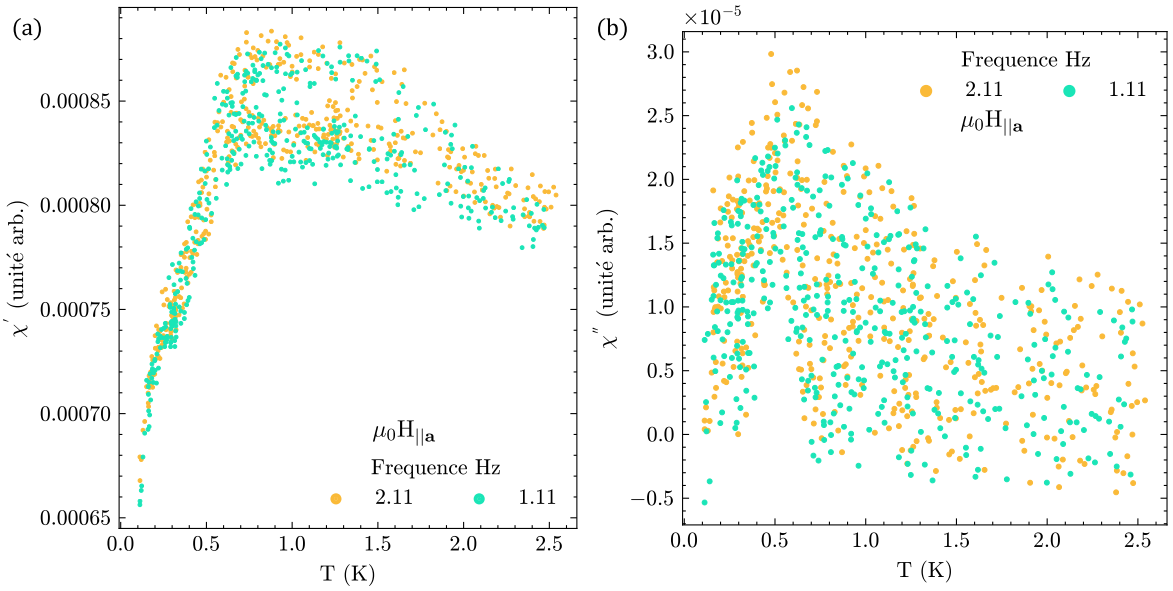


FIGURE 5.4 – (a) Partie réelle, χ' et imaginaire, χ'' (b) de la susceptibilité AC en fonction de la température pour deux fréquences 1.11 Hz et 2.11 Hz mesurées avec un champ de 11 Oe selon l'axe **a**.

5.4 Mesures préliminaires des champs cristallins par spectroscopie infrarouge

Pour comparer les niveaux de champ cristallin avec ceux de $BaCo_2(AsO_4)_2$, nous avons utilisé le spectromètre infrarouge Nicolet IN10 de l'Institut Néel. Cet instrument permet une caractérisation rapide adaptée à des microéchantillons en permettant de focaliser le faisceau sur une zone de l'échantillon à sonder sans nécessiter de porte-échantillon spécifique. En contrepartie, la mesure s'effectue à pression et à température ambiante. L'instrument permet de couvrir une gamme en énergie comprise entre 1000 et 4000 cm^{-1}, nous permettant de sonder les premiers niveaux de champs cristallins au-dessus des phonons. Afin de comparer les données de $BaCo_2(PO_4)_2$ avec celles du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$, nous avons effectué la mesure de ces deux composés dans les mêmes conditions expérimentales. Les spectres en absorbance en fonction de l'énergie sont présentés sur la **Fig.5.5**.

Les spectres révèlent un décalage significatif des niveaux de champ cristallin entre les deux composés. Pour $BaCo_2(PO_4)_2$ un niveau est observé vers $\sim$ 1890 cm^{-1}, à plus haute énergie par rapport au niveau équivalent observé dans $BaCo_2(AsO_4)_2$ à $\sim$ 1555 cm^{-1}, soit un écart d'environ 20% ($\sim$ 335 cm^{-1}). D'après les mesures de diffraction X (voir la **Sec.5.2**), $BaCo_2(PO_4)_2$ a une structure plus compacte : les distances Co-O sont alors plus courtes, ce qui renforce l'intensité du champ cristallin octaédrique ; en même temps, la distorsion trigonale est plus faible, ce qui devrait réduire la séparation des niveaux d'énergie. Une étude plus étendue en énergie, comme sur $BaCo_2(AsO_4)_2$ est nécessaire pour une caractérisation complète de l'anisotropie de l'ion libre Co^{2+} et de sa configuration électronique fondamentale.

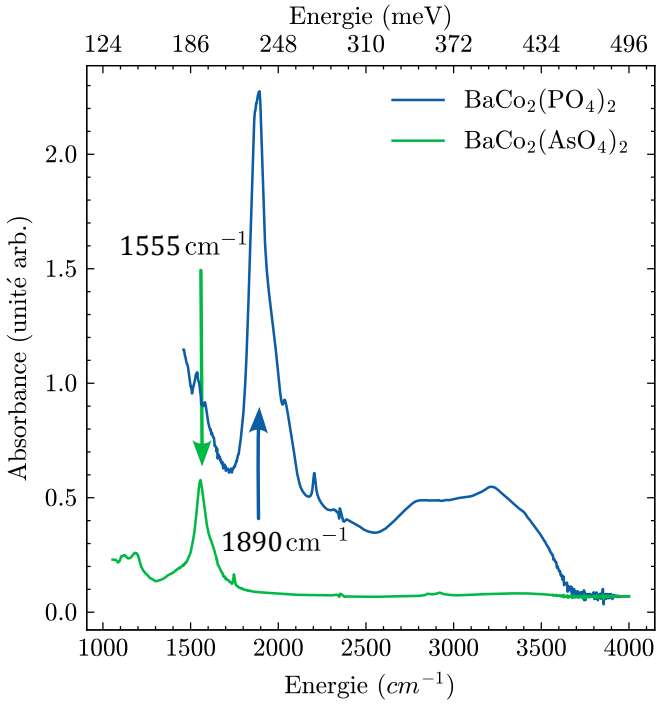


FIGURE 5.5 – Mesure d'absorbance en fonction de l'énergie avec l'instrument Nicolet IN10 pour les composés $BaCo_2(AsO_4)_2$ et $BaCo_2(PO_4)_2$, effectuée à l'air en conditions ambiantes.

5.5 Diffraction des neutrons

Cette section vise à présenter l'étude des propriétés magnétiques de $BaCo_2(PO_4)_2$ par la diffraction des neutrons. La détermination du vecteur de propagation résulte de trois expériences effectuées sur l'instrument D23 à l'ILL. La première expérience visait à déterminer le vecteur de propagation en champ nul. En raison de la forme de l'échantillon, nous avons utilisé un cristal orienté avec l'axe **c** parallèle au porte-échantillon et un plan de diffusion $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$. Cette expérience a permis d'obtenir des indications sur le vecteur de propagation, mais n'a pas permis de conclure, en raison de la présence de macles dans le cristal. Une deuxième expérience a donc été menée avec un nouveau cristal orienté avec le plan de diffusion $(\mathbf{c}^*, \mathbf{b}^*)$ pour appliquer un champ magnétique selon l'axe **a**. Nous avons ainsi déterminé le vecteur de propagation avec et sans champ magnétique. Cette expérience a été interrompue en raison de l'arrêt du réacteur de l'ILL et reconduite en 2024 sur le même échantillon, permettant de poursuivre notre étude avec le champ magnétique appliqué selon la direction **a**.

Ce chapitre présente les résultats issus de la deuxième et de la troisième expérience pour assurer la cohérence entre les différentes mesures. Dans un premier temps, je décrirai la préparation du cristal sur son porte-échantillon, puis je présenterai les données sans champ magnétique ainsi que la méthode générale pour analyser les scans issus de la diffraction des neutrons. Ces données ont permis d'obtenir le vecteur de propagation magnétique avant d'examiner son évolution sous champ magnétique.

5.5.1 Orientation et préparation de l'échantillon

En raison de la petite taille des cristaux (qui représente environ un volume de $450 \times 450 \times 400$ μm ≈ 0.08 mm^3), nous avons utilisé un porte-échantillon constitué d'une tige en alumi-

nium de 1 mm de diamètre. En collaboration avec Jérôme Debray de l'Institut Néel, nous avons sélectionné un cristal exempt de macles par vérification sur des clichés de Laue. Après orientation, le cristal a été transféré sur le porte-échantillon en choisissant une colle appropriée. La faible surface de contact entre le porte-échantillon et le cristal nous a conduits à l'utilisation d'une colle à prise rapide permettant de combler les interstices. Une fois le cristal collé, nous avons mesuré l'angle de déviation entre l'axe **a** de l'échantillon et la tige, soit ±1.9°, à l'aide de clichés de Laue. Des photographies du montage expérimental avec l'échantillon orienté sont présentées sur les **Fig.5.6a,b**. La colle utilisée contenant de l'hydrogène, qui produit un signal parasite lors de la diffraction de neutrons, nous avons donc ajouté un cache en cadmium permettant d'absorber une partie des neutrons incidents et ainsi de réduire le bruit de fond (voir la **Fig.5.6c**).

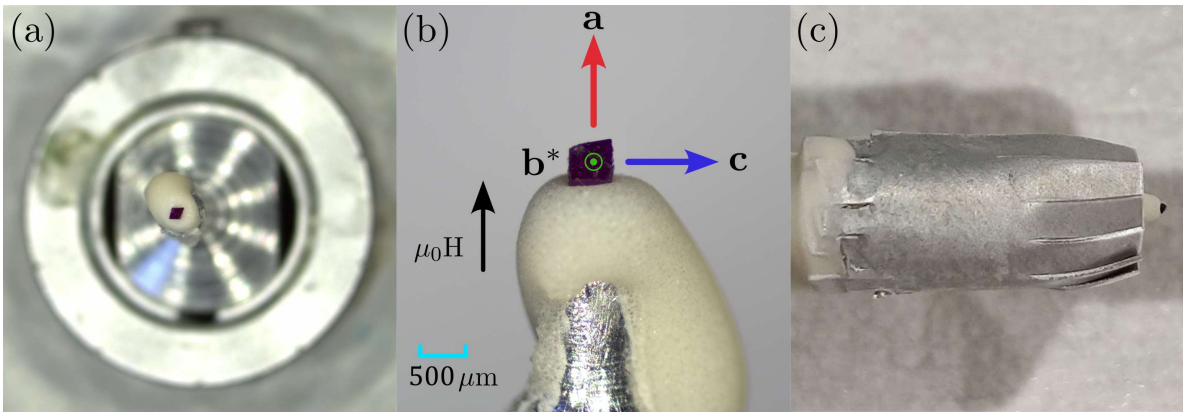


FIGURE 5.6 – Photographies du dispositif expérimental utilisé lors des expériences 2 et 3 selon plusieurs angles de vue. Le porte-échantillon en aluminium consiste en une tige sur laquelle est collé le cristal, orienté avec l'axe **a** *parallèle à la tige. (a) Vue parallèle à l'axe* **a**, *montrant l'ensemble du porte-échantillon. (b) Vue de côté. (c) Dispositif expérimental avec l'ajout du cache en cadmium qui recouvre en partie le porte-échantillon et la colle.*

5.5.2 Affinement de la structure nucléaire à 10 K

Pour affiner la structure nucléaire, l'échantillon a tout d'abord été refroidi à 10 K (sans champ magnétique), afin de collecter 224 réflexions nucléaires. Cette collecte a permis d'obtenir les intensités des pics de diffraction à partir desquelles le facteur de structure observé, noté F_{obs}, a été déterminé. La structure cristallographique a ensuite été déterminée en ajustant les données par un modèle, jusqu'à ce que les facteurs de structure calculés (F_{theo}) reproduisent les valeurs observées. Pour effectuer cet ajustement, j'ai utilisé le logiciel FullProf. Les données sont tracées sur la **Fig.5.7a** en utilisant un monochromateur en cuivre ($\lambda^{Cu} = 1.283$ Å), où idéalement tous les points doivent se trouver sur la droite grise d'équation $y = x$.

L'affinement nucléaire confirme la structure cristalline déterminée par les rayons X à 300 K, avec des paramètres de mailles légèrement plus petits (a = 4.839 Å et c = 22.862 Å) en raison de la contraction thermique (voir la **Sec.5.2**). L'environnement du cobalt semble se rapprocher d'un octaèdre régulier avec des angles O-Co-O de 85°, 94°, 89° et 174° comparés à 87°, 92°, 83° et 173° à 300 K (voir la **Fig.5.7b**), et se rapproche de la configuration *edge-sharing*. La structure nucléaire affinée à 10 K servira de référence pour les paramètres de mailles utilisés lors des calculs des longueurs de corrélation dans la **Sec.5.5.5**.

Atome	site	x	y	z
Ba	3a	0	0	0
P	6c	0	0	0.419(1)
Co	6c	0	0	0.169(3)
O_I	6c	0	0	0.344(2)
O_{II}	18f	0.322(1)	0.349(1)	0.117(9)

TABLE 5.2 – Positions cristallographiques des différents atomes du composé $BaCo_2(PO_4)_2$ à 10 K issues de l'ajustement des données de diffraction des neutrons.

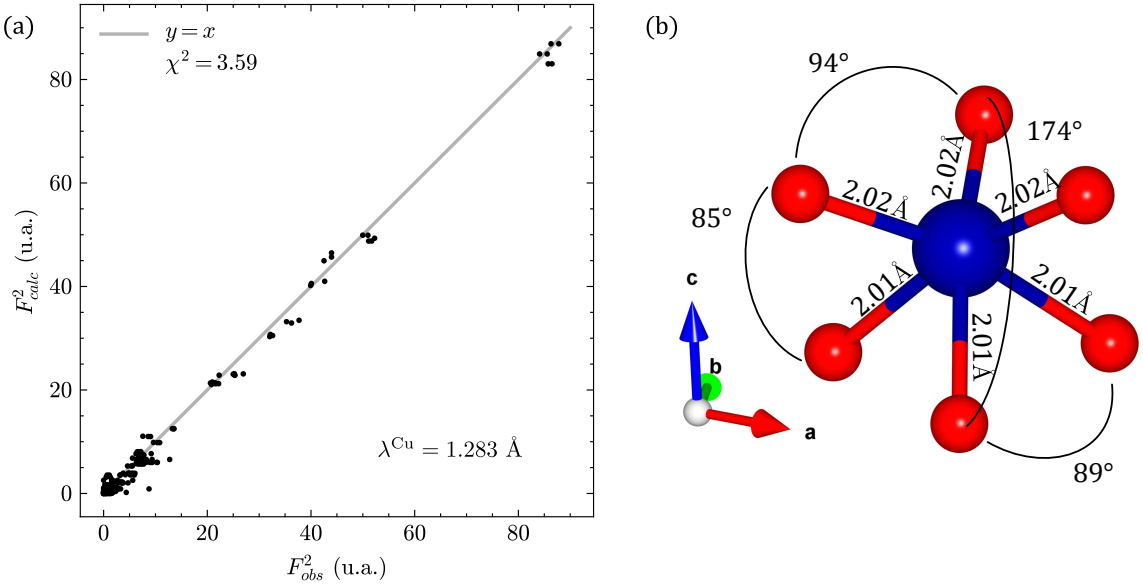


FIGURE 5.7 – (a) Le carré du facteur de structure observé F^2_{obs} mesuré à 10 K par diffraction des neutrons en fonction de celui ajusté F^2_{calc}. (b) Environnement de l'ion cobalt et des ions oxygène (CoO_6), obtenu par affinement pour une température de 10 K.

5.5.3 Détermination du vecteur de propagation en champ magnétique nul

Notre objectif initial était de collecter un ensemble de réflexions magnétiques pour affiner la structure magnétique. Cependant, malgré l'utilisation d'un monochromateur au graphite ($\lambda^{PG} = 2.38$ Å), qui permet un flux de neutrons plus élevé, le signal magnétique est resté trop faible. Nous avons donc opté pour une approche différente qui consiste à effectuer des **Q** scans [1] sur des pics de Bragg magnétiques pour obtenir les longueurs de corrélation et les populations de domaines. Durant la première expérience, nous avons cherché des pics magnétiques indexés avec les vecteurs de propagation proposés dans la littérature à partir de la diffraction sur poudre **[48, 127]**. Ceci nous a permis d'exclure les vecteurs de propagation proposés, à l'exception de ceux du type $\mathbf{q} = (0.25, 0, q_L)$ et équivalents dans l'étoile des **q**. Cependant, la mesure de la composante q_L a révélé deux pics de Bragg magnétiques pour les valeurs de $q_{L1} \approx 0.200(5)$ et $q_{L2} \approx -0.280(5)$. Ces deux pics sont aussi présents sur les scans en q_L suivants $(0.25, 0, q_L)$, $(0, -0.25, q_L)$ et $(0, 0.25, q_L)$. L'observation de ces deux composantes suivant L distinctes est incompatible avec un vecteur de propagation magnétique unique donné

1. Un **Q** scan est une mesure dans l'espace réciproque de l'intensité diffusée le long d'une direction spécifique en faisant varier le vecteur de diffusion **Q**.

par l'étoile des vecteurs de propagation :

$$\begin{aligned}\mathbf{q} =&(0.25, 0, q_L),\ (0, -0.25, q_L),\ (-0.25, 0.25, q_L),\\ &(-0.25, 0, -q_L),\ (0, 0.25, -q_L),\ (0.25, -0.25, -q_L),\end{aligned}$$

avec q_L la composante du vecteur de propagation suivant L. Cette observation est attribuée à la présence de macles dans l'échantillon. Cette première expérience a confirmé que le vecteur de propagation magnétique est proche de celui de $BaCo_2(AsO_4)_2$ dans le plan $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$.

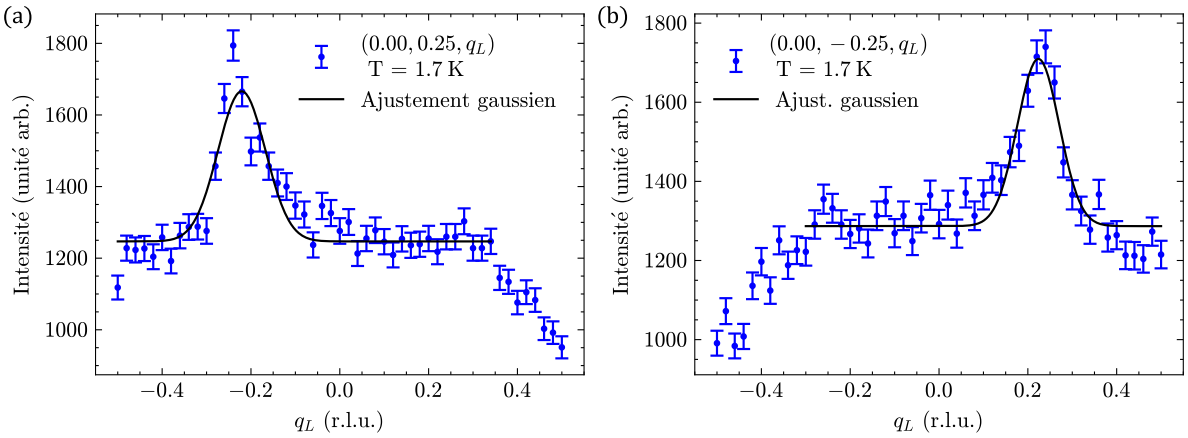


FIGURE 5.8 – Scans en **Q** *le long des directions (a) (0, 0.25, q_L) et (b) (0, -0.25, q_L). L'ajustement par une fonction gaussienne et un bruit de fond constant est représenté par la courbe en noir.*

Pour déterminer précisément la composante du vecteur de propagation magnétique suivant q_L et nous affranchir des mâcles, nous avons réalisé une deuxième expérience avec un nouveau cristal orienté dans le plan de diffusion $(\mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$ (voir la **Sec.5.5.1**). Nous avons effectué des scans selon les mêmes directions que lors de la première expérience : : $(0, 0.25, q_L)$ et $(0, -0.25, q_L)$. Les résultats présentés sur les **Fig.5.8a,b** à T = 1.7 K montrent un unique pic de Bragg magnétique le long des directions $(0, 0.25, q_L)$ et $(0, -0.25, q_L)$, contrairement aux deux pics observés lors de la première expérience. Les deux pics observés dans ces deux scans correspondent aux réflexions de Friedel l'une de l'autre. Ce pic a été ajusté par une fonction gaussienne avec une constante représentant le bruit de fond :

$$G(x) = \mathrm{A}e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} + C, \tag{5.2}$$

où μ donne la position du centre du pic et σ est l'écart-type. Ils sont donnés en *reduced lattice units* (r.l.u.), qui s'expriment comme 2π divisé par le paramètre de maille. A et C sont respectivement l'amplitude de la gaussienne et le bruit de fond en unités arbitraires. On relie la valeur de la largeur à mi-hauteur observée à l'écart-type par la relation $\mathrm{FWHM}_{obs} = 2\sqrt{2ln2}\sigma$. L'aire de la gaussienne est donnée par $\frac{\mathrm{A}*\mathrm{FWHM}}{2\sqrt{ln2}}\sqrt{\pi}$. Les résultats obtenus grâce à ces ajustements sont présentés dans le **Tab.5.3** :

En prenant la moyenne de μ issue des deux scans, on obtient $q_L = 0.222(3)$. Grâce à cette seconde expérience, nous avons déterminé précisément le vecteur de propagation magnétique pour le composé $BaCo_2(PO_4)_2$: $\mathbf{q} = (0.255(5), 0, 0.223(3))$. Nous avons observé un unique vecteur de propagation magnétique, contrairement aux études précédentes qui suggéraient la coexistence de plusieurs vecteurs de propagation sur les échantillons polycristallins.

Direction	Amplitude (u.a.)	μ (r.l.u.)	$FWHM_{obs}$ (r.l.u.)	Aire (u.a.)
$(0, 0.25, q_L)$	419(23)	0.221(3)	0.126(8)	56(5)
$(0, -0.25, q_L)$	422(63)	-0.224(3)	0.111(7)	50(8)

TABLE 5.3 – Tableau récapitulatif des ajustements par une fonction gaussienne et d'une constante pour modéliser le bruit de fond des données issues des ***Fig.5.8a,b****.*

La composante du vecteur de propagation suivant c^* est incommensurable tandis que les composantes dans le plan $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ semblent très proches de la commensurabilité, contrairement à $BaCo_2(AsO_4)_2$.

5.5.4 Analyse des différents domaines magnétiques en champ nul

Pour caractériser la répartition des différents domaines magnétiques, nous avons réalisé des mesures selon plusieurs directions de l'étoile des vecteurs $\mathbf{q}$, suivant : $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ et $\mathbf{a}^* - \mathbf{b}^*$. L'échantillon a d'abord été refroidi à la température la plus basse disponible (~ 1.4 K) sans champ magnétique. Trois domaines équivalents ont été explorés via des $\mathbf{Q}$ scans traversant un pic de Bragg caractéristique de chaque domaine, notés : $\mathbf{q}_1 = (0, q_K, -0.22)$, $\mathbf{q}_2 = (q_H, 0, -0.22)$ et $\mathbf{q}_3 = (q_H, -q_H, -0.22)$. La **Fig.5.9a** permet de visualiser les différentes directions explorées dans l'espace réciproque.

Le faible volume de l'échantillon produisant très peu de signal, la modélisation du bruit de fond par une simple constante est insuffisante. Pour améliorer ce traitement, j'ai exploité l'ensemble des scans disponibles selon une direction donnée, y compris ceux sous champ magnétique, en supposant que le champ ne modifie pas le bruit de fond instrumental. Pour cela, je définis un masque pour chaque scan qui permet d'exclure les régions en $\mathbf{Q}$ où apparaissent les pics de Bragg magnétiques. L'intensité du bruit de fond est alors calculée en moyennant les points hors du masque selon la relation :

$$\langle I \rangle = \frac{1}{N} \sum_j I_j \tag{5.3}$$

où N est le nombre de points du scan. Les barres d'erreurs des intensités mesurées sont données par la statistique de Poisson : $\sigma_{I_j} = \sqrt{I_j}$. La propagation des incertitudes sur la somme puis sur la moyenne est donnée par :

$$\sigma_{sum} = \sqrt{\sum_j \sigma_{I_j}^2} = \sqrt{\sum_j I_j}, \quad \sigma_{mean} = \frac{\sigma_{sum}}{N} = \sqrt{\frac{\langle I \rangle}{N}}. \tag{5.4}$$

Ce bruit de fond commun à l'ensemble des scans selon une même direction est ensuite ajusté par une fonction polynomiale ou puissance selon les cas, puis soustrait aux données brutes. Cette procédure permet d'obtenir des scans exploitables pour l'analyse des pics de Bragg magnétiques.

L'exemple de la mesure le long de $(0, q_K, -0.22)$ (appartenant au domaine $\mathbf{q}_1$) permet d'illustrer cette procédure montrée sur la **Fig.5.10a**. Pour chacun des scans en champ magnétique, les régions masquées varient selon le champ appliqué : $q_K \in [0.21, 0.3]$ à 0 T, $q_K \in [0.30, 0.36]$ à 0.1 T et 0.2 T, et $q_K \in [0.21, 0.36]$ au retour à champ nul. Les points évidés représentent les données masquées, tandis que les autres points sont moyennés pour

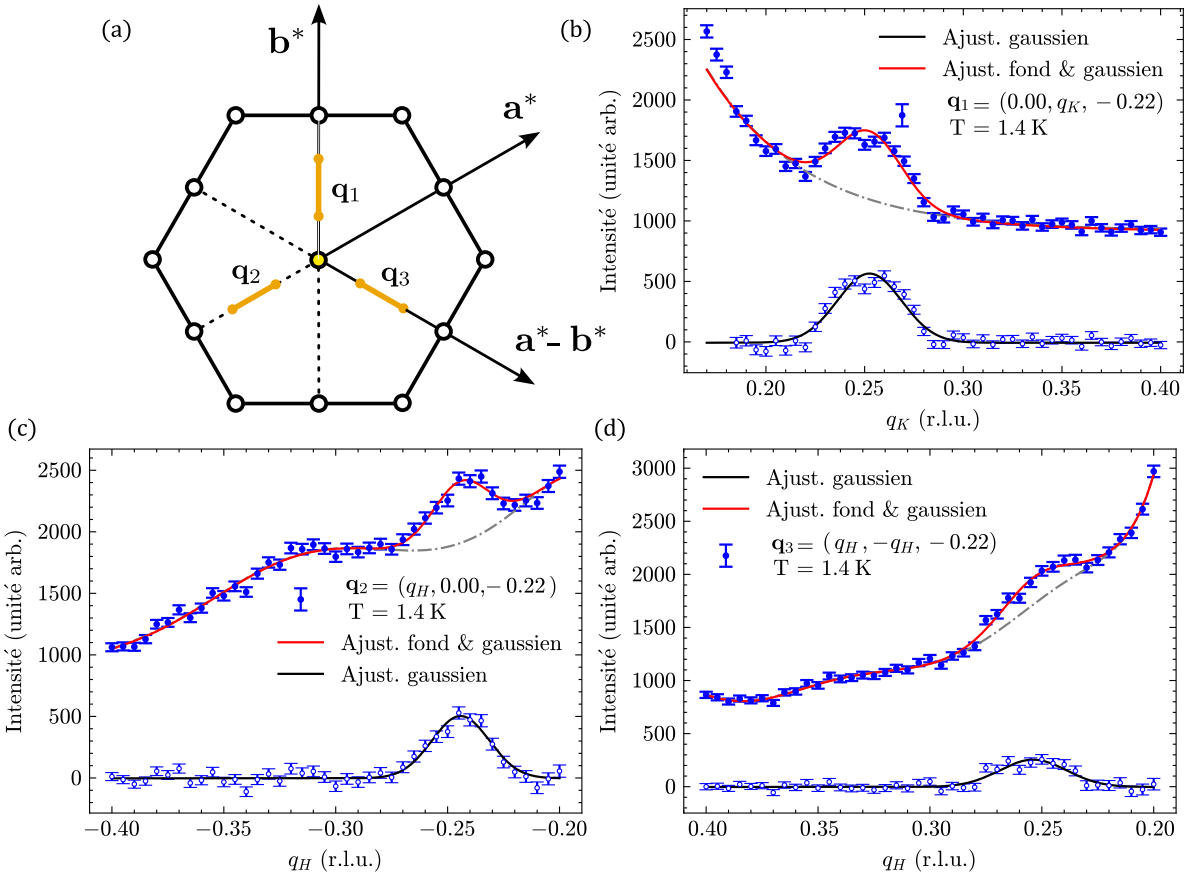


FIGURE 5.9 – (a) Zone de Brillouin dans le plan $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ *pour* q_L *fixé à* -0.22. *Les directions scannées pour mesurer les pics caractéristiques des 3 domaines, sont représentées par les droites de couleur dorée. Les vecteurs de propagation* $\mathbf{q}_1$, $\mathbf{q}_2$ *et* $\mathbf{q}_3$ *correspondent aux directions des scans des figures (b) (0,*q_K*, -0.22) (c) (*q_H*,0,-0.22), (d) (*q_H*, −*q_H*, -0.22) respectivement. (b-d) Scans des pics de Bragg magnétiques où les données brutes sont représentées en bleu, et l'ajustement du bruit de fond en pointillé gris. La soustraction du bruit de fond aux données donne le signal représenté par les cercles évidés. L'ajustement gaussien appliqué à ces données corrigées est tracé en noir. La courbe rouge correspond à la somme de l'ajustement gaussien et du bruit de fond.*

construire le bruit de fond commun. Pour chacun des scans, une remontée d'intensité à bas **Q** est observée, causée par la proximité du faisceau direct. Ce bruit de fond peut être modélisé par une fonction puissance de type $f(x) = Ax^{-k} + C$. Après soustraction, le pic de Bragg magnétique est ajusté par une fonction gaussienne. Les scans en champ magnétique seront discutés dans la **Sec.5.5.6**.

Cette procédure de traitement du bruit de fond est appliquée pour les trois directions de l'espace réciproque scannées. Les figures **5.9b-d** présentent les résultats après la soustraction du bruit de fond et l'ajustement gaussien. Sur la **Fig.5.9c**, on observe une bosse autour de $q_H \approx -0.33$, qui apparaît de manière systématique dans tous les scans selon cette direction, même sous champ magnétique, suggérant un artefact de bruit de fond plutôt qu'un signal magnétique. Les ajustements gaussiens permettent d'extraire les composantes q_H et q_K du vecteur de propagation, les amplitudes ainsi que les largeurs à mi-hauteur des pics de Bragg. Cette largeur est reliée à la longueur de corrélation qui sera discutée dans la section dédiée **Sec.5.5.5**. Le **Tab.5.4** résume les paramètres obtenus des ajustements :

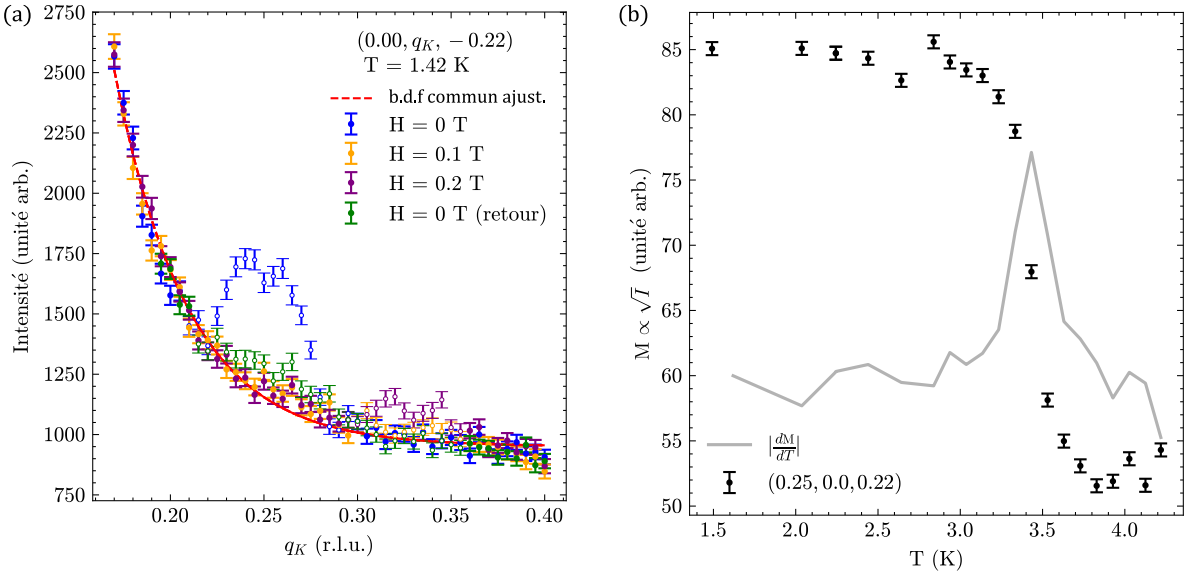


FIGURE 5.10 – (a) Exemple de la procédure pour soustraire le bruit de fond commun sur le domaine $\mathbf{q}_1$*, en utilisant les courbes issues de scans en champ magnétique. Les points pleins correspondent au signal contribuant au bruit de fond, tandis que les points évidés correspondent aux points masqués par le filtre. La courbe en rouge correspond à l'ajustement du bruit de fond. (b) Évolution en fonction de la température du moment ordonné* $M \propto \sqrt{I}$ *à partir de l'intensité* I *du pic de Bragg magnétique* $(0.25, 0, -0.22)$*, comptée au sommet du pic.*

Direction	Amplitude (u.a.)	μ (r.l.u.)	$FWHM_{obs}$ (r.l.u.)	Aire (u.a.)
$\mathbf{q}_1 : (q_H, 0, -0.22)$	506(28)	-0.244(5)	0.030(5)	16(3)
$\mathbf{q}_2 : (0, q_K, -0.22)$	603(21)	0.253(5)	0.040(5)	26(3)
$\mathbf{q}_3 : (q_H, -q_H, -0.22)$	257(24)	0.254(5)	0.036(5)	10(2)

TABLE 5.4 – Tableau récapitulatif des ajustements par une fonction gaussienne des données issues de ***Fig.5.9b-d***

L'analyse de ces pics de Bragg magnétiques permet de déterminer plus précisément la valeur du vecteur de propagation magnétique du composé $BaCo_2(PO_4)_2$. En moyennant les valeurs obtenues, nous obtenons le vecteur de propagation : $\mathbf{q} = (0.250(4), 0, -0.22(5))$ et équivalents. Les composantes dans le plan $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$, q_H ($\approx 1/4$) et q_K (≈ 0), suggèrent une structure magnétique commensurable dans les plans en nid d'abeille. En revanche, la composante q_L apparaît irrationnelle, indiquant un ordre incommensurable selon l'axe $\mathbf{c}^*$ perpendiculaire aux plans en nid d'abeille. Du fait de son ordre proche de la commensurabilité dans le plan $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$, on s'attend à ce que l'ordre magnétique soit du type *uudd* dans les plans en nid d'abeille, en supposant un ordre colinéaire similaire à $BaCo_2(AsO_4)_2$. Contrairement à ce dernier, $BaCo_2(PO_4)_2$ présenterait un arrangement en chaîne de spins quasi-ferromagnétiques sans la présence de défauts magnétiques. Ces résultats semblent confirmer que le composé $BaCo_2(PO_4)_2$ possède une structure mieux ordonnée magnétiquement que $BaCo_2(AsO_4)_2$.

Entre les 3 domaines $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2$ et $\mathbf{q}_3$, on observe que les amplitudes varient de manière significative. Le domaine $\mathbf{q}_3$ présente notamment une aire ne représentant que 20 % de l'aire totale des pics de Bragg magnétiques mesurés. Cette différence pourrait s'expliquer par une répartition inégale des populations de domaines magnétiques, mais qui n'a pas de raison d'être à champ nul. La cause la plus probable est une mauvaise estimation du bruit de fond pour

cette direction de scan.

À partir du vecteur de propagation, nous avons mesuré l'intensité (et donc du paramètre d'ordre $\propto \sqrt{I}$) du pic de Bragg magnétique en nous plaçant au point $\mathbf{Q} = (0.25, 0, 0.22)$ en fonction de la température (voir la **Fig.5.10b**). On observe une transition magnétique raide où la dérivée permet d'obtenir la température de transition $T_N = 3.4(2)$ K. Cette température est légèrement inférieure à celle obtenue lors de la mesure de susceptibilité magnétique (voir la **Sec.5.3.1**) et est égale à celle obtenue par Wang *et al.* **[129]**.

5.5.5 Longueurs de corrélations en champ magnétique nul

Pour analyser les longueurs de corrélation suivant différentes directions, nous avons sélectionné le pic de Bragg magnétique $(0, 0.25, -0.22)$ en raison de son meilleur rapport signal sur bruit par rapport aux autres pics correspondant aux deux autres domaines. Pour déterminer les longueurs de corrélation de l'ordre magnétique, il est nécessaire de déconvoluer la largeur observée des pics de Bragg magnétiques de la résolution instrumentale du diffractomètre. Cette résolution est généralement déterminée à partir de la largeur d'un pic de Bragg nucléaire proche du pic magnétique étudié. Nous avons choisi le pic nucléaire $(0, 1, -1)$ pour sa proximité spatiale avec le pic de Bragg magnétique $(0, 0.25, -0.22)$. Les mesures selon les directions $(q_H, 1, -1)$, $(0, q_K, -1)$ et $(0, 1, q_L)$ permettent de caractériser la résolution instrumentale (FWHM_{inst}) dans ces directions. Les scans $(0, q_K, -1)$ et $(0, 1, q_L)$ ajustés par une fonction gaussienne plus une constante sont présentés sur les figures **5.11a,b**. Le scan suivant $(q_H, 1, -1)$ qui ne sera pas exploité,n'est pas représenté. Les résultats sont présentés dans le **Tab.5.5**.

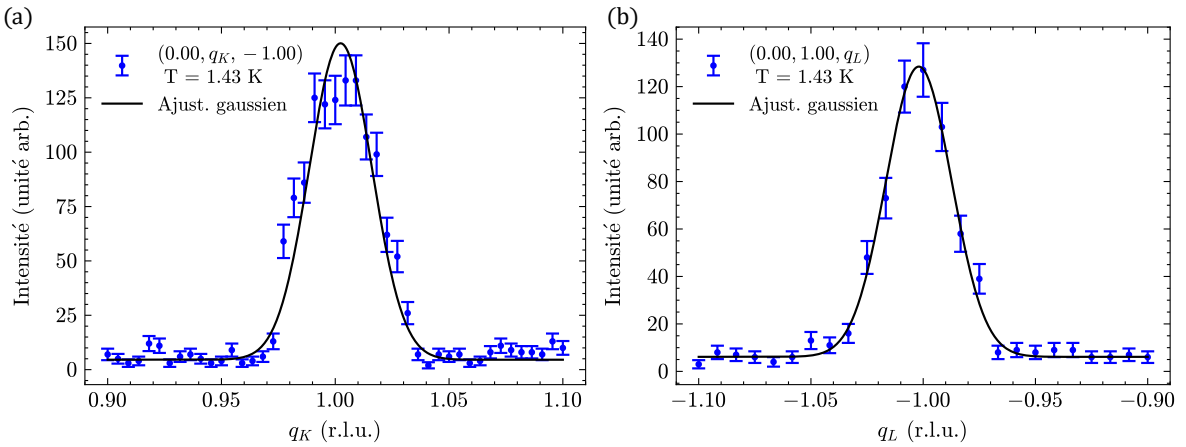


FIGURE 5.11 – Mesures des pics de Bragg nucléaires et leur ajustement par une fonction gaussienne additionnée d'une constante représentée par la courbe en noir selon les directions (a) $(0, q_K, -1)$ et (b) $(0, 1, q_L)$.

Direction	Amplitude (u.a.)	μ (r.l.u.)	FWHM_{inst} (r.l.u.)	FWHM_{inst} (Å^{-1})
$(q_H, 1, -1)$	138(6)	0.00(5)	0.035(5)	0.045(6)
$(0, q_K, -1)$	145(40)	1.00(5)	0.032(5)	0.042(6)
$(0, 1, q_L)$	122(7)	-1.00(5)	0.035(5)	0.001(1)

TABLE 5.5 – Tableau récapitulatif des ajustements par une fonction gaussienne des scans selon q_H, q_K et q_L du pic de Bragg nucléaire (0,1,-1).

Les **Q** scan autour du pic de Bragg $(0, 1, -1)$ révèlent des différences dans la résolution instrumentale selon les différentes directions : selon q_L (qui correspond à la direction $\mathbf{c}^*$) elle est environ 5 fois meilleure que celle dans le plan. Cette différence s'explique par la géométrie de diffusion. Le vecteur de diffusion $\mathbf{Q} = (0, 1, -1)$ a sa composante principale selon l'axe $\mathbf{b}^*$ dans l'espace réciproque. Dans un cas, le scan selon q_K explore la direction longitudinale (sa composante est majoritairement parallèle à **Q**) tandis que le scan selon q_L explore la direction transverse (sa composante est majoritairement perpendiculaire à **Q**). Pour l'instrument D23, la résolution est meilleure pour les scans sondés dans la direction transverse que longitudinalement. Le scan suivant q_H présente aussi une résolution dégradée comparable à l'axe $\mathbf{b}^*$ du fait qu'il se situe hors du plan de diffusion $(\mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*)$.

Afin de caractériser les longueurs de corrélation à partir du pic de Bragg magnétique $(0, 0.25, -0.22)$, nous avons effectué des scans selon trois directions dans l'espace réciproque, résumés sur la **Fig.5.12a**. Nous avons réutilisé les scans selon $(0, q_K, -0.22)$ et $(0, 0.25, q_L)$, représentés respectivement sur les figures **5.9b** et **5.8a**. Le scan selon la direction cristallographique **a**, qui correspond à la direction $(q_H, -q_H/2, -0.22)$ dans l'espace réciproque, est présenté sur la **Fig.5.12b**. Dans un réseau en nid d'abeille, l'axe **a** forme un angle de 30° avec l'axe $\mathbf{a}^*$ et est perpendiculaire à $\mathbf{b}^*$. La projection de la direction $(q_H, -q_H/2)$ selon l'axe **a** s'obtient en multipliant q_H par $\cos \pi/6 = \sqrt{3}/2$. Le **Tab.5.6** résume les paramètres obtenus par l'ajustement gaussien des pics magnétiques.

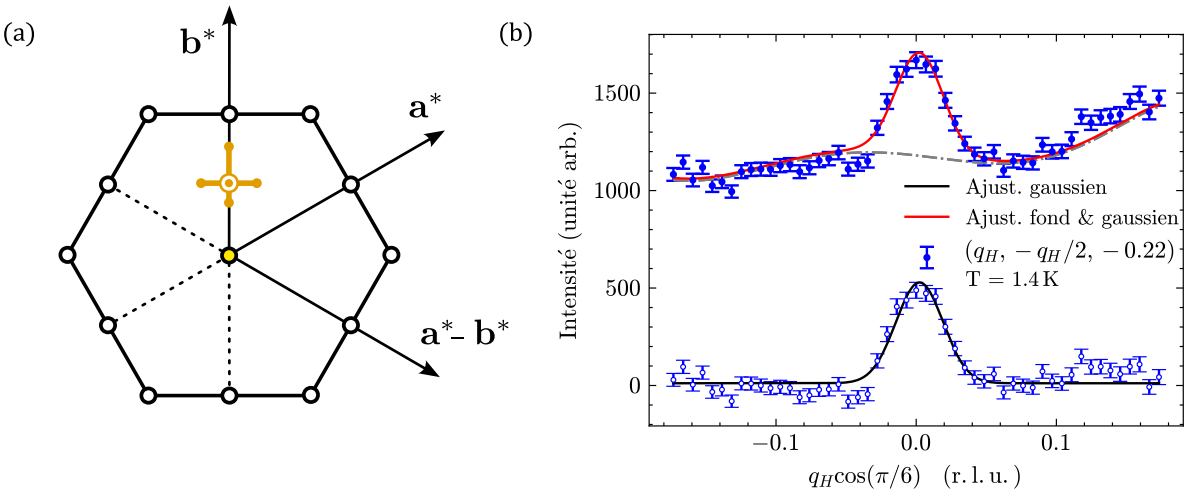


*FIGURE 5.12 – (a) Zone de Brillouin dans le plan $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ pour $q_L = -0.22$. Les directions des différents scans sont montrées par les lignes de couleur dorée. (b) Scan du pic de Bragg magnétique $(0, 0.25, -0.22)$ le long de la direction **a** pour $T = 1.4$ K. Le bruit de fond est représenté en pointillé gris, additionné à une fonction gaussienne qui permet l'ajustement montré par la courbe rouge. La soustraction des données brutes par le bruit de fond donne les données représentées par des cercles évidés, ajustés par une fonction gaussienne.*

Direction	Amplitude (u.a.)	μ (r.l.u.)	FWHM_{obs}(r.l.u.)	Aire (u.a)	ξ (Å)
$(0, q_K, -0.22)$	603(21)	0.253(5)	0.040(5)	26(3)	≥ 38
$(0, 0.25, q_L)$	419(30)	-0.221(3)	0.126(8)	56((5))	60
$(q_H, -q_H/2, -0.22)$	517(23)	-0.002(5)	0.0397(5)	22(3)	

TABLE 5.6 – Tableau récapitulatif des ajustements par une fonction gaussienne des scans selon q_K, q_L et $(q_H, -q_H/2)$.

Pour le scan selon $(0, 0.25, q_L)$, on obtient une largeur FWHM_{obs} supérieure à la résolution instrumentale. Les pics nucléaires et magnétiques ayant été ajustés par des gaussiennes, la largeur intrinsèque peut être extraite par déconvolution selon la formule :

$$\mathrm{FWHM}_{rel} = \sqrt{\mathrm{FWHM}_{obs}^2 - \mathrm{FWHM}_{inst}^2}. \tag{5.5}$$

La longueur de corrélation magnétique suivant l'axe **c** en angström est alors définie par :

$$\xi_{\mathbf{c}^*}(\text{Å}) = \frac{c}{\pi FWHM_{reel}}, \tag{5.6}$$

où c est le paramètre de maille mesuré à 10 K (voir la **Sec.5.5.2**). Via cette formule, on obtient une longueur de corrélation $\xi_{\mathbf{c}} \approx 60$ Å, équivalente à seulement 8 plans en nid d'abeille suivant la direction **c**. Cette courte longueur de corrélation révèle le fort caractère quasi bidimensionnel de l'ordre magnétique dans $BaCo_2(PO_4)_2$. Cette longueur de corrélation est comparable à celle observée dans le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$, de l'ordre de 9 à 10 plans **[90]**. Pour le scan selon $(0, q_K, -0.22)$, la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg magnétique est équivalente à celle du pic nucléaire aux barres d'erreur près, indiquant que la limite instrumentale est atteinte. On peut néanmoins estimer une borne inférieure en utilisant FWHM_{obs}, ce qui donne $\xi_{\mathbf{b}^*} \geq 38$ Å. Enfin, pour le scan selon la direction **a**, aucune mesure du pic nucléaire $(0, -1, 1)$ n'a pu être réalisée par manque de temps, empêchant la détermination précise de $\xi_{\mathbf{a}}$. Cette direction, perpendiculaire au plan de diffusion (voir la **Fig.5.6b**), présente en outre une résolution instrumentale généralement moins bonne, ce qui rend impossible l'utilisation de la même résolution que selon $\mathbf{b}^*$ pour estimer la longueur de corrélation.

5.5.6 Comportement en champ magnétique

Les mesures d'aimantation sous champ magnétique ont révélé un plateau d'aimantation entre $H_{c1} \approx 0.1T$ et $H_{c2} \approx 0.3T$, (voir la **Sec.5.3.1**). Pour comprendre ce comportement, nous avons étudié l'évolution sous champ magnétique appliqué selon l'axe **a**, jusqu'à 0.2 T, des pics de Bragg magnétiques $(-0.25, 0, -0.22)$ et $(0, 0.25, -0.22)$ correspondant aux domaines $\mathbf{q}_1$ et $\mathbf{q}_2$ précédemment étudiés en champ nul. L'expérience a consisté à mesurer ces pics sous champ magnétique selon les directions $(q_H, 0, -0.22)$, $(0, q_K, -0.22)$, respectivement, et le long des directions $\mathbf{c}^*$ et **a** pour la raie $(0, 0.25, -0.22)$.

Les mesures selon $\mathbf{q}_1 = (0, q_K, -0.22)$ et $\mathbf{q}_2 = (q_H, 0, -0.22)$ ont été effectuées après un refroidissement à la température la plus basse, d'abord en champ nul puis pour deux valeurs de champ magnétique : 0.1 T et 0.2 T, qui correspondent au premier champ critique et au plateau d'aimantation, respectivement. Ces différents scans sont présentés sur les figures **5.13a,b** et les paramètres extraits des ajustements sont donnés dans le **Tab.5.7**. Pour le scan selon $\mathbf{q}_1$, l'application d'un champ de 0.1 T provoque une disparition du pic de Bragg magnétique, le signal se confondant avec le bruit de fond. À 0.2 T, le signal réapparaît en $\mathbf{q}_1$ mais centré en $q_K = 0.337(5) \approx 1/3$. Ce changement de vecteur de propagation sous champ magnétique a été également observé dans le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ mais avec une coexistence des deux vecteurs de propagation à H_{c1} **[88]**. Pour le 2ème domaine $\mathbf{q}_2$ (voir la **Fig.5.13b**), le signal du pic de Bragg magnétique $(-0.25, 0, -0.22)$ disparaît pour un champ de 0.2 T et le reste à plus fort champ et au retour à champ nul. En principe, au plateau d'aimantation, on s'attendrait à ce que le cristal soit monodomaine en sélectionnant le domaine $\mathbf{q}_1$ avec l'intensité du pic de Bragg magnétique répartie sur la composante $q_K \approx 1/3$ et le centre de zone (composante ferromagnétique). Cela ne semble pas le cas ici car l'amplitude est environ deux fois moins

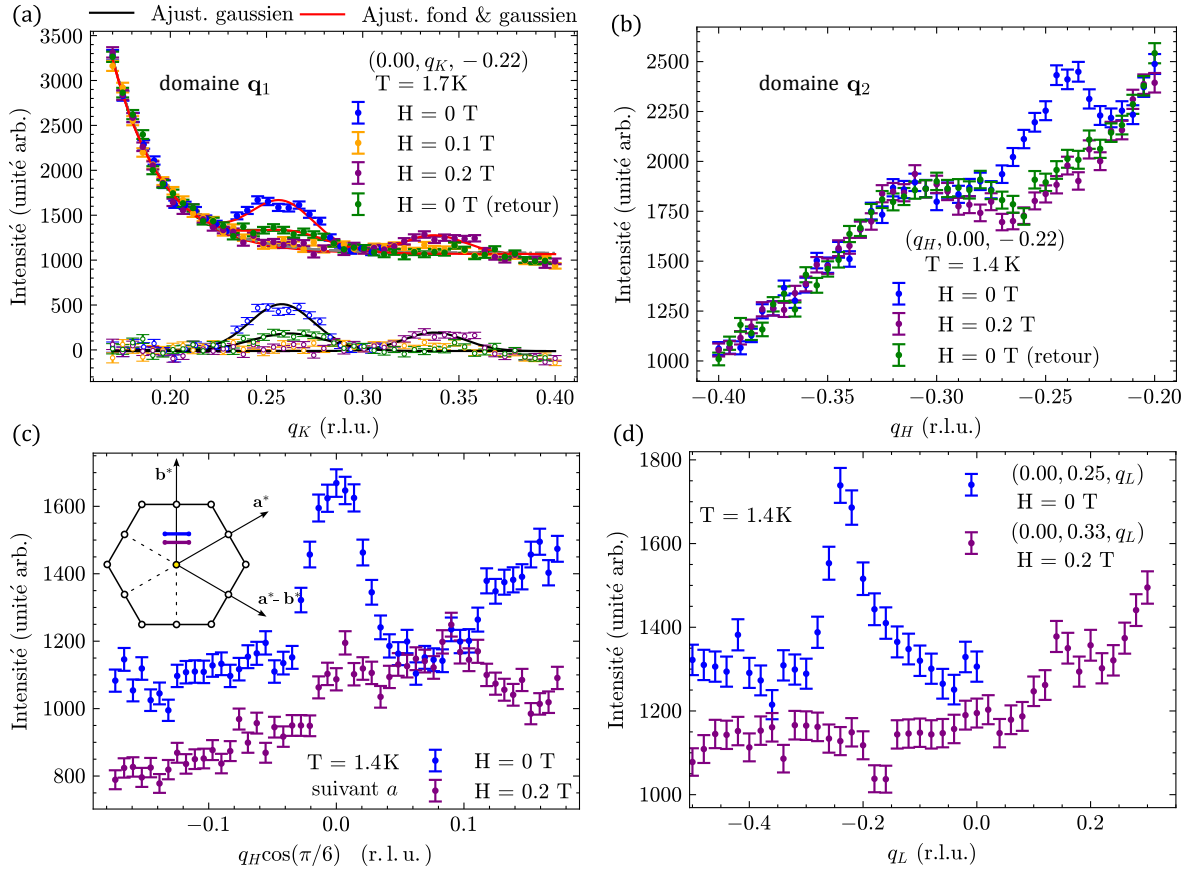


FIGURE 5.13 – (a) Scans des pics de Bragg magnétiques $(0, q_K, -0.22)$ *pour plusieurs valeurs de champs magnétiques : 0, 0.1, 0.2 T et le retour à champ nul appliqué selon l'axe* **a** *à T= 1.7 K. La modélisation du bruit de fond est représentée en pointillé gris, la soustraction par les données brutes permet d'obtenir les données avec les cercles évidés. L'ajustement par une fonction gaussienne est donné en noir et l'addition par le bruit de fond en rouge. (b) Scans selon le domaine* $(q_H, 0, -0.22)$*, pour des valeurs de champs magnétiques de 0 T, 0.1 T et le retour à champ nul à T =1.4 K. (c) Scans de la raie magnétique* $(0, 0.25, -0.22)$ *(en bleu) à champ nul et de la raie magnétique* $(0, 0.33, -0.22)$ *(en violet) à 0.2 T à T = 1.4 K selon la direction* **a***. Un schéma de la zone de Brillouin selon le plan* $(\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*)$ *illustre les différents scans effectués. (d) Scan des pics de Bragg magnétiques* $(0, 0.25, q_L)$ *et* $(0, 0.33, q_L)$ *selon la direction* $\mathbf{c}^*$ *pour H = 0 T et 0.2 T à T = 1.4 K.*

grande qu'à champ nul ($\approx$ 511 à champ nul contre $\approx$ 207 à 0.2 T) et reste quasi inexistante après le retour en champ nul pour le domaine $\mathbf{q}_1$.

De la même manière qu'à champ nul, nous nous sommes placés sur le pic $(0, 0.33, -0.22)$ du domaine $\mathbf{q}_1$ et avons effectué des scans selon les directions **a** et $\mathbf{c}^*$. Les données sont montrées sur les figures **5.13c,d**, respectivement. Nous avons appliqué un champ magnétique de 0.2 T et, pour ces deux scans, le pic de Bragg magnétique n'est plus visible à cette valeur de champ. Au plateau d'aimantation l'ordre suivant **c** disparaîtrait, l'intensité du pic de Bragg magnétique serait distribuée selon $\mathbf{c}^*$ et on obtiendrait des plans en nid d'abeilles décorrélés magnétiquement. Une autre explication serait que la périodicité magnétique selon $\mathbf{c}^*$ change au niveau du plateau d'aimantation. Ces deux hypothèses pourraient en plus expliquer la diminution du signal du domaine $(0, 0.33, -0.22)$ à 0.2 T (voir la **Fig.5.13a**). La disparition du signal du pic de Bragg magnétique le long de **a** (voir la **Fig.5.13c**), semble indiquer une

Champ magnétique (T)	Amplitude (u.a.)	μ (r.l.u.)	$FWHM_{obs}$ (r.l.u.)	Aire (u.a.)
0.0	511(23)	0.258(5)	0.040(5)	22(3)
0.1	0	0	0	0
0.2	207(19)	0.337(5)	0.038(5)	8(1)
0.0 (retour)	196(18)	0.262(5)	0.047(5)	10(1)

TABLE 5.7 – Tableau récapitulatif des ajustements des pics observés dans la direction $(0, q_K, -0.22)$ *par une fonction gaussienne pour plusieurs valeurs de champ magnétique : 0 T, 0.1 T, 0.2 T et le retour à champ nul issu des ajustements des données présentés sur la* ***Fig.5.13a***

disparition des corrélations magnétiques le long de cette direction ce qui est difficilement compréhensible. La mesure après le retour à champ nul n'a pu être effectuée que sur les scans suivant $\mathbf{q}_1$ et $\mathbf{q}_2$. Sur le domaine $(0, 0.25, -0.22)$ le pic de Bragg magnétique est observé et légèrement décalé à $q_K = 0.262(5)$, avec une intensité plus faible et une largeur légèrement plus large, suggérant un comportement hystérétique dans cette direction de champ. Le même type de résultat a précédemment été observé sur $BaCo_2(AsO_4)_2$, où la composante q_K du vecteur de propagation restait centrée autour de 0.33 au retour à champ nul **[85]**.

L'évolution du vecteur de propagation sous champ magnétique de $q_K \sim 1/4$ vers $q_K \sim 1/3$ au plateau d'aimantation est caractéristique d'une phase ferrimagnétique de type *up up down* et permet a priori d'éliminer l'hypothèse d'un état de type *spin flop*. Enfin, on observe une faible hystérésis concernant la valeur q_K et l'intensité du domaine $\mathbf{q}_1$ et une perte du signal magnétique pour le domaine $\mathbf{q}_2$ lors du passage de 0.2 T au retour à champ nul. Ces effets semblent moins prononcés que pour $BaCo_2(AsO_4)_2$, indiquant des barrières d'énergie plus faibles dans $BaCo_2(PO_4)_2$.

5.6 Conclusion

Cette étude expérimentale par diffraction des rayons X, mesures magnétiques macroscopiques et par diffraction de neutrons avec et sans champ magnétique permet de répondre à plusieurs questions concernant les propriétés de ce composé. D'un point de vue structural, l'affinement à 300 K et 10 K par diffraction des rayons X et des neutrons confirme que la structure est isomorphe à $BaCo_2(AsO_4)_2$, avec un environnement octahédrique du cobalt moins distordu et des paramètres de maille plus petits. Pour les deux températures, nous avons observé des angles Co-O-Co qui se rapprochent de la configuration *edge-sharing* (proche de 90°) à 10 K. Ces conditions devraient théoriquement favoriser l'interaction de Kitaev mais également l'interaction J_1. Les propriétés magnétiques macroscopiques révèlent un comportement similaire à celui du composé $BaCo_2(AsO_4)_2$: un plateau à 1/3 de la saturation et l'apparition de sauts d'aimantation indiquant la présence d'états métastables. Cependant toutes les énergies caractéristiques du système, température de Néel, champs critiques, sont systématiquement réduites par rapport au composé $BaCo_2(AsO_4)_2$. Ceci pourrait être dû à des interactions globalement plus faibles ou à une compensation des interactions en compétition. L'étude en χ_{AC} n'a pas pu nous fournir une réponse complète mais suggère que l'état fondamental de $BaCo_2(AsO_4)_2$ est moins désordonné magnétiquement que celui du composé $BaCo_2(PO_4)_2$. La diffraction de neutrons sur monocristal nous a permis de résoudre la question du vecteur de propagation qui est $\mathbf{q} = (0.250(4), 0, -0.223(5))$ et équivalents. La périodicité est quasi commensurable dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ mais incommensurable selon l'axe $\mathbf{c}$. Les corrélations sont fortement bidimension-

nelles avec de courtes longueurs de corrélation selon **c** de l'ordre de 8 plans en nid d'abeilles. L'étude sous champ montre que la composante du vecteur de propagation q_K devient 1/3 avec la disparition des pics de Bragg magnétiques selon $\mathbf{c}^*$ et **a**. Le retour à champ nul montre une hystérésis moins prononcée que dans $BaCo_2(AsO_4)_2$. Ceci indique que $BaCo_2(PO_4)_2$ présente un paysage d'énergie complexe mais plus plat que celui de $BaCo_2(AsO_4)_2$. Cette observation, combinée avec celle de la susceptibilité AC, suggère moins de désordre magnétique et moins de défauts dans l'arrangement des chaînes de spins. Finalement, le composé $BaCo_2(PO_4)_2$ semble être un parfait analogue a $BaCo_2(AsO_4)_2$, en conservant les caractéristiques essentielles mais avec un ordre magnétique quasi commensurable, ce qui offre de nouvelles perspectives pour l'étude des composés aux interactions anisotropes et en particulier sur l'influence du désordre de chaînes.

5.7 Perspectives

5.7.1 Étude préliminaire : mesure des excitations de basse énergie par spectroscopie THz

Dans le but de comparer les deux composés $BaCo_2(AsO_4)_2$ et $BaCo_2(PO_4)_2$, nous avons proposé de sonder en centre de zone les excitations de magnons par spectroscopie THz. En effet, étant donné que le gap des excitations d'ondes de spins est présent sur plusieurs chemins de haute symétrie pour le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ **[111]**, on peut s'attendre à ce qu'il en soit de même pour $BaCo_2(PO_4)_2$. Pour cela, nous avons choisi la ligne AILES au synchrotron SOLEIL qui dispose d'un cryostat *Adiabatic Demagnetization Refrigerators* (ADR) pouvant descendre jusqu'à 400 mK, permettant d'étudier les excitations de centre de zone, bien en dessous de la température d'ordre. Les cristaux de $BaCo_2(PO_4)_2$ étant trop petits, nous avons développé un porte-échantillon pour placer plusieurs cristaux. Celui-ci se compose d'une fine plaque de cuivre avec 19 trous de 300 microns de diamètre disposés en hexagone, formant un diamètre total de 2.2 mm, soit légèrement plus que la largeur du faisceau (voir les figures **5.14a,b**).

Cependant, durant l'expérience, nous avons été limités par la limite de diffraction qui intervient dès que la longueur d'onde sondée devient comparable au diamètre des trous. Cela correspond à des longueurs d'onde en dessous de 25 cm^{-1} ($\sim$ 3 meV), où la diffraction domine totalement, empêchant l'observation d'un quelconque signal. Or, la zone d'intérêt pour mesurer un possible gap se trouve en dessous de cette valeur. Ce porte-échantillon limite donc nos mesures aux énergies supérieures à 3 meV. Nous réfléchissons actuellement à des solutions pour contourner cette contrainte.

Le principal défi expérimental pour l'étude de $BaCo_2(PO_4)_2$ reste le volume des monocristaux, limité à moins d'un dixième de mm^3. Cette taille insuffisante empêche actuellement les mesures des ondes de spins sur monocristal, qui nécessiteraient un volume de quelques mm^3. En attendant l'obtention de monocristaux de plus grand volume, nous pourrions faire des expériences de diffusion inélastique de neutrons sur des échantillons polycristallins. En effet, les mesures de diffraction des rayons X et les mesures de susceptibilité en fonction de la température, ont montré que les poudres de $BaCo_2(PO_4)_2$ ne présentent pas d'impureté magnétique en ne révélant qu'une seule T_N, contrairement à l'étude de Nair *et al.* **[127]**. Ces mesures seraient un premier pas pour l'obtention d'un modèle d'Hamiltonien.

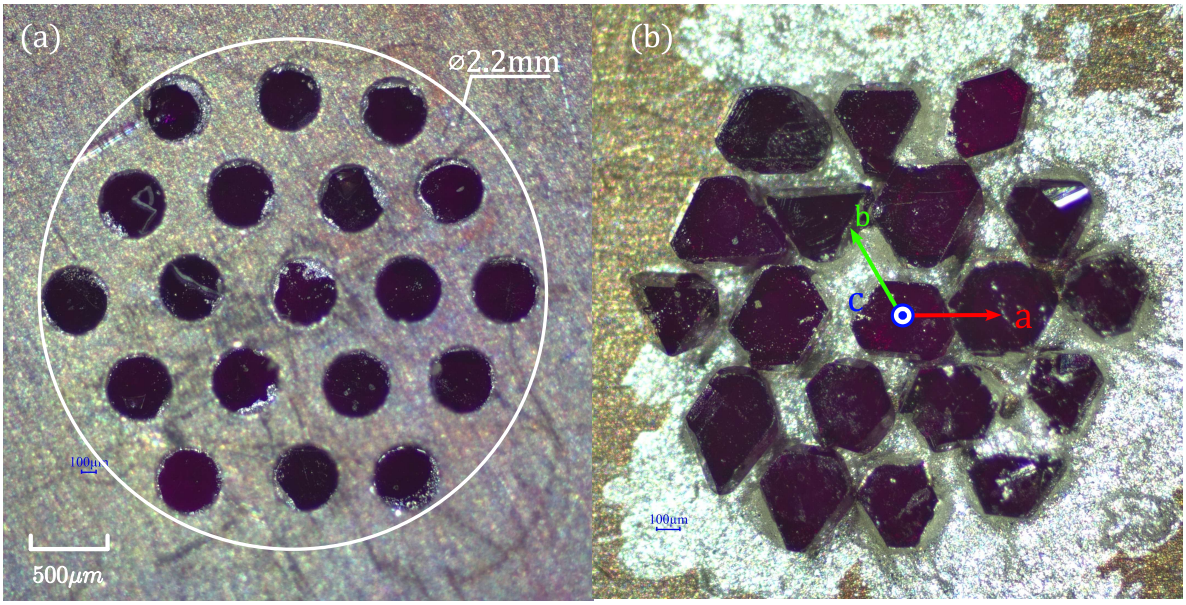


FIGURE 5.14 – Porte-échantillon élaboré par l'atelier SERAS de l'Institut Néel, constitué d'une plaque en cuivre de 0.1 mm d'épaisseur sur laquelle sont coalignés 19 cristaux de $BaCo_2(PO_4)_2$ collés avec de l'époxy d'argent (l'axe **a** *est horizontal) sur des trous de 300 µm. (a) Vue derrière et (b) vue devant.*

Les mesures de susceptibilité AC à très basse température pour deux fréquences semblent indiquer un comportement de la dynamique qui diffère de celui de $BaCo_2(AsO_4)_2$. Pour le confirmer, il serait nécessaire de refaire l'expérience en explorant davantage de fréquences.

Parallèlement aux études expérimentales, des simulations par les méthodes Monte Carlo et/ou LSWT reproduisant les données de diffusion inélastique sur poudre de l'étude de Nair *et al.* donneraient une idée des couplages microscopiques. Le but étant de construire un modèle d'Hamiltonien, à la manière de l'étude sur $BaCo_2(AsO_4)_2$, expliquant à la fois les données de courbes d'aimantation et les excitations des ondes de spins pour déterminer la nature de l'état fondamental.

Ces perspectives s'inscrivent dans une démarche systématique qui vise à comparer les deux composés $BaCo_2(AsO_4)_2$ et $BaCo_2(PO_4)_2$ pour comprendre comment l'environnement autour des ions Co^{2+} modifie les interactions anisotropes dans les systèmes à base de cobalt sur des réseaux en nid d'abeilles.

Conclusion et perspectives générales

En 2006, A. Kitaev a proposé un modèle de liquide de spin quantique **[14]**, exactement solvable, pour un réseau magnétique en nid d'abeille en présence d'interactions purement anisotropes. Depuis, l'identification de matériaux capables de réaliser des interactions anisotropes directionnelles a suscité un fort intérêt dans la communauté scientifique avec plusieurs familles de matériaux étudiées, d'abord les iridates et ruthénates en 2009 **[20]**, et ensuite les cobaltates en 2018 **[30, 29]**. C'est dans ce contexte que le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ a reçu un regain d'intérêt comme candidat potentiel pour explorer cette physique exotique. La possibilité d'obtenir des monocristaux de l'ordre du centimètre avait déjà permis des études très poussées débutées par L-P Regnault et al. dans les années 1980 **[48]** : les observations de la périodicité de l'ordre magnétique, du spectre des excitations et du comportement sous champ magnétique ont conduit à une première modélisation par un Hamiltonien type Heisenberg XXZ. En 2005, grâce aux mesures de diffraction de neutrons polarisés, C. Boullier et al. ont révélé une structure magnétique de type colinéaire où les moments magnétiques sont orientés proches de l'axe **b** et se propageant suivant **a** (ou équivalent par symétrie) avec une périodicité incommensurable de 0.27 **[79]**. Malgré ces premiers travaux, plusieurs questions fondamentales sont restées en suspens concernant la nature de l'Hamiltonien permettant de stabiliser cet ordre magnétique colinéaire incommensurable et, dans le spectre des excitations associées, de reproduire le gap que présente la branche de basse énergie. Pour expliquer la coexistence d'un ordre à la fois colinéaire et incommensurable, l'hypothèse d'un état fondamental présentant des défauts intrinsèques dans l'arrangement des chaînes de spins a été proposée pour $BaCo_2(AsO_4)_2$ **[90]**. C'est dans ce cadre que s'inscrit mon travail de thèse qui porte sur le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$ et le composé parent $BaCo_2(PO_4)_2$. Nous avons combiné à la fois des approches expérimentales et numériques en incluant dans le Hamiltonien de spin des interactions anisotropes.

Pour mettre en évidence la présence de défauts, nous avons fait des mesures de magnétométrie à très basse température sur le composé $BaCo_2(AsO_4)_2$. Les mesures d'aimantation suivant l'axe **b** révèlent des signatures claires de processus métastables de retournement de chaîne sous champ en dessous de 500 mK. Les mesures de susceptibilité AC ont mis en évidence une dynamique de spins caractérisée par deux processus activés thermiquement. L'un d'eux ($E_{HT} = 1.3$ meV, $\tau_{HT} = 10^{-10}$ s) correspond remarquablement au gap de la branche de basse énergie du spectre d'excitations. Toutes ces observations sont en faveur d'un ordre colinéaire de chaînes de spin avec des défauts. De nouvelles mesures de diffusion inélastique des neutrons sur les instruments CAMEA (SINQ), IN12 (ILL) et IN20 (ILL) ont permis une meilleure connaissance du spectre d'excitation de ce composé. D'une part, elles ont confirmé que la branche de basse énergie est gappée ; d'autre part, elles ont donné accès au poids spectral de l'ensemble des branches et enfin elles ont révélé d'autres excitations : deux nouvelles branches d'excitation vers 3 meV et 5 meV proches du bord de zone de Brillouin. À plus haute énergie, en plus d'un mode magnétique à 15 meV, nous avons mis en évidence le premier niveau de champ cristallin du cobalt vers 30 meV ainsi que quelques phonons. Par des mesures

complémentaires de spectroscopie infrarouge, nous avons pu confirmer l'identification de ces phonons et étendre les mesures des niveaux de champ cristallin jusqu'à 1.2 eV.

La modélisation détaillée du champ cristallin a alors permis de quantifier l'anisotropie planaire dans $BaCo_2(AsO_4)_2$ et de confirmer que son état fondamental est un niveau $j_{eff} = 1/2$ de spin effectif $1/2$, condition nécessaire pour produire des interactions anisotropes. Par des arguments de symétrie, nous avons alors pu dériver un Hamiltonien de spins comprenant la présence d'interactions anisotropes sur les premiers voisins et isotropes jusqu'au $4^{\text{ème}}$ voisins. En utilisant nos données expérimentales pour contraindre les paramètres de l'Hamiltonien, nous avons construit une procédure permettant de sélectionner les meilleurs modèles. Ces modèles se distinguent des autres propositions de la littérature en intégrant les termes d'interactions J_2 et J_4 ainsi que des termes anisotropes K, Γ et Γ' sur les premiers voisins, termes qui sont non négligeables. Parmi eux, nous en avons sélectionné un modèle qui permet de reproduire l'ordre colinéaire de périodicité incommensurable présentant de manière intrinsèque des défauts dans l'arrangement des chaînes de spins. Les interactions anisotropes et la compétition d'interactions jusqu'au $4^{\text{ème}}$ voisins s'avèrent essentielles pour décrire les propriétés de ce composé. Ce modèle permet aussi de reproduire simultanément le plateau d'aimantation sous champ magnétique et les branches d'ondes de spins de basse énergie. Ces résultats constituent une première reproduction théorique du désordre de chaînes hypothétisé, permettant de valider l'état fondamental colinéaire et incommensurable proposé et de comprendre ses excitations.

Sur le composé $BaCo_2(PO_4)_2$ isostructural à $BaCo_2(AsO_4)_2$, nous avons effectué des mesures de diffraction neutronique sur l'instrument D23 (ILL). Malgré la petite taille du monocristal (< 1 mm^3), nous avons pu déterminer le vecteur de propagation, $\text{II} = (0.250, 0, -0.222)$ à champ nul et son évolution sous champ magnétique. Contrairement à $BaCo_2(AsO_4)_2$, à champ nul, il est quasi-commensurable dans le plan $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ et incommensurable selon l'axe $\mathbf{c}$. Les mesures de magnétométrie révèlent des sauts dans les courbes d'aimantation en dessous de 500 mK, en accord avec un ordre collinéaire de chaînes comme dans $BaCo_2(AsO_4)_2$. Les premiers résultats de susceptibilité AC suggèrent moins de défauts magnétiques dans l'arrangement des chaînes. Le composé $BaCo_2(PO_4)_2$ apparaît donc comme un analogue magnétique de $BaCo_2(AsO_4)_2$ mais présentant un ordre commensurable, offrant de nouvelles perspectives sur la compréhension et le rôle du désordre de chaînes. Bien que ces deux composés s'ordonnent magnétiquement à longue portée plutôt que de stabiliser un liquide de spin quantique, notre étude montre l'importance des interactions anisotropes (dont Kitaev) dans cette famille de composés pouvant stabiliser des ordres magnétiques complexes et exotiques.

Bien que notre modèle ne permette pas de reproduire précisément le second champ critique, il prédit l'existence d'une phase de type *spin-flop* de périodicité $\mathbf{q} = (1/3, 0)$ dans une région de champ intermédiaire. Cette phase, qui n'a pas encore été observée expérimentalement, apparaît également dans d'autres modèles d'Hamiltonien contenant des interactions anisotropes et semble inhérente à ce type de système. Il serait intéressant de faire une étude expérimentale de la population des domaines magnétiques sous champ magnétique pour détecter une possible signature du régime *spin-flop*. Sa présence pourrait constituer une signature distinctive de la présence d'interactions anisotropes dans ce composé. Cela permettrait de mieux comprendre la nature des transitions de phases sous champ et potentiellement d'apporter des réponses sur la difficulté de notre modèle à reproduire ce second champ critique. Il serait également intéressant de calculer et d'étudier le spectre des excitations sous champ et de comparer son évolution avec les mesures de diffusion inélastique de neutrons sous champ magnétique.

Les outils numériques développés durant cette thèse, notamment un code utilisant les méthodes Monte Carlo permettant de décrire la dynamique de spins de systèmes mal ordonnés, adaptables à tout type de réseau, ouvrent la possibilité à de nombreuses études futures. Notamment, on peut envisager l'implémentation de simulations du facteur de structure dynamique sur poudre pour comparer les résultats issus de l'étude de Nair *et al.* sur $BaCo_2(PO_4)_2$ avec un modèle d'Hamiltonien dérivé de celui utilisé pour $BaCo_2(AsO_4)_2$.

La richesse de l'ordre magnétique stabilisé à basse température dans $BaCo_2(AsO_4)_2$ et reproduit par les calculs Monte Carlo dépasse largement le cadre de l'analyse faite dans ce manuscrit. Il serait particulièrement intéressant d'étudier plus finement le rôle des défauts magnétiques dans l'arrangement des chaînes de spins, tant sur les corrélations statiques que sur la dynamique des ondes de spins. Une analyse approfondie pourrait révéler comment la présence de défauts modifie les modes de dispersion.

L'extension de ce travail à d'autres composés de la famille $BaCo_2(XO_4)_2$, notamment le composé $BaCo_2(SbO_4)_2$ non synthétisé mais qui pourrait contenir de fortes interactions anisotropes **[122]**, ou encore l'étude de composés substitués comme $BaCo_{2-x}M_x(AsO_4)_2$ (M = Zn, Mg) [2], permettraient de mieux comprendre comment la substitution chimique permet de changer les interactions et le désordre dans les chaînes de spins.

2. Ces composés polycristallins qui ont été étudiés durant mon stage de master mais abandonnés à cause de la présence de phases magnétiques parasites.

Annexe A : Test des différentes méthodes d'integrateur numérique

Pour illustrer le problème de la dérive en énergie en fonction du temps d'intégration, j'ai repris le test proposé dans l'article **[130]**. Ce test consiste à faire l'intégration d'une chaîne de 100 spins Heisenberg avec les Conditions aux Bords Périodiques (CBP) et des interactions ferromagnétiques ($J = 1$), et à calculer la variation d'énergie du système au cours du temps par rapport à l'énergie de la configuration initiale. Pour cela, on impose la configuration de spin initiale à être décrite par :

$$\mathbf{S}_i = \begin{bmatrix} \cos\left(2\pi x_i^2\right) \sin\left(2\pi x_i^3\right) \\ \sin\left(2\pi x_i^2\right) \sin\left(2\pi x_i^3\right) \\ \cos\left(2\pi x_i^3\right) \end{bmatrix}, \tag{5.7}$$

avec $x_i = (i-1)/99$ pour i allant de 1 à 100. Ensuite, on résout les équations du mouvement jusqu'à $t = 500J$ avec les méthodes explicites Runge-Kutta avec un pas adaptatif, d'ordre 2 (RK23), 4 (RK45) et d'ordre 8 (DOP853) et une méthode *spherical midpoint* qui est symplectique **[131]**.

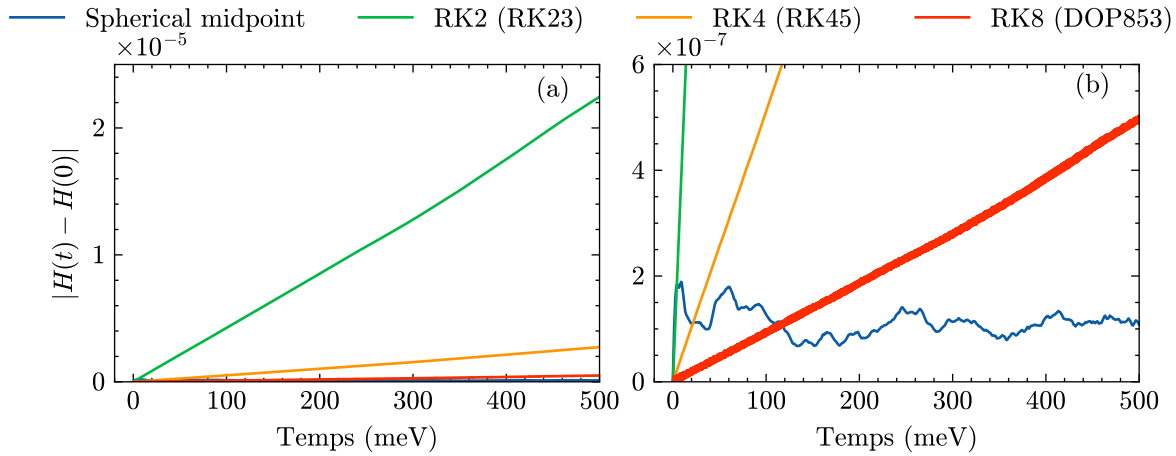


*FIGURE 5.15 – Fluctuation de l'énergie pour une chaîne de 100 spins de Heisenberg avec conditions aux bords périodiques pour des interactions ferromagnétiques ($J = 1$) en fonction du temps. On montre la comparaison de schémas Runge-Kutta d'ordre 2 (RK23), 4 (RK45) et 8 (DOP853) avec un pas adaptatif pour $\epsilon_{rel} = \epsilon_{abs} = 10^{-8}$ avec la méthode spherical midpoint **[131]** avec un pas fixe $dt = 0.1J$ et $\epsilon = 10^{-8}$. La figure (b) montre un zoom de la figure (a), pour mettre en évidence la grande variation entre les schémas d'intégration.*

Sur la figure **5.15**, je montre la conservation de l'énergie en fonction du temps pour les quatre schémas d'intégration. Pour les méthodes de Runge-Kutta, on observe que les trois courbes divergent en énergie plus ou moins rapidement en fonction du temps, au contraire de la méthode *spherical midpoint*, qui ne fait qu'osciller autour d'une énergie d'équilibre. Dans notre étude, je vais utiliser un temps d'intégration final en dessous de 100 J, ce qui correspond à une erreur de $\varepsilon \approx 5 \times 10^7$, justifiant ainsi l'utilisation de la méthode d'intégration RK45 par rapport aux autres méthodes, dont la méthode *spherical midpoint*. On peut bien sûr améliorer les méthodes Runge-Kutta en diminuant la tolérance sur l'erreur, mais cela se fera au détriment du temps de calcul.

Annexe B : Approche théorique du champ cristallin

Dans un cristal, un ion métallique n'est plus considéré comme isolé, mais se retrouve environné par des charges. Celles-ci vont venir perturber les niveaux d'énergie de l'ion libre et éventuellement lever certaines dégénérescences dues au potentiel électrostatique associé aux charges de l'environnement. Pour étudier ce phénomène, on utilise la théorie du champ cristallin, avec généralement un modèle de charges ponctuelles disposées selon la symétrie du site de l'ion métallique. Pour traiter ce problème, nous allons étudier l'Hamiltonien pour un système de N électrons donné par l'expression :

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}}_{\text{cinétique}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N} H_{ne}\left(\mathbf{r}_i\right)}_{\text{noyau-électron}} + \underbrace{\sum_{i<j}^{N} \frac{e^2}{\mathbf{r}_{ij}}}_{\text{électron-électron}} + \underbrace{H_{\mathrm{SO}}}_{\text{spin-orbite}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N} H_{\mathrm{CEF}}\left(\mathbf{r}_i\right)}_{\text{champ cristallin}} \tag{5.8}$$

Les termes cinétique, noyau-électron et électron-électron font référence aux mouvements et à l'attraction mutuelle entre électrons et entre le noyau atomique et les électrons. Le terme de spin-orbite correspond au couplage entre la partie orbitale et le spin de l'électron. Ces quatre premiers termes interviennent lorsque l'on considère le cas de l'ion libre. L'ajout du dernier terme noté H_{CEF} représente l'interaction des électrons de l'ion avec le champ électrique cristallin généré par son environnement de charges.

Cet Hamiltonien est intraitable en l'état et c'est pour cela qu'un aspect crucial de cette théorie réside dans les différentes échelles d'énergie de chacun des termes. En effet, dans le cas des métaux de transition, les trois premiers termes sont de l'ordre de 10^5 cm^{-1} ($\approx$ 12 eV) ce qui les place dans l'ultraviolet lointain, loin du spectre visible (12500 - 25000 cm^{-1}). L'amplitude du champ cristallin pour les éléments 3d est typiquement de 10^4 cm^{-1} ($\approx$ 1.2 eV) et l'interaction spin-orbite de l'ordre de 10^2 cm^{-1} ($\approx$ 12 meV). Cette hiérarchie énergétique permet de traiter par perturbations successives les interactions de la plus haute à la plus basse échelle d'énergie. En premier lieu, on traite les trois premiers termes (cinétique, noyau-électron, électron-électron) par la règle de Hund pour obtenir la configuration électronique fondamentale. Pour un ion cobalt (Co^{2+}, de configuration [Ar] d^7), la maximisation du spin total donne $S = 3/2$, puis la maximisation du moment orbital total donne $L = 3$, soit le terme spectroscopique ^{4}F. Dans les métaux de transition 3d, le champ cristallin est plus fort que le couplage spin-orbite. On peut en première approximation considérer que le terme spectroscopique ^{4}F ne se mélange pas avec les termes spectroscopiques de plus haute énergie, qui peuvent donc être ignorés. Le terme de champ cristallin agit uniquement sur les orbitales des électrons, ce qui va conduire à une levée de dégénérescence des $2L + 1$ niveaux d'énergie, mais n'affectera pas la dégénérescence de spin sans la prise en compte du couplage spin-orbite. Dans la suite nous

allons expliciter la forme de l'Hamiltonien de champ cristallin pour la symétrie locale de l'ion Co^{2+}.

Mathématiquement, ce terme de champ cristallin s'écrit comme un terme d'interaction électrostatique entre un électron de cet ion situé en $\boldsymbol{r_i} = (r_i, \theta_i, \phi_i)$ et un ensemble de ligands définis par leurs charges électriques q_j situés en $\boldsymbol{R}_j = (\mathrm{R}_j, \theta_j, \phi_j)$, qui s'écrit comme :

$$H_{\mathrm{CEF}} = -\sum_j \frac{eq_j}{4\pi\varepsilon_0 \left|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i\right|}, \tag{5.9}$$

où la distance $|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|$ peut se reformuler en $\sqrt{r^2 + \mathrm{R}^2 - 2rR\cos\gamma_j}$, avec γ_j l'angle que fait un électron situé en $\mathbf{r}_i$ avec une charge électrique située en $\mathbf{R}_j$. Si les charges environnantes sont suffisamment éloignées de l'ion, alors $\mathbf{r}_i < \mathbf{R}_j$, permettant d'utiliser les propriétés des polynômes de Legendre P_k (sa fonction génératrice) **[132]** et des harmoniques sphériques Y_k^q (théorème d'addition), on obtient l'écriture :

$$H_{\mathrm{CEF}} = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_k q_j \frac{r_i^k}{\mathrm{R}_j^{k+1}} P_k\left(\cos\gamma_{ij}\right), \tag{5.10}$$

$$= -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_k q_j \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right) \frac{r_i^k}{\mathrm{R}_j^{k+1}} \sum_{q=-k}^{k} Y_k^{q*}(\theta_j, \phi_j) Y_k^q(\theta_i, \phi_i), \tag{5.11}$$

$$= \sum_k \sum_{q=-k}^{k} A_k^q r^k Y_k^q(\theta_i, \phi_i), \tag{5.12}$$

où :

$$A_k^q = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right) \sum_j \frac{q_j}{\mathrm{R}_j^{k+1}} Y_k^{q*}(\theta_j, \phi_j). \tag{5.13}$$

Dans la base $|lm\rangle$, les éléments de matrice s'écrivent comme :

$$\langle lm|H_{\mathrm{CEF}}\left|l'm_l'\right\rangle = \sum_{k,q} A_k^q \left\langle r^k \right\rangle \int Y_l^{m*}(\theta_i, \phi_i) Y_k^q(\theta_i, \phi_i) Y_{l'}^{m'}(\theta_i, \phi_i) d\Omega, \tag{5.14}$$

avec $d\Omega$, l'élément de surface de la sphère unitaire et $\langle r^k \rangle \equiv \int R_{nl}^* r^k R_{nl} r^2 dr$ la partie radiale de la fonction d'onde. Dans cette expression, la partie angulaire est contenue dans l'intégrale du produit de trois harmoniques sphériques proportionnelles au symbole $3j$ de Wigner défini à partir des coefficients de Clebsch-Gordan **[132, 133]**. Ceux-ci possèdent des propriétés notées sous forme de règles de sélection qui sont les suivantes :

— la conservation de la projection magnétique, $m_l + q - m_l' = 0$,
— l'inégalité, $|l - l'| \leq k \leq l + l'$,
— la parité, $l' + k + l = 2p,\ p \in \mathbb{N}$.

Pour une sous-couche d ($l = 2$), ces règles de sélection permettent de restreindre exactement la somme sur les valeurs de k à 0, 2 et 4 comme valeurs non nulles. Le terme $k = 0$, qui correspond à un décalage en énergie, est ignoré. Ainsi, seuls les termes $k = 2$ et $k = 4$ apporteront une contribution non nulle au champ cristallin.

L'ajout du couplage spin-orbite dans les métaux de transition n'intervient qu'en perturbation par rapport au champ cristallin qui est l'interaction dominante. Pour exprimer les harmoniques sphériques en termes d'opérateurs de moment angulaire $(\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$ qui s'appliquent directement sur la base des états $|m_l, m_s\rangle$, on utilise le principe des opérateurs équivalents. L'objectif est de construire des opérateurs $\hat{C}_q^k(\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$ à partir des harmoniques sphériques Y_q^k au sein d'un même multiplet J fixé. Ce théorème montre qu'au sein d'un multiplet J l'opérateur équivalent est proportionnel à l'opérateur orbital d'origine. Ce facteur de proportionalité, appelé facteur de Stevens de rang k, dépend des nombres quantiques (L, S) noté $\theta_k(L, S)$ (qui peuvent être calculés en utilisant la méthode décrite dans **[134]**). De plus, cet Hamiltonien se réduit considérablement du fait des règles de sélection, seuls les opérateurs où $k = 2$ et 4 sont non nuls pour une couche d. En appliquant cette méthode sur notre Hamiltonien, il se réécrit avec les opérateurs de Stevens **[135]** sous la forme suivante :

$$H_{\mathrm{CEF}}^{O} = \sum_{k=2,4} \left(B_k^0 \hat{\mathcal{O}}_k^0 + \sum_{q=1}^{k} B_k^q \left[\hat{\mathcal{O}}(c)_k^q + \hat{\mathcal{O}}(s)_k^q \right] \right), \tag{5.15}$$

avec $B_k^q = A_k^q \langle r^k \rangle \theta_k$ les paramètres de champ cristallin de Stevens et où les symboles (c), (s) indiquent le cosinus et sinus des opérateurs de Stevens. Il est également courant d'exprimer cet Hamiltonien avec les opérateurs de Racah $\hat{C}_k^q$. On obtient l' Hamiltonien de champ cristallin écrit avec les opérateurs de Racah :

$$H_{\mathrm{CEF}}^{C} = \sum_{2,4} \sum_{q=-k}^{k} B_k^{q(R)} \hat{C}_k^q, \tag{5.16}$$

où $B_k^{q(R)}$ sont les paramètres de champs cristallin de Racah. Le passage des opérateurs de Racah aux opérateurs de Stevens est donné par les relations **[136]** :

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{O}}_k^q(c) &= \frac{1}{K_k^q} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{C}_k^{-q} + (-1)^m \hat{C}_k^q \right), \text{ si } q > 0, \\
\hat{\mathcal{O}}_k^q(s) &= \frac{1}{K_k^q} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \frac{i}{\sqrt{2}} \left(\hat{C}_k^{-q} - (-1)^m \hat{C}_k^q \right), \text{ si } q > 0, \\
\hat{\mathcal{O}}_k^0(c) &= \frac{1}{K_k^0} \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \hat{C}_k^0, \\
\hat{\mathcal{O}}_k^0(s) &= 0,
\end{aligned}$$

où K_k^l sont des coefficients de normalisation. Dans notre étude de l'ion Co^{2+}, nous aurons besoin de :

$$K_2^0 = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}, \quad K_4^0 = \frac{1}{16}\sqrt{\frac{9}{\pi}}, \quad K_4^3 = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{70}{\pi}}. \tag{5.17}$$

Ainsi que de la valeur de $\theta_2 = -\frac{2}{105}$ et $\theta_4 = -\frac{2}{315}$ donnée dans la référence **[101]**. Généralement, les paramètres de champ cristallin sont utilisés comme des paramètres ajustables.

Annexe C : Mesures d'aimantation à très basse température du composé $BaCo_2(PO_4)_2$ avec un champ magnétique appliqué selon b*

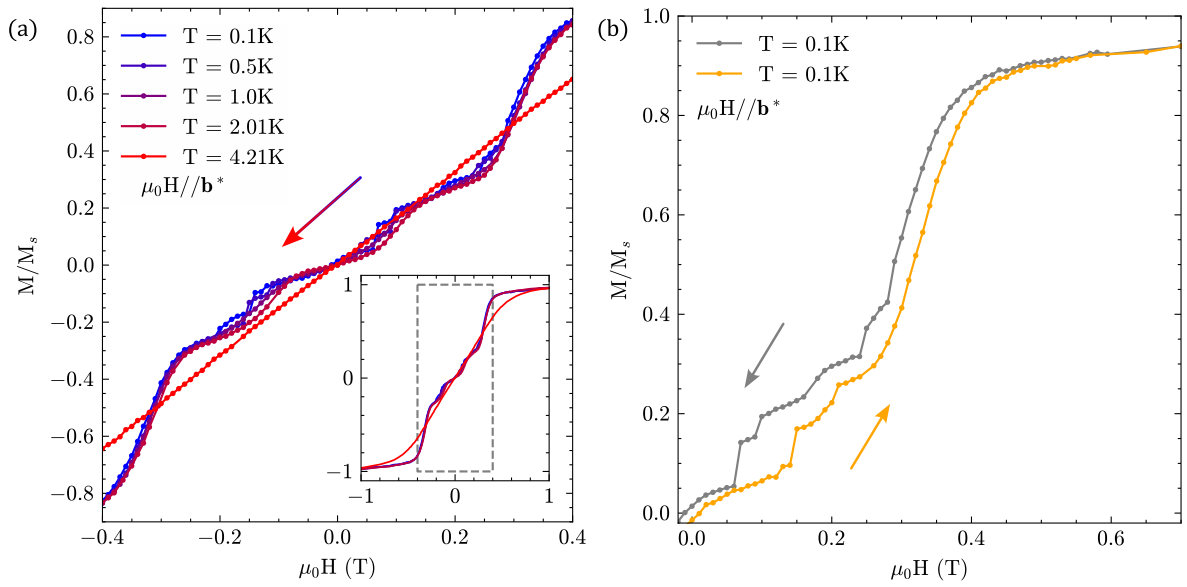


FIGURE 5.16 – (a) Courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique décroissant appliqué selon l'axe **b*** *pour des températures allant de 4.21 K à 110 mK. (b) Mesure de la première courbe d'aimantation (courbe en jaune) en fonction du champ magnétique croissant et mesure de l'aimantation en champ décroissant appliqué suivant l'axe* **a** *à 110 mK.*

Bibliographie

[1] J. Villain, "Spin glass with non-random interactions," Journal of Physics C : Solid State Physics, vol. 10, no. 10, p. 1717, May 1977. [Online]. Available : Lien

[2] G. Toulouse, "Theory of the frustration effect in spin glasses : I," Communications on Physics, vol. 2, pp. 115–119, 1977.

[3] L. Pauling, "The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement," Journal of the American Chemical Society, vol. 57, no. 12, pp. 2680–2684, Dec. 1935, publisher : American Chemical Society. [Online]. Available : Lien

[4] G. H. Wannier, "Antiferromagnetism. The Triangular Ising Net," Physical Review, vol. 79, no. 2, pp. 357–364, Jul. 1950, publisher : American Physical Society. [Online]. Available : Lien

[5] R. M. F. Houtappel, "Order-disorder in hexagonal lattices," Physica, vol. 16, no. 5, pp. 425–455, May 1950. [Online]. Available : Lien

[6] R. Moessner and A. P. Ramirez, "When interactions between magnetic degrees of freedom in a lattice are incompatible with the underlying crystal geometry, exotic phenomena such as spin ice and spin liquid phases can emerge."

[7] S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras, "Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials," Science, vol. 294, no. 5546, pp. 1495–1501, Nov. 2001, publisher : American Association for the Advancement of Science. [Online]. Available : Lien

[8] T. Fennell, P. P. Deen, A. R. Wildes, K. Schmalzl, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, R. J. Aldus, D. F. McMorrow, and S. T. Bramwell, "Magnetic Coulomb Phase in the Spin Ice $Ho_2Ti_2O_7$," Science, vol. 326, no. 5951, pp. 415–417, Oct. 2009, publisher : American Association for the Advancement of Science. [Online]. Available : Lien

[9] E. Lhotel, L. D. C. Jaubert, and P. C. W. Holdsworth, "Fragmentation in Frustrated Magnets : A Review," Journal of Low Temperature Physics, vol. 201, no. 5-6, pp. 710–737, Dec. 2020. [Online]. Available : Lien

[10] S. Petit, E. Lhotel, B. Canals, M. Ciomaga Hatnean, J. Ollivier, H. Mutka, E. Ressouche, A. Wildes, M. R. Lees, and G. Balakrishnan, "Observation of magnetic fragmentation in spin ice," Nature Physics, vol. 12, no. 8, pp. 746–750, Aug. 2016. [Online]. Available : Lien

[11] E. Lefrançois, V. Cathelin, E. Lhotel, J. Robert, P. Lejay, C. V. Colin, B. Canals, F. Damay, J. Ollivier, B. Fåk, L. C. Chapon, R. Ballou, and V. Simonet, "Fragmentation in spin ice from magnetic charge injection," Nature Communications, vol. 8, no. 1, p. 209, Aug. 2017, publisher : Nature Publishing Group. [Online]. Available : Lien

[12] P. Anderson, "Resonating valence bonds : A new kind of insulator ?" Materials Research Bulletin, vol. 8, no. 2, pp. 153–160, Feb. 1973. [Online]. Available : Lien

[13] T.-H. Han, J. S. Helton, S. Chu, D. G. Nocera, J. A. Rodriguez-Rivera, C. Broholm, and Y. S. Lee, "Fractionalized excitations in the spin-liquid state of a kagome-lattice antiferromagnet," Nature, vol. 492, no. 7429, pp. 406–410, Dec. 2012, publisher : Nature Publishing Group. [Online]. Available : Lien

[14] A. Kitaev, "Anyons in an exactly solved model and beyond," Annals of Physics, vol. 321, no. 1, pp. 2–111, 2006. [Online]. Available : Lien

[15] Z. Nussinov and J. Van Den Brink, "Compass models : Theory and physical motivations," Reviews of Modern Physics, vol. 87, no. 1, pp. 1–59, Jan. 2015. [Online]. Available : Lien

[16] S. Mandal and A. M. Jayannavar, "An introduction to Kitaev model-I," Jun. 2020, arXiv :2006.11549 [cond-mat]. [Online]. Available : Lien

[17] S.-H. Do, S.-Y. Park, J. Yoshitake, J. Nasu, Y. Motome, Y. S. Kwon, D. T. Adroja, D. J. Voneshen, K. Kim, T.-H. Jang, J.-H. Park, K.-Y. Choi, and S. Ji, "Majorana fermions in the Kitaev quantum spin system α-$RuCl_3$," Nature Physics, vol. 13, no. 11, pp. 1079–1084, Nov. 2017. [Online]. Available : Lien

[18] L. Janssen and M. Vojta, "Heisenberg-Kitaev physics in magnetic fields," Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 31, no. 42, p. 423002, Jul. 2019, publisher : IOP Publishing. [Online]. Available : Lien

[19] J. Knolle, D. L. Kovrizhin, J. T. Chalker, and R. Moessner, "Dynamics of fractionalization in quantum spin liquids," Physical Review B, vol. 92, no. 11, p. 115127, Sep. 2015. [Online]. Available : Lien

[20] G. Jackeli and G. Khaliullin, "Mott Insulators in the Strong Spin-Orbit Coupling Limit : From Heisenberg to a Quantum Compass and Kitaev Models," Physical Review Letters, vol. 102, no. 1, Jan. 2009, publisher : American Physical Society (APS). [Online]. Available : Lien

[21] G. Khaliullin, "Orbital Order and Fluctuations in Mott Insulators," Progress of Theoretical Physics Supplement, vol. 160, pp. 155–202, Jun. 2005. [Online]. Available : Lien

[22] S. M. Winter, A. A. Tsirlin, M. Daghofer, J. Van Den Brink, Y. Singh, P. Gegenwart, and R. Valentí, "Models and materials for generalized Kitaev magnetism," Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 29, no. 49, p. 493002, Dec. 2017. [Online]. Available : Lien

[23] Y. Motome, R. Sano, S. Jang, Y. Sugita, and Y. Kato, "Materials design of Kitaev spin liquids beyond the Jackeli-Khaliullin mechanism," Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 32, no. 40, p. 404001, Sep. 2020. [Online]. Available : Lien

[24] S. Trebst and C. Hickey, "Kitaev materials," Physics Reports, vol. 950, pp. 1–37, Mar. 2022. [Online]. Available : Lien

[25] C. Kim, H.-S. Kim, and J.-G. Park, "Spin-orbital entangled state and realization of Kitaev physics in 3d cobalt compounds : a progress report," Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 34, no. 2, p. 023001, Jan. 2022. [Online]. Available : Lien

[26] J. Chaloupka and G. Khaliullin, "Magnetic anisotropy in the Kitaev model systems Na_2IrO_3 and $RuCl_3$," Physical Review B, vol. 94, no. 6, p. 064435, Aug. 2016. [Online]. Available : Lien

[27] J. G. Rau, E. K.-H. Lee, and H.-Y. Kee, "Generic Spin Model for the Honeycomb Iridates beyond the Kitaev Limit," Physical Review Letters, vol. 112, no. 7, p. 077204, Feb. 2014, publisher : American Physical Society. [Online]. Available : Lien

[28] J. Chaloupka, G. Jackeli, and G. Khaliullin, "Zigzag Magnetic Order in the Iridium Oxide Na_2IrO_3," Physical Review Letters, vol. 110, no. 9, p. 097204, Feb. 2013, publisher : American Physical Society. [Online]. Available : Lien

[29] H. Liu and G. Khaliullin, "Pseudospin exchange interactions in d^7 cobalt compounds : Possible realization of the Kitaev model," Physical Review B, vol. 97, no. 1, Jan. 2018, publisher : American Physical Society (APS). [Online]. Available : Lien

[30] R. Sano, Y. Kato, and Y. Motome, "Kitaev-Heisenberg Hamiltonian for high-spin d^7 Mott insulators," Physical Review B, vol. 97, no. 1, p. 014408, Jan. 2018. [Online]. Available : Lien

[31] A. Abragam, B. Bleaney, A. Abragam, and B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, ser. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. Oxford, New York : Oxford University Press, Jun. 2012.

[32] G. W. Pratt and R. Coelho, "Optical Absorption of CoO and MnO above and below the Néel Temperature," Physical Review, vol. 116, no. 2, pp. 281–286, Oct. 1959. [Online]. Available : Lien

[33] T. M. Holden, W. J. L. Buyers, E. C. Svensson, R. A. Cowley, M. T. Hutchings, D. Hukin, and R. W. H. Stevenson, "Excitations in $KCoF_3$ -I. Experimental," Journal of Physics C : Solid State Physics, vol. 4, no. 14, pp. 2127–2138, Oct. 1971. [Online]. Available : Lien

[34] J. P. Goff, D. A. Tennant, and S. E. Nagler, "Exchange mixing and soliton dynamics in the quantum spin chain $CsCoCl_3$," Physical Review B, vol. 52, no. 22, pp. 15 992–16 000, Dec. 1995. [Online]. Available : Lien

[35] M. Elliot, P. A. McClarty, D. Prabhakaran, R. D. Johnson, H. C. Walker, P. Manuel, and R. Coldea, "Order-by-Disorder from Bond-Dependent Exchange and Intensity Signature of Nodal Quasiparticles in a Honeycomb Cobaltate," Nature Communications, vol. 12, no. 1, p. 3936, Jun. 2021, arXiv :2007.04199 [cond-mat]. [Online]. Available : Lien

[36] B. Yuan, M. B. Stone, G.-J. Shu, F. C. Chou, X. Rao, J. P. Clancy, and Y.-J. Kim, "Spin-orbit exciton in a honeycomb lattice magnet $CoTiO_3$: Revealing a link between magnetism in d- and f-electron systems," Physical Review B, vol. 102, no. 13, p. 134404, Oct. 2020. [Online]. Available : Lien

[37] H. Liu, J. Chaloupka, and G. Khaliullin, "Kitaev Spin Liquid in 3d Transition Metal Compounds," Physical Review Letters, vol. 125, no. 4, p. 047201, Jul. 2020. [Online]. Available : Lien

[38] H. B. Cao, A. Banerjee, J.-Q. Yan, C. A. Bridges, M. D. Lumsden, D. G. Mandrus, D. A. Tennant, B. C. Chakoumakos, and S. E. Nagler, "Low-temperature crystal and magnetic structure of α-$RuCl_3$," Physical Review B, vol. 93, no. 13, p. 134423, Apr. 2016. [Online]. Available : Lien

[39] E. Lefrançois, M. Songvilay, J. Robert, G. Nataf, E. Jordan, L. Chaix, C. V. Colin, P. Lejay, A. Hadj-Azzem, R. Ballou, and V. Simonet, "Magnetic properties of the honeycomb oxide $Na_2Co_2TeO_6$," Physical Review B, vol. 94, no. 21, p. 214416, Dec. 2016. [Online]. Available : Lien

[40] M. Songvilay, J. Robert, S. Petit, J. A. Rodriguez-Rivera, W. D. Ratcliff, F. Damay, V. Balédent, M. Jiménez-Ruiz, P. Lejay, E. Pachoud, A. Hadj-Azzem, V. Simonet, and C. Stock, "Kitaev interactions in the Co honeycomb antiferromagnets Na_3Co_2 SbO_6 and $Na_2Co_2TeO_6$," Physical Review B, vol. 102, no. 22, p. 224429, Dec. 2020. [Online]. Available : Lien

[41] C. Kim, J. Jeong, G. Lin, P. Park, T. Masuda, S. Asai, S. Itoh, H.-S. Kim, H. Zhou, J. Ma, and J.-G. Park, "Antiferromagnetic Kitaev interaction in $J_{eff} = 1/2$ cobalt honeycomb materials $Na_3Co_2SbO_6$ and $Na_2Co_2TeO_6$," Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 34, no. 4, p. 045802, Jan. 2022. [Online]. Available : Lien

[42] Z. Chen, B. Zhang, W. Zhu, L. Li, B. Liu, J. Feng, C. Xu, and H. Xiang, "Strength of Kitaev Interaction in $Na_3Co_2SbO_6$ and $Na_3Ni_2BiO_6$," Jun. 2024, arXiv :2406.03338 [cond-mat]. [Online]. Available : Lien

[43] M. I. Stratan, I. L. Shukaev, T. M. Vasilchikova, A. N. Vasiliev, A. N. Korshunov, A. I. Kurbakov, V. B. Nalbandyan, and E. A. Zvereva, "Synthesis, structure and magnetic properties of honeycomb-layered $Li_3Co_2SbO_6$ with new data on its sodium precursor, $Na_3Co_2SbO_6$," New Journal of Chemistry, vol. 43, no. 34, pp. 13 545–13 553, Aug. 2019, publisher : The Royal Society of Chemistry. [Online]. Available : Lien

[44] B. Yuan, I. Khait, G.-J. Shu, F. Chou, M. Stone, J. Clancy, A. Paramekanti, and Y.-J. Kim, "Dirac Magnons in a Honeycomb Lattice Quantum XY Magnet $CoTiO_3$," Physical Review X, vol. 10, no. 1, p. 011062, Mar. 2020. [Online]. Available : Lien

[45] A. R. Wildes, B. Fåk, U. B. Hansen, M. Enderle, J. R. Stewart, L. Testa, H. M. Rønnow, C. Kim, and J.-G. Park, "Spin wave spectra of single crystal $CoPS_3$," Physical Review B, vol. 107, no. 5, p. 054438, Feb. 2023. [Online]. Available : Lien

[46] H. Takagi, T. Takayama, G. Jackeli, G. Khaliullin, and S. E. Nagler, "Concept and realization of Kitaev quantum spin liquids," Nature Reviews Physics, vol. 1, no. 4, pp. 264–280, Mar. 2019. [Online]. Available : Lien

[47] V. O. Garlea and C. L. Sarkis, "Review of honeycomb-based Kitaev materials with zigzag magnetic ordering," Oct. 2024, arXiv :2410.11083 [cond-mat]. [Online]. Available : Lien

[48] L.-P. Regnault, "Contribution à l'étude des excitations non linéaires dans des systèmes uni et bidimensionnel à anisotropie planaire," Ph.D. dissertation, Université joseph fourier I, Grenoble, Dec. 1981.

[49] R. Zhong, T. Gao, N. P. Ong, and R. J. Cava, "Weak-field induced nonmagnetic state in a Co-based honeycomb," Science Advances, vol. 6, no. 4, p. eaay6953, 2020, _eprint : https ://www.science.org/doi/pdf/10.1126/sciadv.aay6953. [Online]. Available : Lien

[50] W. F. Brown and Brown William Fuller, Magnetostatic principles in ferromagnetism, ser. Selected topics in solid state physics. Amsterdam : North-Holland Publishing Company, 1962.

[51] G. L. Squires, Introduction to the theory of thermal neutron scattering, 3rd ed. Cambridge : Cambridge university press, 2012.

[52] S. Raymond, "Magnetic excitations," École thématique de la Soc. Fr. de la Neutronique, vol. 13, p. 02003, 2014. [Online]. Available : Lien

[53] "Instrument layout - ILL Neutrons for Society." [Online]. Available : Lien

[54] F. Groitl, D. Graf, J. O. Birk, M. Markó, M. Bartkowiak, U. Filges, C. Niedermayer, C. Rüegg, and H. M. Rønnow, "CAMEA–A novel multiplexing analyzer for neutron spectroscopy," The Review of Scientific Instruments, vol. 87, no. 3, p. 035109, Mar. 2016.

[55] D. Litvin, "The Luttinger-Tisza method," Physica, vol. 77, no. 2, pp. 205–219, Oct. 1974. [Online]. Available : Lien

[56] D. H. Lyons and T. A. Kaplan, "Method for Determining Ground-State Spin Configurations," Physical Review, vol. 120, no. 5, pp. 1580–1585, Dec. 1960. [Online]. Available : Lien

[57] N. Niggemann, M. Hering, and J. Reuther, "Classical spiral spin liquids as a possible route to quantum spin liquids," Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 32, no. 2, p. 024001, Jan. 2020. [Online]. Available : Lien

[58] A. Yoshimori, "A New Type of Antiferromagnetic Structure in the Rutile Type Crystal," Journal of the Physical Society of Japan, vol. 14, no. 6, pp. 807–821, Jun. 1959, publisher : The Physical Society of Japan. [Online]. Available : Lien

[59] N. Metropolis and S. Ulam, "The Monte Carlo Method," Journal of the American Statistical Association, vol. 44, no. 247, pp. 335–341, 1949, publisher : [American Statistical Association, Taylor & Francis, Ltd.]. [Online]. Available : Lien

[60] C. C. Potter and R. H. Swendsen, "Guaranteeing total balance in Metropolis algorithm Monte Carlo simulations," Physica A : Statistical Mechanics and its Applications, vol. 392, no. 24, pp. 6288–6299, Dec. 2013. [Online]. Available : Lien

[61] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines," The Journal of Chemical Physics, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, Jun. 1953. [Online]. Available : Lien

[62] W. K. Hastings, "Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications," Biometrika, vol. 57, no. 1, pp. 97–109, 1970, publisher : [Oxford University Press, Biometrika Trust]. [Online]. Available : Lien

[63] J. D. Alzate-Cardona, D. Sabogal-Suárez, R. F. L. Evans, and E. Restrepo-Parra, "Optimal phase space sampling for Monte Carlo simulations of Heisenberg spin systems," Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 31, no. 9, p. 095802, Jan. 2019, publisher : IOP Publishing. [Online]. Available : Lien

[64] L. D. Landau and E. Lifshitz, "On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies," Phys. Z. Sowjet., vol. 8, p. 153, 1935. [Online]. Available : Lien

[65] D. Y. Kim, R. W. Gerling, and D. P. Landau, "Spin-dynamics study of the classical anisotropic XY chain," Physical Review B, vol. 42, no. 1, pp. 631–637, Jul. 1990. [Online]. Available : Lien

[66] I. Darwin, "Pseudorandom numbers in Java, Part 1 : The background." [Online]. Available : Lien

[67] D. Blackman and S. Vigna, "Scrambled Linear Pseudorandom Number Generators," Mar. 2022, arXiv :1805.01407 [cs]. [Online]. Available : Lien

[68] I. Darwin, "Pseudorandom numbers in Java, Part 2 : Randomness with Java 17." [Online]. Available : Lien

[69] Y. Zhang, B. Wang, Y. Guo, Q. Li, and J. Wang, "A universal framework for metropolis Monte Carlo simulation of magnetic Curie temperature," Computational Materials Science, vol. 197, p. 110638, Sep. 2021. [Online]. Available : Lien

[70] K. A. Hawick and D. P. Playne, "High Performance Monte Carlo and Time-Stepping Dynamics for the Classical Spin Heisenberg Model on GPUs," 2012.

[71] M. Weigel, "Simulating spin models on GPU," Computer Physics Communications, vol. 182, no. 9, pp. 1833–1836, Sep. 2011. [Online]. Available : Lien

[72] J. E. Gonzalez, Y. Low, A. Gretton, and C. Guestrin, "Parallel Gibbs Sampling : From Colored Fields to Thin Junction Trees," 2011.

[73] T. Holstein and H. Primakoff, "Field Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a Ferromagnet," Physical Review, vol. 58, no. 12, pp. 1098–1113, Dec. 1940. [Online]. Available : Lien

[74] S. Petit, "Les ondes de spin," in JDN 16 - Diffusion Inélastique des Neutrons pour l'Etude des Exc. dans la Mat. Cond. Albé, France : EDP Sciences, 2010, pp. 449–463. [Online]. Available : Lien

[75] J. H. P. Colpa, "Diagonalization of the quadratic boson hamiltonian," Physica A : Statistical Mechanics and its Applications, vol. 93, no. 3, pp. 327–353, Sep. 1978. [Online]. Available : Lien

[76] S. Toth and B. Lake, "Linear spin wave theory for single-Q incommensurate magnetic structures," Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 27, no. 16, p. 166002, Apr. 2015, arXiv :1402.6069 [cond-mat]. [Online]. Available : Lien

[77] A. Devillez, J. Robert, E. Lhotel, R. Ballou, C. Cavenel, F. Denis Romero, Q. Faure, H. Jacobsen, J. Lass, D. G. Mazzone, U. B. Hansen, M. Enderle, S. Raymond, S. De Brion, V. Simonet, and M. Songvilay, "Bond-dependent interactions and ill-ordered state in the honeycomb cobaltate $BaCo_2(AsO_4)_2$," Physical Review Research, vol. 7, no. 4, Nov. 2025, publisher : American Physical Society. [Online]. Available : Lien

[78] S. Eymond, M. C. Martin, and A. Durif, "Donnees cristallographiques sur quelques composes isomorphes du monoarseniate de baryum-nickel : $BaNi_2(AsO_4)_2$," Materials Research Bulletin, vol. 4, no. 8, pp. 595–599, Aug. 1969. [Online]. Available : Lien

[79] C. Boullier, "Diffusion inélastique et polarimétrie neutronique. Application à certains systèmes magnétiques de basse dimension," phdthesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, Oct. 2005. [Online]. Available : Lien

[80] M. I. Aroyo, "Space group 148," Jan. 2006, publisher : International Union of Crystallography. [Online]. Available : Lien

[81] N. Martin, L.-P. Regnault, and S. Klimko, "Neutron Larmor Diffraction study of the $BaM_2(XO_4)_2$ (M = Co, Ni ; X = As, P) compounds," Journal of Physics : Conference Series, vol. 340, no. 1, p. 012012, Feb. 2012. [Online]. Available : Lien

[82] V. Berezinsky, "Destruction of long range order in one-dimensional and two-dimensional systems having a continuous symmetry group. I. Classical systems," Journal of Experimental and Theoretical Physics, 1970. [Online]. Available : Lien

[83] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, "Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems," Journal of Physics C : Solid State Physics, vol. 6, no. 7, p. 1181, 1973. [Online]. Available : Lien

[84] L. P. Regnault, J. Rossat-Mignod, J. Y. Henry, R. Pynn, and D. Petitgrand, "Magnetic Excitations in the Quasi-2d Planar Magnets $BaM_2(XO_4)_2$ (M = Co,Ni ; X = P,As)," in Magnetic Excitations and Fluctuations, S. W. Lovesey, U. Balucani, F. Borsa, and V. Tognetti, Eds. Berlin, Heidelberg : Springer, 1984, pp. 201–206.

[85] L.-P. Regnault and J. Rossat-Mignod, "Phase Transitions in Quasi Two-Dimensional Planar Magnets," in Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds, Jan. 1990, pp. 271–321, journal Abbreviation : Magnetic Properties of Layered Transition Metal Compounds.

[86] Regnault, Louis-Pierre and Rossat-Mignod, J., "Effect of a magnetic field on the magnetic ordering of $BaCo_2(AsO_4)_2$," Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 14, pp. 194–196, May 1979.

[87] P. K. Mukharjee, B. Shen, S. Erdmann, A. Jesche, J. Kaiser, P. R. Baral, O. Zaharko, P. Gegenwart, and A. A. Tsirlin, "Intermediate field-induced phase of the honeycomb magnet $BaCo_2(AsO_4)_2$," Physical Review B, vol. 110, no. 14, p. L140407, Oct. 2024. [Online]. Available : Lien

[88] L. Regnault, P. Burlet, and J. Rossat-Mignod, "Magnetic ordering in a planar X-Y model : $BaCo_2(AsO_4)_2$," Physica B+C, vol. 86-88, pp. 660–662, Jan. 1977. [Online]. Available : Lien

[89] L.-P. Regnault, J. Rossat-Mignod, J. Henry, and D. Petitgrand, TRANSITION DE PHASE DANS LES SYSTEMES QUASI 2D-XY $BaM_2(XO_4)_2$ (M=Ni, Co ; X=P, As), Jun. 1984.

[90] L.-P. Regnault, C. Boullier, and E. Lorenzo, "Polarized-neutron investigation of magnetic ordering and spin dynamics in $BaCo_2(AsO_4)_2$ frustrated honeycomb-lattice magnet," Heliyon, vol. 4, p. e00507, Jan. 2018.

[91] S. Eymond-Laritaz, "Etude cristallographique de quelques monophosphates et monoarséniates," phdthesis, Faculté des sciences de l'Université de Grenoble, Jul. 1968. [Online]. Available : Lien

[92] L. Regnault, J. Rossat-Mignod, J. Villain, and A. d. Combarieu, "SPECIFIC HEAT OF THE QUASI 2D-XY HELIMAGNETS $BaCo_2(AsO_4)_2$ AND $BaCo_2(PO_4)_2$," Journal de Physique Colloques, vol. 39, no. C6, p. C6, 1978. [Online]. Available : Lien

[93] V. Hardy, M. R. Lees, O. A. Petrenko, D. M. Paul, D. Flahaut, S. Hébert, and A. Maignan, "Temperature and time dependence of the field-driven magnetization steps in $Ca_3Co_2O_6$ single crystals," Physical Review B, vol. 70, no. 6, p. 064424, Aug. 2004. [Online]. Available : Lien

[94] O. A. Petrenko, J. Wooldridge, M. R. Lees, P. Manuel, and V. Hardy, "Single crystal neutron diffraction study of the magnetisation process in $Ca_3Co_2O_6$," The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, vol. 47, no. 1, pp. 79–83, Sep. 2005. [Online]. Available : Lien

[95] E. Lhotel, D. B. Amabilino, C. Sporer, D. Luneau, J. Veciana, and C. Paulsen, "Intrinsic avalanches and collective phenomena in a Mn(II)-free radical ferrimagnetic chain," Physical Review B, vol. 77, no. 6, p. 064416, Feb. 2008. [Online]. Available : Lien

[96] R. J. Glauber, "Time-Dependent Statistics of the Ising Model," Journal of Mathematical Physics, vol. 4, no. 2, pp. 294–307, Feb. 1963. [Online]. Available : Lien

[97] H. Miyasaka, K. Takayama, A. Saitoh, S. Furukawa, M. Yamashita, and R. Clérac, "Three-Dimensional Antiferromagnetic Order of Single-Chain Magnets : A New Approach to Design Molecule-Based Magnets," Chemistry - A European Journal, vol. 16, no. 12, pp. 3656–3662, Mar. 2010. [Online]. Available : Lien

[98] A. J. Dianoux, G. H. Lander, and Institut Laue-Langevin, Eds., Neutron data booklet, 2nd ed. Philadelphia, PA : Old City, 2003.

[99] "MACStats : Medicaid and CHIP Data Book 2024."

[100] A. B. Kuzmenko, "Kramers-Kronig constrained variational analysis of optical spectra," Review of Scientific Instruments, vol. 76, no. 8, p. 083108, Jul. 2005. [Online]. Available : Lien

[101] M. Hutchings, "Point-Charge Calculations of Energy Levels of Magnetic Ions in Crystalline Electric Fields," in Solid State Physics. Elsevier, 1964, vol. 16, pp. 227–273. [Online]. Available : Lien

[102] M. Blume and R. E. Watson, "Theory of spin-orbit coupling in atoms, II. Comparison of theory with experiment," Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, vol. 271, no. 1347, pp. 565–578, Jan. 1997, publisher : Royal Society. [Online]. Available : Lien

[103] S. Koseki, N. Matsunaga, T. Asada, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, "Spin-Orbit Coupling Constants in Atoms and Ions of Transition Elements : Comparison of Effective

Core Potentials, Model Core Potentials, and All-Electron Methods," The Journal of Physical Chemistry A, vol. 123, no. 12, pp. 2325–2339, Mar. 2019, publisher : American Chemical Society. [Online]. Available : Lien

[104] M. E. Lines, "Magnetic Properties of $CoCl_2$ and $NiCl_2$," Physical Review, vol. 131, no. 2, pp. 546–555, Jul. 1963. [Online]. Available : Lien

[105] P. M. Sarte, R. A. Cowley, E. E. Rodriguez, E. Pachoud, D. Le, V. García-Sakai, J. W. Taylor, C. D. Frost, D. Prabhakaran, C. MacEwen, A. Kitada, A. J. Browne, M. Songvilay, Z. Yamani, W. J. L. Buyers, J. P. Attfield, and C. Stock, "Disentangling orbital and spin exchange interactions for Co_2 + on a rocksalt lattice," Physical Review B, vol. 98, no. 2, p. 024415, Jul. 2018. [Online]. Available : Lien

[106] J. H. Van Vleck, "On Dielectric Constants and Magnetic Susceptibilities in the New Quantum Mechanics Part III—Application to Dia- and Paramagnetism," Physical Review, vol. 31, no. 4, pp. 587–613, Apr. 1928. [Online]. Available : Lien

[107] S. Das, S. Voleti, T. Saha-Dasgupta, and A. Paramekanti, "XY magnetism, Kitaev exchange, and long-range frustration in the $J_{eff} = 1/2$ honeycomb cobaltates," Physical Review B, vol. 104, no. 13, p. 134425, Oct. 2021. [Online]. Available : Lien

[108] S. M. Winter, "Magnetic couplings in edge-sharing high-spin d^7 compounds," Journal of Physics : Materials, vol. 5, no. 4, p. 045003, Oct. 2022. [Online]. Available : Lien

[109] S. Samanta, P. Detrattanawichai, S. Na-Phattalung, and H.-S. Kim, "Active orbital degree of freedom and potential spin-orbit-entangled moments in the Kitaev magnet candidate $BaCo_2(AsO_4)_2$," Physical Review B, vol. 106, no. 19, p. 195136, Nov. 2022. [Online]. Available : Lien

[110] P. A. Maksimov, A. V. Ushakov, Z. V. Pchelkina, Y. Li, S. M. Winter, and S. V. Streltsov, "*Ab initio* guided minimal model for the "Kitaev" material $BaCo_2(AsO_4)_2$: Importance of direct hopping, third-neighbor exchange, and quantum fluctuations," Physical Review B, vol. 106, no. 16, p. 165131, Oct. 2022. [Online]. Available : Lien

[111] T. Halloran, F. Desrochers, E. Z. Zhang, T. Chen, L. E. Chern, Z. Xu, B. Winn, M. Graves-Brook, M. B. Stone, A. I. Kolesnikov, Y. Qiu, R. Zhong, R. Cava, Y. B. Kim, and C. Broholm, "Geometrical frustration versus Kitaev interactions in $BaCo_2(AsO_4)_2$," Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 120, no. 2, p. e2215509119, Jan. 2023, publisher : Proceedings of the National Academy of Sciences. [Online]. Available : Lien

[112] L.-P. Regnault, C. Boullier, and J. Henry, "Investigation by spherical neutron polarimetry of magnetic properties in $BaCo_2(AsO_4)_2$," Physica B : Condensed Matter, vol. 385-386, pp. 425–427, May 2006.

[113] R. R. Birss, Symmetry and magnetism, 2nd ed., ser. Series of monographs on selected topics in solid state physics ; v. 3. Amsterdam, Netherlands : North-Holland, 1966 1966.

[114] J. G. Rau and H.-Y. Kee, "Trigonal distortion in the honeycomb iridates : Proximity of zigzag and spiral phases in Na_2IrO_3," Aug. 2014, arXiv :1408.4811 [cond-mat]. [Online]. Available : Lien

[115] E. Rastelli, A. Tassi, and L. Reatto, "Non-simple magnetic order for simple Hamiltonians," Physica B+C, vol. 97, no. 1, pp. 1–24, Jul. 1979. [Online]. Available : Lien

[116] S. E. Korshunov, "Phase diagram of the antiferromagnetic XY model with a triangular lattice in an external magnetic field," Journal of Physics C : Solid State Physics, vol. 19, no. 29, pp. 5927–5935, Oct. 1986. [Online]. Available : Lien

[117] X. Liu and H.-Y. Kee, "Non-Kitaev versus Kitaev honeycomb cobaltates," Physical Review B, vol. 107, no. 5, p. 054420, Feb. 2023. [Online]. Available : Lien

[118] S. Zhang, H. J. Changlani, K. W. Plumb, O. Tchernyshyov, and R. Moessner, "Dynamical Structure Factor of the Three-Dimensional Quantum Spin Liquid Candidate $NaCaNi_2F_7$," Physical Review Letters, vol. 122, no. 16, p. 167203, Apr. 2019. [Online]. Available : Lien

[119] P. A. Maksimov, "Proximity-induced sequence of field transitions in the Kitaev candidate $BaCo_2(AsO_4)_2$," Physical Review B, vol. 108, no. 18, p. L180405, Nov. 2023. [Online]. Available : Lien

[120] Y. Shangguan, S. Bao, Z.-Y. Dong, N. Xi, Y.-P. Gao, Z. Ma, W. Wang, Z. Qi, S. Zhang, Z. Huang, J. Liao, X. Zhao, B. Zhang, S. Cheng, H. Xu, D. Yu, R. A. Mole, N. Murai, S. Ohira-Kawamura, L. He, J. Hao, Q.-B. Yan, F. Song, W. Li, S.-L. Yu, J.-X. Li, and J. Wen, "A one-third magnetization plateau phase as evidence for the Kitaev interaction in a honeycomb-lattice antiferromagnet," Nature Physics, vol. 19, no. 12, pp. 1883–1889, Dec. 2023, publisher : Nature Publishing Group. [Online]. Available : Lien

[121] P. A. Maksimov, S. Jiang, L. Regnault, and A. Chernyshev, "Strong Kitaev Interaction in $BaCo_2(AsO_4)_2$," Physical Review Letters, vol. 135, no. 6, p. 066703, Aug. 2025. [Online]. Available : Lien

[122] S. Samanta, F. Cossu, and H.-S. Kim, "Spin-orbit entangled moments and magnetic exchange interactions in cobalt-based honeycomb magnets $BaCo_2(XO_4)_2$ (X = P, As, Sb)," npj Quantum Materials, vol. 9, no. 1, p. 98, Dec. 2024, publisher : Nature Publishing Group. [Online]. Available : Lien

[123] Y. Watanabe, S. Trebst, and C. Hickey, "Frustrated Ferromagnetism of Honeycomb Cobaltates : Incommensurate Spirals, Quantum Disordered Phases, and Out-of-Plane Ising Order," Dec. 2022, arXiv :2212.14053 [cond-mat]. [Online]. Available : Lien

[124] S. Jiang, S. R. White, and A. L. Chernyshev, "Quantum phases in the honeycomb-lattice J_1 - J_3 ferro-antiferromagnetic model," Physical Review B, vol. 108, no. 18, p. L180406, Nov. 2023. [Online]. Available : Lien

[125] Z. Bircsak and W. T. A. Harrison, "Barium Cobalt Phosphate, $BaCo_2(PO_4)_2$," Acta Crystallographica Section C, vol. 54, no. 11, pp. 1554–1556, 1998. [Online]. Available : Lien

[126] R. David, H. Kabbour, A. Pautrat, and O. Mentré, "Puzzling Polymorphism of Layered $BaCo_2(PO_4)_2$," Inorganic Chemistry, vol. 52, no. 15, pp. 8732–8737, Aug. 2013. [Online]. Available : Lien

[127] H. S. Nair, J. M. Brown, E. Coldren, G. Hester, M. P. Gelfand, A. Podlesnyak, Q. Huang, and K. A. Ross, "Short-range order in the quantum XXZ honeycomb lattice material $BaCo_2(PO_4)_2$," Physical Review B, vol. 97, no. 13, p. 134409, Apr. 2018. [Online]. Available : Lien

[128] J. Rodríguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," Physica B : Condensed Matter, vol. 192, no. 1, pp. 55–69, Oct. 1993. [Online]. Available : Lien

[129] X. Wang, R. Sharma, P. Becker, L. Bohatý, and T. Lorenz, "Single-crystal study of the honeycomb XXZ magnet $BaCo_2(PO_4)_2$in magnetic fields," Physical Review Materials, vol. 7, no. 2, p. 024402, Feb. 2023. [Online]. Available : Lien

[130] D. Dahlbom, H. Zhang, C. Miles, X. Bai, C. D. Batista, and K. Barros, "Geometric integration of classical spin dynamics via a mean-field Schrödinger equation," Physical Review B, vol. 106, no. 5, p. 054423, Aug. 2022. [Online]. Available : Lien

[131] R. I. McLachlan, K. Modin, and O. Verdier, "Symplectic integrators for spin systems," Physical Review E, vol. 89, no. 6, p. 061301, Jun. 2014. [Online]. Available : Lien

[132] A. R. Edmonds, Angular Momentum in Quantum Mechanics, ser. Investigations in Physics. Princeton, NJ : Princeton University Press, 2016.

[133] A. Politis, "Gaunt coefficients for complex and real spherical harmonics with applications to spherical array processing and Ambisonics," Jul. 2024, arXiv :2407.06847 [eess]. [Online]. Available : Lien

[134] B. R. Judd, Operator techniques in atomic spectroscopy, ser. Princeton landmarks in mathematics and physics. Princeton, New Jersey : Princeton University Press, 1998.

[135] 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, Mar. 1952. [Online]. Available : Lien

[136] P.-A. Lindgard, "Tables of products of tensor operators and Stevens operators," Journal of Physics C : Solid State Physics, vol. 8, no. 20, pp. 3401–3407, Oct. 1975. [Online]. Available : Lien