

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présentée pour obtenir le Grade de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

Présenté Par : m^{rs} HAMI Massinissa

KHEDIM Juba

Thème

**MÉCANISMES DE FRUSTRATION ET EXCITATIONS
MAGNETIQUES DANS LES TRIFLUORURES MF₃ (M= Fe, Cr et V)**

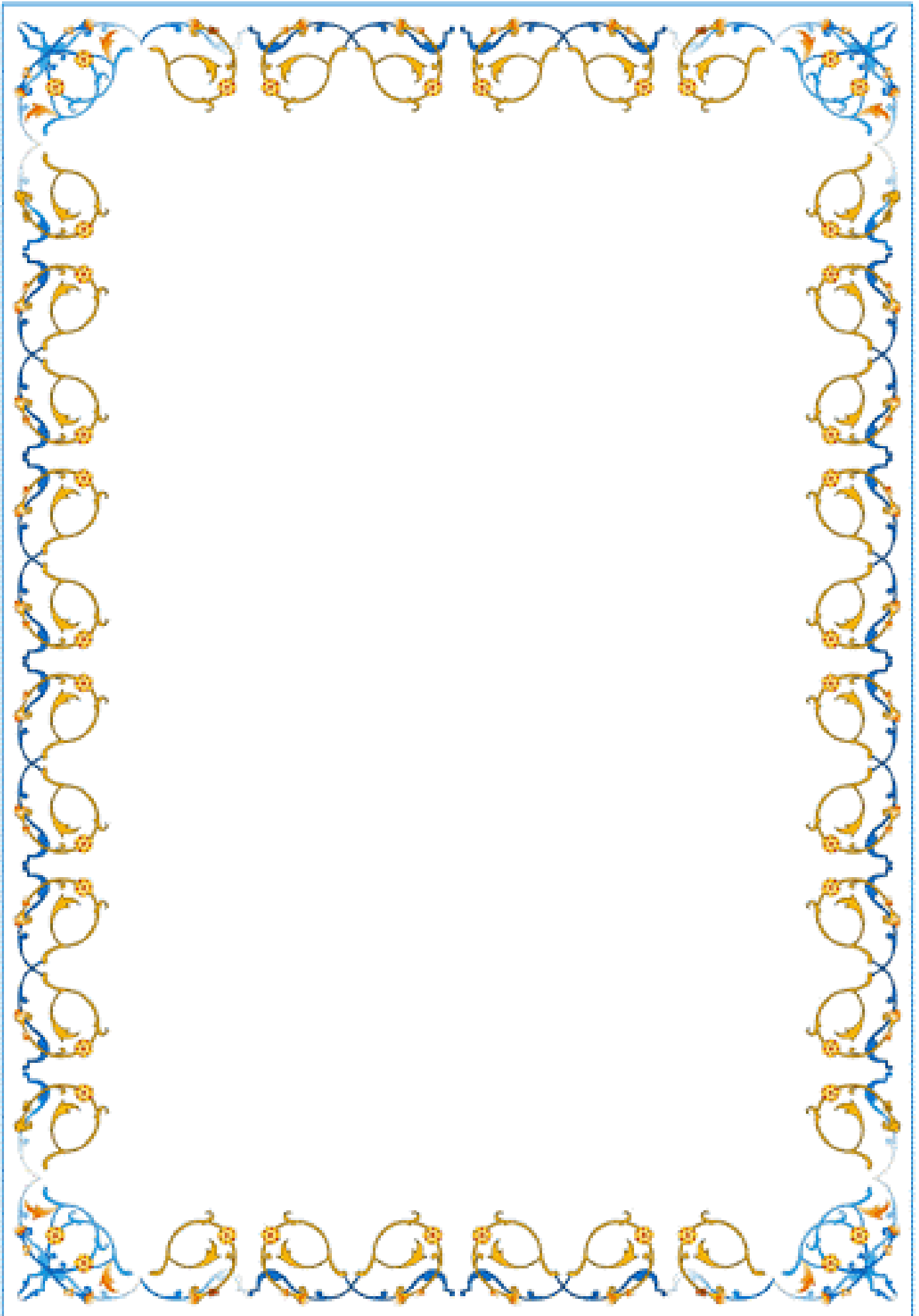
Soutenu le 11/09/2013, devant le jury composé de :

M^{me} BEN KHAMOU Malika
M^r TAMINE Mokrane
M^r DELLAH Mohamed

MAA - UMMTO
Professeur - UMMTO
MAA - UMMTO

Présidente
Rapporteur
Examineur

Nous tenons à remercier également nos enseignants de





Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents, pour leur sacrifices durant
tout ces années d'études.

A ma précieuse épouse, et ma belle mère.

A mes frères et sœurs.

A ma chère grande famille.

A la mémoire de mon grand père.

A mon binôme JUBA et sa famille...

A tous mes collègues d'études (PCM).

A tous mes amis proche ou loin.

A tous ceux qui me sont chers, et qu'ils trouvent
leur place dans mon cœur.

Massinissa



Table des matières

<i>Introduction générale.</i>	1
Bibliographie.	
2	
<i>Chapitre I Variétés cristallographiques des trifluorures.</i>	
I.1 Introduction.	4
I.2 Rappels succincts sur la structure cristallographique des trifluorures MF ₃ (M=Fe, Cr et V).	
4	
I.3 Le trifluorure de vanadium.	5
I.4 Les diverses variétés du trifluorure du fer : FeF ₃ .	5
I.4.1 Variétés structurales.	
5	
I.4.2 L'acidité dans les fluorures de fer trivalent.	
7	
I.5 Les diverses variétés du trifluorure du chrome : CrF ₃ .	8
I.5.1 Variétés structurales.	
8	
I.5.2 L'acidité dans les fluorures de chrome trivalent.	8
I.6 Principaux résultats obtenus sur le FeF ₃ massif.	8
I.6.1 Caractéristiques structurales .	
8	
I.6.2 Caractéristiques magnétiques.	9
I.7 Conclusion.	11
I.8 Bibliographie.	12

Chapitre II : Mécanisme de frustration magnétique.

II.1	Introduction.	14
II.2	Définition.	14
II.3	Ordre magnétique spontané .	15
II.4	Frustration géométrique ou topologique.	15
	II.4.1 Frustration par géométrie du réseau.	15
	II.4.1 Frustration par la géométrie des interactions.	16
II.5	Frustration par le désordre.	17
II.6	Réseaux magnétiques à frustration magnétique.	18
II.7	Un état fondamental à dégénérescence macroscopique.	20
II.8	Connectivité et dégénérescence.	22
II.9	Les paramètres susceptibles de mettre en évidence la frustration magnétique.	
	23 II.9.1 Définitions de différents paramètres.	
	23	
	a) Fonction de frustration.	23
	b) Fonction de contrainte.	24
	c) Le rapport $f = \Theta_P / T_N$.	25
II.11	Couplage de superéchange dans la frustration magnétique : cas de fluorure de fer.	26
II.12	Modélisation des structures magnétiques des trifluorures MF ₃ (M=Fe, Cr et V).	26
II.13	Représentation 3D de la fonction de contrainte F_C .	29
II.14	Conclusion.	31
II.15	Bibliographie.	32

Chapitre III : Calculs d'excitation magnétique (approximation basses températures).

III.1	Introduction.	34
III.2	Théorie des excitations magnétiques.	34
III.3	Formalisme mathématique de description.	34
III.4	Courbe de dispersion dans les directions de haute symétrie $[1\ 0\ 0]$, $[1\ 1\ 0]$ et $[1\ 1\ 1]$, Discussion et interprétation.	40
III.5	Conclusion.	49
III.6	Bibliographie.	50
IV	<i>Conclusion générale et perspective</i>	52

Introduction générale :

La physique de la matière condensée est une branche toujours plus riche de la physique théorique, qui a notamment connu un essor particulier ces dernières décennies.

Au début des années '30, Landau et Néel émirent l'idée que l'état fondamental classique d'un système antiferromagnétique correspondait à une configuration où chaque spin est anti-aligné par rapport à ses plus proches voisins. Ce résultat fut rapidement sujet à controverse dans la mesure où cet état fondamental, nommé état de Néel, n'est pas un état propre de l'hamiltonien de Heisenberg. Peu de temps après, Bethe montra qu'une chaîne de spins avec des interactions antiferromagnétiques n'avait pas d'ordre à température nulle [Bethe, 1931] ; la majorité des physiciens, y compris Landau, estimaient alors que la solution exacte de Bethe était probablement valable aux dimensions supérieures de l'espace ; et grâce au développement de la diffraction de neutrons qui a conduit à la découverte d'une large variété de composés Néel, la théorie de l'antiferromagnétisme semble actuellement bien établie [1].

La frustration magnétique est une dégénérescence de l'état fondamental du système magnétique qui modifie alors complètement ses propriétés physiques. Dans les systèmes magnétiques, la frustration affaiblit considérablement l'ordre magnétique qui s'oppose à l'établissement de charges fractionnaires. L'étude de systèmes magnétiques quantiques frustrés s'avère donc particulièrement intéressante en ce qui concerne l'analyse de ces phases fractionnaires appelées aussi liquides de spins [2]. Il est à souligner que toute cette physique n'aurait pu voir le jour sans l'utilisation d'outils théoriques complexes comme le groupe de renormalisation, l'invariance conforme et la théorie quantique des champs.

Le travail présenté dans ce mémoire consiste en une étude théorique sur la frustration magnétique et un calcul d'excitations pour les trois variétés de trifluorures MF_3 ($M = Fe, Cr$ et V), qui présentent un ordre antiferromagnétique avec un ferromagnétisme faible.

Ce mémoire est organisé comme suit :

Dans le premier chapitre, les différentes variétés cristallines des trifluorures sont présentées.

Le deuxième chapitre est consacré à quelques généralités sur la frustration topologique et la compétition d'interaction. Des états de transition de phase magnétique sont alors présentés.

Nous avons ensuite entrepris, dans le troisième chapitre, un calcul d'excitations magnétiques afin de mettre en évidence ces différentes transitions de phase magnétiques.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale assez détaillée, qui nous permettra d'expliquer les différents résultats obtenus.

Bibliographie :

[1] L. LIMOT. Etude par RMN de la susceptibilité et des effets de dilution dans le composé magnétique géométriquement frustré $\text{SrCr}_9\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. Université de Paris-Sud, (2000).

[3] J. ROBERT. Systèmes magnétiques à frustration géométrique : approches expérimentale et théorique, Université de Joseph Fourier-Grenoble-1, (2001).



**Variétés
cristallogra-
phiques des
trifluorures**

I.1 Introduction :

Dans le domaine de la physique et de la chimie du solide, les fluorures ioniques MF_3 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}, \text{B}, \text{Ga} \dots$) qui présentent de nombreuses similarités structurales (maille cristalline, transition de phases, ...), ont toujours suscité une attention distinctive en particulier le trifluorure de fer FeF_3 , en raison de leur intérêt principalement fondamental de plus ils constituent un cas d'école pour analyser le phénomène de frustration magnétique. Les propriétés de ces matériaux sont en effet liées à celles de l'ion fluor, sa petite taille favorisant la conductivité anionique et sa faible polarisabilité influençant fortement les propriétés optiques des fluorures [1].

Nous rappelons d'abord les données cristallographiques essentielles concernant les fluorures élémentaires FeF_3 , CrF_3 et VF_3 , ainsi que les caractéristiques magnétiques.

I.2 Rappels succincts sur la structure cristallographiques des trifluorures MF_3 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$ et V)

La structure idéale des fluorures MF_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe} \dots$) est représentée par la figure 1. Chaque ion métallique est entouré par un octaèdre formé par six ions fluor équidistants. La mise en commun des sommets F^- assure la liaison de ces octaèdres qui forment un arrangement tridimensionnel. Chaque ion fluor possède deux ions métalliques premiers voisins et huit autres ions fluor équidistants. Leur empilement compact est cubique à faces centrées. Par ailleurs, la configuration orbitale des fluorures de fer favorise les interactions de superéchange entre deux cations paramagnétiques. Ces interactions étant directement liées à l'angle de superéchange ($\text{Fe}^{3+} - \text{F}^- - \text{Fe}^{3+}$) [2].

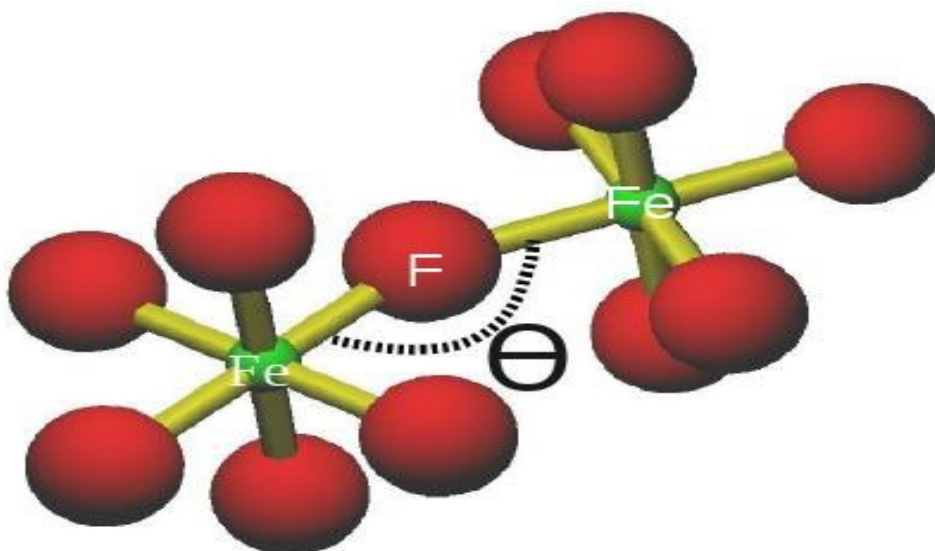
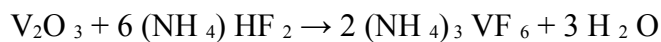


Figure -1 : Structure octaédrique de FeF_3 et représentation de l'angle de superéchange (angle Fe-F-Fe) [2].

I.3 Le trifluorure de vanadium :

Le fluorure de vanadium trivalent est un [composé chimique](#) de formule VF_3 . C'est un solide réfractaire de couleur gris vert, obtenu en deux étapes à partir de V_2O_3 .

- La première étape implique la conversion en sel hexafluorovanadate (III) à l'aide d'ammonium bifluoride :



- Dans la deuxième étape, l'hexafluorovanadate est décomposé thermiquement.



La décomposition thermique de sels d'ammonium est un procédé relativement commun pour la préparation de matières solides inorganiques.

VF_3 est un solide cristallin à 6 atomes de coordonnées de vanadium avec pontage des atomes de fluor, il peut être également préparé par traitement de V_2O_3 avec HF . Son moment magnétique indique la présence de deux électrons non appariés. figure.2. [3].

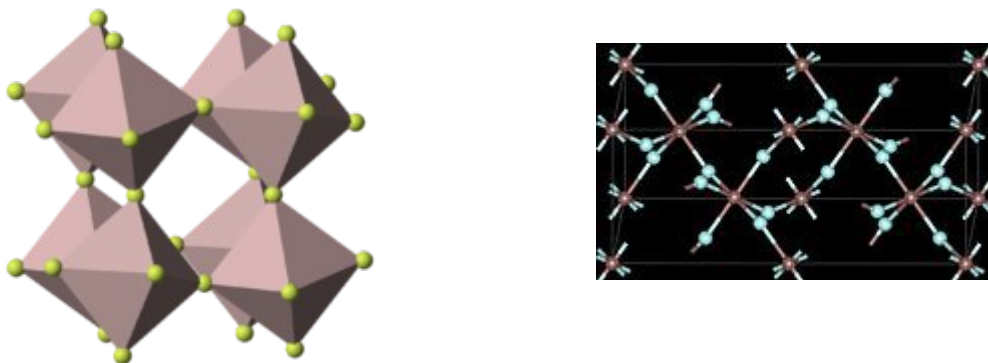


Figure -2 : Structure de trifluorure de vanadium et son moment magnétique [3].

I.4 Les diverses variétés du trifluorure de fer : FeF_3 .

I.4.1 Variétés structurales :

Le fluorure de fer trivalent FeF_3 anhydre existe sous une forme amorphe et sous trois variétés cristallines différentes :

- **Pyr- FeF_3** de structure pyrochlore (Figure 3-a),
- **α - FeF_3** de structure bronze de tungstène hexagonal (HTB) (Figure 3-b),
- **β - FeF_3** de structure dérivée de ReO_3 (Figure 3-c).

Ces trois variétés structurales découlent en fait l'une de l'autre.

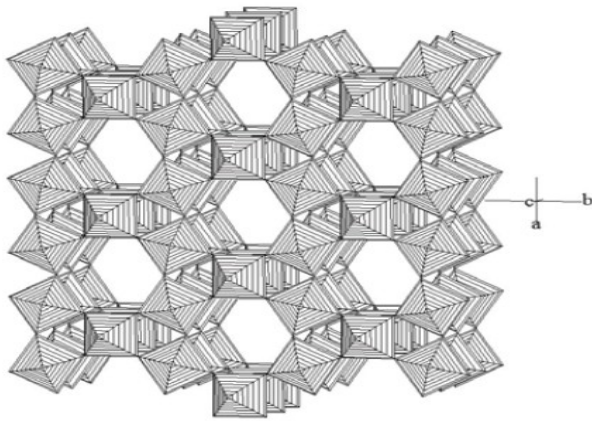
Chapitre I :

Variétés cristallographiques des trifluorures

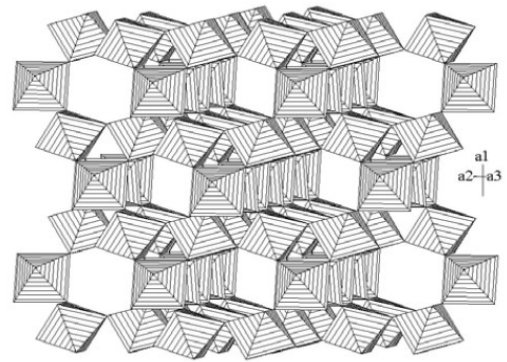
La structure pyrochlore pouvait être décrite comme une interpénétration de couches de types **HTB** reliées les unes aux autres par des octaèdres isolés.

Par contre la structure de type **ReO₃** est obtenue à partir de la structure de type pyrochlore par déplacement des atomes dans les plans (001) de cette structure, aboutissant ainsi aux plans (111) de type **ReO₃**.

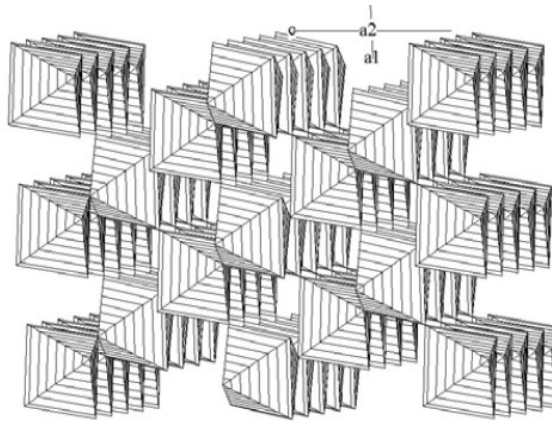
Dans le cas de la transformation **HTB => ReO₃**, cette dernière commence de la surface du cristal vers son cœur, par rotation successive des couches d'un angle de 60° et un réarrangement des octaèdres.



(a) Type pyrochlore



(b) type HTB



(c) Type ReO₃

Figure -3 : Représentation des structures : **(a)** pyrochlore. **(b)** HTB et **(c)** ReO₃. Stabilité relative des diverses variétés de **FeF₃** [4].

La structure pyrochlore est similaire à la structure **HTB** mais elle présente l'avantage d'être plus ouverte du fait de la présence d'une légère distorsion des canaux hexagonaux qui sont situés le long des six plans diagonaux de la maille cubique. Ces canaux sont donc dirigés selon trois directions de l'espace. La structure **HTB** possède quant à elle des canaux hexagonaux qui s'orientent parallèlement à une direction unique. (figure.3)

La forme pyrochlore **Pyr-FeF₃** peut être préparée par une voie connue sous le nom chimie douce. La stabilité thermique de cette forme métastable **Pyr-FeF₃** a été largement étudiée de façon à prévoir le domaine d'existence de nouvelles phases. La phase pyrochlore est transformée de façon irréversible sous l'effet de la température, en une autre phase métastable de type **HTB** : **β-FeF₃**.

Finalement l'augmentation de la température conduit à la forme stable de type **ReO₃**, **α-FeF₃**.

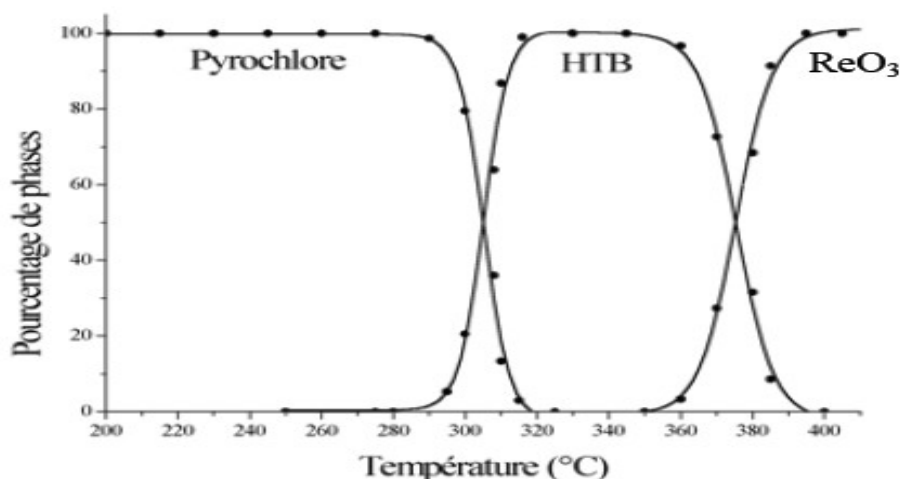


Figure -4 : Evolution thermique de la fraction des différentes phases **FeF₃** obtenue par décomposition thermique de **Pyr-FeF₃** [4].

I.4.2 L'acidité dans les fluorures de fer trivalents :

Peu d'études ont été entreprises à notre connaissance sur l'acidité des fluorures de fer. Kemnitz et autres ont estimé l'acidité de surface de **α-FeF₃** et **β-FeF₃** par spectroscopie FTIR (Fourier Transform Infrared) de l'adsorption de pyridine sur ces fluorures. Étonnamment, **α-FeF₃** ne présente en surface ni sites acides de Lewis, ni sites acides de Bronsted. Par contre, **β-FeF₃** ne présente lui non plus aucune trace de sites acides de Bronsted mais développe à sa surface de nombreux sites acides de Lewis.

I.5 Les diverses variétés du trifluorure de chrome : CrF_3 .

I.5.1 Variétés structurales :

Il existe deux principales variétés de fluorure de chrome, $\alpha\text{-CrF}_3$ et $\beta\text{-CrF}_3$ respectivement de type ReO_3 et **HTB**. La phase $\alpha\text{-CrF}_3$ est obtenue par calcination de son hydrate $\beta\text{-CrF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La variété β quant à elle, est obtenue par dégradation thermique du fluorure d'ammonium et de chrome $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$ sous courant d'argon. Tout comme les phases homologues du fer et de l'aluminium, la variété $\beta\text{-CrF}_3$ est métastable et se transforme irréversiblement en une variété stable de structure ReO_3 . Par contre la variété pyrochlore ne semble pas avoir été isolée.

I.5.2 L'acidité dans les fluorures de chrome trivalent :

Les centres acides de Lewis présents à la surface du fluorure de chrome sont plus forts que ceux présents en surface de l'oxyde de chrome. Tout comme dans le cas des composés à base d'aluminium trivalent, la forte électronégativité du fluor entraîne une augmentation de la charge positive au niveau des cations Cr^{3+} qui est à l'origine de l'acidité de Lewis [4].

I.6 Principaux résultats obtenus sur le FeF_3 massif :

I.6.1 Caractéristiques structurales :

Au sujet de cycle à n atomes de fer, les différentes combinaisons ainsi que leurs proportions dans les trois structures cristallines et dans la phase amorphe sont consignées dans le tableau 1. Nous pouvons ainsi retenir que la phase rhomboédrique est constituée essentiellement des cycles à quatre atomes de fer, la phase **HTB** est constituée des cycles à 3, 4 et 6 atomes de fer tandis que la phase pyrochlore est constituée des cycles de 3 à 6 atomes de fer.

	<i>Cycle à n-atomes de Fer</i>					$\langle n \rangle$
	$n = 3$ %	$n = 4$ %	$n = 5$ %	$n = 6$ %	$n = 7$ %	
r-FeF₃	0	100	0	0	-	4,0
HTB-FeF₃	16,7	66,7	0	16,7	-	4,17
Pyr-FeF₃	50	0	0	50	-	4,5

Amorphe-FeF₃*	28,0	36,3	31,2	3,6	0,9	4,14
---------------------------------	------	------	------	-----	-----	------

Tableau .1 : Différents cycles et leur proportion dans les trois structures cristallines et dans la phase amorphe de FeF₃ [2].

Chapitre I :

Variétés cristallographiques des trifluorures

I.6.2 Caractéristiques magnétiques :

Les trois phases cristallines du FeF₃ peuvent être considérées comme antiferromagnétiques (la forme r-FeF₃ est en fait un ferromagnétique faible).

L'intensité du couplage antiferromagnétique étant dépendante de l'angle de superéchange. Il semble cependant peu probable que cette disparité angulaire puisse être seule responsable de l'importante différence observée au niveau des températures de Néel. La clé d'un tel comportement est plus certainement liée à la frustration magnétique. En effet. Le r-FeF₃ forme un réseau cubique d'interactions antiferromagnétiques non frustrées, le HTB-FeF₃ contient des plaquettes triangulaires frustrées et des plaquettes non frustrées alors que la forme pyrochlore ne contient que des plaquettes triangulaires frustrées. D'après ce qui précède, nous pouvons dire que le Pyr-FeF₃ est plus frustré que le HTB-FeF₃ lui-même plus frustré que le r-FeF₃ justifiant ainsi les valeurs des températures de Néel : T_N(Pyr) < T_N(HTB) < T_N(r). Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques du FeF₃ cristallin «massif».

structure	T _N (K)	Θ _p (K)	Θ _p /T _N	F _C	μ (μ _B)	Φ _{Fe-F- Fe} (°)	Structure
r-FeF ₃	363	-610	1.7	-1	4.45	152.15	Antiferromagnétique
HTB-FeF ₃	110	-300	2.7	-0.67	4.09	142.3 150.7	Antiferromagnétique Triangulaire 120°
Pyr-FeF ₃	20	-	-	-0.33	3.32	141.65	Antiferromagnétique 4 sous-réseaux 109°

Tableau .2 : valeurs des paramètres décrivant les propriétés magnétiques pour les trois phases cristallines du fluorure ferrique FeF₃.*

Avec : T_N température de Néel, Θ_p température de curie –Weiss, F_C fonction e contrainte, μ est le moment de saturation d'après les études de diffraction neutronique et Φ est l'angle de superéchange.

La figure.5 par exemple représente l'évolution de l'angle de superéchange dans une distribution aléatoire d'octaèdres (modèle amorphe) [2].

* :M. Tamine, op, cit, p. 9

Chapitre I :

Variétés cristallographiques des trifluorures

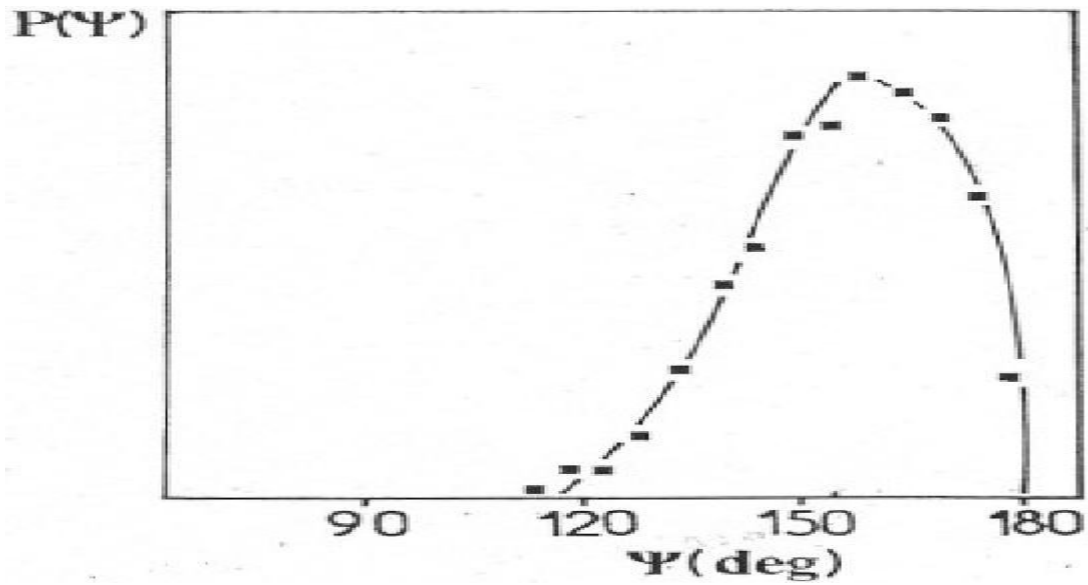


Figure -5 : Évolution de l'angle **Fe-F-Fe** dans une distribution aléatoire d'octaèdre (obtenu par calcul numérique) [2].

I.7 Conclusion :

L'un des enjeux de l'étude des systèmes magnétiques est de comprendre le rôle que joue la caractéristique structurale sur les propriétés des ondes de spin dont l'étude est faite dans le troisième chapitre, afin de permettre l'analyse des propriétés magnétiques et physiques des trifluorures.

Nous avons consacré ce premier chapitre à l'étude des trifluorures de chrome, vanadium et de fer, ce dernier présente un intérêt fondamental très important en raison de certains avantages : il est chimiquement simple (deux espèces chimiques). De plus, il présente un polymorphisme comprenant trois phases cristallines avec des topologies très différentes et deux variétés amorphes [1]. De plus, du point de vue du concept de translation magnétique engendrée la présence de compétition d'interactions, les fluorures ferriques constituent un cas d'école pour l'analyse de cette même frustration.

I.8 Bibliographie :

- [1] H. GUÉRAULT. Propriétés structurales et magnétiques de poudres de fluorures nanostructurées MF₃ (M=Fe, Ga) obtenues par broyage mécanique. Thèse de doctorat. Université de Maine, (2000).
- [2] B. FONGANG. Etude par simulation numérique des propriétés structurales et magnétiques des systèmes ioniques nanostructurés: description des joints de grains. Thèse de doctorat. Université de Yaoundé, (2009).
- [3] Sturm, BJ; Sheridan, CW "Vanadium (III) fluorure de" Inorganic Syntheses 1963; Vol. 7, pages 52-54. ISBN 0-88275-165-4
- [4] L. FRANCKE. Préparation et caractérisation d'hydroxy- et d'oxyhydroxyfluorures d'aluminium, de fer ou de chrome. Corrélation entre la composition/structure, la stabilité thermique et les propriétés acides, Université de Bordeaux I, (2002).



**Mécanisme
s de
frustration
magnétique**

Deuxième

II.1 Introduction :

Un système magnétique cherche toujours à minimiser son énergie d'interaction. Cependant en présence d'interactions magnétiques en compétition les unes avec les autres, le minimum d'énergie du système ne correspond pas à une minimisation de l'énergie de chaque interaction : le système est alors frustré. La frustration dans un système magnétique est à l'origine de comportements tout à fait originaux. Elle peut conduire à des états désordonnés, tels les verres de spins.

Dans une variété de systèmes magnétiques, la frustration peut résulter de la géométrie même du réseau. Les réseaux kagomé^(*) et pyrochlore sont des exemples typiques de réseaux géométriquement frustrés [1].

Et comme nous avons abordé au premier chapitre les différentes phases cristallines des trifluorures MF_3 et leurs propriétés magnétiques, nous allons appuyer dans ce second chapitre sur une étude de quelques paramètres importants qui ont été proposés pour mettre en évidence la frustration magnétique, à savoir : la fonction de frustration Φ_k , le rapport Θ_p/T_N et la fonction de contrainte F_C . Nous nous intéressons au composé qui est l'école pour l'étude de la frustration magnétique en raison du caractère antiferromagnétique des interactions de superéchange; le trifluorure de fer $\text{FeF}_3^{(**)}$.

II.2 Définition :

Un système magnétique est constitué d'un réseau de sites distribués régulièrement ou non en interactions. La frustration dans ce système désigne l'impossibilité de minimiser simultanément toutes les énergies liées aux interactions, de telle sorte que ces interactions magnétiques empêchent un état magnétique standard dit de Néel de s'établir, en favorisant l'apparition de phases magnétiques dont les corrélations restent à courte portée, autrement dit qu'un système est frustré si les interactions entre ces sites sont contradictoires [1. 2].

On distingue deux classes de systèmes magnétiques frustrés :

- les verres de spins où le désordre induit la frustration.
- les systèmes magnétiques géométriquement frustrés où la frustration est générée par la géométrie du réseau, sans la présence de désordre. (frustration topologique)

(*) : Kagomé : du japonais « kago » qui veut dire panier, et « mé » qui veut dire réseau. Le réseau kagomé est un maillage caractéristique de certains paniers japonais.

II.3 Ordre magnétique spontané :

Par l'ordre magnétique spontané, les moments magnétiques microscopiques ont tendance à s'orienter dans un certain sens sans l'intervention d'un champ magnétique^(*). On distingue alors plusieurs types d'ordre :

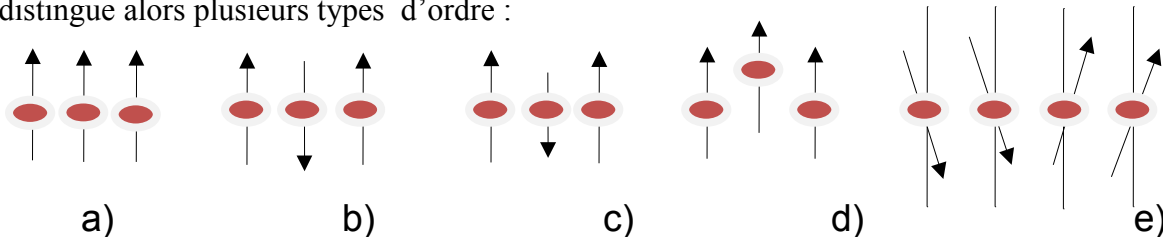


Figure -6 : Les différents arrangements de moments magnétiques dans la matière.

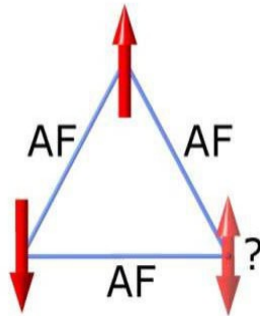
- Le ferromagnétisme où les moments magnétiques sont tous orientés dans le même sens ;
- L'antiferromagnétisme où les moments magnétiques voisins sont orientés dans des sens opposés ;
- Le ferrimagnétisme qui est un cas particulier de l'antiferromagnétisme où les moments magnétiques opposés n'ont pas la même norme ;
- Les systèmes frustrés ou verres de spin où les moments magnétiques ne peuvent pas tous être dans une orientation d'énergie minimale ;
- L'hélimagnétisme où les moments magnétiques sont désordonnés d'un certain ordre.

II.4 Frustration géométrique ou topologique :

II.4.1 frustration par géométrie du réseau :

Un système est dit géométriquement frustré si la frustration provient de la géométrie, soit du réseau, soit des interactions. Un exemple de système totalement frustré par la géométrie du réseau est celui du réseau triangulaire avec interactions antiferromagnétique représenté sur la figure 7. Il n'y a dans ce cas pas du tout de désordre, ni dans les positions des spins (ils sont tous placés aux sites d'un réseau régulier), ni dans les signes des couplages (les interactions sont toutes du même signe).

(*) : L. DJERROUDI. Anisotropie uniaxiale et échange biquadratique dans la dynamique de spin ferromagnétique, UMMTO, (2012).



Chapitre II :

Mécanismes de frustration magnétique

Figure -7.a : Principe de la frustration magnétique géométrique : spins Ising (\uparrow ou \downarrow) disposés aux sommets d'un triangle avec des interactions antiferromagnétiques. Les flèches en claire représentent les interactions non satisfaites. Deux états minimisant l'énergie du système sont présentés [4].

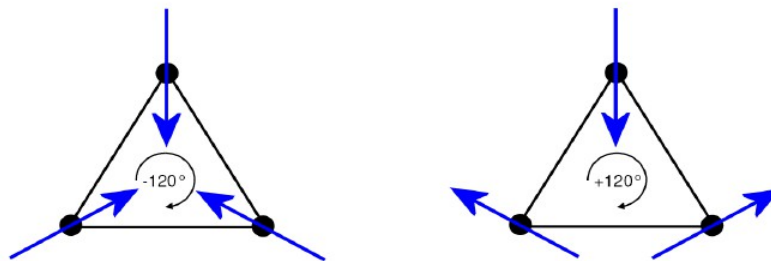


Figure -7.b : Les deux états non colinéaires. A gauche la chiralité est négative, à droite, elle est positive [2].

II.4.2 Frustration par la géométrie des interactions :

Nous considérons l'exemple du réseau « carré avec interactions croisées » (Figure -8). Les spins sont au sommet d'un carré, couplés seulement avec leurs proches voisins par une interaction AF ($J_1 > 0$), sans frustration.

Si on introduit une interaction J_2 , AF ou F, entre seconds voisins, donc suivant la diagonale du carré, le système est géométriquement frustré dès lors que $|J_1/J_2| = 0.5$ (Figure -8b).

Tout écart à cette valeur « critique » fait basculer le système dans un état ordonné différent à $T=0$ K suivant que $J_1 > 0.5 \cdot |J_2|$ ou $J_1 < 0.5 \cdot |J_2|$, comme illustré dans (Figure -8c), ainsi la valeur $|J_1/J_2| = 0.5$ peut être considérée comme un point critique quantique. Le réseau « carré avec interactions croisées » est un exemple de réseau frustré par la « géométrie » des interactions.

**Chapitre II :
magnétique**

Mécanismes de frustration

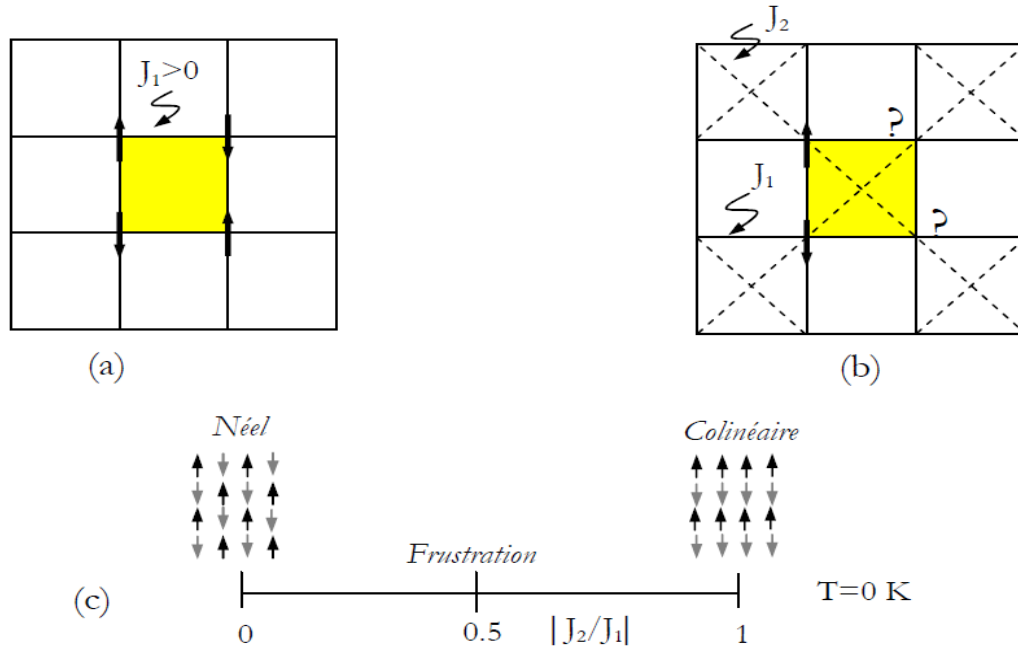


Figure -8 : (a) Réseau carré avec interactions AF. (b) Réseau carré avec interactions croisées. L'interaction J_2 (F ou AF) est suivie la diagonale des carrés. (c) Le réseau carré frustré avec interactions croisées. Pour des spins Heisenberg et à $T=0$ K si $J_2/J_1 \ll 1$ le système présente un ordre de Néel, et si $J_2/J_1 \gg 1$ le système présente un ordre colinéaire [1].

II.5 Frustration par le désordre :

Dans le premier cas, la frustration est induite par la multiplicité des chemins d'échange. C'est dans le contexte des verres de spins que ce concept a été formalisé pour la première fois ⁽¹⁾, dans un système magnétiquement désordonné et présentant aléatoirement des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

Afin d'illustrer la différence entre frustration géométrique et frustration par le désordre que l'on rencontre dans les verres de spins, nous présentons dans la Figure -8 une plaquette carrée avec des spins Ising, où l'interaction spin-spin est de signe aléatoire, c'est-à-dire soit ferromagnétique (F) soit antiferromagnétique (AF).

(1) : G. TOULOUSE, *Communications On Physics* 2, 115 (1977).

Chapitre II :

Mécanismes de frustration magnétique

Pour une plaquette avec un nombre pair d'interactions AF ou F (Figure -9a), il existe une configuration de spin où toutes les énergies d'interaction sont minimisées.

Au contraire, quand le nombre d'interactions AF (ou F) est impair aucune des configurations de spins ne peut satisfaire simultanément les quatre interactions, et la plaquette est alors frustrée. A l'image de la plaquette carrée, un réseau carré où les spins interagissent avec les proches voisins par des interactions de signe aléatoire est frustré. C'est le désordre des interactions qui est à l'origine de la frustration [1].

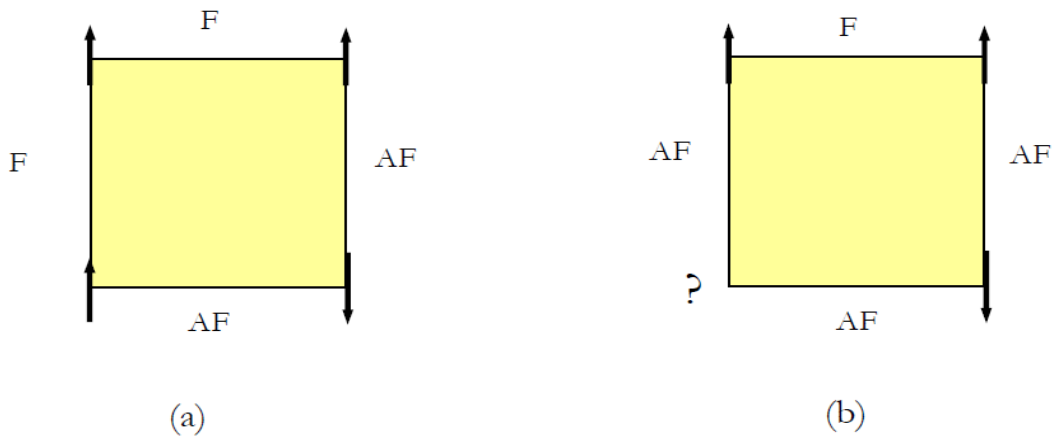


Figure -9 : (a) Plaquette carrée avec spins Ising non frustrés, (b) Plaquette carrée avec spins Ising frustrés par des interactions de signe aléatoire [1].

II.6 Réseaux magnétiques à frustration magnétique :

Nous considérons des interactions antiferromagnétiques entre les spins premiers voisins uniquement, il est possible de construire différents réseaux à base de triangles ou tétraèdres. A deux dimensions, les réseaux triangulaires et Kagomé sont illustrés par la Figure 10 a et b. Le premier est construit à partir de triangles partageant un côté, en supprimant un site sur deux, une rangée sur deux, on obtient le réseau Kagomé qui est défini par le pavage d'un motif ayant la forme d'une étoile de David ou d'un nœud papillon dont la coordinance est plus faible, Les triangles, contrairement au réseau triangulaire, ont des sommets en commun qui peuvent présenter le phénomène de frustration.

A trois dimensions, l'analogue du réseau triangulaire est le réseau cubique face centrée (Figure 10c), que l'on peut voir comme un réseau de tétraèdres joints par les cotés. L'analogue 3D du réseau Kagomé est le réseau pyrochlore (Figure 10d), ou celui forme par les sites **B** de la structure spinelle.

Deux autres types de réseaux frustrés très étudiés dans la littérature sont les bi-couches Kagomé (Figure 10e) et les grenats (Figure 10f). Nous nous intéresserons dans ce document uniquement aux composés présentant un réseau triangulaire bidimensionnel [3].

Chapitre II :

Mécanismes de frustration magnétique

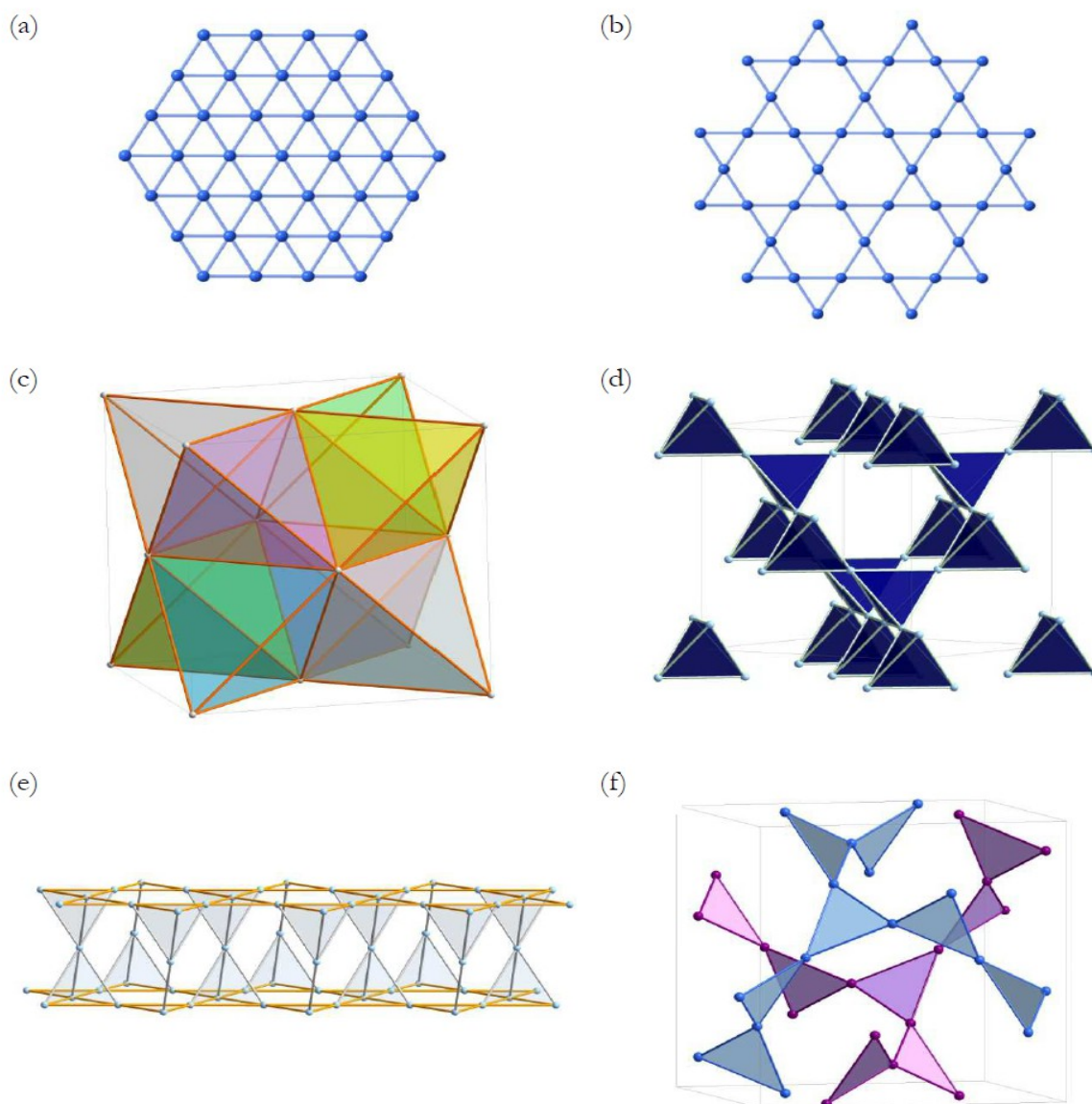


Figure -10 : Réseaux géométriquement frustrés à base de triangles. A deux dimensions sont illustrés le réseau triangulaire (a) et le réseau Kagomé (b). A 3D le réseau CFC (c),

pyrochlore (d), bicouche Kagomé (e) et grenat (f). (a) et (c) sont des réseaux de triangles joints par les arêtes, (b), (d) (e) et (f) ont des topologies de triangles joints par les cotés [4].

II.7 Un état fondamental à dégénérescence macroscopique :

Beaucoup de travaux théoriques ont été consacrés au cas Ising. La frustration géométrique dans les réseaux triangulaires et Kagomé Ising entraîne une dégénérescence infinie (ou macroscopique) de l'état fondamental. Une différence importante entre les réseaux Kagomé et triangulaires provient de la nature de la fonction de corrélation spin-spin $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$.

L'octroi de degrés de libertés supplémentaires en passant de spins Ising à spins Heisenberg lève la dégénérescence du fondamental du réseau triangulaire, mais pas celle du réseau Kagomé.

L'hamiltonien Heisenberg sur ces réseaux s'écrit sous la forme usuelle :

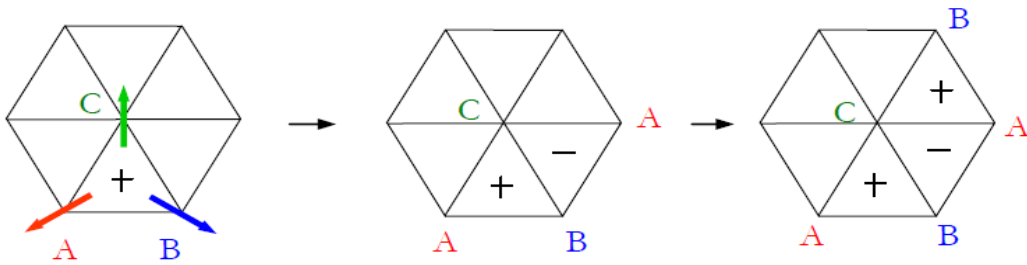
$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1)$$

Où la somme s'effectue sur les paires de sites proches voisins, et $J < 0$ est la constante d'échange AF.

Dans le cadre d'un traitement classique, les opérateurs de spin \mathbf{S}_i sont de simples vecteurs de norme S . L'état fondamental des réseaux Kagomé et triangulaire est obtenu en exprimant l'hamiltonien Heisenberg sous la forme :

$$H = \frac{J}{2} \sum_{\text{triangles}} |S_A + S_B + S_C|^2 - \frac{J}{2} \sum_i (S_i)^2 \quad (2)$$

a) Réseau triangulaire :



Où **A**, **B**, **C** sont les sommets d'un triangle, et la somme porte sur la totalité des triangles qui constituent le réseau. L'énergie est minimisée en disposant les trois spins de chaque triangle de façon à ce que leur somme vectorielle soit nulle :

$$S_A + S_B + S_C = 0 \quad (3)$$

Chapitre II :

mes de frustration magnétique

b) Réseau Kagomé :

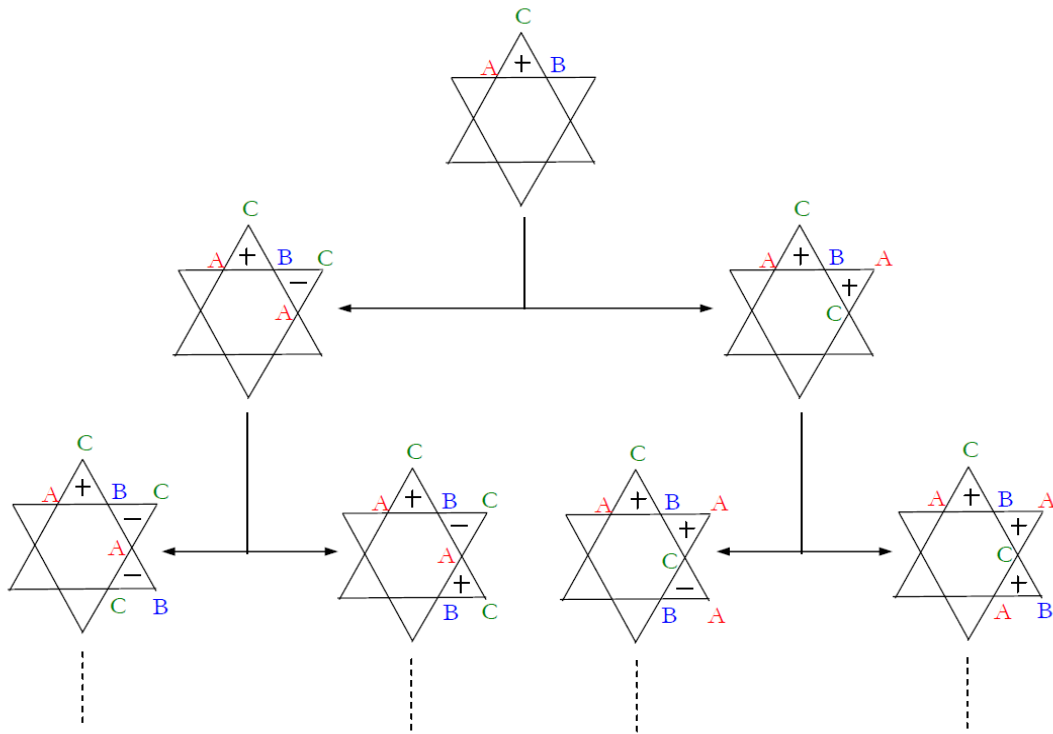
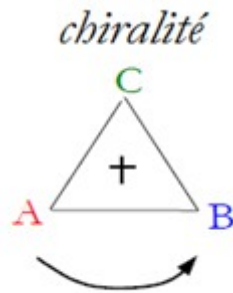


Figure -11 : La chiralité d'un triangle est définie par le sens de rotation des trois spins *A*, *B*, *C* autour d'un axe perpendiculaire au triangle. La chiralité est positive lorsque la rotation est dans le sens antihoraire. (a) Pour le réseau triangulaire la chiralité d'un triangle fixe la chiralité de l'ensemble des triangles. (b) Pour le réseau Kagomé, la chiralité d'un triangle n'est pas suffisante à fixer la chiralité de l'ensemble des triangles [1].

Les spins étant à 120° les uns des autres. De même pour les réseaux Pyrochlore et CFC, où l'énergie est minimisée sur chaque tétraèdre du réseau par :

$$S_A + S_B + S_C + S_D = 0 \quad (4)$$

Où **A**, **B**, **C**, **D** sont les sommets d'un tétraèdre. A noter que nous avons là un premier effet de la frustration géométrique : la minimisation de l'énergie conduit à une structure non colinéaire des spins, contrairement à l'état de Néel.

Nous pouvons quantifier la dégénérescence de l'état fondamental à partir des relations précédentes. Si nous considérons le réseau triangulaire AF, avec satisfaction de la relation (3) sur tous les triangles, la dégénérescence macroscopique de l'état fondamental est levée. Si nous choisissons un sens de rotation des spins aux sommets des triangles (on se donne une chiralité sur un triangle), on fixe la chiralité de l'ensemble de triangles (Figure -11a). L'état fondamental du réseau triangulaire, en dehors de la dégénérescence par rotation globale des spins, présente seulement une double dégénérescence liée au choix de la chiralité [1]. Par contre, la relation (1) n'est pas suffisante pour déterminer une seule configuration de spin pour le réseau Kagomé (Figure -11b). L'état fondamental présente toujours une dégénérescence macroscopique : pour la géométrie à sommets en commun, rien n'impose à la chiralité d'un triangle d'être transmise aux triangles voisins [3].

Chapitre II : Mécanismes de frustration magnétique

II.8 Connectivité et dégénérescence :

D'après ce que nous avons vu précédemment la frustration géométrique mène à une dégénérescence de l'état fondamental. Nous pouvons montrer que cette dégénérescence dépend de la connectivité entre les motifs de base.

Prenons maintenant le cas du triangle comme motif de base ; comme nous l'avons vu, un réseau de triangles peut être constitué de deux manières différentes : soit les triangles partagent leurs sommets (réseau dit Kagomé), soit leurs côtés (réseau triangulaire). On lève la chiralité présenté dans la figure précédente, on constate la présentation d'une dégénérescence différente pour les deux situations.

Dans l'exemple présenté dans la figure-11, d'où nous limitons notre travail au cas de spins coplanaires, on considère 3 types de spins : en rouge, les spins **A** orientés vers la gauche ; en bleu, les spins **B** orientés vers la droite ; et en vert, les spins **C** orientés vers le haut. A noter que les spins font un angle de 120° entre eux [3].

Dans le cas d'un réseau de triangles qui partagent leurs côtés, si nous plaçons les trois spins **A**, **B** et **C** sur un des triangles, la disposition des spins sur le premier triangle impose la disposition des spins sur tous les autres triangles. Ainsi, la dégénérescence d'un tel système est la dégénérescence d'un seul triangle, qui correspond aux différentes façons de placer les spins **A**, **B** et **C**.

En revanche, lorsque les triangles ne partagent que leurs sommets, une fois les trois spins **A**, **B** et **C** placés sur un premier triangle, il reste deux possibilités pour disposer les spins manquants sur le triangle voisin. Par conséquent, la dégénérescence d'un tel système est bien

plus importante que pour un réseau triangulaire. Nous voyons ainsi que plus la connectivité entre les triangles est faible, plus la dégénérescence est importante.

Dans un souci de simplicité, nous avons considéré ici le cas de triangles : le même raisonnement se fera dans le cas de tétraèdres, qui pourraient par exemple partager leurs sommets ou leurs arêtes. Dans le cas de la structure pyrochlore, les tétraèdres partageant leurs sommets implique une dégénérescence plus importante. Cette dégénérescence est une dégénérescence macroscopique discrète de l'état fondamental [3 et 4].

II.9 Les paramètres susceptibles de mettre en évidence la frustration magnétique :

II.9.1 Définition de différents paramètres :

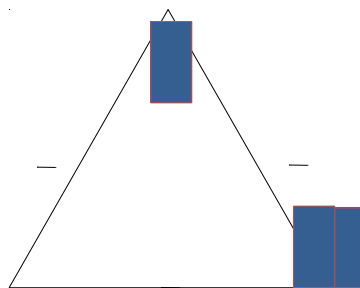
a) Fonction de frustration :

L'introduction de la fonction de frustration notée Φ_k à été faite par G.Toulouse⁽¹⁾.

Cette fonction de frustration est considérée pour un cycle de spins en interaction comme un teste de présence de la frustration dans un système magnétique.

$$\Phi_k = \prod_{\text{cycle}} \text{signe}(J_{ij}) \quad (5)$$

Le signe du produit des interactions d'échange sur le contour de la plaquette triangulaire comme illustré dans la figure ci-dessous, témoigne de la présence lorsque $\Phi_k = -1$ ou alors de l'absence de frustration lorsque $\Phi_k = +1$.



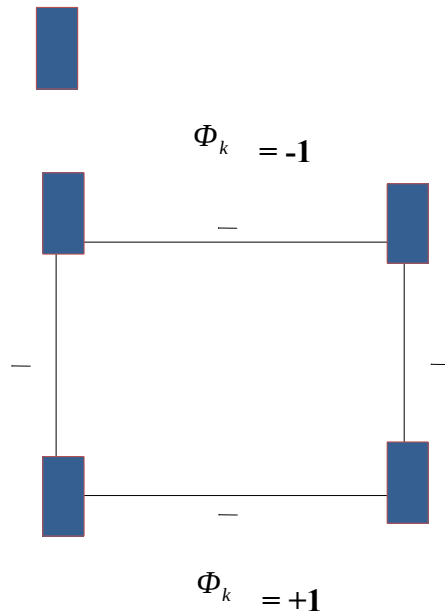


Figure-12 : Plaquettes triangulaire et carrée qui indique la présence ou l'absence de la frustration magnétique [7].

Chapitre II :

Mécanismes de frustration magnétique

- Toutes les interactions AF sont satisfaites pour une plaquette carrée ($\Phi_k = +1$).
- Par contre, pour la plaquette triangulaire de spin Ising en interaction AF, il y aura frustration par raison d'existence d'une liaison au moins 'est pas satisfaite ($\Phi_k = -1$) [5].

b) Fonction de contrainte :

Cette force de contrainte a été proposée par P. Lacorre⁽¹⁾ dans le but de quantifier la frustration magnétique.

L'énergie d'échange d'un système de spins en interaction est définie comme suit :

$$E_C = - \sum_{ij} J_{ij} \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (6)$$

La sommation sur toutes les interactions de paires supposées non frustrées donne E_b appelée l'énergie de système résultant:

$$E_b = - \sum_{ij} |J_{ij}| \cdot |\vec{S}_i| \cdot |\vec{S}_j| \quad (7)$$

Nous définissons alors la fonction de contrainte F_C par le rapport de l'énergie réelle du système E_C sur l'énergie du système supposé non frustrer E_b [7] :

$$F_C = \frac{-E_C}{E_b} = \frac{-\sum_{ij} J_{ij} \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j}{\sum_{ij} |J_{ij}| \cdot |\vec{S}_i| \cdot |\vec{S}_j|}$$

(8)

En ce qui concerne les valeurs de F_C elles sont situées entre -1 pour un système non frustré et +1 pour un système carrément frustré [8].

- Plus l'écart entre l'énergie du système et son énergie de base est grand, plus le système est frustré.

(1) : PLACORRE, Thèse de doctorat d'état en science, Université du Maine (France).

Chapitre II : Mécanismes de frustration magnétique

c) Le rapport $f = \Theta_P / T_N$:

La fonction f traduit le fait que, en l'absence de frustration, l'ordre magnétique se serait établi a une température Θ_P plus élevée que la T_N du matériau.

$$f = \frac{\Theta_P}{T_N} \quad (9)$$

Avec : f le degré de frustration, T_N la température d'ordre observée expérimentalement et Θ_P la température de Curie -Weiss, qui est caractéristique des différentes interactions magnétiques du système.

La valeur typique, et assez arbitraire, utilisée pour caractériser un composé à forte frustration géométrique est $f > 10$. Ainsi en théorie, seuls des spins de type Ising peuvent s'ordonner sur un réseau purement 2D^(*) : il est donc facile d'imaginer des cas où il n'y ait pas d'ordre sans que la frustration en soit à l'origine.... La différence la plus importante dans ce cas réside dans le fait que dans les composés de basse dimensionnalité, des corrélations magnétiques seront visibles au dessus de T_c , comme dans un composé non frustré, car les fluctuations du paramètre d'ordre ne sont pas supprimées à haute température, bien qu'elles ne se développent pas complètement en dessous de T_N [3].

Dans les systèmes tridimensionnels conventionnels, comme par exemple le réseau cubique, l'ordre de Néel à longue portée apparaît à des températures qui sont de l'ordre de la température de Curie-Weiss Θ_P du système, cette dernière étant liée aux interactions d'échange dans le composé. Dans les systèmes bidimensionnels, bien qu'un ordre ne soit pas possible à température finie dans le modèle de Heisenberg [1966], la forte évolution des corrélations à des températures de l'ordre de Θ_P se manifeste généralement lors de mesures macroscopiques par un écart aux comportements paramagnétiques habituels ou les moments fluctuent de façon indépendante (présence d'anomalie dans les mesures de chaleur spécifique ou de susceptibilité magnétique, déviation par rapport à la loi de Curie-Weiss, ...), entre autre l'existence de corrélations courte portée «ceci a conduit Villain à introduire la notion de paramagnétisme coopératif» [2].

Ce rapport n'est pas vraiment rigoureux pour décrire la frustration magnétique, car le problème se pose pour tous les composés qui ne satisfont pas à la loi de Curie-Weiss (difficulté d'évaluation de la grandeur Θ_P). D'où la nécessité de définir une autre approche de la frustration en relation directe avec l'énergie du système, et ce nouvel outil pourra alors être définie comme étant la notion de fonction de contrainte [7].

(*) N. D. MERMIN and H. WAGNER, *Physical Review Letters* 17, 1133 (1966).

II.10 Couplage de superéchange dans la frustration magnétique : cas du fluorure de fer :

Dans les matériaux, il existe différents types d'interactions suivant la nature des orbitales mises en jeu lors des liaisons. Le plus courant est l'interaction directe où la liaison est faite directement entre les atomes magnétiques. Au contraire, lorsque deux ions magnétiques qui ont des électrons non appariés sont reliés par un "pont chimique", appelé ligand pontant, l'interaction se fait (de manière très simpliste) par le recouvrement des deux orbitales **d** des deux ions identiques contenant chacune un électron et l'orbitale **p** pleine du ligand pontant.

Pour mieux comprendre ce type d'interactions qui gouverne le magnétisme des fluorures de fer, considérons le schéma de la figure -13 ; dans la théorie de Lewis simplifiée (une liaison = une paire d'électrons), le recouvrement de l'orbitale **p** avec l'orbitale **d** de l'ion **M₁** conduit à une liaison **M₁ - L**, avec deux électrons appariés comme indiqué sur la figure. A droite, nous retrouvons la même situation ; comme l'électron **p** de droite a le spin opposé de celui de gauche, il maintient le spin de l'électron **d** de **M₂** en sens inverse de celui de **M₁** conduisant ainsi à un couplage antiferromagnétique avec réduction du moment magnétique. L'échange de densité électronique entre les deux centres des ions Fe³⁺ conduit ainsi à une interaction magnétique appelée "interaction de superéchange".

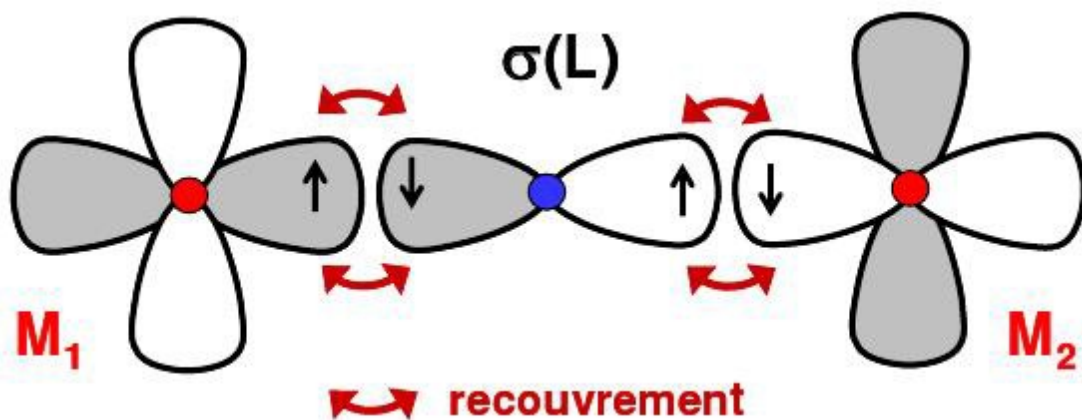


Figure -13 : Couplage de superéchange de trifluorure de fer [5.6].

Dans le cas général, les règles de Kanamori-Goodenough [5, 6], qui constituent la base de la théorie du superéchange, prévoient un couplage ferromagnétique lorsque l'angle de superéchange est égal à 90° et un couplage antiferromagnétique pour un angle de 180° .

II.11 Modélisation des structures magnétiques des trifluorures MF_3 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}$) :

Afin d'estimer les différentes valeurs des intégrales de superéchange \mathbf{J}_1 et \mathbf{J}_2 de $\mathbf{r}\text{-FeF}_3$, des études basées sur l'algorithme de metropolis sont entreprises [8].

Pour les interactions de superéchange limite aux seconds plus proches voisins, l'Hamiltonien s'écrit pour les cas d'un réseau carré :

$$H = - \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^6 \mathcal{J} J_1 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \mathcal{J} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{12} J_2 \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (10)$$

Les valeurs de \mathbf{J}_1 et \mathbf{J}_2 qui ont pu être établies sont :

$$J_1 = -12.9 \text{ K} \text{ et } J_2 = -2.5 \text{ K}$$

Ces valeurs induisent des interactions antiferromagnétiques et par conséquent la frustration magnétique.

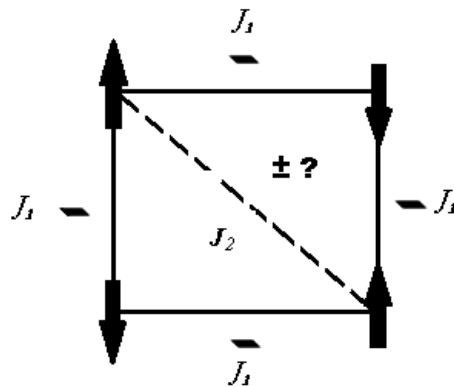


Figure -14 : Illustration de la frustration magnétique, induite par la compétition des interactions de superéchange AF entre premier et second voisin \mathbf{J}_1 et \mathbf{J}_2 [7].

En considérant le modèle d'Heisenberg défini dans la figure qui montre l'évolution de la fonction de contrainte déduite par la simulation numérique. Différentes situations sont mises en évidence [8].

- ❖ Lorsque l'interaction entre seconds plus proches voisins est de nature ferromagnétique c'est-à-dire $J_2 > 0$, il n'y a pas d'existence de la frustration ($F_c = -1$), en accord avec configuration de type **G** illustré dans la figure-16 ou les spins sont antiparallèles deux a deux.

Chapitre II :

Mécanismes de frustration magnétique

- ❖ Pour $J_2 < 0$, ou les interactions entre seconds plus proches voisins sont antiferromagnétiques, la configuration magnétique **G** se conserve seulement pour les rapports de $J_1/J_2 \geq 4$, les interactions sont toutes fois frustrées et la fonction de contrainte F_c diminue par rapport à l'augmentation de J_1/J_2 .

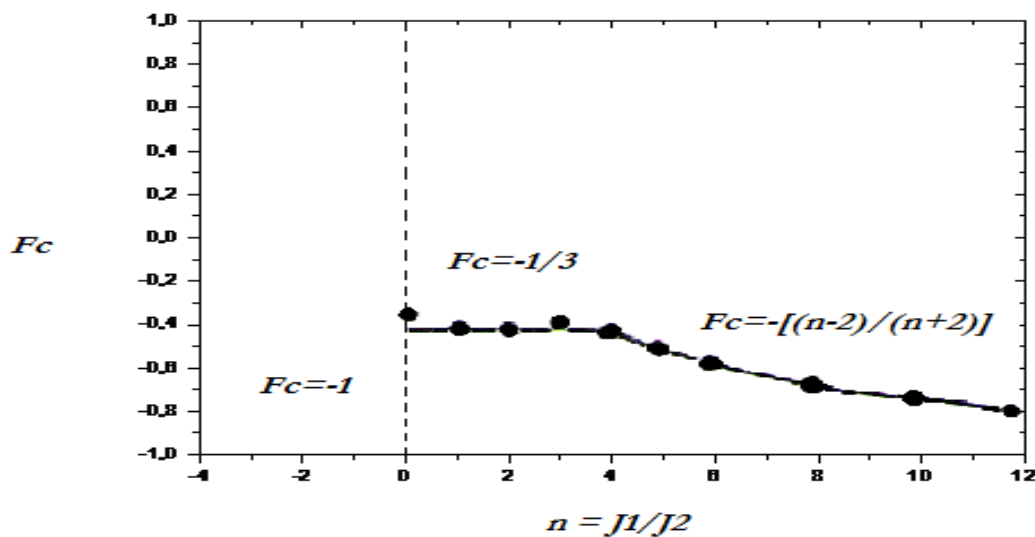


Figure -15 : Évolution de la fonction de contrainte F_c en fonction de J_1/J_2 pour le composé FeF_3 [7].

- ❖ Maintenant, lorsque $0 < J_1/J_2 \leq 4$, la force de contrainte $F_c = -1/3$, la situation devient plus complexe. La configuration magnétique la plus stable ou l'énergie est minimale résulte d'un modèle formé de files de spins de nature F couplés AF c'est celle qu'on appelle la configuration de type **C** (figure-16). Du moment que les interactions entre premiers voisins sont fortement frustrées, on peut constater que toutes les interactions entre seconds voisins sont satisfaites avec des spins disposés de manière ferromagnétique⁽¹⁾.





Figure -16 : Représentation de la configuration de type **C** à droite et de type **G** à gauche dans l'état fondamental [7].

(1) : M. TAMINE, op, cit, pp. 12-13

Chapitre II :

Mécanismes de frustration magnétique

II.12 Représentation 3D de la fonction de contrainte F_C :

Considérons la structure de type **G** dans le domaine $J_1/J_2 \geq 4$, et en tenant compte des interactions entre secondes plus proches voisins, l'équation devient :

$$E_C = - \left[\sum_{ij} J_{ij} \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_{ii'} J_{ii'} \cdot \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i'} + \sum_{jj'} J_{jj'} \cdot \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j'} \right] \quad (11)$$

Avec : i, i' Des atomes appartenant au sous réseau **A**.

j, j' Des atomes appartenant au sous réseau **B**.

J_{ij} C'est l'énergie d'échange entre deux atomes proches voisins des 2 sous réseaux.

$J_{ii'}$ C'est l'énergie d'échange entre deux atomes du même sous réseau **A**.

$J_{jj'}$ C'est l'énergie d'échange entre deux atomes du même sous réseau **B**.

Notons que la structure de type **G** est constitué de 2 sous réseaux, et que les interactions premiers voisins sont des interactions inter-sous réseaux, par contre les interactions seconds voisins intra-sous réseaux.

Donc :

$$E_C = - \left[-12 J_{12} \cdot S_1 \cdot S_2 + 12 J_{11} \cdot S_1^2 + 12 J_{22} \cdot S_2^2 \right] \quad (12)$$

L'équation devient :

$$E_b = - \left[\sum_{ij} |J_{ij}| \cdot |\vec{S}_i| \cdot |\vec{S}_j| + \sum_{ii'} |J_{ii'}| \cdot |\vec{S}_i| \cdot |\vec{S}_i| + \sum_{jj'} |J_{jj'}| \cdot |\vec{S}_j| \cdot |\vec{S}_j| \right] \quad (13)$$

Ce qui implique :

$$E_b = - \left[-12 J_{12} \cdot S_1 \cdot S_2 - 12 J_{11} \cdot S_1^2 - 12 J_{22} \cdot S_2^2 \right] \quad (14)$$

Avec :

$$J_{12} = J_{ij} \quad , \quad J_{11} = J_{ii'} \quad , \quad J_{22} = J_{jj'} \quad , \quad S_1 = S_i \quad , \quad S_1 = S_j$$

Ce qui nous amène à réécrire l'équation comme suit :

$$F_C = \frac{-E_C}{E_b} = - \left[\frac{-(-12 J_{12} \cdot S_1 \cdot S_2 + 12 J_{11} \cdot S_1^2 + 12 J_{22} \cdot S_2^2)}{-(-12 J_{12} \cdot S_1 \cdot S_2 - 12 J_{11} \cdot S_1^2 - 12 J_{22} \cdot S_2^2)} \right]$$

(15)

Chapitre II :

Mécanismes de frustration magnétique

En divisant le numérateur et le dénominateur sur J_{11} et en posant $y = \frac{J_{12}}{J_{11}}$,

$y = \frac{J_{12}}{J_{22}}$, on trouve :

$$F_C = - \left[\frac{x S_1 \cdot S_2 - S_1^2 \frac{x}{y} S_2^2}{x S_1 \cdot S_2 + S_1^2 \frac{x}{y} S_2^2} \right]$$

(16)

Pour : $S_1 = S_2 = S$ et $J_{11} = J_{22}$

On aura :

$$F_C = -\left[\frac{x-2}{x+2}\right]$$

(17)

En prenant : $F_C = \frac{-1}{3}$, nous trouvons que $x=4$, ce qui veut dire que

$$\frac{J_{12}}{J_{11}} = \frac{J_{12}}{J_{22}} = 4 .$$

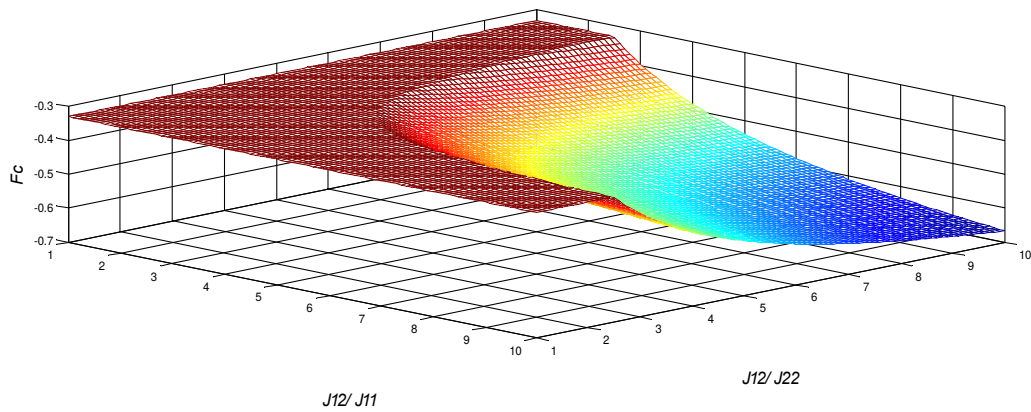


Figure -17 : Évolution a trois dimensions de la fonction de contrainte pour le composé FeF_3 ,

en fonction des rapports $\frac{J_{12}}{J_{11}}$ et $\frac{J_{12}}{J_{22}}$.

Nous avons présenté dans ce chapitre plusieurs exemples de phases magnétiques originales induites par la frustration géométrique et par compétitions d'interactions, où la dégénérescence macroscopique de l'état fondamental est en fait une propriété des réseaux géométriquement frustrés Heisenberg à sommets en commun (Kagomé, pyrochlore, Granet, etc.) [1].

Il est maintenant bien établi que les systèmes magnétiques Kagomé et pyrochlore, ou plus généralement tout système AF construit à partir de motifs triangulaires à sommets en commun, ont des états fondamentaux non conventionnels. Par contre, la nature de ces états est encore incertaine. Même si de nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont permis de mieux cerner le problème, il est indispensable, pour effectuer le lien entre les modèles théoriques et les composés géométriquement frustrés, de comprendre l'effet du désordre dans ces systèmes, dont l'étude sera amenée à se développer.

Sur un réseau carré (2D) ou cubique (3D), l'énergie de l'Hamiltonien est minimisée lorsque les spins sont antiparallèles deux à deux. Ce fondamental unique a une rotation globale prés, est appelé état de Néel et est constitué de deux sous réseaux de spins \uparrow et \downarrow [9].


Un des principaux effets de la frustration est d'inhiber l'apparition de corrélations à longue portée.

Par la suite, nous avons pu confirmer que la fonction de contrainte F_C est l'un des paramètres aptes à mettre en évidence la frustration magnétique, car elle est le meilleur atout de mesure de degré de frustration d'un système magnétique.

Et dans tous cela, les deux dernières figures (16 et 17) montrent qu'il y a effectivement une transition de phase magnétique en passant de celle où $F_C = -1/3$ (configuration de type C) à celle où $F_C = -\left(\frac{x-2}{x+2}\right)$ (Configuration de type G).

II.14 Bibliographique :

- [1] L. LIMOT. Etude par RMN de la susceptibilité et des effets de dilution dans le composé magnétique géométriquement frustré $\text{SrCr}_9\text{pGa}_{12-9\text{p}}\text{O}_{19}$, Université de Paris-Sud, (2000).
- [2] J. ROBERT. Systèmes magnétiques à frustration géométrique : approches expérimental et théorique, Université de Joseph Fourier-Grenoble-1, (2001).
- [3] Y. CHAPUIS. Frustration géométrique, transition de phase et ordre dynamique, Université Joseph Fourier-Grenoble, (2009), Tel. Archives-ouvertes. Fr/docs/00/46/36/43.../Chapuis-Yann-manuscrit. PDF, www.google.fr.
- [4] F. DAMAY. Structures cristallines et magnétiques de composés multiferroïques a topologie triangulaire, Université Paris-Sud 11, 2011.
- [5] J.B. Goodenough. Phys. Rev, 100:564, 1955.
- [6] J. Kanamori. J. Phys. Chem. Solid, 10 :87, 1959.
- [7] M. LAHLOU-MIMI, Etude des fluorures mixtes MF_3 (M=Fe, Cr et V), Université du Maine, (1992).
- [8] M. TAMINE, Contribution à l'étude des excitations magnétiques de surface des systèmes antiferromagnétiques frustrés, Université du Maine, (1994).
- [9] P. LACORRE, « The constraint functions: an attempt to evaluate the constraint rate inside structures that undergo ordered magnetic frustration », *J. Phys. C: Solid state Phys.* 20 L775, (1987), <http://iopscience.iop.org/0022-3719/20/29/004>.
- [10] D. BONO, Etude par RMN et SR des composés antiferromagnétiques fortement frustrés à géométrie de bicouches kagomé, Université Paris IX Orsay, (2004).



**Calculs
d'excitations
magnétiques
(Approximat
ion basses
température
s)**

III.1 Introduction:

Afin de mettre en évidence les résultats de simulation obtenus et à l'effet de rendre compte de la présence d'une transition de phase magnétique, nous nous proposons dans ce chapitre d'entreprendre un calcul d'excitations magnétiques basé sur le modèle d'Heisenberg.

III.2 Théorie des excitations magnétiques :

Les ondes de spins représentent les excitations associées à un ordre magnétique. Dans un système magnétique ordonné à 0 K, les moments magnétiques présentent un mouvement seulement dû aux fluctuations de point zéro. Dans une image classique, tous les moments magnétiques précessent en phase autour de la direction du champ moléculaire local. Créer une excitation dans un tel système revient à créer un déphasage entre deux moments magnétiques successifs (une image classique est représentée dans la (figure18). Naturellement, l'énergie nécessaire pour créer un déphasage augmente lorsqu'on augmente le déphasage entre deux spins successifs, ce qui est équivalent à diminuer la longueur d'onde associée à cette onde de spin [1]. Nous remarquerons aussi que les ondes de spins d'un composé ferromagnétique sont intrinsèquement associées à une chiralité magnétique dynamique : le déphasage entre deux spins successifs induit un produit vectoriel non nul entre ces deux spins et donc, une chiralité magnétique.

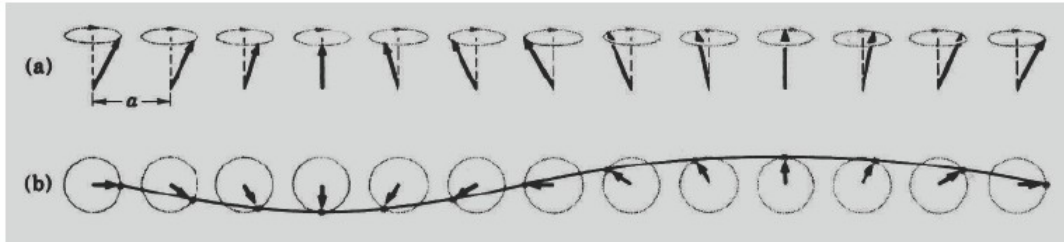


Figure -18 : Image classique d'une onde de spin dans un cristal ferromagnétique à un atome par maille. (a) les lignes pointillées verticales représentent la direction du champ moléculaire de chaque spin. (b) vue de dessus.

III.3 Formalisme mathématique de description :

La théorie du champ moléculaire ne permet pas de rendre compte correctement de l'évolution de l'aimantation d'un corps ferromagnétique en fonction de la température, en particulier pour les basses températures. Alors en se basant sur la théorie quantique des ondes de spins ou le spin est un opérateur dépendant du temps à trois composantes ; dans le cas classique, nous choisissons l'axe Z comme axe d'alignement des spins. En considérant des interactions entre premiers et seconds voisins tel la configuration de type G, avec introduction du champ d'anisotropie (dans nos calculs on prend le champ extérieur et le terme de

Dzyaloshinskii-moriya égal a zéro), nous adapterons la convention d'écrire l'Hamiltonien du système suivant le modèle d'Heisenberg à couplage isotrope comme suit :

Chapitre III : Calculs d'excitations magnétiques (approximation basses températures)

$$\mathbf{H} = H_1 + H_2 + H_3 + H_4 + H_5 \quad (18)$$

Où:

$$H_1 = j_{AB} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (19) \quad j_{AB} = j_{ii'}$$

$$H_2 = j_{AA} \sum_{\langle i,i' \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i'} \quad (20) \quad j_{AA} = j_{ii'}$$

$$H_3 = j_{BB} \sum_{\langle j,j' \rangle} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j'} \quad (21) \quad j_{BB} = j_{jj'}$$

$$H_4 = -g\mu_B (H_0 + H_a^A) \sum_i S_i^Z \quad (22) \quad \mathbf{g}: \text{Facteur de Landé}$$

$$H_5 = -g\mu_B (H_0 + H_a^B) \sum_j S_j^Z \quad (23) \quad \mu_B: \text{Magnéton de Bohr}$$

$\sum_{\langle i,j \rangle}$ représente la sommation sur toutes les paires de spins en interaction du système, chaque paire étant dénombrée une seul fois.

L'équation du mouvement d'un spin S_i ou S_j est alors régie par l'équation du mouvement d'Heisenberg sous la forme :

$$i \hbar \frac{d \vec{S}_{i,j}^{\pm \hbar}}{dt} = [\vec{S}_{i,j}^{\pm \hbar}, \mathbf{H}] \quad (24)$$

$[\vec{S}_{i,j}^{\pm \hbar}, \mathbf{H}]$: représente le commutateur des operateurs des spins $\vec{S}_{i,j}^{\pm \hbar}$ et de l'Hamiltonien \mathbf{H} .

Dans ce cas l'équation de mouvement d'un spin S_k , d'indice quelconque k s'écrira :

$$i\hbar \frac{dS_k^{+\dot{\zeta}}}{dt} = \frac{+\dot{\zeta}, H}{S_k^{\dot{\zeta}}} = \frac{+\dot{\zeta}, H_1}{S_k^{\dot{\zeta}}} + \frac{+\dot{\zeta}, H_2}{S_k^{\dot{\zeta}}} + \frac{+\dot{\zeta}, H_3}{S_k^{\dot{\zeta}}} + \frac{+\dot{\zeta}, H_4}{S_k^{\dot{\zeta}}} + \frac{+\dot{\zeta}, H_5}{S_k^{\dot{\zeta}}}$$

Et de manière générale :

$$i\hbar \frac{dS_k^{+\dot{\zeta}}}{dt} = [\frac{+\dot{\zeta}}{S_k^{\dot{\zeta}}}, \mathbf{H}] = [\frac{+\dot{\zeta}}{S_k^{\dot{\zeta}}}, j_{AB} \sum_{\langle i,j \rangle} \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j] + [\frac{+\dot{\zeta}}{S_k^{\dot{\zeta}}}, j_{AA} \sum_{\langle i,i' \rangle} \bar{S}_i \cdot \bar{S}_{i'}] + [\frac{+\dot{\zeta}}{S_k^{\dot{\zeta}}}, j_{BB} \sum_{\langle i,j \rangle} \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j] - g\mu_B (H_0 + H_a^A) \sum_i [\frac{+\dot{\zeta}}{S_k^{\dot{\zeta}}}, S_i^Z] - g\mu_B (H_0 + H_a^B) \sum_i [\frac{+\dot{\zeta}}{S_k^{\dot{\zeta}}}, S_j^Z] \quad (25)$$

Comme dans le cas de la chaîne antiferromagnétique, en introduisant les operateurs de spins $S_{i,j}^{+\dot{\zeta}}$ et $S_{i,j}^{-\dot{\zeta}}$.

$$S_{i,j}^{\pm} = S_{i,j}^x \pm i S_{i,j}^y \quad (26)$$

Chapitre III : Calculs d'excitations magnétiques (approximation basses températures)

Nous aurons:

$$i\hbar \frac{dS_k^{+\dot{\zeta}}}{dt} = [\frac{+\dot{\zeta}}{S_k^{\dot{\zeta}}}, j_{AB} \sum_{\langle i,j \rangle} \begin{matrix} +\dot{\zeta} \\ -\dot{\zeta} \cdot S_j \\ -\dot{\zeta} + S_i^{\dot{\zeta}} + S_i^Z \cdot S_j^Z \\ +\dot{\zeta} \cdot S_j \\ S_i^{\dot{\zeta}} \end{matrix}] + \frac{1}{2} \frac{+\dot{\zeta}}{S_k^{\dot{\zeta}}}$$

$$\begin{aligned}
& + [S_k^{+\hbar}, j_{AA} \sum_{\langle i, i' \rangle} \left(\begin{array}{c} +\hbar \\ -\hbar \cdot S_{i'} \\ -\hbar + S_i^{+\hbar} + S_{i'}^Z \cdot S_{i'}^Z \\ +\hbar \cdot S_{i'} \\ S_{i'} \end{array} \right)] \quad (27) \\
& \qquad \qquad \qquad \frac{1}{2} \hbar \\
& \qquad \qquad \qquad \hbar \\
& + [S_k^{+\hbar}, j_{BB} \sum_{\langle i, j \rangle} \left(\begin{array}{c} +\hbar \\ -\hbar \cdot S_{j'} \\ -\hbar + S_j^{+\hbar} + S_{j'}^Z \cdot S_{j'}^Z \\ +\hbar \cdot S_{j'} \\ S_{j'} \end{array} \right)] \\
& \qquad \qquad \qquad \frac{1}{2} \hbar \\
& \qquad \qquad \qquad \hbar \\
& - g\mu_B (H_0 + H_a^A) \sum_i [S_k^{+\hbar}, S_i^Z] - g\mu_B (H_0 + H_a^B) \sum_i [S_k^{+\hbar}, S_j^Z]
\end{aligned}$$

En tenant compte des règles de commutation suivante :

$$[A, B+C] = [A, B] + [A, C]$$

$$[A, BC] = B [A, C] + [A, B] C$$

Et en utilisant les relations de commutation des operateurs de spins :

$$[S_j^{+\hbar}, S_{j'}^Z] = - S_{j'}^{+\hbar} \cdot \delta_{jj'}$$

$$[S_j^{-\hbar}, S_{j'}^Z] = S_{j'}^{-\hbar} \cdot \delta_{jj'}$$

$$[S_j^{+\hbar}, S_j^{-\hbar}] = 2 \delta_{jj'} \cdot S_j^Z$$

Nous obtenons :

$$\begin{aligned}
i \hbar \frac{d S_k^{+\hbar}}{dt} &= j_{AB} \sum_{\langle i, j \rangle} S_i^{+\hbar} \cdot S_k^Z \cdot \delta_{kj} + j_{AB} \sum_{\langle i, j \rangle} S_k^Z \cdot S_j^{+\hbar} \cdot \delta_{ki} - j_{AB} \\
& \sum_{\langle i, j \rangle} S_i^Z \cdot S_k^{+\hbar} \cdot \delta_{kj}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - j_{AB} \sum_{\langle i, j \rangle} S_k^Z \cdot S_j^Z \cdot \delta_{kj} + j_{AA} \sum_{\langle i, i' \rangle} S_i^Z \cdot S_k^Z \cdot \delta_{ki'} + j_{AA} \sum_{\langle i, i' \rangle} \\
& S_k^Z \cdot S_{i'}^Z \cdot \delta_{ki} \\
& - j_{AA} \sum_{\langle i, i' \rangle} S_i^Z \cdot S_k^Z \cdot \delta_{ki'} - j_{AA} \sum_{\langle i, i' \rangle} S_k^Z \cdot S_{i'}^Z \cdot \delta_{ki} + j_{BB} \sum_{\langle i, j \rangle} \\
& S_J^Z \cdot S_k^Z \cdot \delta_{kj'} \quad (28) \\
& + j_{BB} \sum_{\langle i, j \rangle} S_k^Z \cdot S_{j'}^Z \cdot \delta_{kj} - j_{BB} \sum_{\langle i, j \rangle} S_J^Z \cdot S_k^Z \cdot \delta_{kj'} - j_{BB} \sum_{\langle i, j \rangle} \\
& S_k^Z \cdot S_{j'}^Z \cdot \delta_{kj} \\
& + g\mu_B (H_0 + H_a^A) \sum_i S_k^Z \cdot \delta_{ki} + g\mu_B (H_0 + H_a^B) \sum_j S_k^Z \cdot \delta_{kj}
\end{aligned}$$

Pour un atome du sous réseau **A**, l'équation du mouvement sera régie alors en prenant $\mathbf{k} = \mathbf{i}$ ($\delta_{ki} = 1$, $\delta_{kj} = \delta_{kj'} = 0$) :

$$\begin{aligned}
\mathbf{i} \hbar \frac{d S_i^Z}{dt} &= j_{AB} \sum_{\langle i, j \rangle} S_i^Z \cdot S_j^Z - j_{AB} \sum_{\langle i, j \rangle} S_i^Z \cdot S_j^Z + j_{AA} \sum_{\langle i, i' \rangle} S_i^Z \cdot \\
& S_{i'}^Z - j_{AA} \sum_{\langle i, i' \rangle} S_i^Z \cdot S_{i'}^Z + g\mu_B (H_0 + H_a^A) \sum_i S_i^Z \\
& \quad (29)
\end{aligned}$$

Chapitre III : Calculs d'excitations magnétiques (approximation basses températures)

Pour un atome du sous réseau **B**, en considéré cette fois ci :

$$\mathbf{k} = \mathbf{j} \quad (\delta_{kj} = 1, \quad \delta_{ki} = \delta_{kj'} = 0)$$

$$i \hbar \frac{d S_j^{+\zeta}}{dt} = j_{AB} \sum_{\langle i, j \rangle} S_i^{+\zeta} \cdot S_j^Z + j_{AB} \sum_{\langle i, j \rangle} S_i^Z \cdot S_j^{+\zeta} + j_{BB} \sum_{\langle i, j \rangle} S_j^Z \cdot$$

$$S_j^{+\zeta} - j_{BB} \sum_{\langle i, j \rangle} S_j^{+\zeta} \cdot S_j^Z + \mathbf{g}\mu_B (H_0 + H_a^B) \sum_i S_j^{+\zeta}$$

(30)

Dans l'approximation $\mathbf{T} = \mathbf{0K}$, nous pouvons écrire, en s'aidant de l'approximation du champ moyen :

$$S_i^Z = S_{i'}^Z = S_A \quad \text{et} \quad S_j^Z = S_{j'}^Z = S_B$$

Alors on peut réécrire les équations (29) et (30) sous la forme:

$$\sum_i i \hbar \frac{d S_i^{+\zeta}}{dt} e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} = j_{AB} S_A \sum_i \sum_{\langle i, j \rangle} e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} \cdot S_j^{+\zeta} - j_{AB} S_B \sum_i \sum_{\langle i, j \rangle}$$

$$e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} \cdot S_i^{+\zeta}$$

$$+ j_{AA} S_A \sum_i \sum_{\langle i, i' \rangle} e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} \cdot S_{i'}^{+\zeta} - j_{AA} S_A \sum_i \sum_{\langle i, i' \rangle} e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} \cdot S_i^{+\zeta}$$

(31)

$$+ \mathbf{g}\mu_B (H_0 + H_a^A) \sum_i \sum_i e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} \cdot S_i^{+\zeta}$$

$$\sum_i i \hbar \frac{d S_j^{+\zeta}}{dt} e^{-i\vec{k}\vec{r}_j} = j_{AB} S_B \sum_i \sum_{\langle i, j \rangle} e^{-i\vec{k}\vec{r}_j} \cdot S_i^{+\zeta} - j_{AB} S_A \sum_i \sum_{\langle i, j \rangle}$$

$$e^{-i\vec{k}\vec{r}_j} \cdot S_j^{+\zeta}$$

$$+ j_{BB} S_B \sum_i \sum_{\langle i, j \rangle} e^{-i\vec{k}\vec{r}_j} \cdot S_{j'}^{+\zeta} - j_{BB} S_B \sum_i \sum_{\langle i, j \rangle} e^{-i\vec{k}\vec{r}_j} \cdot S_j^{+\zeta}$$

(32)

$$+ \mathbf{g}\mu_B (H_0 + H_a^B) \sum_i \sum_i e^{-i\vec{k}\vec{r}_j} \cdot S_j^{+\zeta}$$

En introduisant les operateurs $\alpha_{\vec{k}}^{+\zeta}$ et $\beta_{\vec{k}}^{+\zeta}$ de création de quantum de magnons

respectivement sur le sous-réseau A et B, définis dans l'espace des vecteurs d'ondes \vec{k} par :

$$\alpha_{\vec{k}}^{+\zeta} = \sum_i S_i^{+\zeta} e^{-i\vec{k}\vec{r}_i}$$

$$\beta_{\vec{k}}^{+\zeta} = \sum_j S_j^{+\zeta} e^{-i\vec{k}\vec{r}_j}$$

Et en tenant compte du fait que :

$$\sum_i \sum_{\langle i, j \rangle} \equiv \sum_j \sum_{\langle j, i \rangle}$$

$$\sum_i \sum_{\langle i, i' \rangle} \equiv \sum_{i'} \sum_{\langle i', i \rangle}$$

Chapitre III : Calculs d'excitations magnétiques (approximation basses températures)

Les équations du mouvement s'écriront alors dans la base des opérateurs $\alpha_{\vec{k}}^{+\zeta}$ et

$\beta_{\vec{k}}^{+\zeta}$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \alpha_{\vec{k}}^{+\zeta} = J_{AB} S_A \sum_i \sum_{\langle i, i' \rangle} e^{-i\vec{k}\vec{r}_{i'}} \cdot e^{i\vec{k}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)} S_j^{+\zeta} - J_{AB} S_B \sum_i \sum_{\langle i, j \rangle}$$

$$e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} \cdot S_i^{+\zeta} \quad (33)$$

$$+ J_{AA} S_A \sum_i \sum_{\langle i, i' \rangle} e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} \cdot e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_{i'})} S_i^{+\zeta} - J_{AA} S_A \sum_i \sum_{\langle i, i' \rangle}$$

$$e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} \cdot S_i^{+\zeta}$$

$$+ \mathbf{g}\mu_B (H_0 + H_a^A) \sum_i \sum_i e^{-i\vec{k}\vec{r}_i} \cdot S_i^{+\zeta}$$

$$\begin{aligned}
i \hbar \frac{d \beta_k^{+\dot{\zeta}}}{dt} &= j_{AB} S_B \sum_i \sum_{\langle i, j \rangle} e^{-ik\vec{r}_i} \cdot e^{i\vec{k}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)} S_i^{+\dot{\zeta}} - j_{AB} S_A \sum_i \sum_{\langle i, j \rangle} \\
&e^{-ik\vec{r}_j} \cdot S_j^{+\dot{\zeta}} \\
&+ j_{BB} S_B \sum_i \sum_{\langle i, j \rangle} e^{-ik\vec{r}_{j'}} \cdot e^{i\vec{k}(\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})} \cdot S_{j'}^{+\dot{\zeta}} - j_{BB} S_A \sum_i \sum_{\langle i, j \rangle} \\
&e^{-ik\vec{r}_j} \cdot S_j^{+\dot{\zeta}} \quad (34) \\
&+ \mathbf{g}\mu_B (H_0 + H_a^B) \sum_i \sum_i e^{-ik\vec{r}_j} \cdot S_j^{+\dot{\zeta}}
\end{aligned}$$

Dans l'espace des vecteurs d'ondes \vec{k} , les équations du mouvement pourront alors s'écrire:

$$\begin{aligned}
i \hbar \frac{d \alpha_k^{+\dot{\zeta}}}{dt} &= j_{AB} S_A Z_{ij} Y_{ij}(\vec{k}) \beta_k^{+\dot{\zeta}} - j_{AB} S_B Z_{ij} \alpha_k^{+\dot{\zeta}} + j_{AA} \\
&S_A Z_{ii'} Y_{ii'}(\vec{k}) \alpha_k^{+\dot{\zeta}} \quad (35) \\
&- j_{AA} S_A Z_{ii'} \alpha_k^{+\dot{\zeta}} + \mathbf{g}\mu_B (H_0 + H_a^A) \alpha_k^{+\dot{\zeta}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
i \hbar \frac{d \beta_k^{+\dot{\zeta}}}{dt} &= j_{AB} S_B Z_{ij} Y_{ij}(\vec{k}) \alpha_k^{+\dot{\zeta}} - j_{AB} S_A Z_{ij} \beta_k^{+\dot{\zeta}} + j_{BB} \\
&S_B Z_{jj'} Y_{jj'}(\vec{k}) \beta_k^{+\dot{\zeta}} \quad (36) \\
&- j_{BB} S_B Z_{jj'} \beta_k^{+\dot{\zeta}} + \mathbf{g}\mu_B (H_0 + H_a^A) \beta_k^{+\dot{\zeta}}
\end{aligned}$$

Avec:

$$Y_{ij}(\vec{k}) = \frac{1}{Z_{ij}} \sum_{\langle i, j \rangle} e^{i\vec{k}(\vec{r}_j - \vec{r}_i)}$$

$$Y_{ii'}(\vec{k}) = \frac{1}{Z_{ii'}} \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} e^{i\vec{k}(\vec{r}i' - \vec{r}i)}$$

$$Y_{jj'}(\vec{k}) = \frac{1}{Z_{jj'}} \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} e^{i\vec{k}(\vec{r}j' - \vec{r}j)}$$

En représentant les coefficients de géométrie de la structure :

$$\alpha_{\vec{k}}^{+\zeta} = \alpha_{\vec{k}_0}^{+\zeta} e^{i\omega t}$$

$$\beta_{\vec{k}}^{+\zeta} = \beta_{\vec{k}_0}^{+\zeta} e^{i\omega t}$$

Chapitre III : Calculs d'excitations magnétiques (approximation basses températures)

Alors on peut écrire les équations selon cette manière :

$$-\hbar\omega \alpha_{\vec{k}_0}^{+\zeta} = \left[j_{AA} S_A Z_{ii'} Y_{ii'}(\vec{k}) - j_{AB} S_B Z_{ij} - j_{AA} S_A Z_{ii'} + g\mu_B (H_0 + H_a^A) \right] \alpha_{\vec{k}_0}^{+\zeta} + \left[j_{AB} S_A Z_{ij} Y_{ij}(\vec{k}) \right] \beta_{\vec{k}_0}^{+\zeta} \quad (37)$$

$$-\hbar\omega \beta_{\vec{k}_0}^{+\zeta} = \left[j_{BB} S_B Z_{jj'} Y_{jj'}(\vec{k}) - j_{AB} S_A Z_{ij} - j_{BB} S_B Z_{jj'} + g\mu_B (H_0 + H_a^B) \right] \beta_{\vec{k}_0}^{+\zeta} + \left[j_{AB} S_B Z_{ij} Y_{ij}(\vec{k}) \right] \alpha_{\vec{k}_0}^{+\zeta} \quad (38)$$

L'écriture matricielle à laquelle on aboutisse est :

$$\begin{bmatrix} \hbar\omega + j_{AA} S_A Z_{ii'} Y_{ii'}(\vec{k}) - j_{AB} S_B Z_{ij} - j_{AA} S_A Z_{ii'} + g\mu_B (H_0 + H_a^A) & j_{AB} S_A Z_{ij} Y_{ij}(\vec{k}) \\ j_{AB} S_B Z_{ij} Y_{ij}(\vec{k}) & \hbar\omega + j_{BB} S_B Z_{jj'} Y_{jj'}(\vec{k}) - j_{AB} S_A Z_{ij} - j_{BB} S_B Z_{jj'} + g\mu_B (H_0 + H_a^B) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{\vec{k}_0}^{+\zeta} \\ \beta_{\vec{k}_0}^{+\zeta} \end{pmatrix} = 0 \quad (39)$$

Pour avoir des solutions non triviales, l'annulation de déterminant donne alors l'équation séculaire permettant la détermination des énergies de magnons, qui s'écrit :

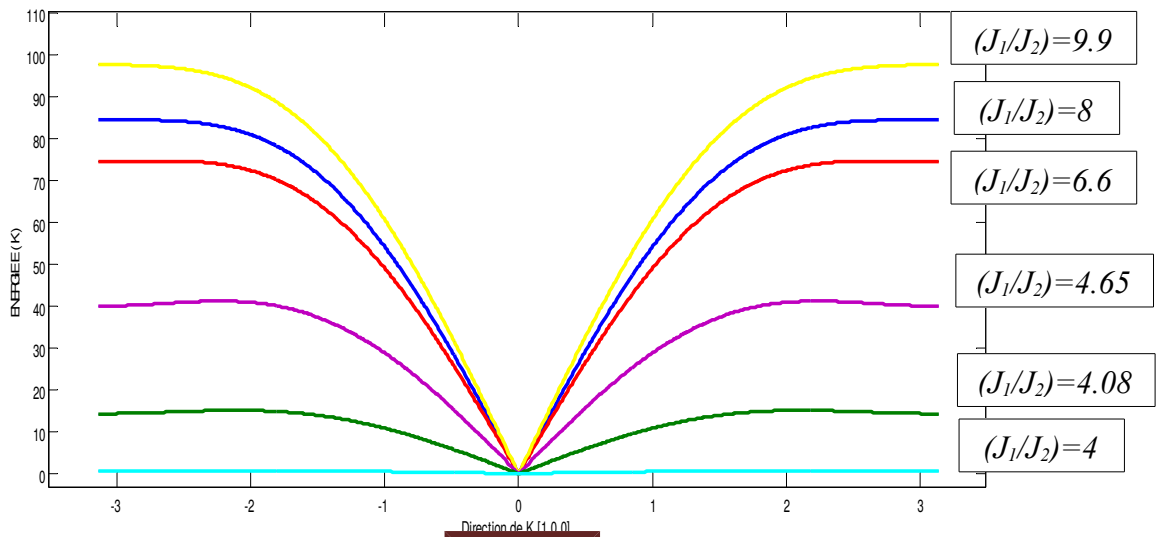
$$\begin{aligned}
& (\hbar\omega)^2 - (\hbar\omega) \left[j_{AB}(S_A+S_B)Z_{ij} + j_{AA}S_A Z_{ii}(1-\gamma_{ii}(\vec{k})) + j_{BB}S_B Z_{jj} \right] \\
& + j_{AA}j_{BB}S_A S_B Z_{ii}Z_{jj} \left(\gamma_{ii}(\vec{k})\gamma_{jj}(\vec{k}) - \gamma_{ii}(\vec{k}) - \gamma_{jj}(\vec{k}) + 1 \right) \\
& + j_{AB}^2 S_A S_B Z_{ij}^2 (1 - \gamma_{ij}^2(\vec{k})) + j_{AB}j_{BB}S_B^2 Z_{ij}Z_{jj}(1 - \gamma_{jj}(\vec{k})) \\
& + j_{AA}j_{AB}S_A^2 Z_{ii}Z_{ij}(1 - \gamma_{ii}(\vec{k})) - g\mu_B(H_0 + H_a^A) \left[j_{BB}S_B Z_{jj}(1 - \gamma_{jj}(\vec{k})) + j_{AB}S_A Z_{ij} \right] \\
& - g\mu_B(H_0 + H_a^B) \left[j_{AA}S_A Z_{ii}(1 - \gamma_{ii}(\vec{k})) + j_{AB}S_B Z_{ij} \right] \\
& + g^2 \mu_B^2 (H_0 + H_a^A)(H_0 + H_a^B) = 0
\end{aligned}
\tag{40}$$

Chapitre III : Calculs d'excitations magnétiques (approximation basses températures)

III.4 Courbes de dispersion dans les directions de haute symétrie [1 0 0], [1 1 0] et [1 1 1], résultats et discussions :

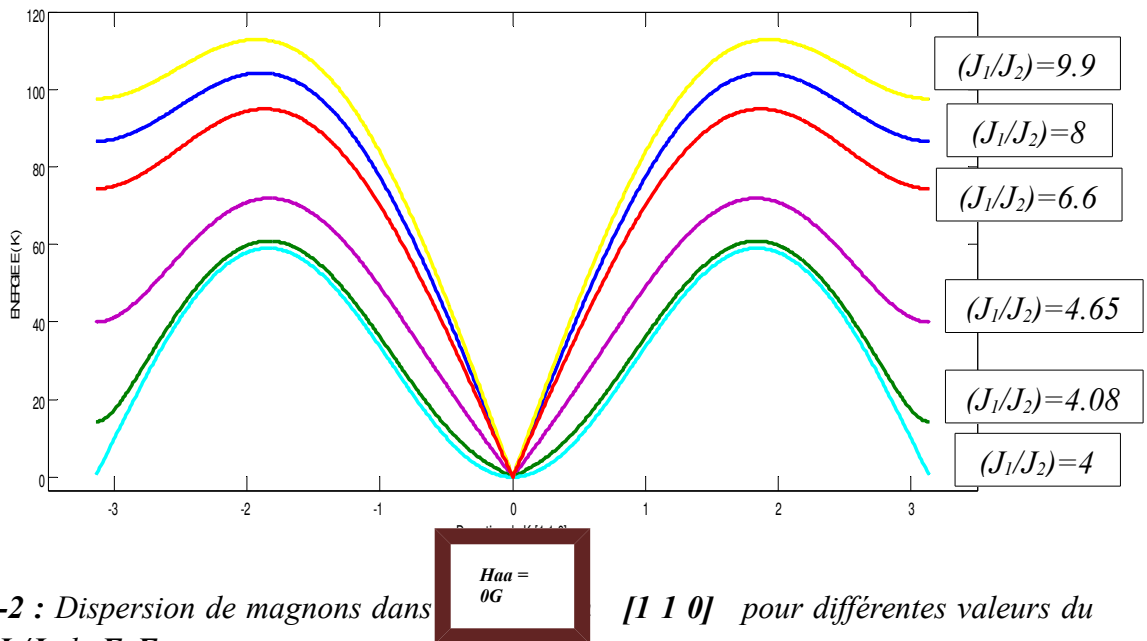
Dans cette partie nous présenterons les courbes de dispersion dans les trois directions de la haute symétrie du cube pour les trois composés trifluorures étudiés à savoir le FeF_3 , CrF_3 et le VF_3 :

a) FeF_3 dans la direction [1 0 0] :



Grphe -1 : Dispersion de magnons dans $[1\ 0\ 0]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de FeF_3 .

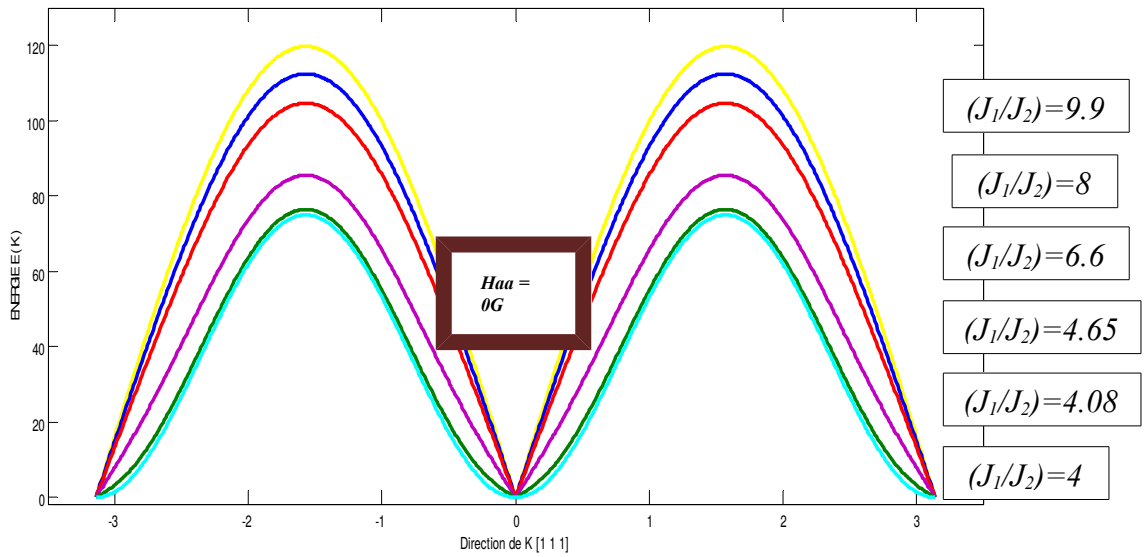
b) FeF_3 dans la direction $[1\ 1\ 0]$:



Grphe -2 : Dispersion de magnons dans $[1\ 1\ 0]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de FeF_3 .

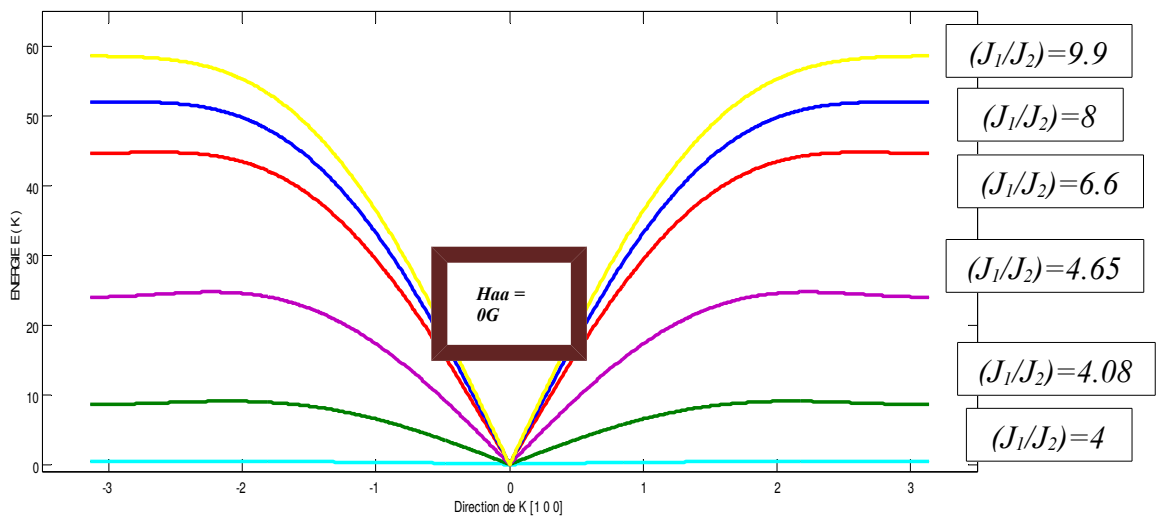
Chapitre III : Calculs d'excitations magnétiques (approximation basses températures)

c) FeF_3 dans la direction $[1\ 1\ 1]$:



Graphe -3 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 1]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de FeF_3 .

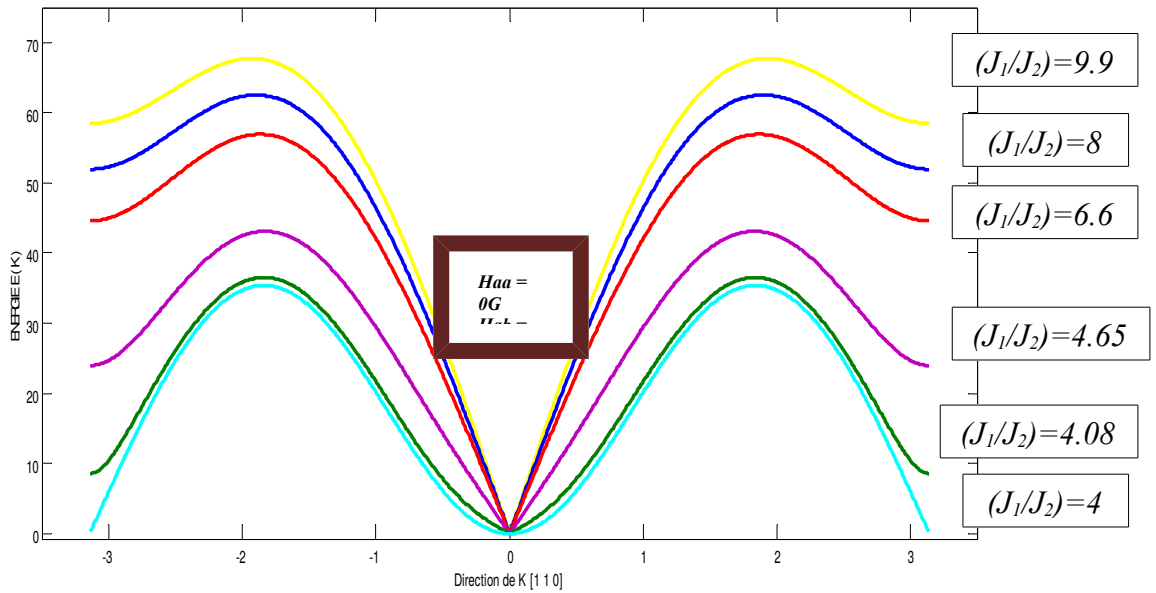
d) CrF_3 dans la direction $[1\ 0\ 0]$:



Graphe -4 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 0\ 0]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de CrF_3 .

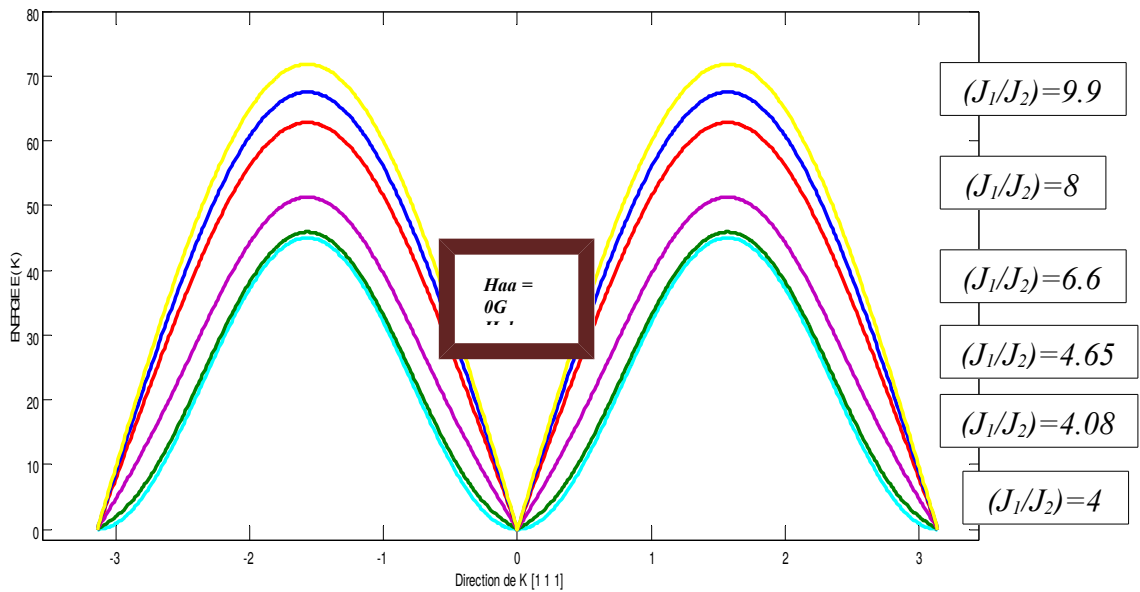
Chapitre III : Calculs d'excitations magnétiques (approximation basses températures)

e) CrF_3 dans la direction $[1\ 1\ 0]$:



Graphe -5 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 0]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de CrF_3 .

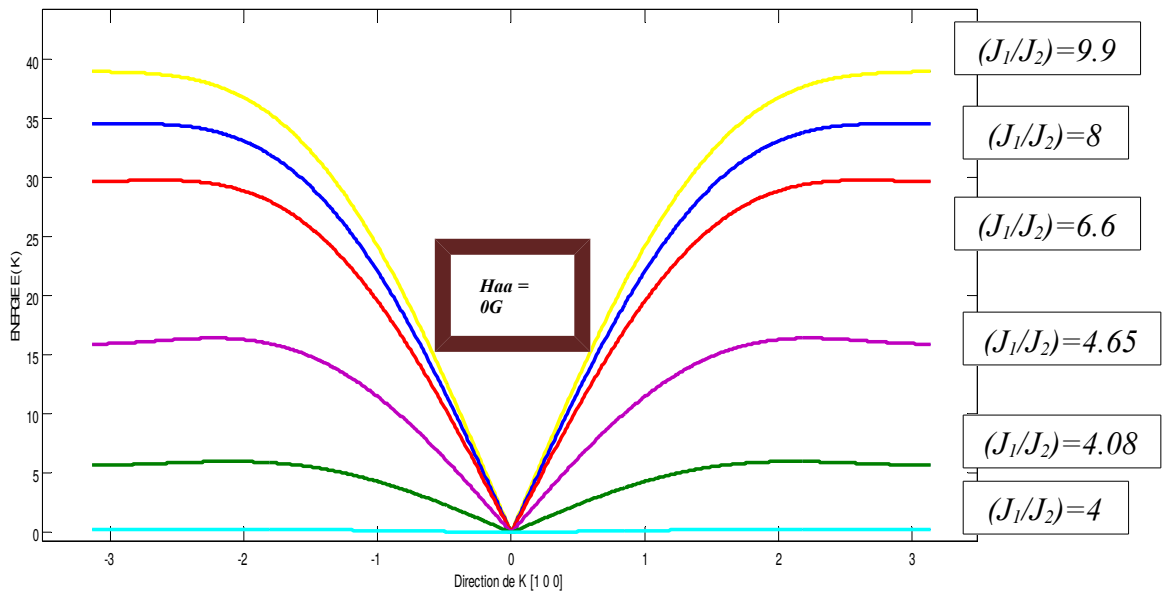
f) CrF_3 dans la direction $[1\ 1\ 1]$:



Graphe -6 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 1]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de CrF_3 .

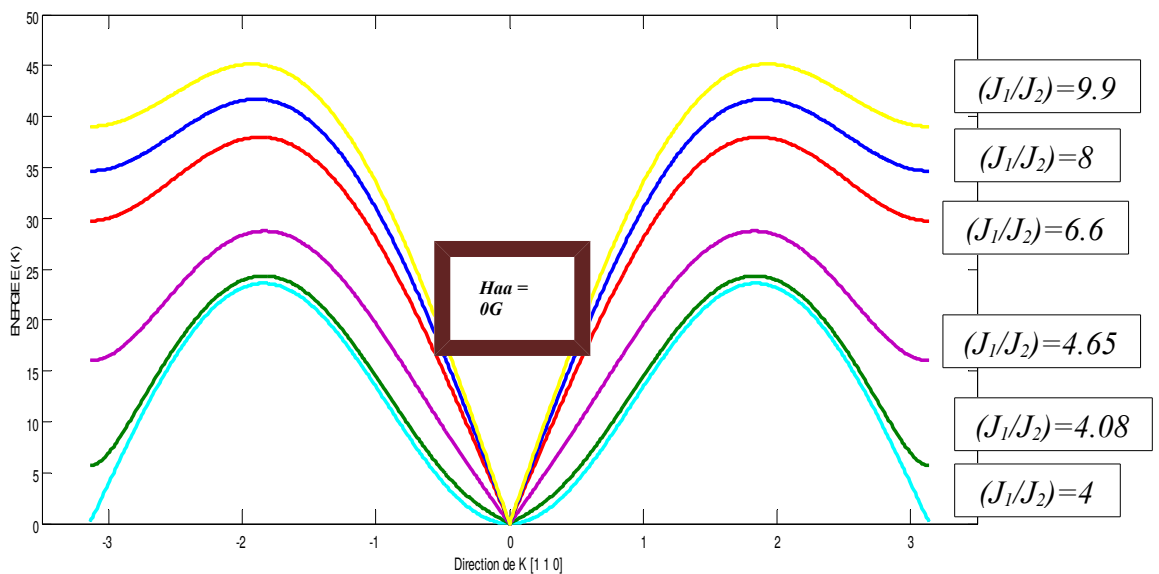
Chapitre III : Calculs d'excitations magnétiques (approximation basses températures)

g) VF_3 dans la direction $[1\ 0\ 0]$:



Graphe -7 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 0\ 0]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de VF_3 .

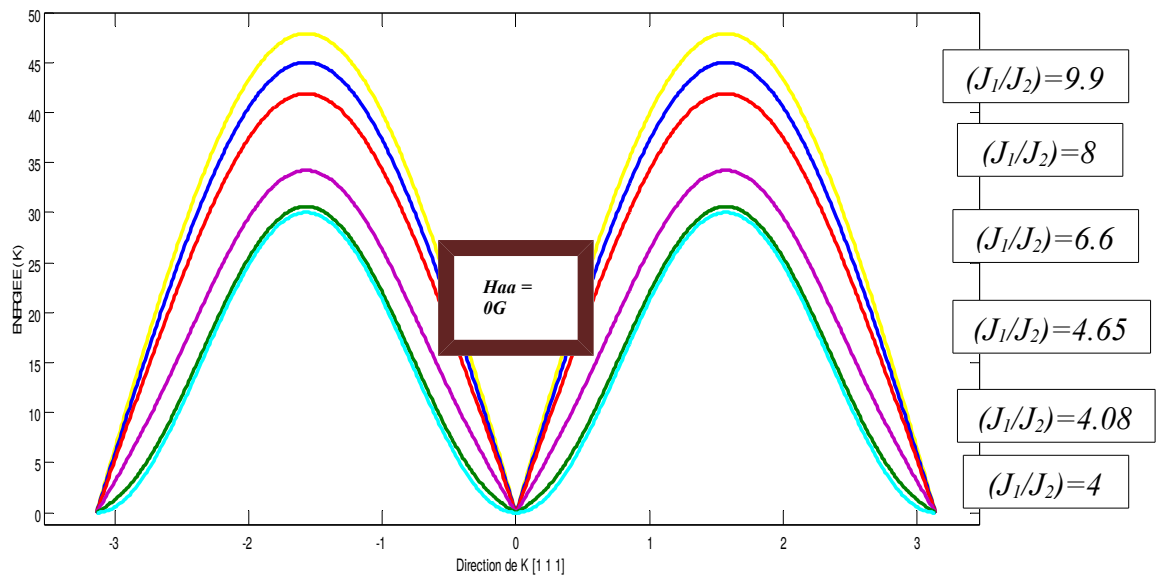
h) VF_3 dans la direction $[1\ 1\ 0]$:



Graphe -8: Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 0]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de VF_3 .

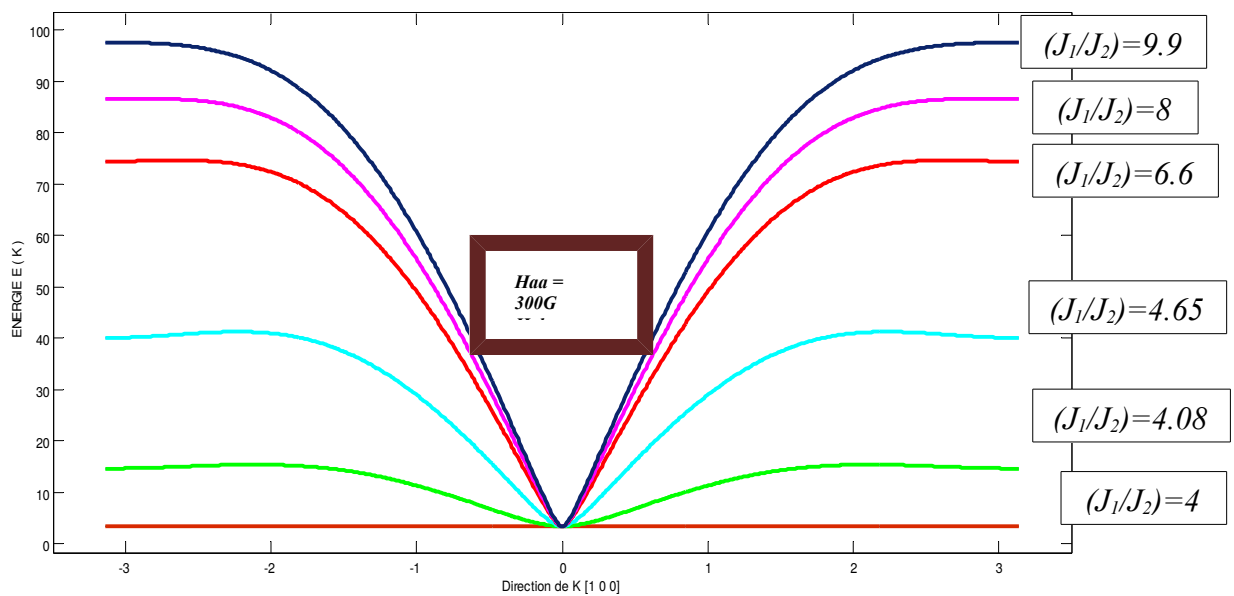
Chapitre III : Calculs d'excitations magnétiques (approximation basses températures)

i) VF_3 dans la direction $[1\ 1\ 1]$:



Graphe -9 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 1]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de VF_3 .

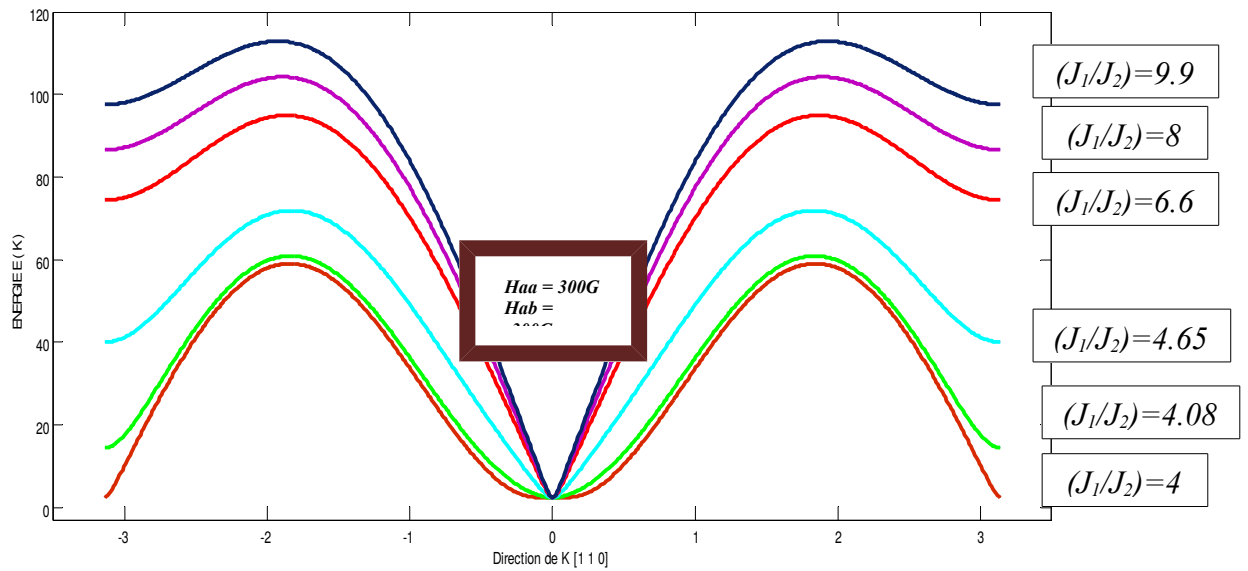
j) FeF_3 dans la direction $[1\ 0\ 0]$:



Graphe -10 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 0\ 0]$ avec champ d'anisotropie pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de FeF_3 .

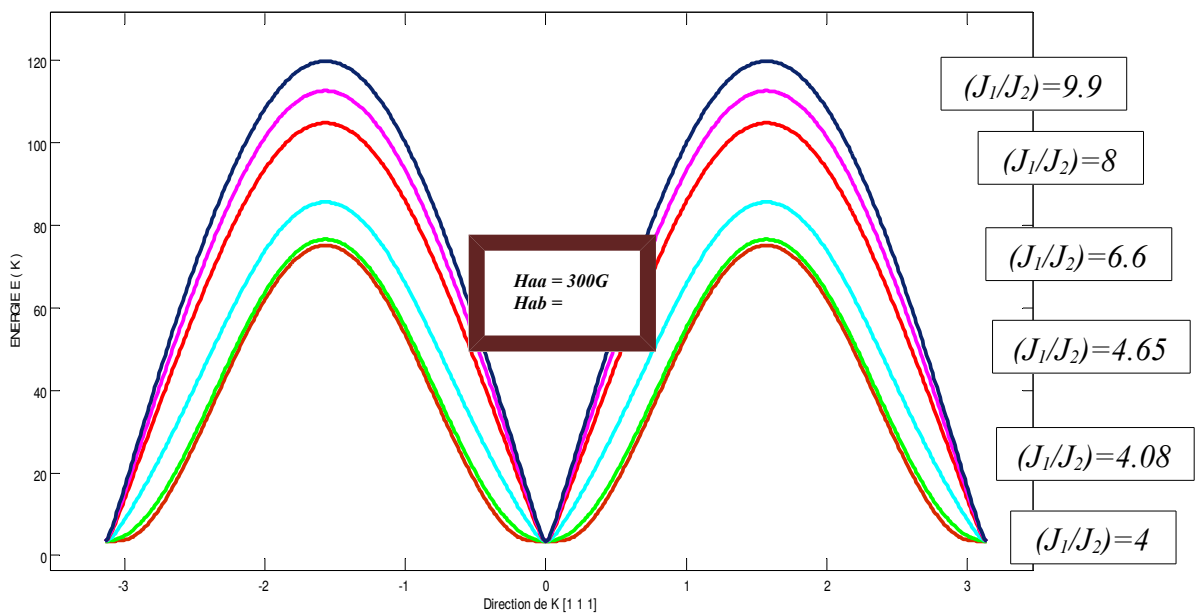
Chapitre III : Calculs d'excitations magnétiques (approximation basses températures)

k) FeF_3 dans la direction $[1\ 1\ 0]$:



Grphe -11 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 0]$ avec champ d'anisotropie pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de FeF_3 .

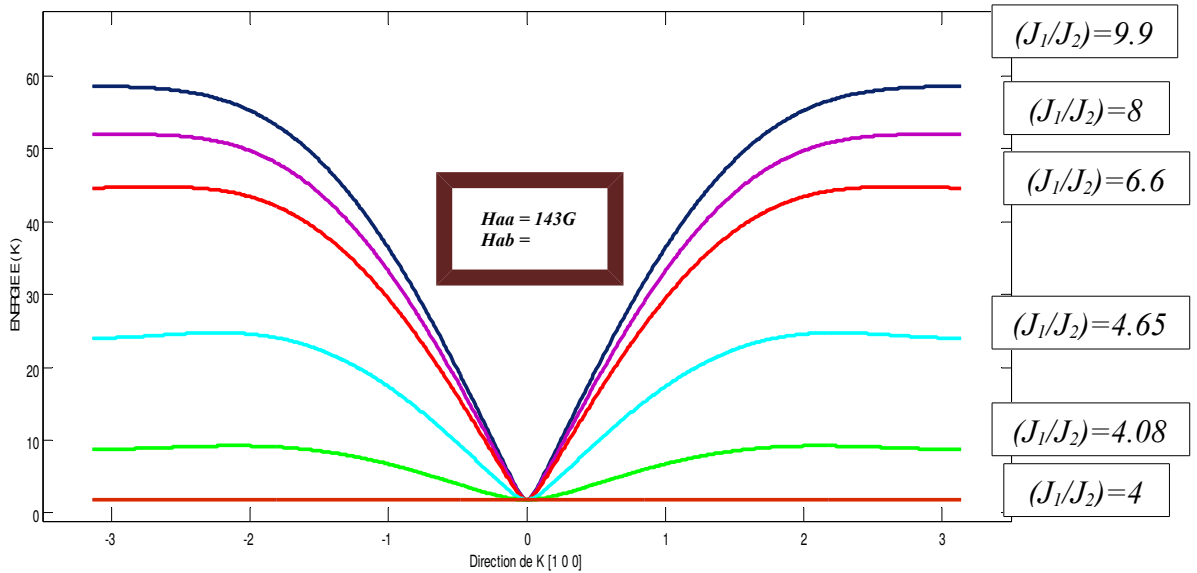
l) FeF_3 dans la direction $[1\ 1\ 1]$:



Grphe -12 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 1]$ avec champ d'anisotropie pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de FeF_3 .

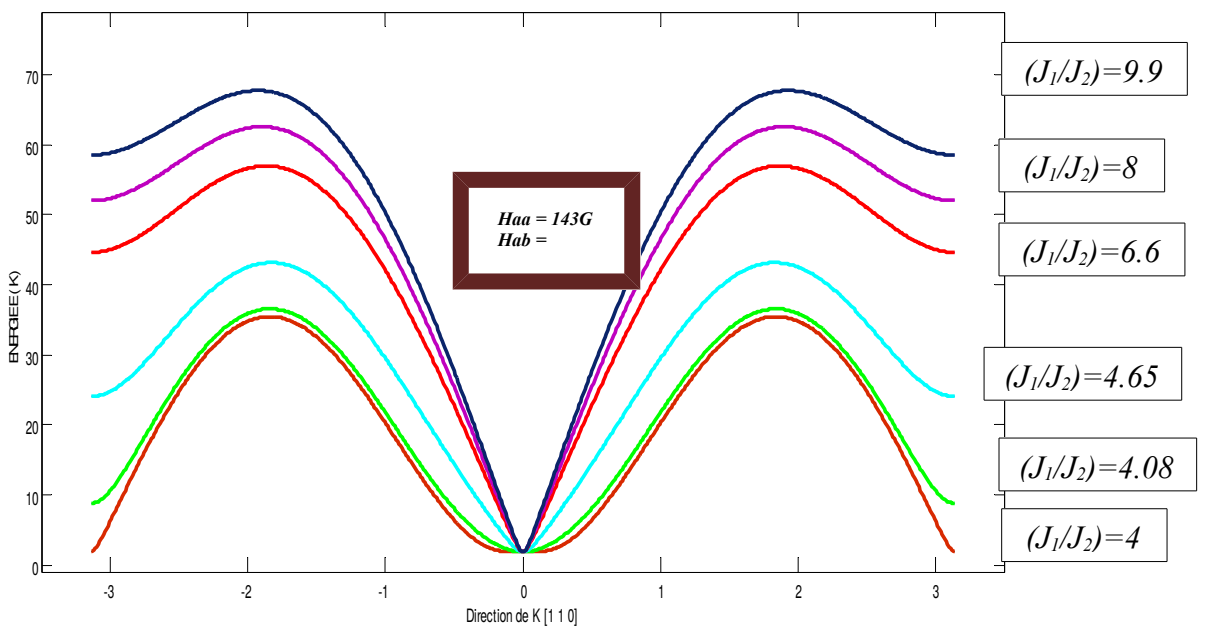
Chapitre III : Calculs d'excitations magnétiques (approximation basses températures)

m) CrF_3 dans la direction $[1\ 0\ 0]$:



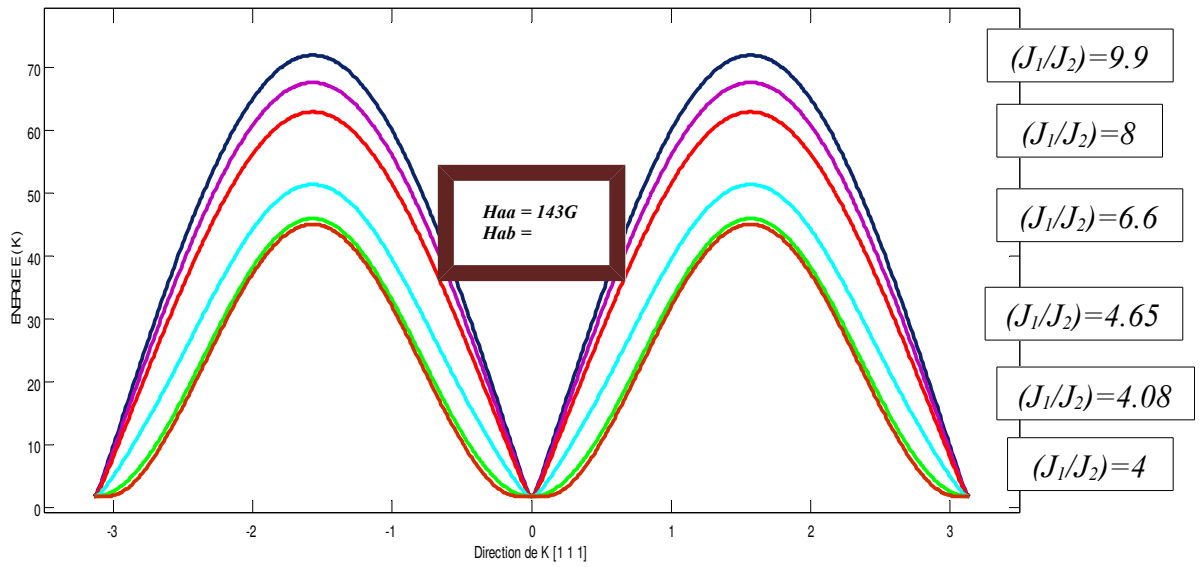
Graphe -13 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 0\ 0]$ avec champ d'anisotropie pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de CrF_3 .

n) CrF_3 dans la direction $[1\ 1\ 0]$:



Graphe -14 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 0]$ avec champ d'anisotropie pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de CrF_3 .

o) CrF_3 dans la direction $[1\ 1\ 1]$:



Grphe -15 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 1]$ avec champ d'anisotropie pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 de CrF_3 .

Interprétation :

Dans les trois directions de haute symétrie du cube, nous constatons le même comportement des magnons pour les trois trifluorures (**FeF₃**, **CrF₃** et le **VF₃**).

En se référant aux courbes de dispersion données ci-dessus, on constate que pour des rapports J_1/J_2 supérieur à 4, les énergies des magnons sont assez élevées pour le **FeF₃**, assez moyennes pour le **CrF₃** et faibles pour le **VF₃**. Situation physique qui est fondée car les ondes de spins se propagent dans la structure de type **G** (structure antiferromagnétique classique).

En se rapprochant de la valeur $J_1/J_2 = 4$, qui est le point où la transition de phase magnétique s'effectue, nous remarquons que les magnons perdent de leur dynamisme vis-à-vis des trois composés de trifluorure étudiés lors de ce travail, ceci s'explique par le fait que l'onde de spin rencontre un autre milieu qui lui est totalement inconnu, effectivement en dessous de la valeur $J_1/J_2 = 4$ c'est une autre configuration de moments magnétique qui règne (structure de type **C**).

En ce qui concerne les six dernières courbes, où nous introduisons le champ d'anisotropie H_a^A et H_a^B respectivement dans les sous réseau **A** et **B** de fer et de chrome, nous observons un léger décalage des courbes par rapport à l'axe des abscisses, ceci est dû à la présence des champs d'anisotropie.

N.B : les courbes de dispersion de **VF₃** en présence d'un champ d'anisotropie ne sont pas calculées en raison de l'absence d'anisotropie (Le vanadium ne présente pas une anisotropie uniaxiale).

III.5 Conclusion :

Dans le troisième chapitre, nous avons développé une étude théorique à l'effet d'analyser les excitations magnétiques associées au trifluorure de fer, chrome et vanadium qui sont des réseaux antiferromagnétiques à deux sous réseaux **A** et **B**. le développement de cette théorie a permis, à partir d'un Hamiltonien généralisé de type Heisenberg incluant les énergies d'interactions étendues aux premiers et seconds voisins de décrire les relations de dispersion des ondes de spins.

L'apparition de ce qu'on appelle le mode mou dans le **FeF₃**, **CrF₃** et **VF₃**, qui est une perte de dynamisme de la part des magnons est due au comportement des magnons pour les valeurs du rapport J_1/J_2 proche de **4**, et à cette valeur précise de rapport $J_1/J_2 = 4$, nous pouvons affirmer qu'il y a effectivement une transition de phase magnétique.

III.6 Bibliographique :

[1] M. LOIRE. Étude de composés magnétoélectriques et multiferroïques : Langasites au fer et thiophosphate de manganèse, Université de Grenoble, (2011).

**Conclusion
Générale et
perspective**

IV. Conclusion général et perspective :

Au cours de ce manuscrit, nous avons présenté trois études, toutes liées au phénomène de frustration géométrique et principalement la frustration induite par la compétition des interactions de superéchange antiferromagnétiques entre premiers et seconds voisins. Dans des réseaux formés de triangles connectés par leurs sommets. L'ensemble des systèmes étudiés est caractérisé par l'absence d'ordre magnétique à longue portée.

Dans le premier chapitre, nous avons exposé un aperçu général sur le rôle que jouent les caractéristiques structurales sur les propriétés des ondes de spin, afin de permettre l'analyse des propriétés magnétiques et physiques des trifluorures MF_3 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$ et V).

Dans le second chapitre, nous avons pu mettre en évidence la frustration magnétique qui se rencontre dans des réseaux à base de triangles ou de tétraèdres de moment en interaction antiferromagnétique, en particulier à faible connectivité, elle induit une dégénérescence des états de plus basse énergie, puis nous avons appuyés sur quelques paramètres physiques qui sont susceptibles à mettre en évidence le degré de frustration magnétique, et parmi ces paramètre la fonction de contrainte F_c qui nous a permis une quantification de la frustration dans un système magnétique. Nous avons également pu mettre en évidence l'existence d'une transition de phase au point ou $\frac{J_{12}}{J_{11}} = \frac{J_{12}}{J_{22}} = 4$, qui est un début d'une avalanche.

La théorie des excitation magnétiques de surface, a été développée grâce a l'adaptation de la méthode de raccordement, utilisée pour la dynamique vibrationnelle de surface. Le développement de cette théorie nous a permis dans le troisieme chapitre et à partir d'un Hamiltonien H qui décrit les interactions entre les premiers et seconds voisins en présence d'un champ d'anisotropie H_a^A et H_a^B avec un champ extérieur H_0 , le développement de la théorie des ondes de spin à basse température (approximation volumique) nous a permis de décrire les relations de dispersion des magnons et les états d'excitations magnétiques des composés étudiés. Nous avons remarqué dans un premier temps sans champ d'anisotropie une transtion de phase est observé avec l'apparition d'un mode mou au point $\mathbf{J}_1/\mathbf{J}_2 = 4$. En introduisant le champ d'anisotropie nous avons confirmé l'apparition d'une énergie de gap très faible.

Dans le registre des perspectives, il serait intéressant d'aborder la problématique de la frustration en présence d'une brisure de symétrie conduisant de facto à la définition du concept surface. A cet effet, un calcul de fonction de contrainte en présence d'une réduction de symétrie liée à la perte de coordinence peut s'avérer intéressant.

De plus, en couplant cet aspect aux excitations magnétiques de surface, on pourra alors s'intéresser aux configurations magnétiques d'équilibre de la surface et ainsi procéder aux calculs des transitions de phases pouvant se produire sur ces mêmes surfaces. Des calculs d'états localisés à énergie négative peuvent alors se manifester explicitant par cette occasion la présence de configurations de surface non stables.

Index des figures, tableaux et graphes.

Figure1 : Structure octaédrique du FeF_3 et représentation de l'angle de superéchange (angle Fe-F-Fe).

4

Figure2 : Structure de trifluorure de vanadium et son moment magnétique.

5

Figure3 : Représentation des structures : (a) pyrochlore, (b) HTB et (c) ReO_3 . Stabilité relative des diverses variétés de FeF_3 .

6

Figure4 : Évolution thermique de la fraction des différentes phases FeF_3 obtenue par décomposition thermique de Pyr-FeF_3 .

7

Figure5 : Évolution de l'angle Fe-F-Fe dans une distribution aléatoire d'octaèdre (obtenu par simulation numérique).

10

Figure6 : Les différents arrangements de moments magnétiques dans la matière.

15

Figure7-a : Principe de la frustration magnétique géométrique : spins Ising (\uparrow ou \downarrow) disposés aux sommets d'un triangle avec des interactions antiferromagnétiques. Les flèches en claire représentent les interactions non satisfaites. Deux états minimisant l'énergie du système sont présentés.

16

Figure7-b : Les deux états magnétiques non colinéaires. A gauche la chiralité est négative, à droite, elle est positive.

16

Figure8 : (a) Réseau carré avec interactions AF. (b) Réseau carré avec interactions croisées. L'interaction \mathbf{J}_2 (F ou AF) est suivant la diagonale des carrés. (c) Le réseau carré frustré avec interactions croisées. Pour des spins Heisenberg et à $\mathbf{T=0 K}$ si $\mathbf{J}_2/\mathbf{J}_1 \ll 1$ le système présente un ordre de Néel, et si $\mathbf{J}_2/\mathbf{J}_1 \gg 1$ le système présente un ordre colinéaire.

17

Figure9 : (a) Plaquette carrée avec spins Ising non frustrés, (b) Plaquette carrée avec spins Ising frustrés par des interactions de signe aléatoire.

18

Figure10 : Réseaux géométriquement frustrés à base de triangles. A deux dimensions sont illustrés le réseau triangulaire (a) et le réseau Kagomé (b). A 3D le réseau CFC (c), pyrochlore (d), bicouche Kagomé (e) et grenat (f). (a) et (c) sont des réseaux de triangles joints par les arêtes, (b), (d) (e) et (f) ont des topologies de triangles joints par les cotés.

19

Figure11 : Chiralité d'un triangle est définie par le sens de rotation des trois spins **A**, **B**, **C** autour d'un axe perpendiculaire au triangle. La chiralité est positive lorsque la rotation est dans le sens antihoraire. (a) Pour le réseau triangulaire la chiralité d'un triangle fixe la chiralité de l'ensemble des triangles. (b) Pour le réseau Kagomé, la chiralité d'un triangle n'est pas suffisante à fixer la chiralité de l'ensemble des triangles.

21

Figure12 : Plaquettes triangulaire et carrée qui indique la présence ou l'absence de la frustration magnétique.

23

Figure13 : Couplage de superéchange de trifluorure de fer (**FeF₃**).

26

Figure14 : Illustration de la frustration magnétique, induite par la compétition des interactions de superéchange AF entre premier et second voisin **J₁** et **J₂**.

27

Figure15 : Évolution de la fonction de contrainte F_c en fonction de **J₁/J₂** pour le composé **FeF₃**.

28

Figure16 : Représentation de la configuration de type **C** a droite et de type **G** a gauche dans l'état fondamental.

28

Figure17 : Évolution a trois dimensions de la fonction de contrainte pour le composé **FeF₃**, en

fonction des rapports ($\frac{J_{12}}{J_{11}}$ et $\frac{J_{12}}{J_{22}}$).

30

Figure18 : Image classique d'une onde de spin dans un cristal ferromagnétique à un atome par maille. (a) les lignes pointillées verticales représentent la direction du champ moléculaire de chaque spin. (b) vue de dessus.

34

Tableau 1 : Différents cycles et leur proportion dans les trois structures cristallines et dans la phase amorphe de **FeF₃**.

8

Tableau 2 : valeurs des paramètres décrivant les propriétés magnétiques pour les trois phases cristallines du fluorure ferrique **FeF₃**.

9

Graphe 1 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 0\ 0]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (FeF_3).

40

Graphe 2 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 0]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (FeF_3).

40

Graphe 3 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 1]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (FeF_3).

41

Graphe 4 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 0\ 0]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (CrF_3).

41

Graphe 5 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 0]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (CrF_3).

42

Graphe 6 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 1]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (CrF_3).

42

Graphe 7 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 0\ 0]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (VF_3).

43

Graphe 8 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 0]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (VF_3).

43

Graphe 9 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 1]$ pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (VF_3).

44

Graphe 10 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 0\ 0]$ avec champ d'anisotropie pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (FeF_3).

44

Graphe 11 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 0]$ avec champ d'anisotropie pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (FeF_3).

45

Graphe 12 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 1]$ avec champ d'anisotropie pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (FeF_3).

45

Graphe 13 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 0\ 0]$ avec champ d'anisotropie pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (CrF_3). 46

Graphe 14 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 0]$ avec champ d'anisotropie pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (CrF_3). 46

Graphe 15 : Dispersion de magnons dans la direction $[1\ 1\ 1]$ avec champ d'anisotropie pour différentes valeurs du rapport J_1/J_2 (CrF_3). 47

