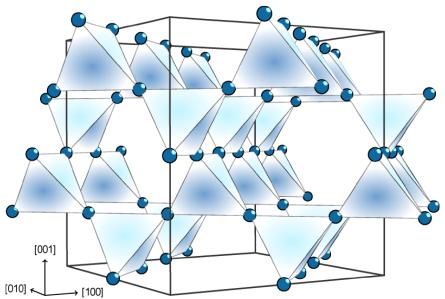
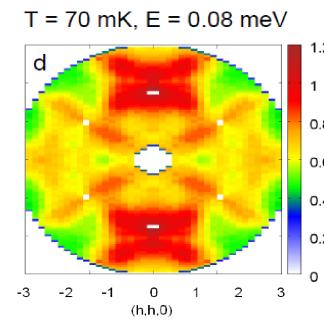
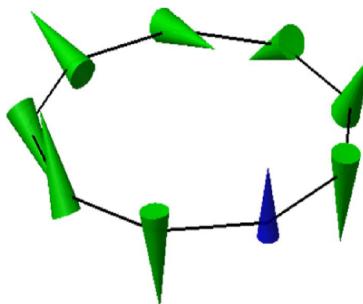
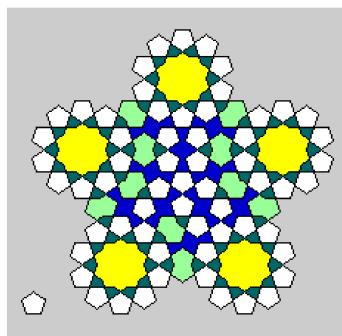
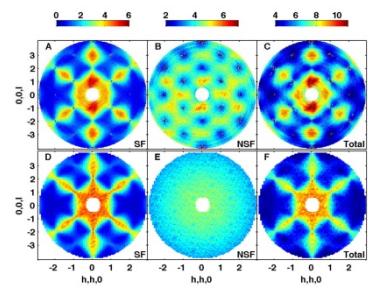
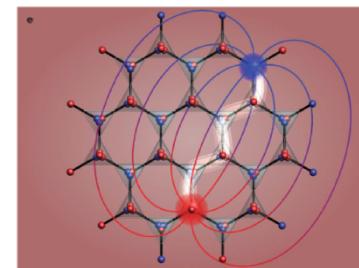
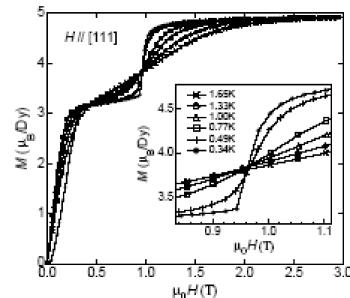
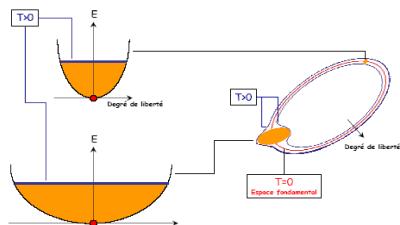
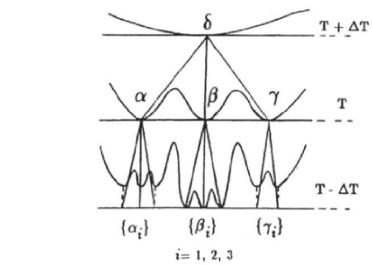
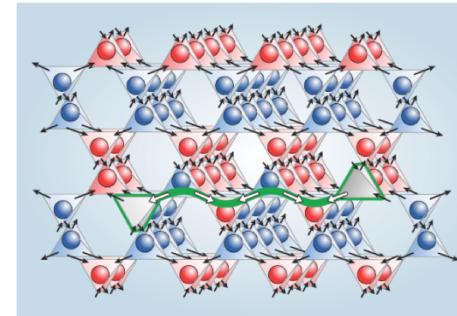


Les systèmes frustrés état des lieux et perspectives

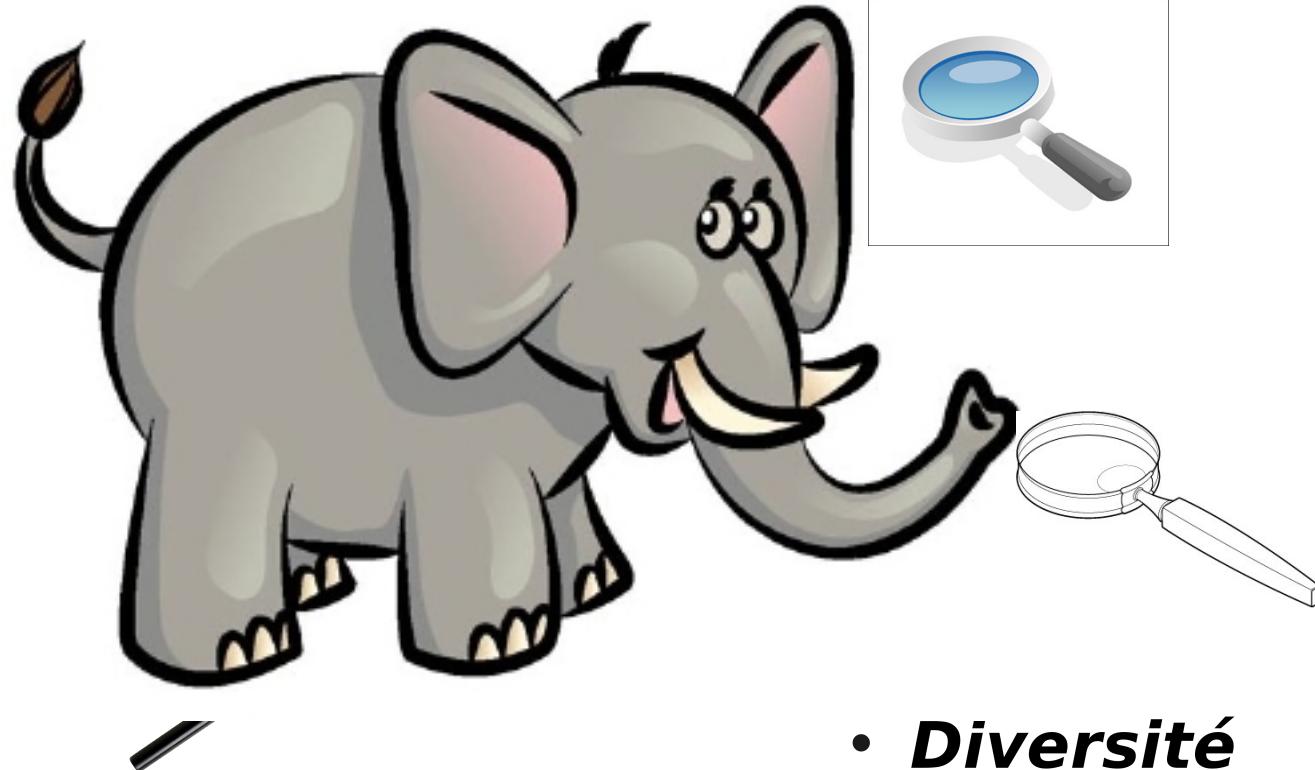


Isabelle Mirebeau

Laboratoire Léon Brillouin
CE-Saclay 91191 Gif sur Yvette



Les systèmes frustrés état des lieux et perspectives



complexité

- ***Diversité***
- ***Fonctionnalité***
- ***Contingence***

Les systèmes frustrés

- Qu'est ce que c'est ?
- Ça se fabrique comment?
- ça se mesure comment?
- Les pyrochlores
- Peut on modéliser?
- Questions ouvertes
- Ça sert à quoi ?
- Perspectives
 - Magnétricité?
 - Glaces de spin quantiques
 - Hamiltonien d'échange
 - Couplage spin réseau
 - spinelles
 - Distorsion et état singulet
 - Modes hybrides?
- Frustration et désordre : les verres de spin
- Frustration géométrique
- 3 ingrédients
- Ordre par le désordre
- les types de réseaux (2d et 3d) triangulaire, Kagomé, grenat, pyrochlore,
- Sondes macroscopiques et locales
- Sondes microscopiques : neutrons
- Pression et champ magnétique
- glaces de spin
- monopoles
- liquides de spin
- points critiques quantiques

Les différents termes d'interactions

- Multiferroïques
- Aimants chiraux ...

Frustration et désordre: les verres de spin

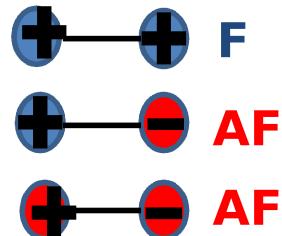
Deux ingrédients

- Compétition d'interactions (**F** , **AF**)
- Désordre chimique

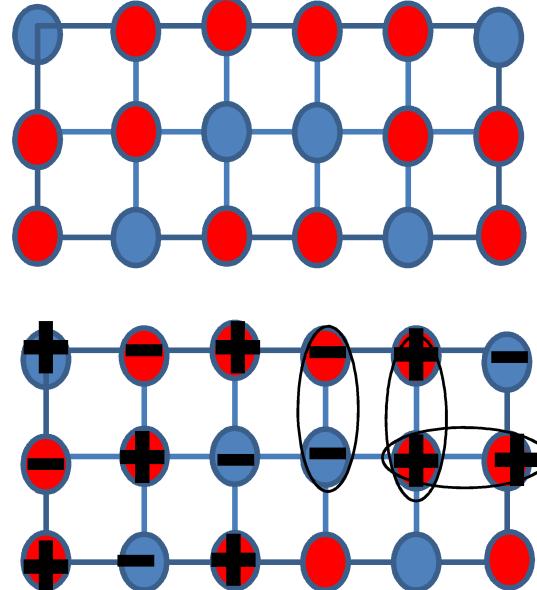
Le verre de spin modèle:

- désordre aléatoire
- $\langle J \rangle = 0$

$$H = \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j$$

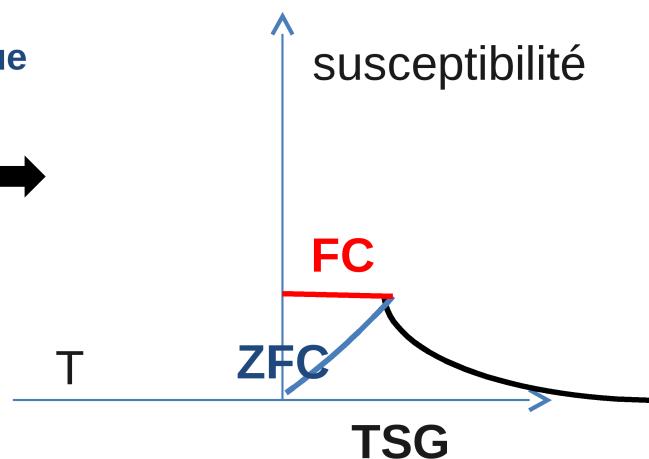
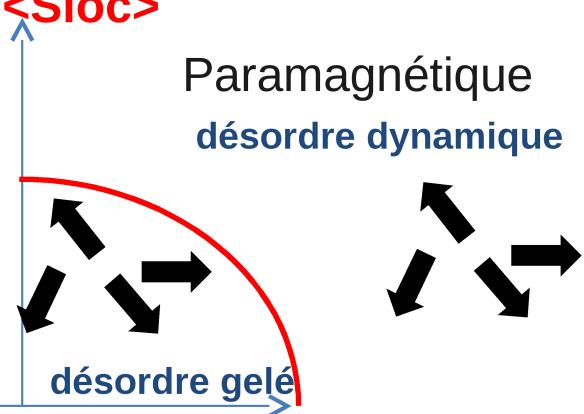


Une transition à TSG



Paramètre d'ordre : Edward-Anderson

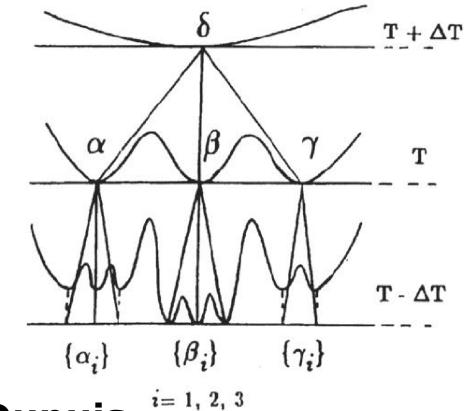
$$S = \langle S_{loc} \rangle$$



Les verres de spin en quelques mots clés

- Système **désordonné** (chimiquement et magnétiquement) et gelé
- Pas d'ordre à longue portée mais un **paramètre d'ordre local** $\langle S \rangle_t$
- une **transition** analogue à celle des verres organiques
 - dépendance en fréquence
 - Exposants critiques
 - divergence de la susceptibilité non linéaire
- État **fondamental dégénéré**
- **Hiérarchie** des états
- Vieillissement et effets **mémoire**

Thèse V. Dupuis



Modèles **Champ moyen**
Edwards-Anderson,
S-K, Parisi
Gabay- Toulouse ..
 $\langle J \rangle = 0$ ou $\ll \Delta J$

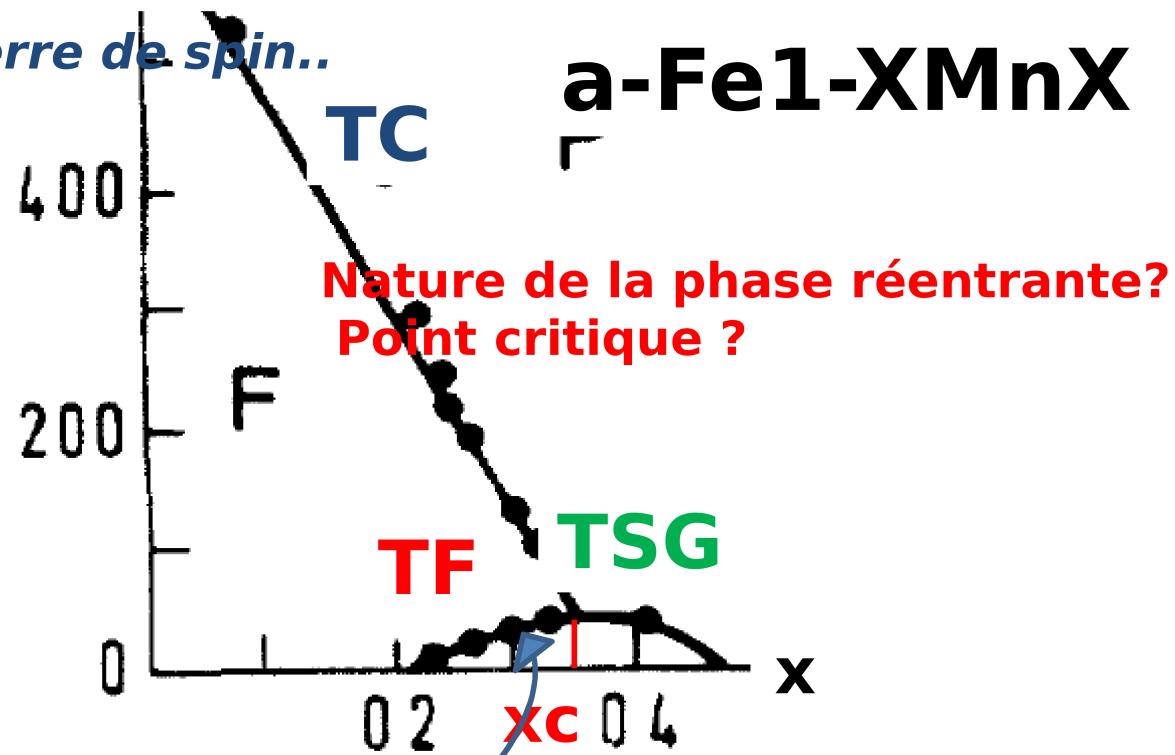
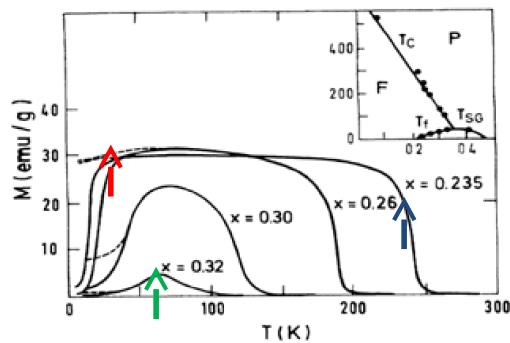
Excitations:

- **large distribution** de temps de relaxation (**10 ordres de grandeur!**)
- excitations de fond de puits: dynamique raide et réversible
- excitations thermiquement activées: dynamique lente et vieillissement

Modèles **d'amas fractals/goutellettes**
Malozemov-Barbara -Prejean

Les verres de spin réentrants

Du ferromagnétique au verre de spin..



Mesure de l'ordre à longue distance:

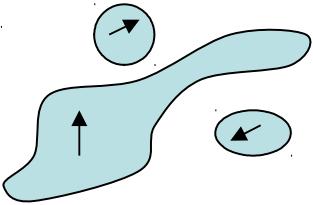
- dépolarisat \acute{e} de neutrons
- μ SR
- Microscopie \acute{e} lectronique

Nature de la transition réentrant

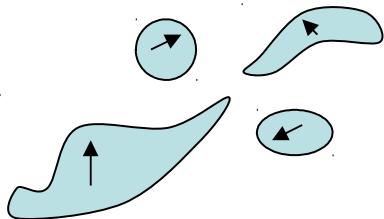
2 approches

Les domaines « se cassent »

Modèle de champs aléatoires



$$TC > T > TF$$

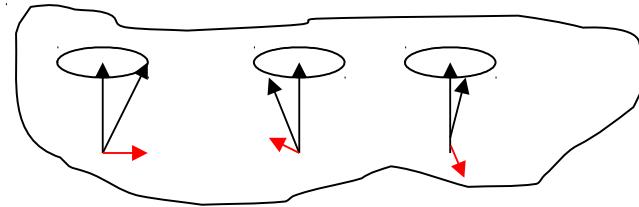
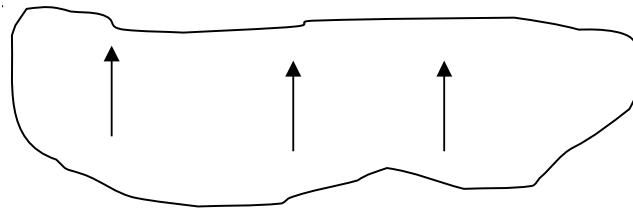


$$T < TF$$

Aeppli et al PRB 28, 5160,(1983)

Les moments « poussent en biais »

Modèle de champ moyen

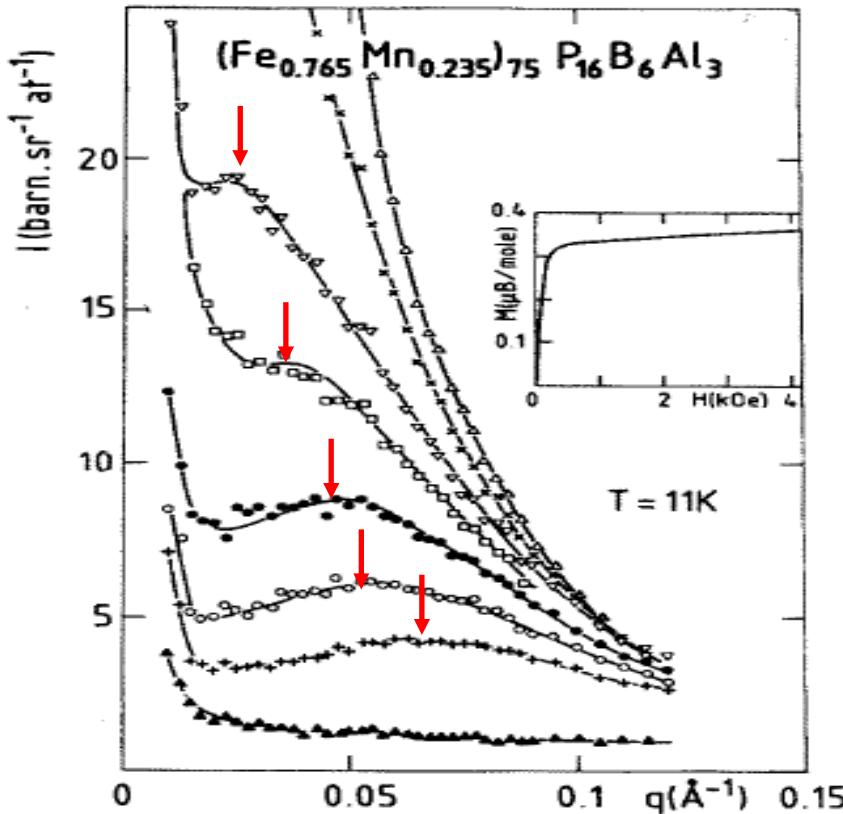


Composante transverse ST

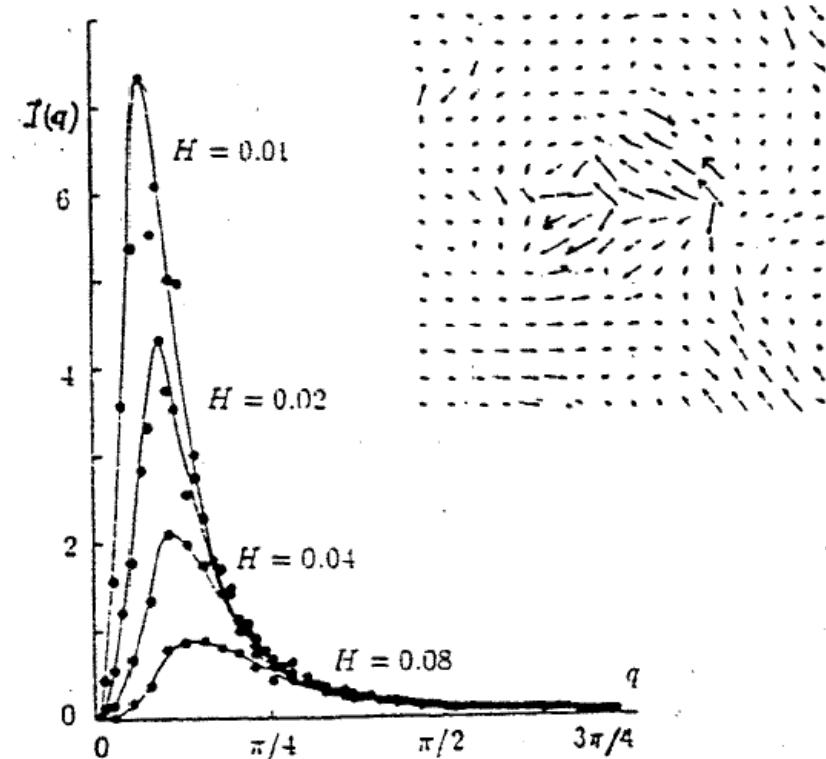
Gabay-Toulouse PRL 47,201, (1981)

Phase réentrant sous champ magnétique

Mise en évidence de structures chirales

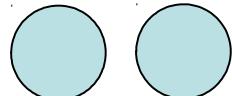


M. Hennion, I. M et al EuroPhys. Lett (1986)

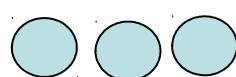


Simulation H. Kawamura –Tanemura
J. Phys. Soc Japan (1991)

H faible



H fort



Rayon du vortex
 $R \propto \Theta \mu \alpha \xi \propto (\sqrt{H}/\Delta)$

De la frustration liée au désordre à la frustration géométrique

Verres de spin

Pas d'influence du réseau

Interactions à longue portée

Transition à TSG

***Glaces ou liquides
de spin***

Le réseau est primordial

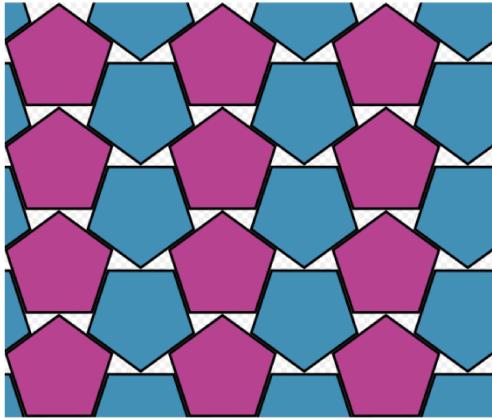
Interactions de premiers voisins

Pas de transition jusqu'à $T=0$

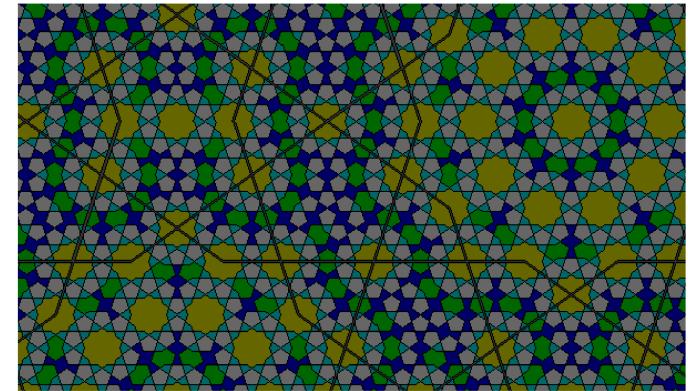
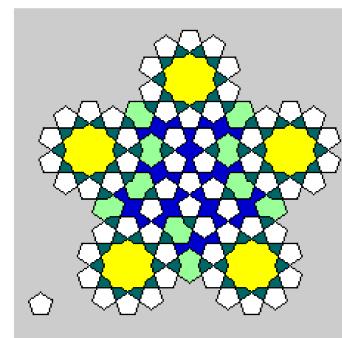
État fondamental dégénéré

A land of possible ground states

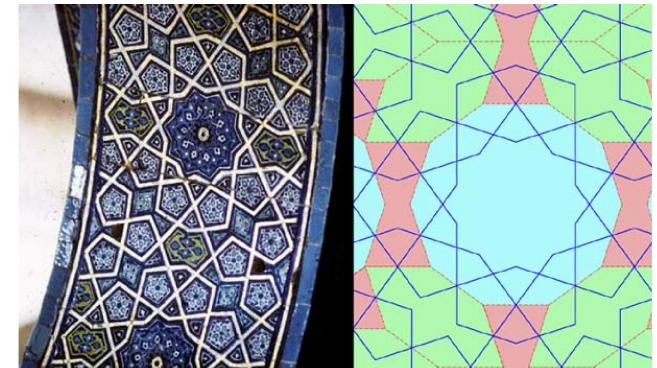
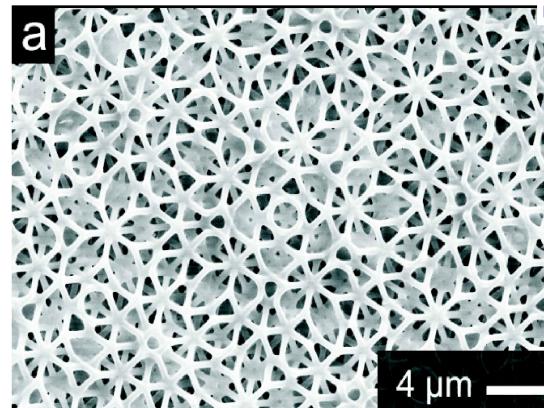
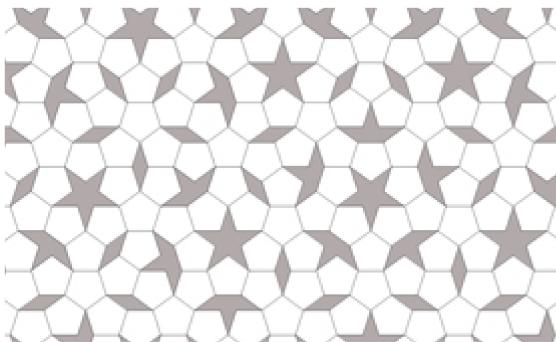
The best known packing (92%)



Darb-e-Iman mosque
(Iran)

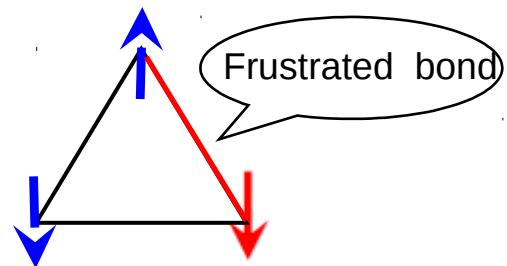


Penrose pentagon boat star

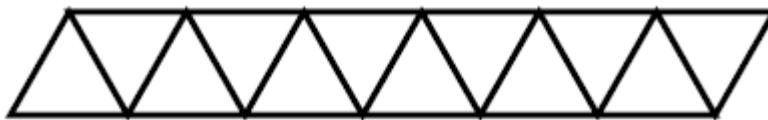
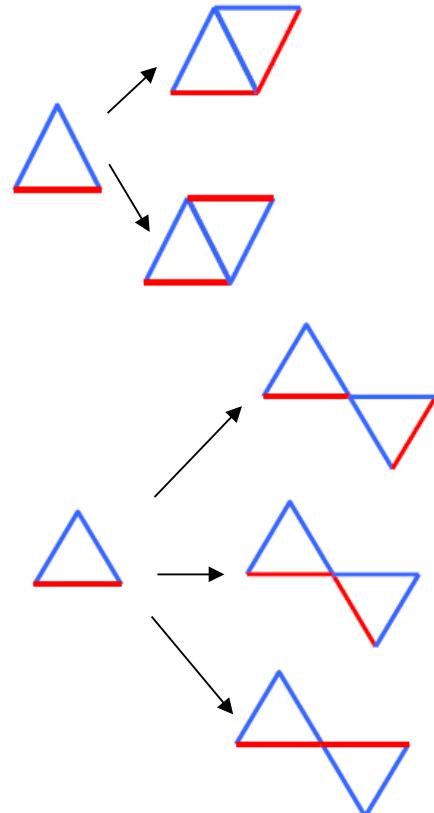


quasicrystals

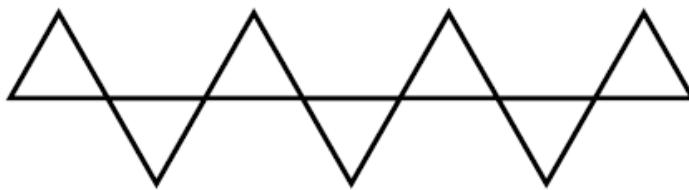
frustration and entropy



**Triangle chain with
Ising spins**



$$S/N = \ln \Gamma \approx 0.48$$



$$S/N = 1/2 \ln 3 \approx 0.55$$

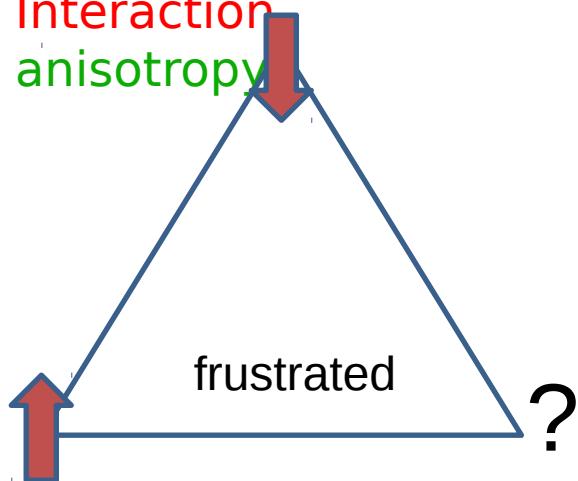
Ground state entropy

- **Increase with size**
- **depends on geometry : weakly connected units**

Geometrical frustration in magnetism

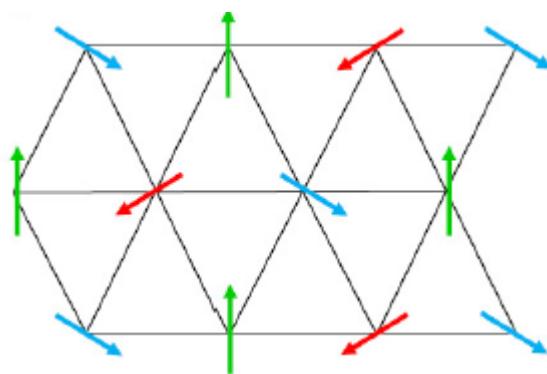
Three ingredients

- Lattice
- Interaction
- anisotropy



«frustration and competing interactions »

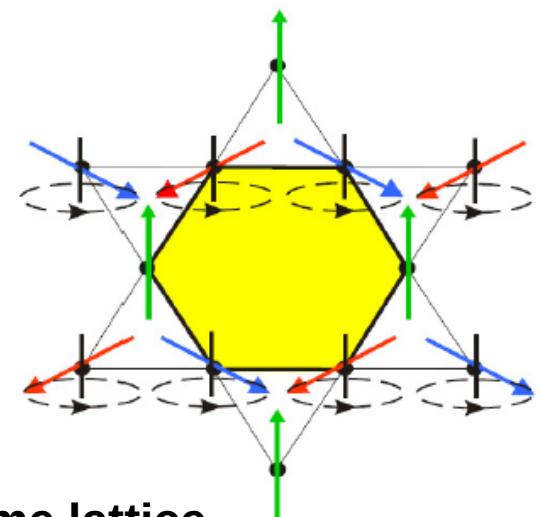
Non frustrated



Triangular lattice

Drawings with the courtesy of F. Bert

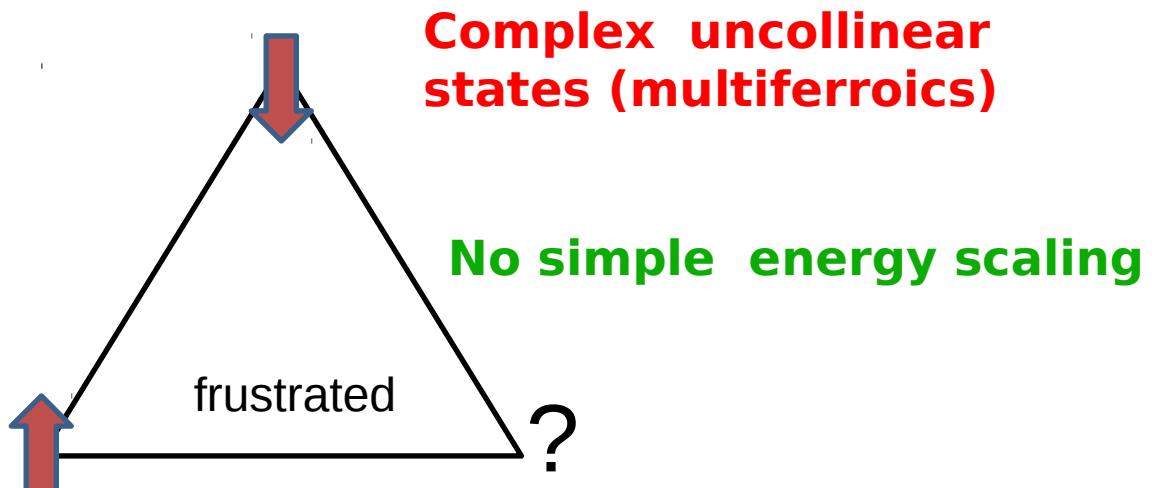
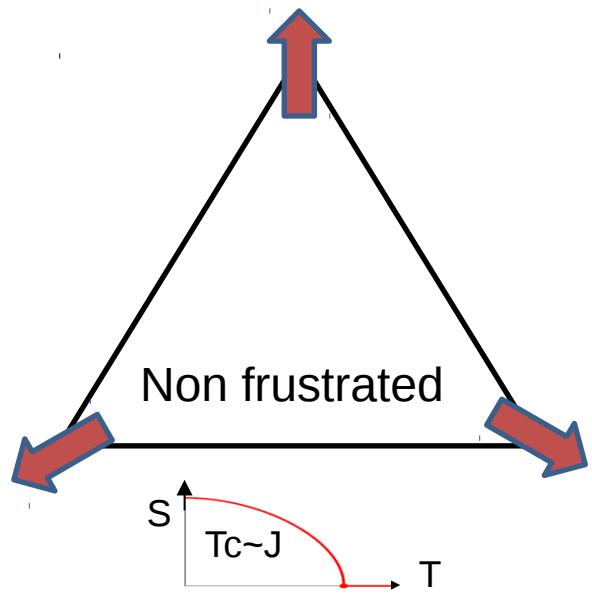
Zero energy modes



Kagome lattice

Consequences of geometrical magnetic frustration

TUNABILITY



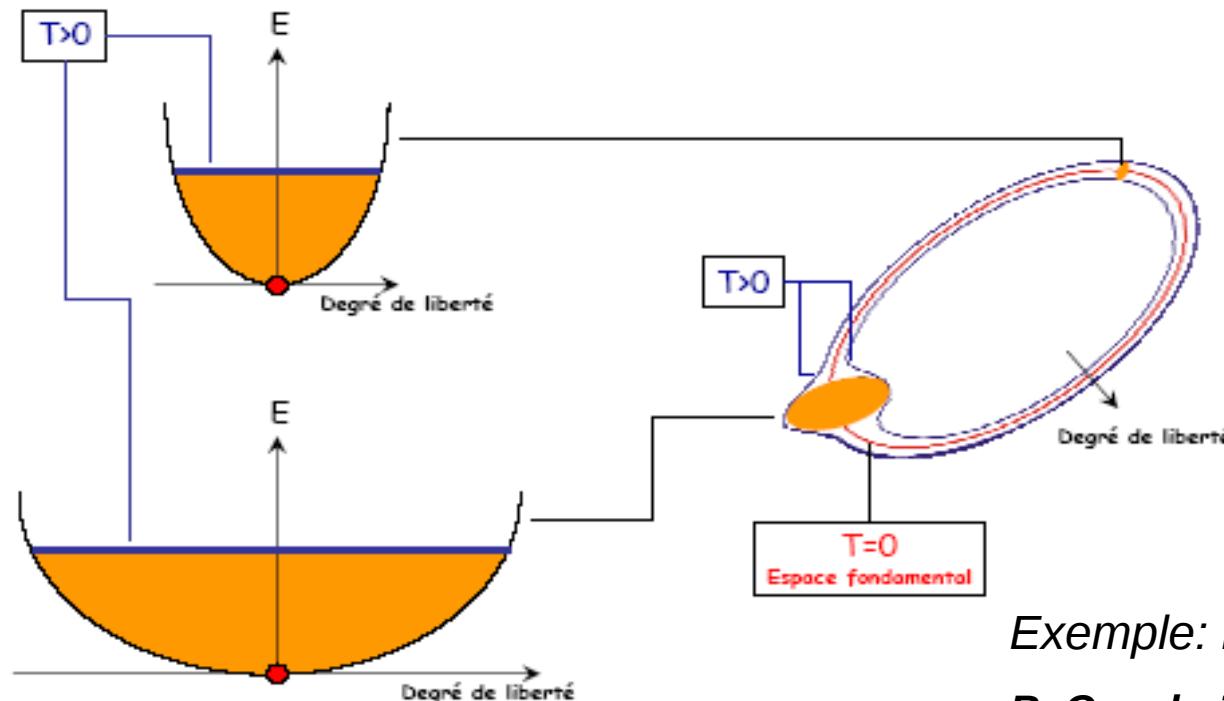
Exotic states
Short range ordered

Local constraints:
ice rules

Low energy excitations (soft modes)

Ordre par le désordre

- **Fluctuations thermiques ou quantiques**



J. Villain (1979)

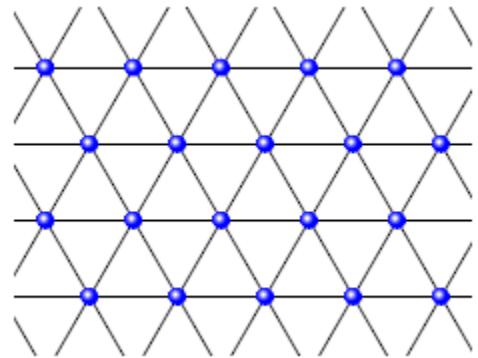
Exemple: réseau damier, spin XY (2d)

B. Canals-Z. Zhitomirsky J . Phys. Cond Mat
16, S759, (2004)

État fondamental: solide quantique : cristal de plaquettes

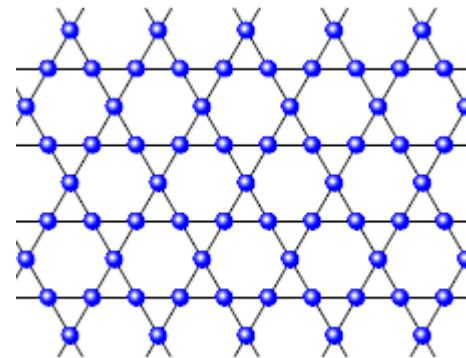
Ordre par le désordre: T sélectionne des phases nématiques (colinéaires)

Les réseaux géométriquement frustrés

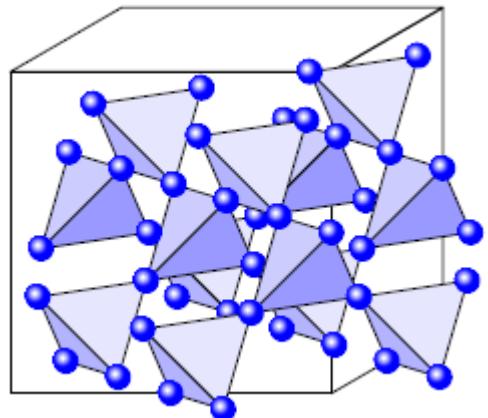


triangular

2D

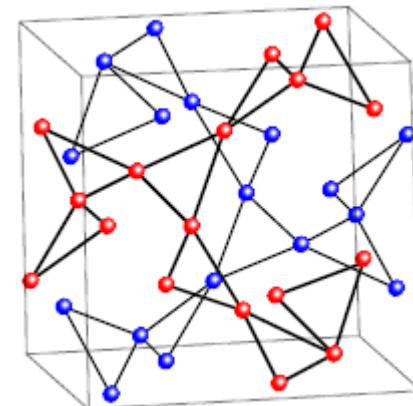


kagome



pyrochlore

3D



garnet

Les différentes sondes :

macroscopiques, locales, microscopiques

chaleur spécifique

- transition?
- entropie du fondamental

Neutrons

Diffraction nucléaire
le réseau, les atomes

Aimantation

- H faible: irréversibilités
- H fort :nouveaux états

Modèle
microscopique?

Diffraction magnétique
corrélations entre les moments
SRO, LRO

Effet Mössbauer

- fluctuations 10-9s
- aimantation locale

Neutrons polarisés
: susceptibilité locale

RMN
susc locale

Paramètres
thermodynamiques:
P, T

Muons
• SRO/LRO
• Fluctuations 10-6s

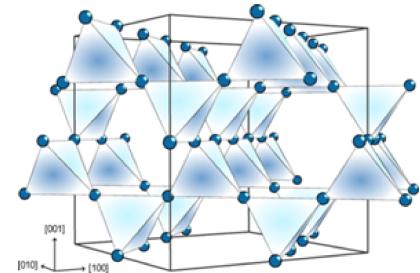
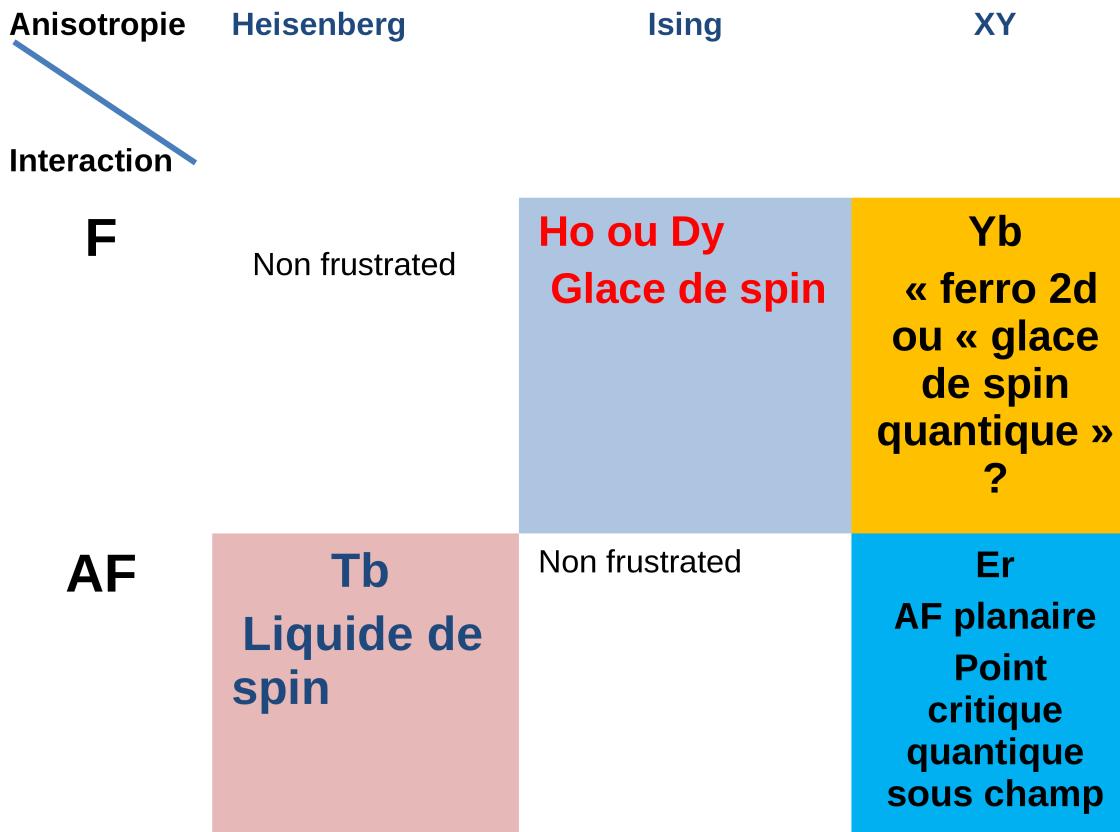
Diffusion inélastique

- excitations locales champ cristallin
- Exc. coopératives : ondes de spin)
- fluctuations 10-9- 10-12 s

La famille des pyrochlores

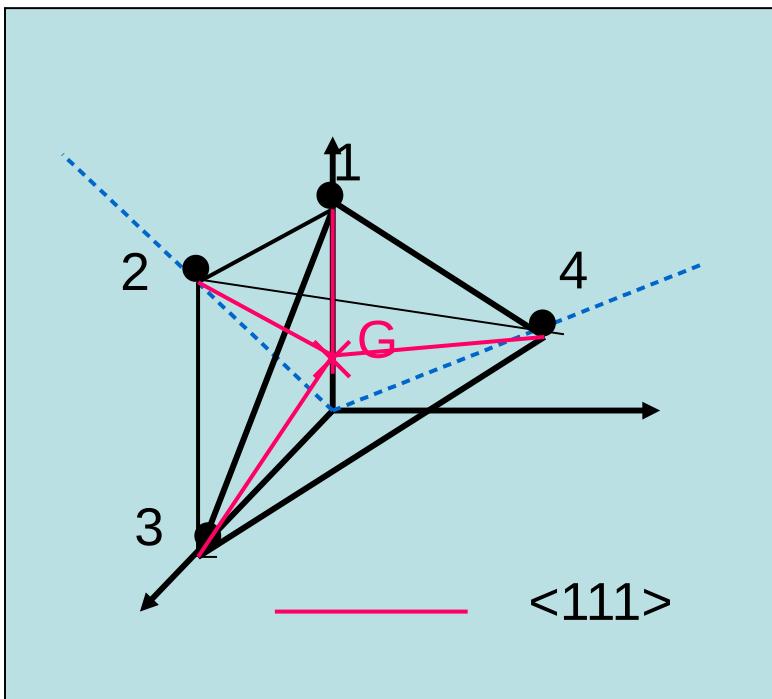
R₂Ti₂O₇

Revue Gingras-Gaulin-Gardner Rev. Modern Phys. (2011)



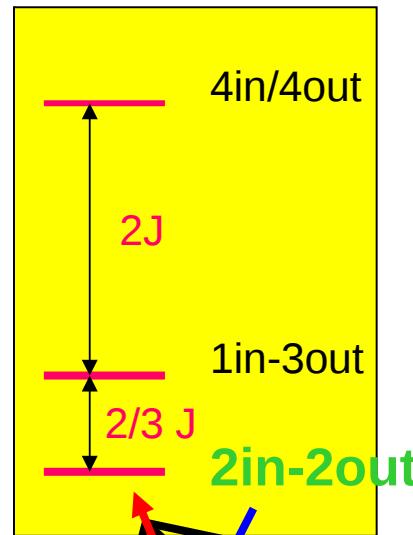
Etat fondamental dans un tétraèdre Ising

$$E = - \sum_{\text{tétraèdre}} J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$

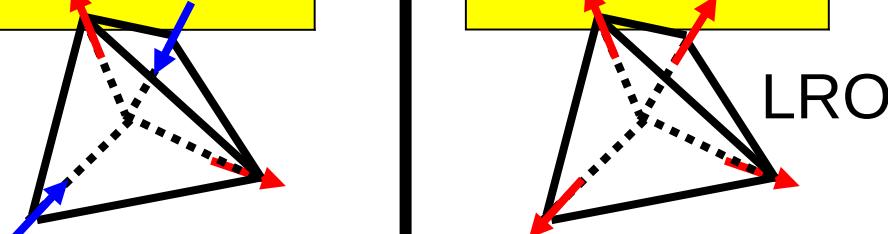
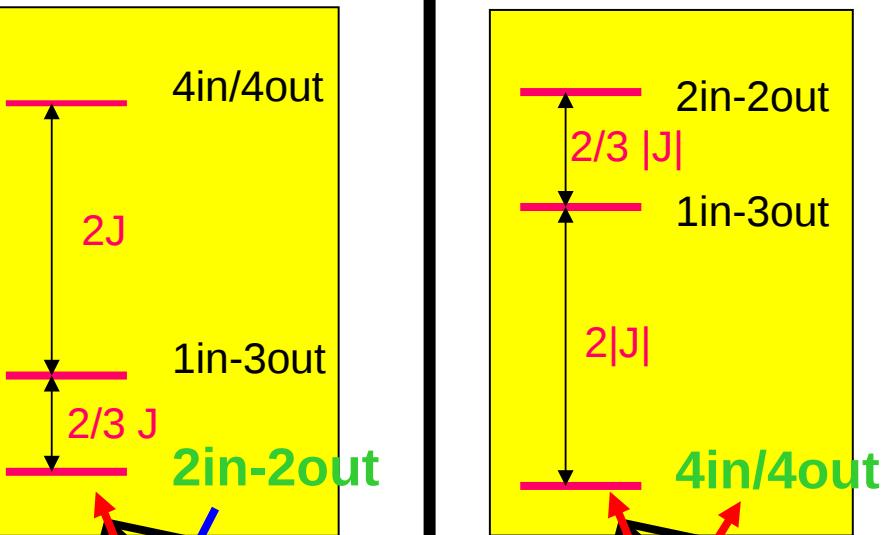


- Spins selon $<111>$ in ou out
- 6 « liaisons »
- Produits scalaires $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$:
 $\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{G}_m = -1/3$ in-in ou out-out
 $\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{m}_G = 1/3$ in-out ou out-in

Ferro. $J > 0$



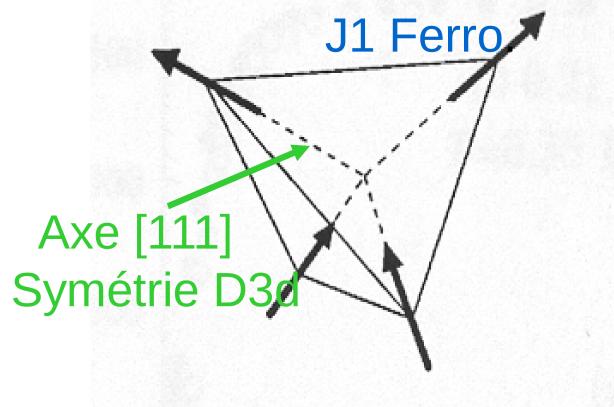
AF $J < 0$



Transparent : P. Bonville

Frustration d'interactions *ferromagnétiques*: les glaces de spin

M.J.Harris et al., Phys. Rev Lett. 79 2554 (1997)

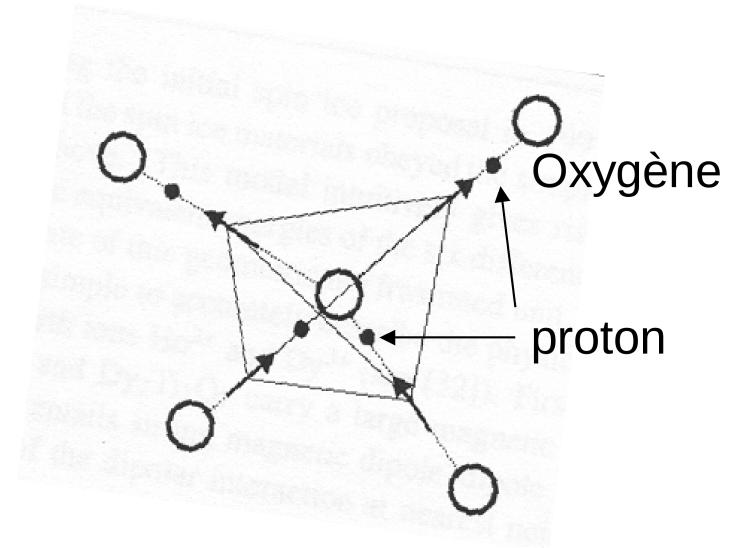


Interaction Ferro
+
Anisotropie Ising locale

spins bloqués sur les axes
d'anisotropie locaux $<111>$

État fondamental : spins « 2in - 2out »

Glace de spin

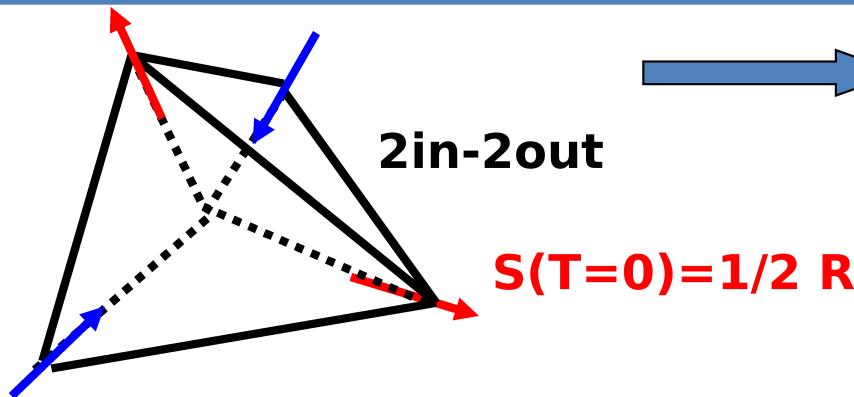


Glace Ih : ordre local des protons

Etat fondamental: protons
« 2 près - 2 loin » d'un Oxygène

Glace

Entropie d'une glace de spin : Dy₂Ti₂O₇



2in-2out

$$S(T=0)=1/2 R \ln 3/2$$

Degenerated ground state
with strong entropy

Dy₂Ti₂O₇

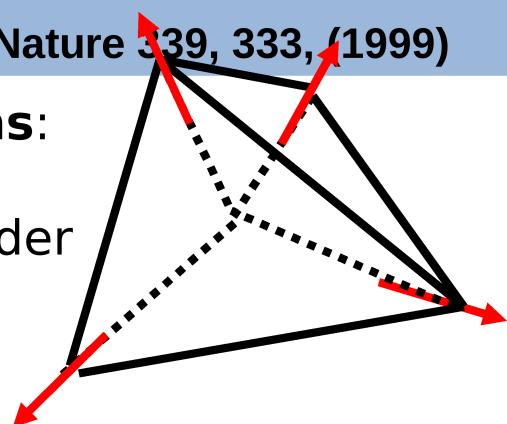
Same entropy at T=0 as as
real ice

A. P. Ramirez et al Nature 339, 333, (1999)

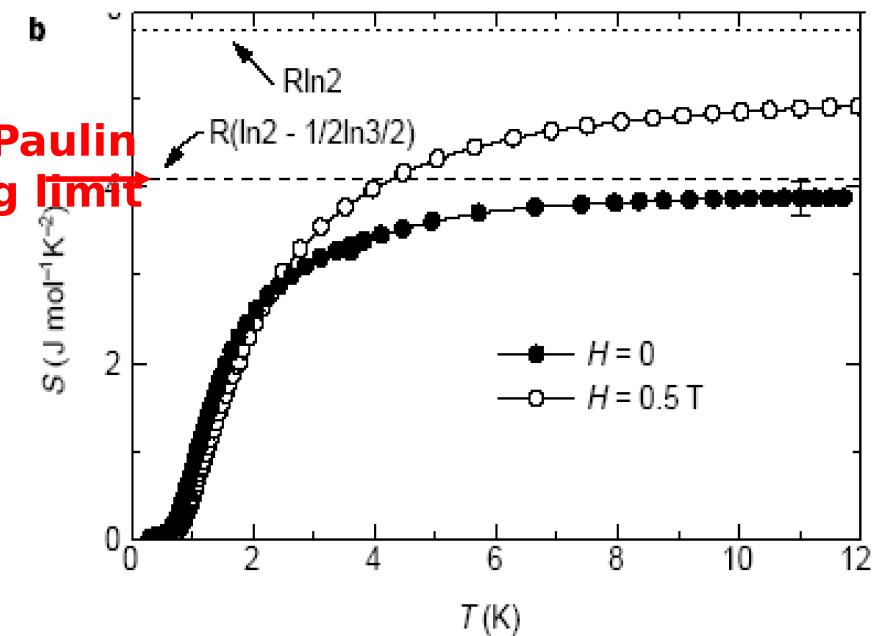
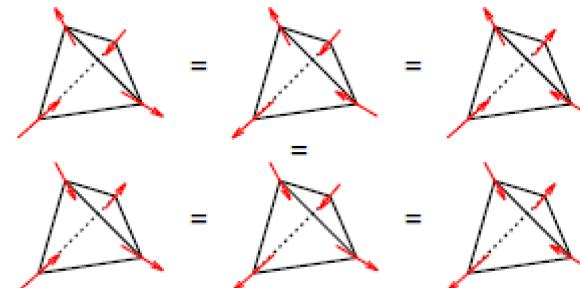
AF interactions:

GS is «4-out »

Long Range Order

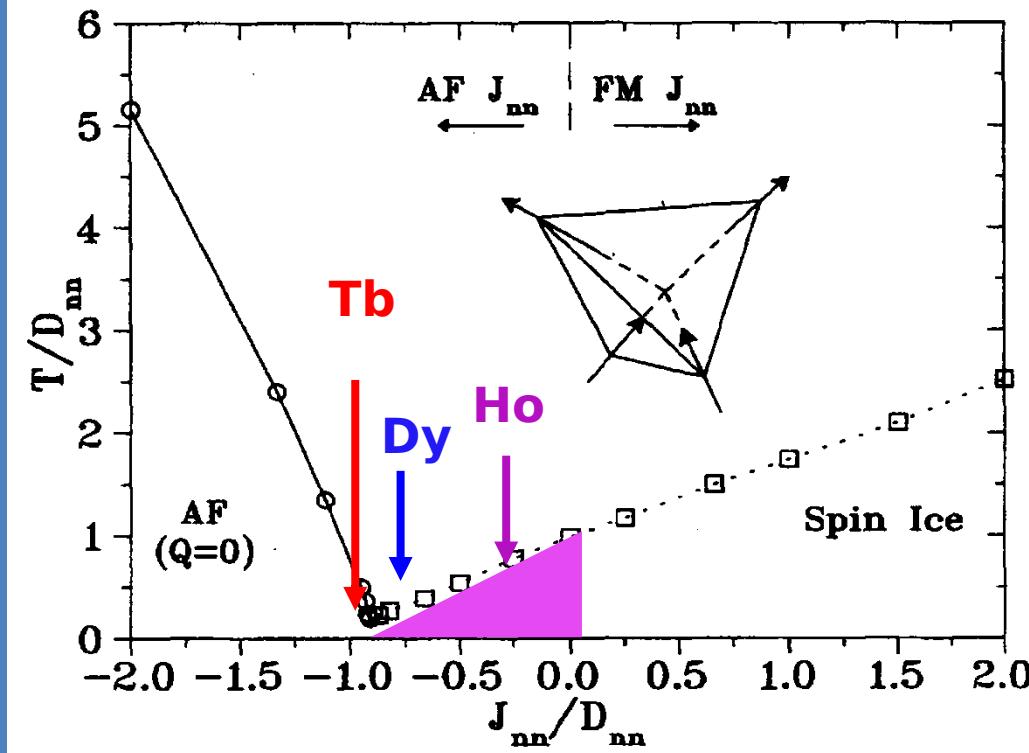


6 equivalent
configurations in a
tet



les glaces de spin dipolaires

Diagramme de phase $R_2Ti_2O_7$ **Interaction effective** $J_{eff} = J + D_{dip} > 0$



Den Hertog et al Phys.
Rev. Lett. (1999)

Bramwell et al Phys.
Rev. Lett (2000)

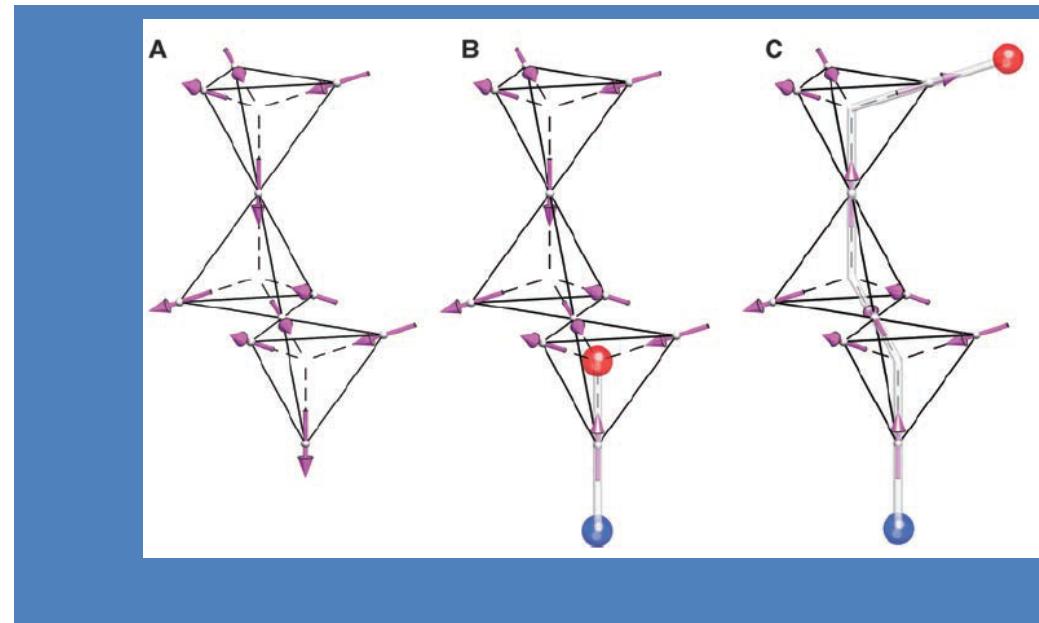
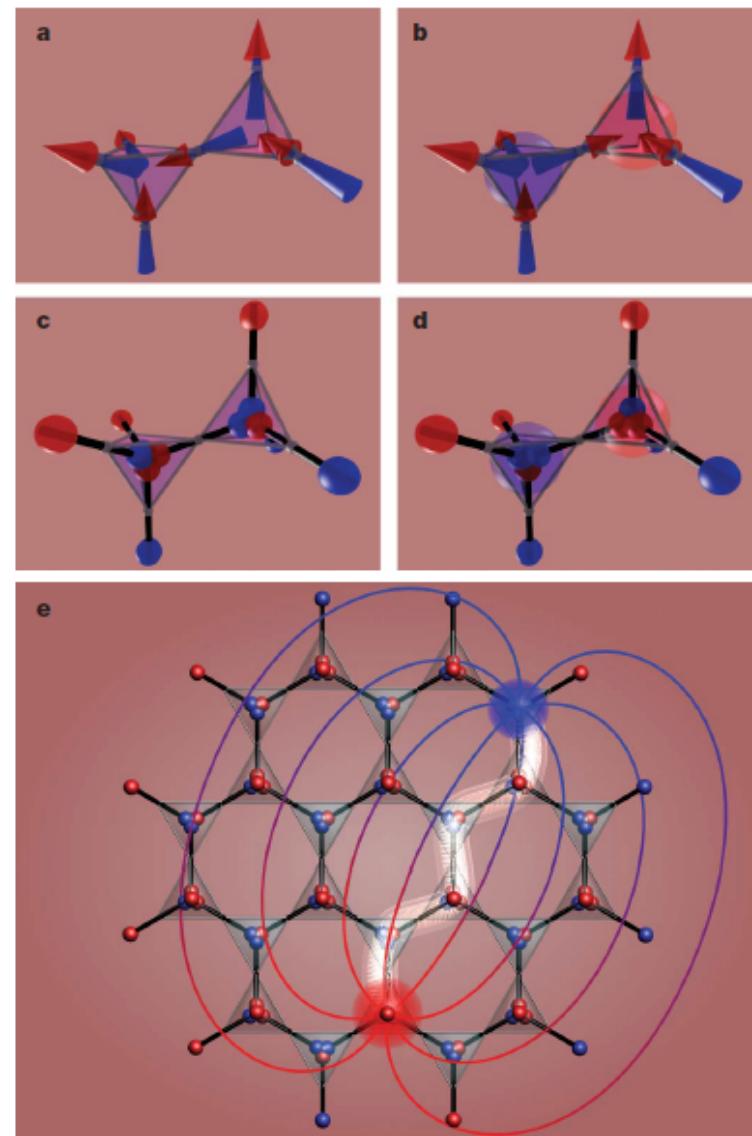
Bramwell, Gingras
Science (2001)

AF
4in-4out
FeF₃

Dipolar spin ice

Spin
ice

Glaces de spin et monopoles magnétiques



T. Fennel et al Science (2009)

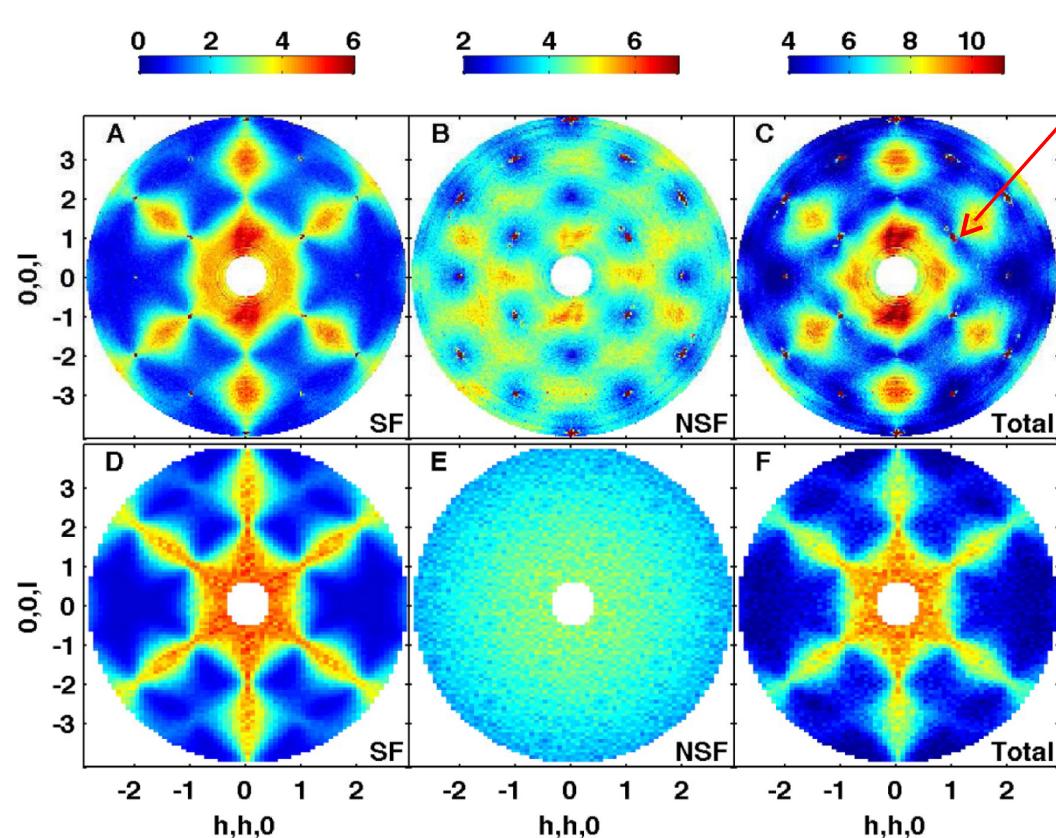
similar to the Wien effect



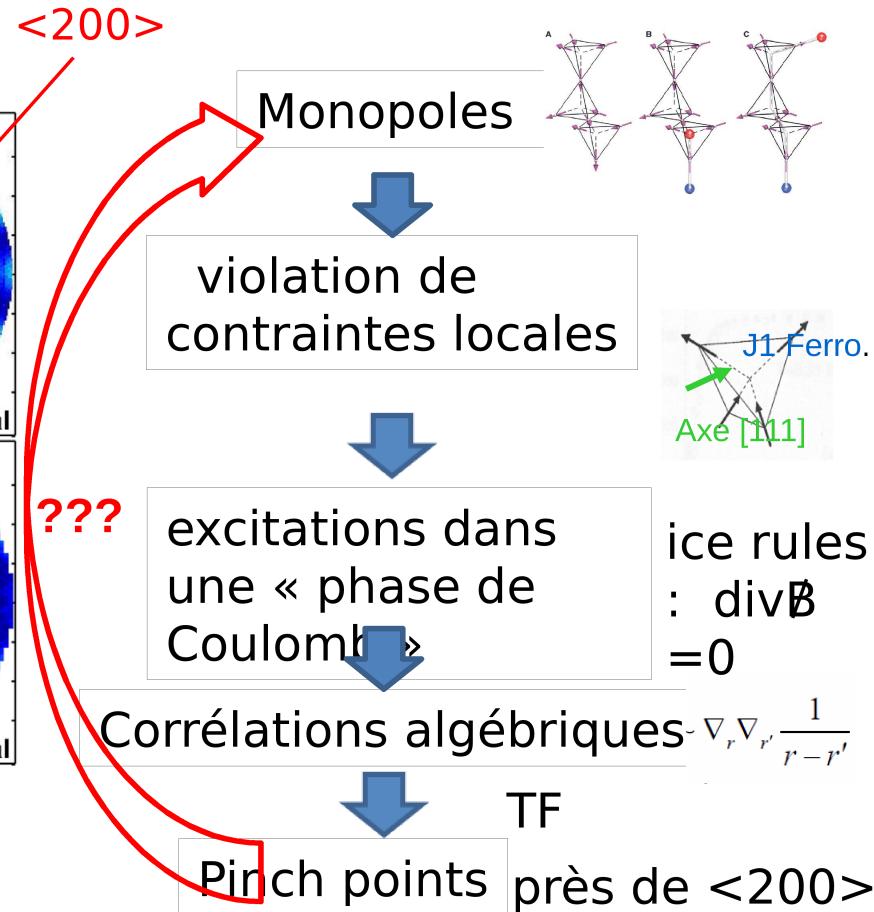
Bramwell et al Nature (2009)

Corrélations algébriques et « pinch points » dans les glaces de spin

Une « preuve » des monopoles?



T. Fennel et al Science (2009)



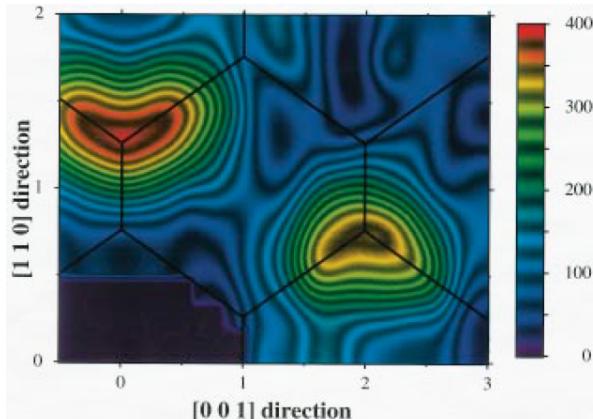
Voir : J. Robert

D'autres exemples de « pinch points »

Phase de Laves

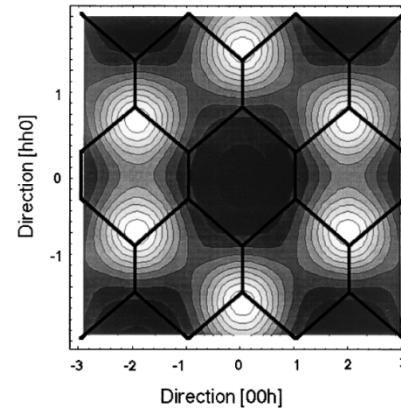
(YSc)Mn₂ : réseau pyrochlore, Heisenberg, Magnétisme itinérant

Manip



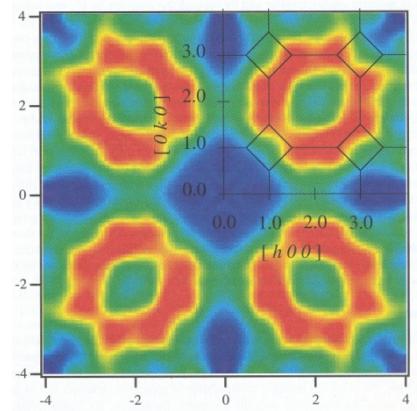
Ballou, Lelièvre-Berna, Fak,
PRL(1996)

simulation



Canals et Lacroix PRL(1998)

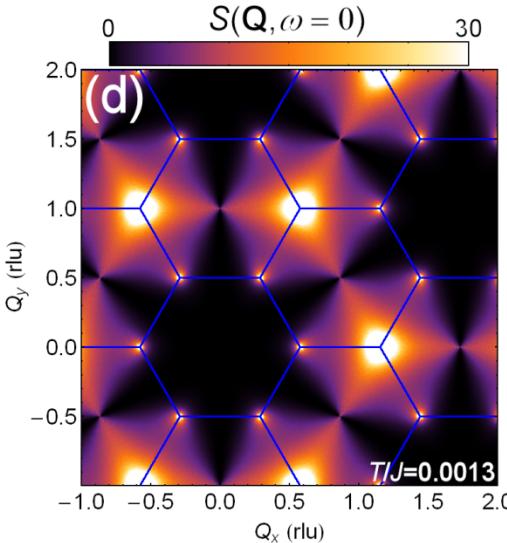
Manip, plan 001



Ballou, Canad. J. Phys (2001)

**Réseau Kagomé
simulation
régime coplanaire**

Thèse de J. Rober

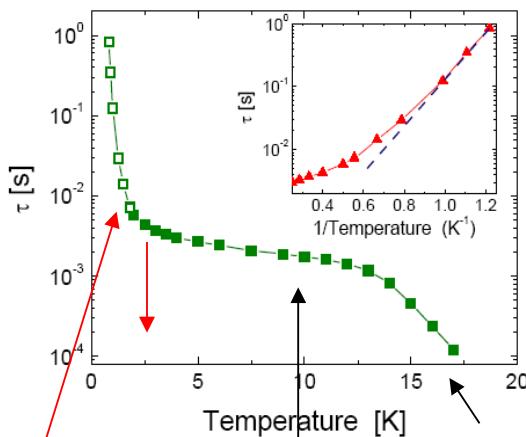


**et .. Tb₂Ti₂O₇ liquide de spin!
voir plus loin**

Glaces de spin sous champ magnétique

Une transition en température analogue au gel des protons dans la glace

Temps de relaxation



Monopoles?

Régime thermique

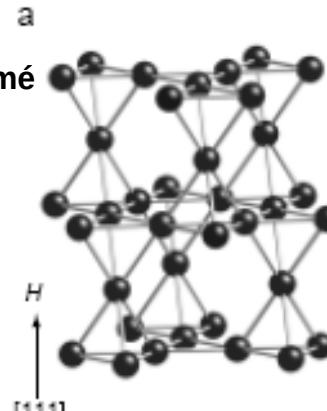
Excitations tunnel

Snyder Nature (2001),
Jaubert Nature Physics (2009)

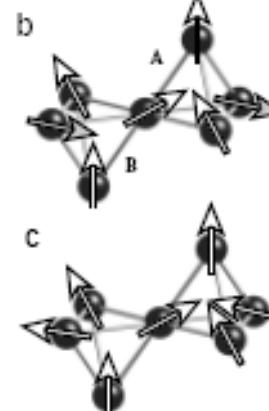
Glace kagomé sous champ

Plan kagomé triangle

a

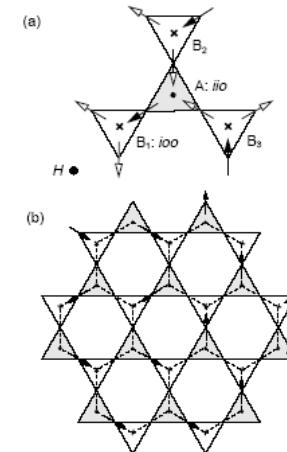


b



H faible

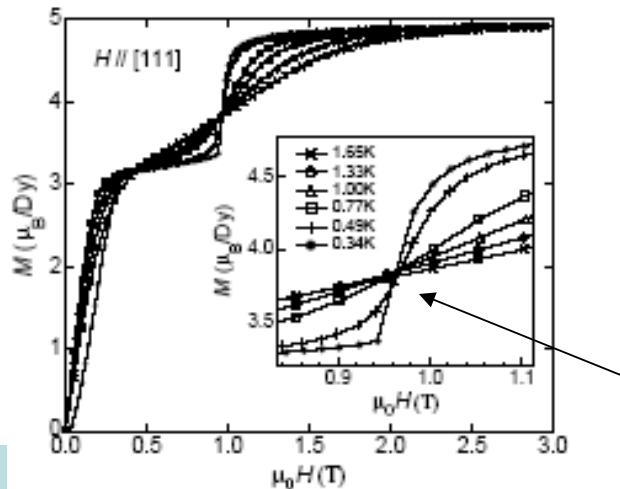
H fort



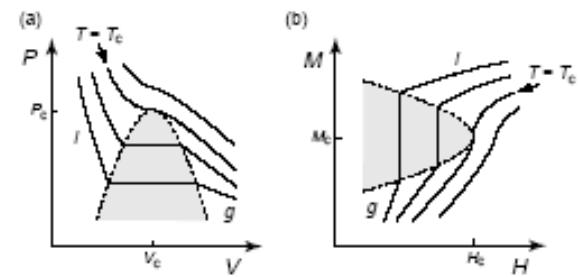
Désordre résiduel dans les plans Kagomé
Configurations in-out-out et in-in-out

Plateau d'aimantation

Hiroi J. Phys. Soc. Jpn (2003)



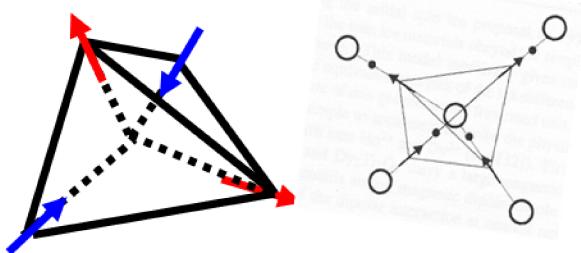
Transition gaz-liquide
sous champ



Des glaces aux liquides de spin

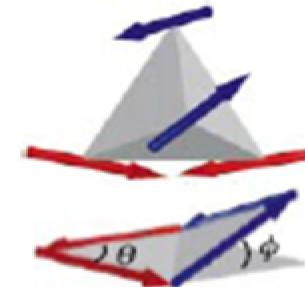
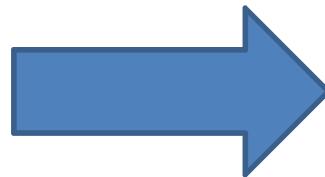
Ising, Ferro

Spin ice



Heisenberg, Antiferro

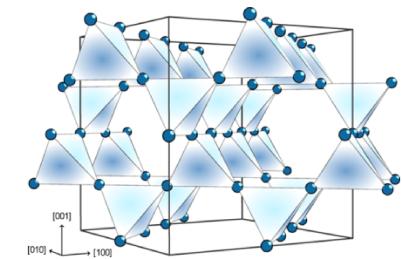
Spin Liquid



Minimiser l'énergie dans une « unité de base »

Interactions AF entre premiers voisins $J_1 < 0$; Spins Heisenberg

$$H_{ex} = - J_1 \sum_{i,j} S_i S_j = - \frac{J_1}{2} \sum_{i(\text{plaquettes})} (\underline{\text{OLE}} \sum_{\text{plaquettes}} (S_1 + S_2 + S_3 \dots)^2 + cste)$$



$$\sum_{\text{plaquette}} S_{\text{OLE}} = 0$$

État fondamental dans un tétraèdre

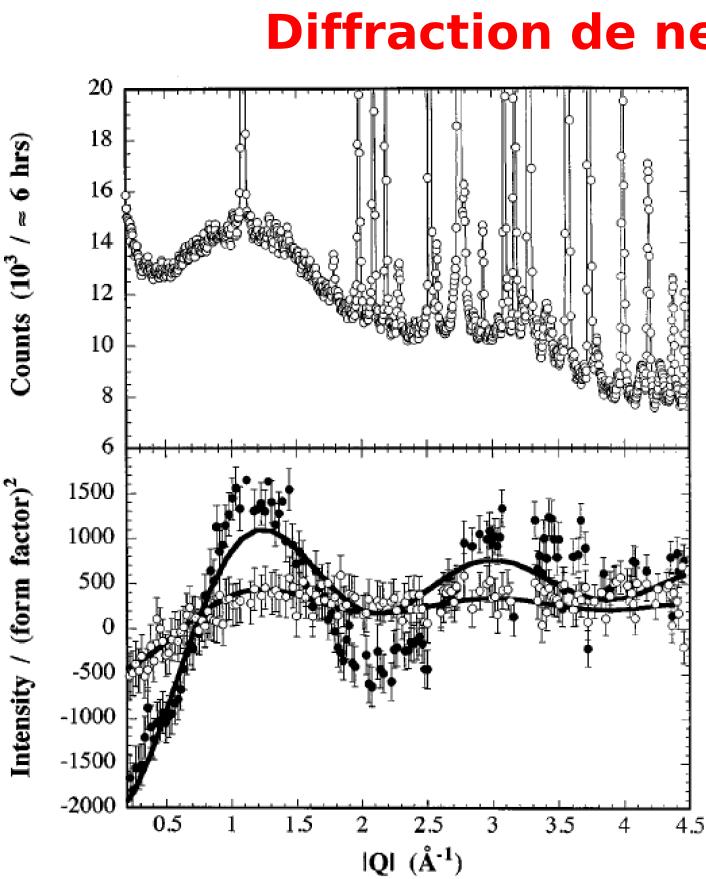
État liquide de spin

Classique : spins fluctuants, corrélés à courte portée, jusqu'à $T \sim 0$
Quantique : superposition de « dimères » ou plaquettes, fluctuations quantiques entre « états résonants »

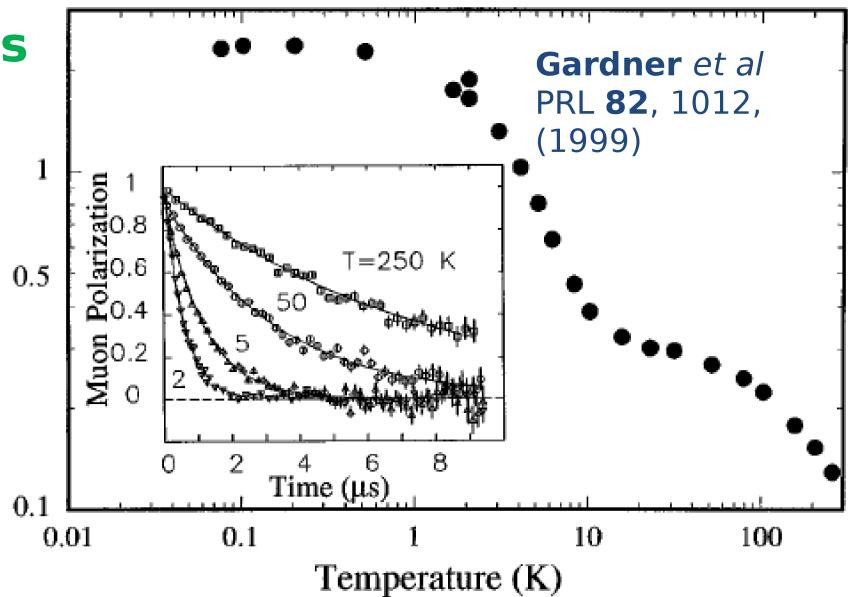
fluctuations dans le liquide de spin $\text{Tb}_2\text{Ti}207$

spin fluctuations probed in μSR

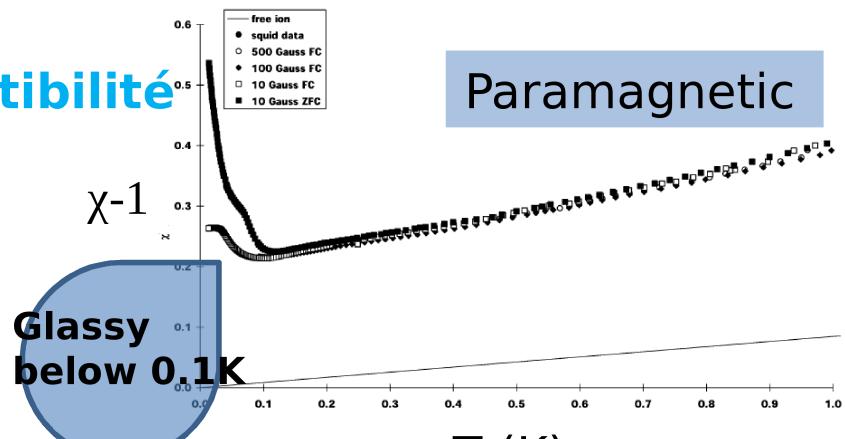
**strongly correlated moments
liquid-like peak**



muons



susceptibilité



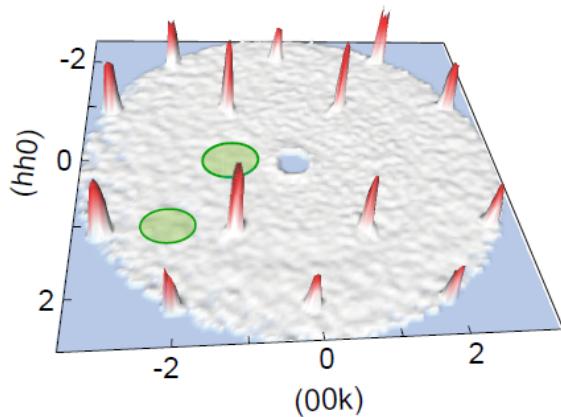
Gardner et al Phys. Rev. Lett. 82, 1012, (1999)

Luo et al Phys.Lett. A 291, 306, (2001)

Spin **liquid** and spin **ice** under magnetic field

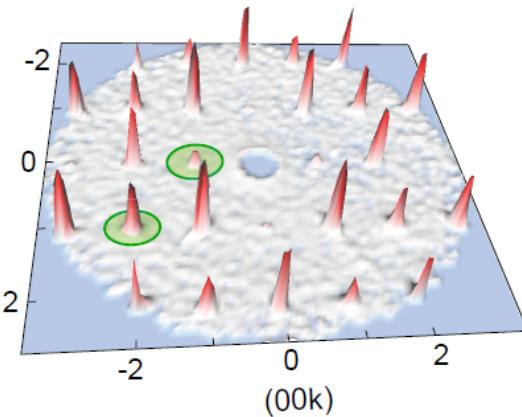
H=0

Nuclear peaks only

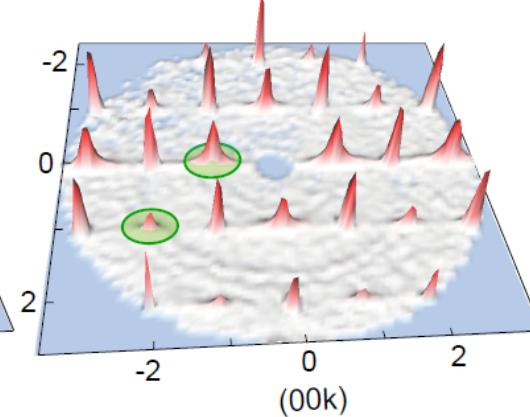


H//110 : field induced AF structures

Tb₂Ti₂O₇



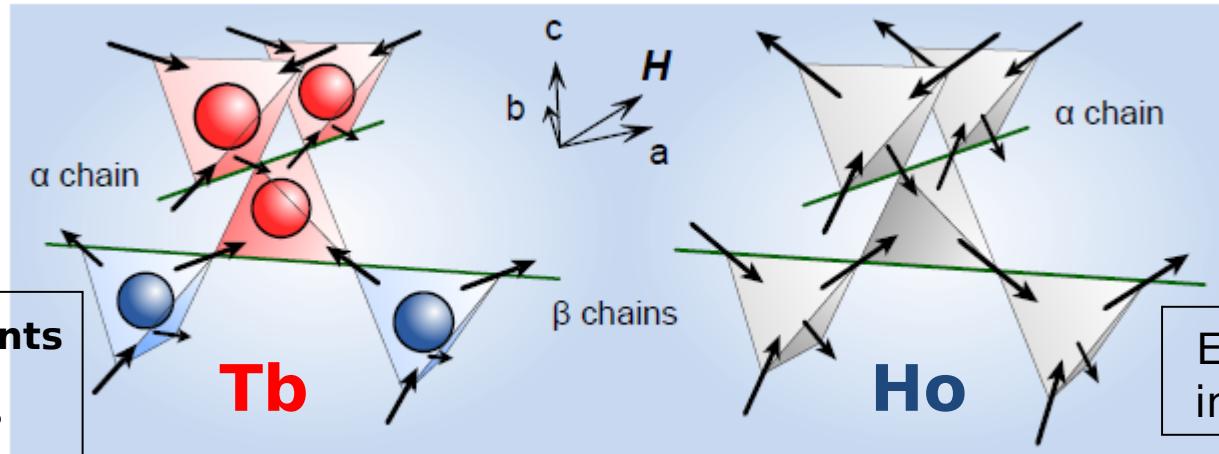
Ho₂Ti₂O₇



Ice rules
violated



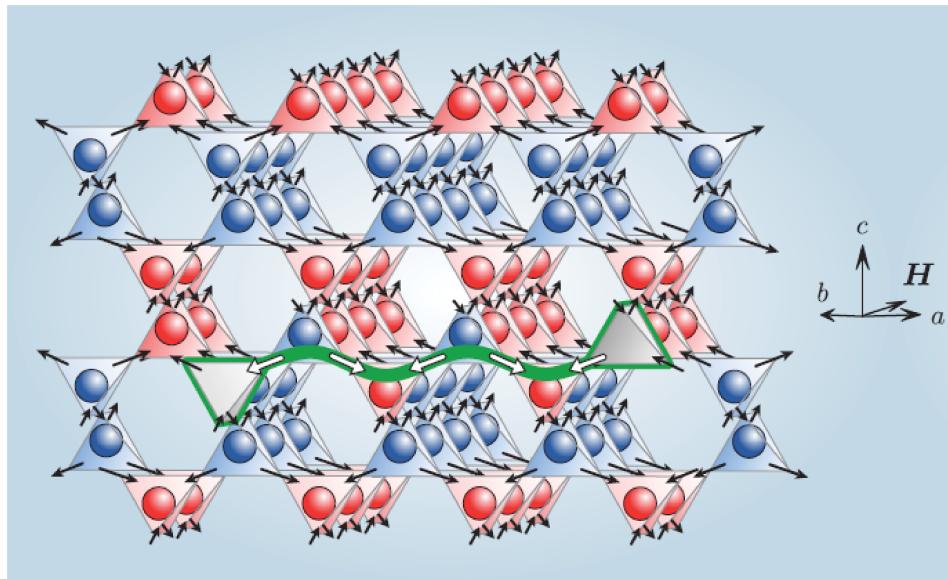
New ingredients
Crystal field
+ distortion?



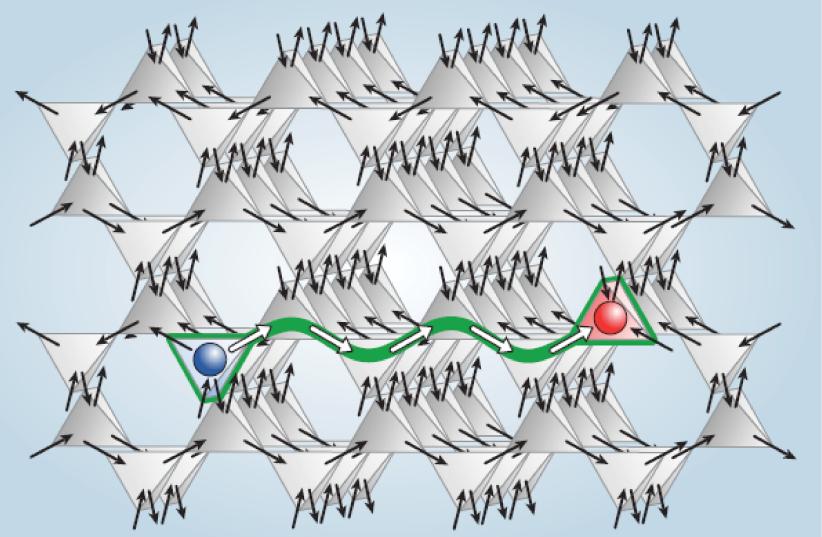
Symmetry analysis : different Irreducible Representations.

Liquide et glace de spin sous champ magnétique

Tb₂Ti₂O₇
liquide de spin

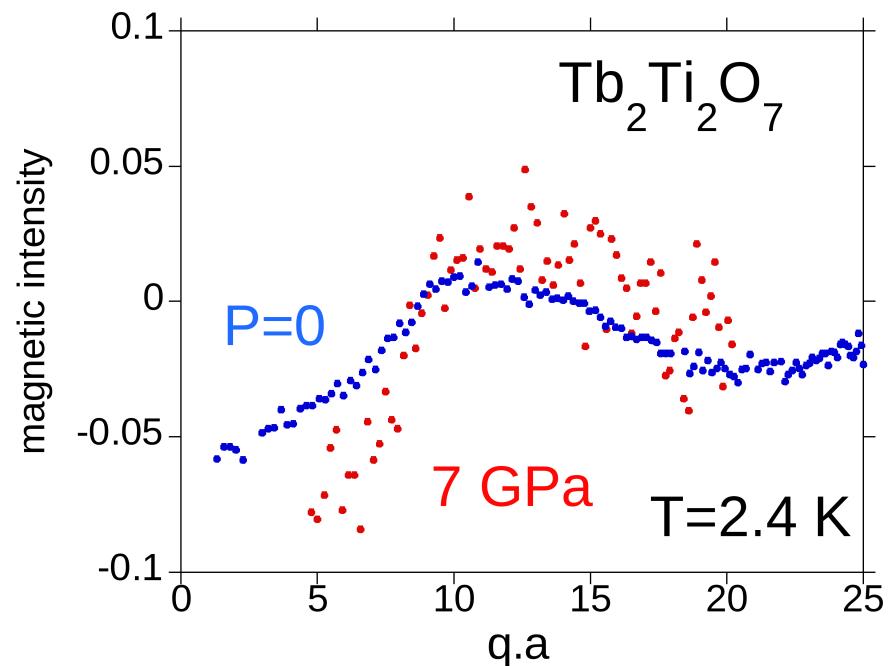


Ho₂Ti₂O₇
glace de spin



Pressure induced crystallization of a spin liquid

Change of the liquid peak

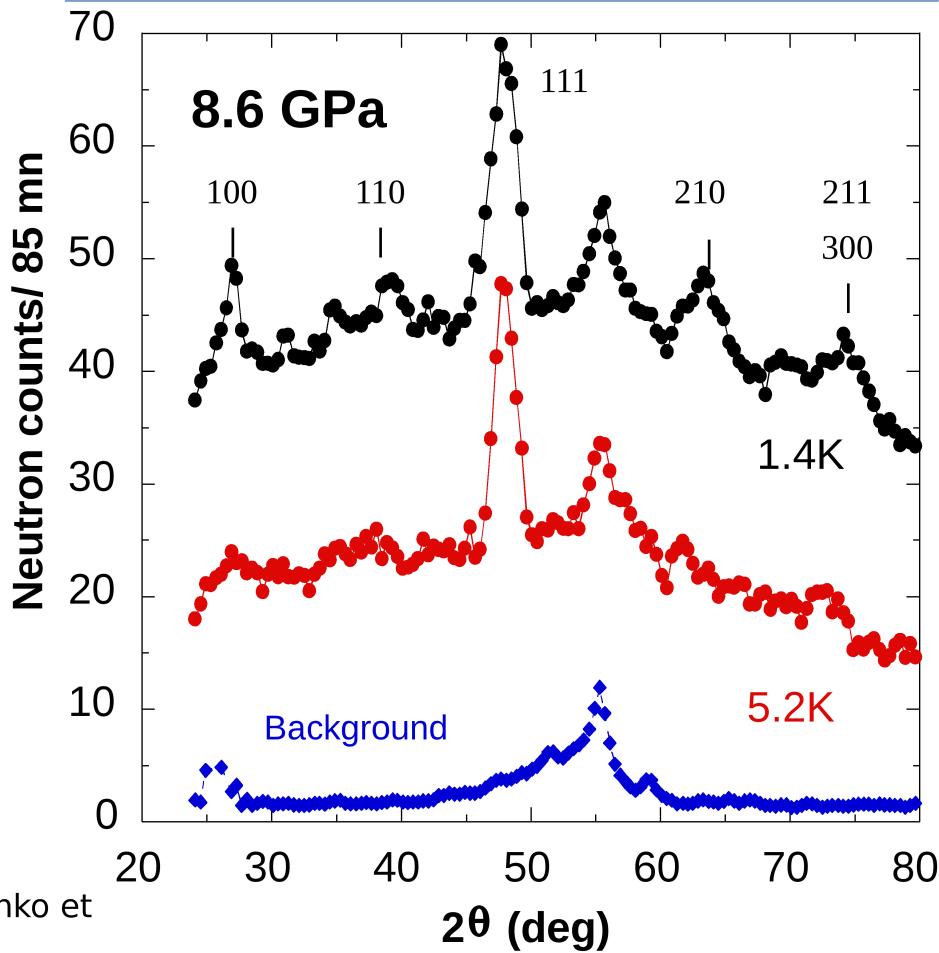


Tuning the magnetic structure and TN by pressure and stress

I.Mirebeau, I. Goncharenko et al

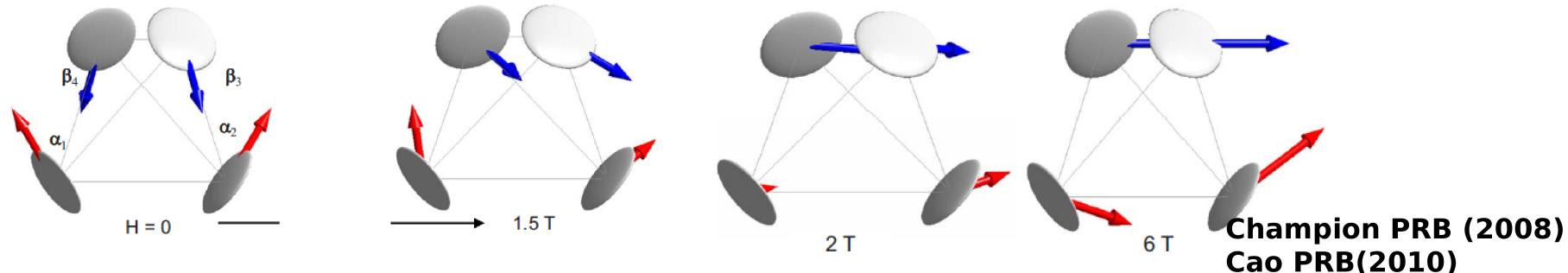
Nature **420**, 54 (2002)

Long range Antiferromagnetic order



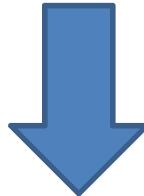
Er₂Ti₂O₇ (AF, planaire)

Ordre par le désordre induit par les fluctuations quantiques

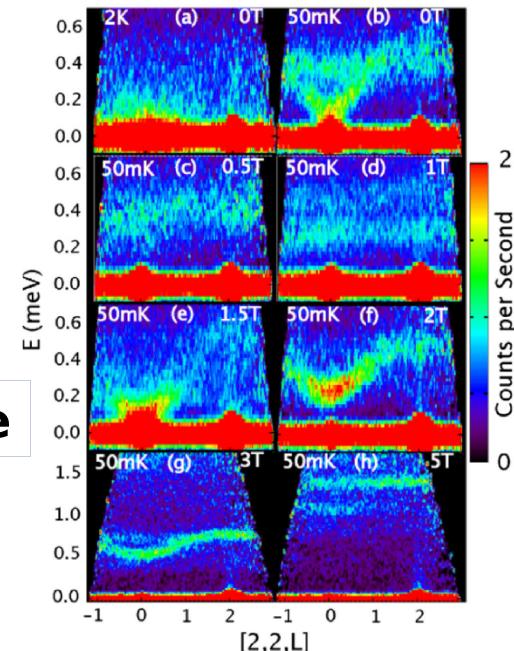


Point critique quantique sous champ magnétique

Mesure des ondes de spin sous champ fort



Ruff PRL (2008)



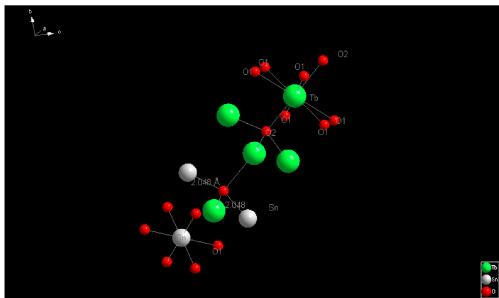
Validation des termes de l'Hamiltonien d'échange

Savary PRL (2012)

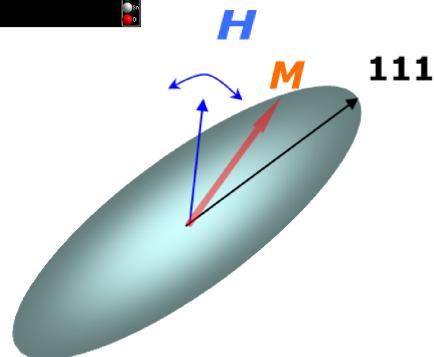
Zhitomirsky PRL 52012)

Les interactions en jeu

Anisotropie de champ cristallin



$\Delta = 200 - 300\text{K}$
Ho, Dy
spin ices



$\Delta = 10-20\text{K} (\text{Tb})$



$$\mathcal{H}_{\text{CEF}} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m,$$

Les interactions de super échange

$$-\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{J}_i \tilde{\mathcal{J}} \vec{J}_j$$



J est une matrice!
échange anisotrope

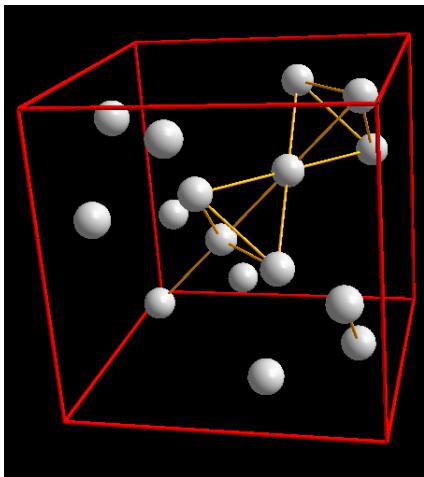
Les couplages dipolaires

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \vec{J}_i \tilde{\mathcal{J}} \text{dip}_{i,j} \vec{J}_j,$$

Le couplage spin-réseau

Exemple: $\mathcal{H}_Q = D_Q J_z^2$,

Local susceptibility and symmetry



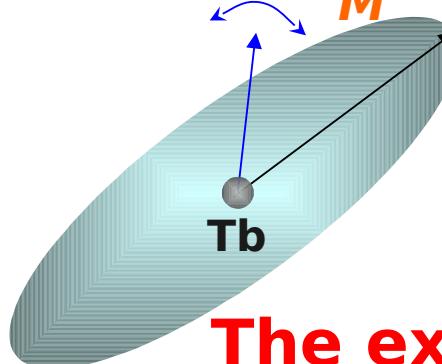
Gukasov-Brown JPCM **14**, 8831,
(2002)

$$M_i(r) = \chi_{ij} H_j$$

Symmetry operations
constraint s on χ_{ij}

The local symmetry is axial
(R-3m) H

111 Oz



$$\chi_{ij} = \begin{matrix} \chi & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{//} \end{matrix}$$

OLE

Molecular field approach

CF anisotropy χ^0

Exchange λ

$$m_i = \chi_i H = -g_J \mu_B \langle J_i(H_i^{\text{eff}}, T) \rangle$$

for small λ

$$\chi_i = \frac{\chi_i^0}{1 + \lambda_i \chi_i^0}$$

OLE

general case : Self consistent calculation

The experiment

Single crystal
polarized neutron
diffraction

LRO structures
induced by H in the
paramagnetic state

measure χ

Inelastic
neutron
scattering

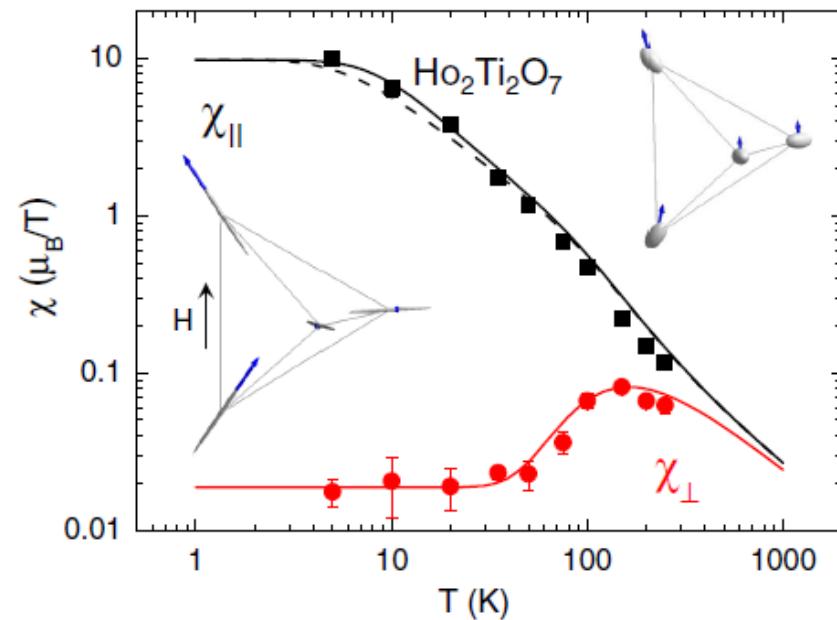
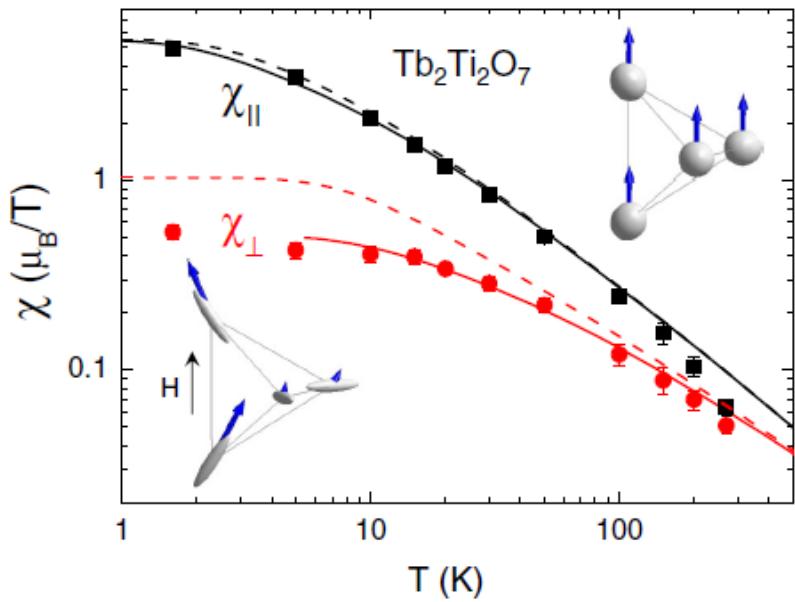
Crystal field
scheme

measure χ^0

λ :exchange tensor

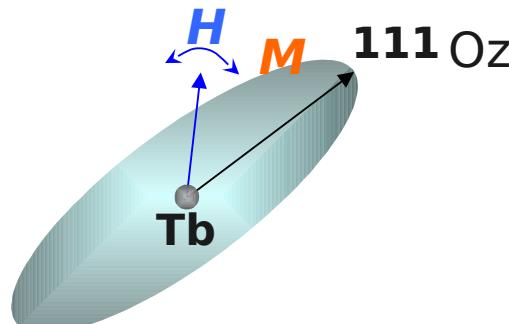
Local susceptibility and anisotropy

Polarized neutron diffraction on single crystals



----- Crystal Field only
----- (single ion model)

—— Crystal Field + Molecular field
(R-R interactions)



Cao et al PRL 103, 056402, (2009)

Model: Gukasov and Brown JPCM 14, 8831(2002)

Questions ouvertes dans les oxyrochlores

- Mesurer la charge d'un monopole?
- les glaces de spin quantiques
- Le couplage spin -réseau
 - Des spinelles qui respirent ...
 - Brisure de symétrie et état singulet dans le liquide de spin $Tb_2Ti_2O_7$

Monopoles et muons: la controverse 2012

Mesurer la charge d'un monopole par μSR?

quasiparticle vacuum = bound pair of charges = free charges (1)

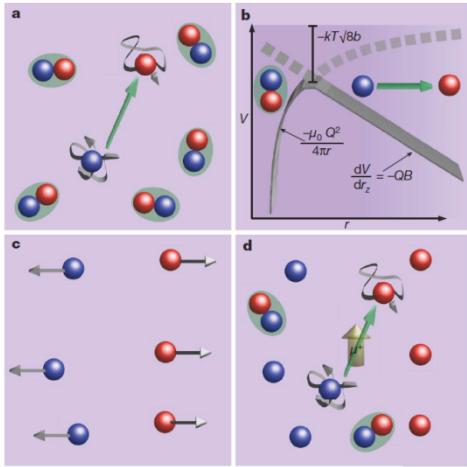
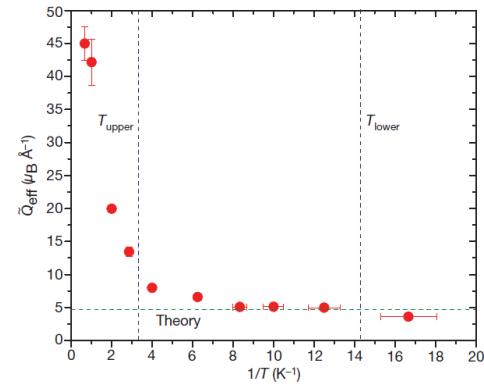
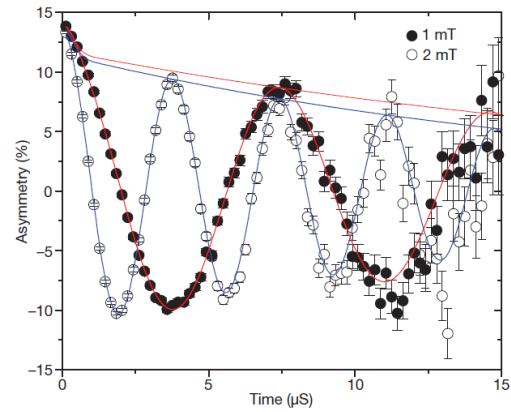
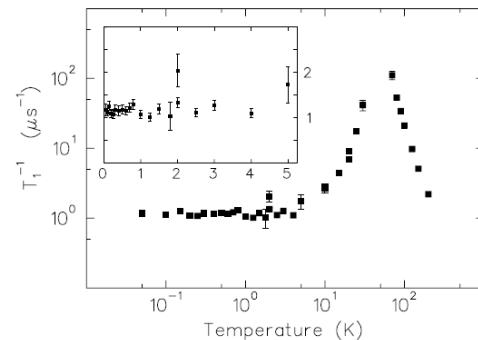
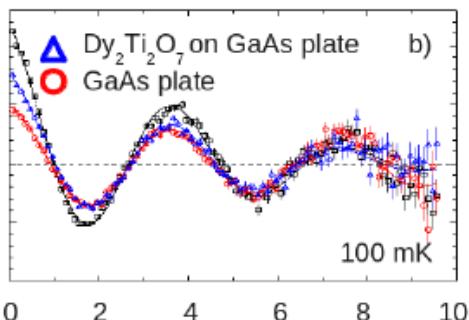


Figure 1 | Magnetic Wien effect, and the detection of magnetic charge by implanted muons. **a**, In zero field, magnetic charges occur as bound pairs, but some dissociate to give a fluctuating magnetic moment (green arrow). **b**, The field energy $-QBz$ competes with the Coulomb potential $-\mu_0 Q^2 / 4\pi r$ to lower the activation barrier to dissociation. **c**, The application of a transverse field causes dissociation as charges are accelerated by the field. **d**, In the applied field, these charges remain dissociated while more bound pairs form to restore equilibrium. Magnetic moment fluctuations due to free charges produce local fields that are detected by implanted muons (μ^+).

Bramwell et al Nature (2009)
Giblin et al Nature Physics (2010)



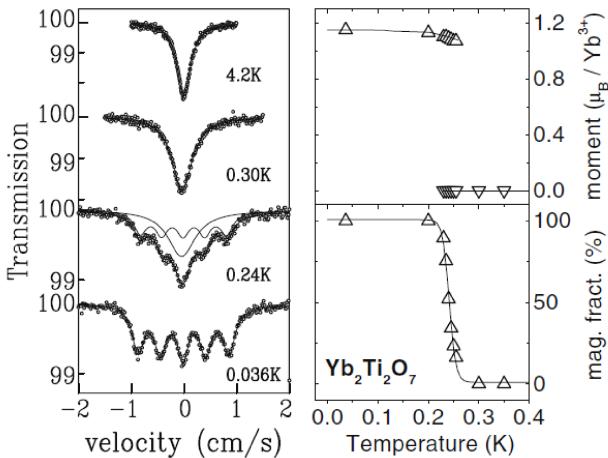
Dunsiger et al PRL(2012)



Glaces de spin quantiques?

$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Ion Kramers $S=1/2$ effectif. Anisotropie planaire; $\Delta \sim 1000$ K

S'ordonne « Ferro » par une transition du premier ordre



Hodges PRL (2002)

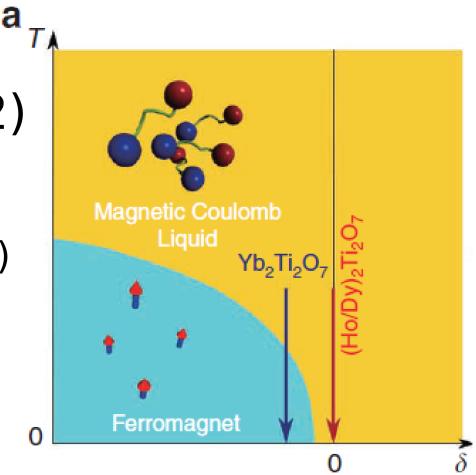
Champs de jauge fluctuants
termes transverses
dans l'Hamiltonien

Les pics de Bragg magnétiques « poussent » avec le temps !

Un modèle de glace de spin quantique??

Chang Onoda
Nature Comm. (2012)

Savary Balents PRL (2012)
Benton-Shannon PRL(2012)
PRB(2012)



**Glaces classiques
monopoles
Ising, Ferro**



**Glaces quantiques
spinons**

$$\begin{aligned} H = & \sum_{\langle ij \rangle} \{ J_{zz} S_i^z S_j^z - J_{\pm} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \\ & + J_{\pm\pm} [\gamma_{ij} S_i^+ S_j^+ + \gamma_{ij}^* S_i^- S_j^-] \\ & + J_{z\pm} [S_i^z (\zeta_{ij} S_j^+ + \zeta_{ij}^* S_j^-) + i \leftrightarrow j] \}, \end{aligned}$$

Couplage magnétoélastique dans les spinelles

AB204 ; le réseau B est pyrochlore

$J=J(r)$: magnétostiction d'échange.

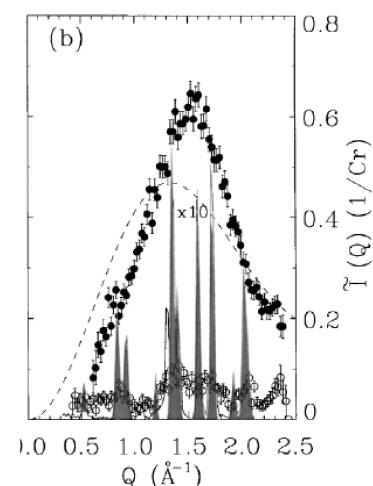
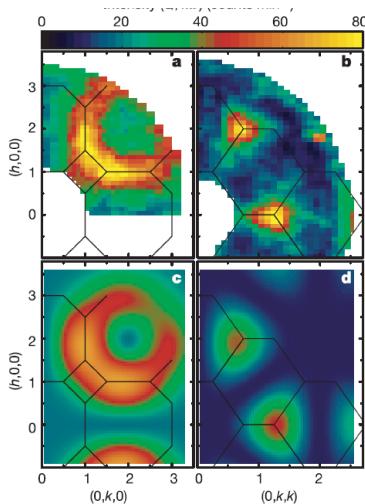
Distorsion du réseau pour minimiser le terme d'échange au détriment de l'énergie élastique

$$E = \sum_{i,j,\alpha} (\partial J_{ij}/\partial x_\alpha) (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) x_\alpha + \sum_{\alpha,\beta} k_{\alpha\beta} x_\alpha x_\beta / 2.$$

Becca-Mila PRL(2002);
Tchernyshov et al PRL (2002)

Anneau liquide de spinordre à longue portée

Couplage spin réseau ?



ZnCr₂O₄: Lee PRL(2000), Nature (2002)

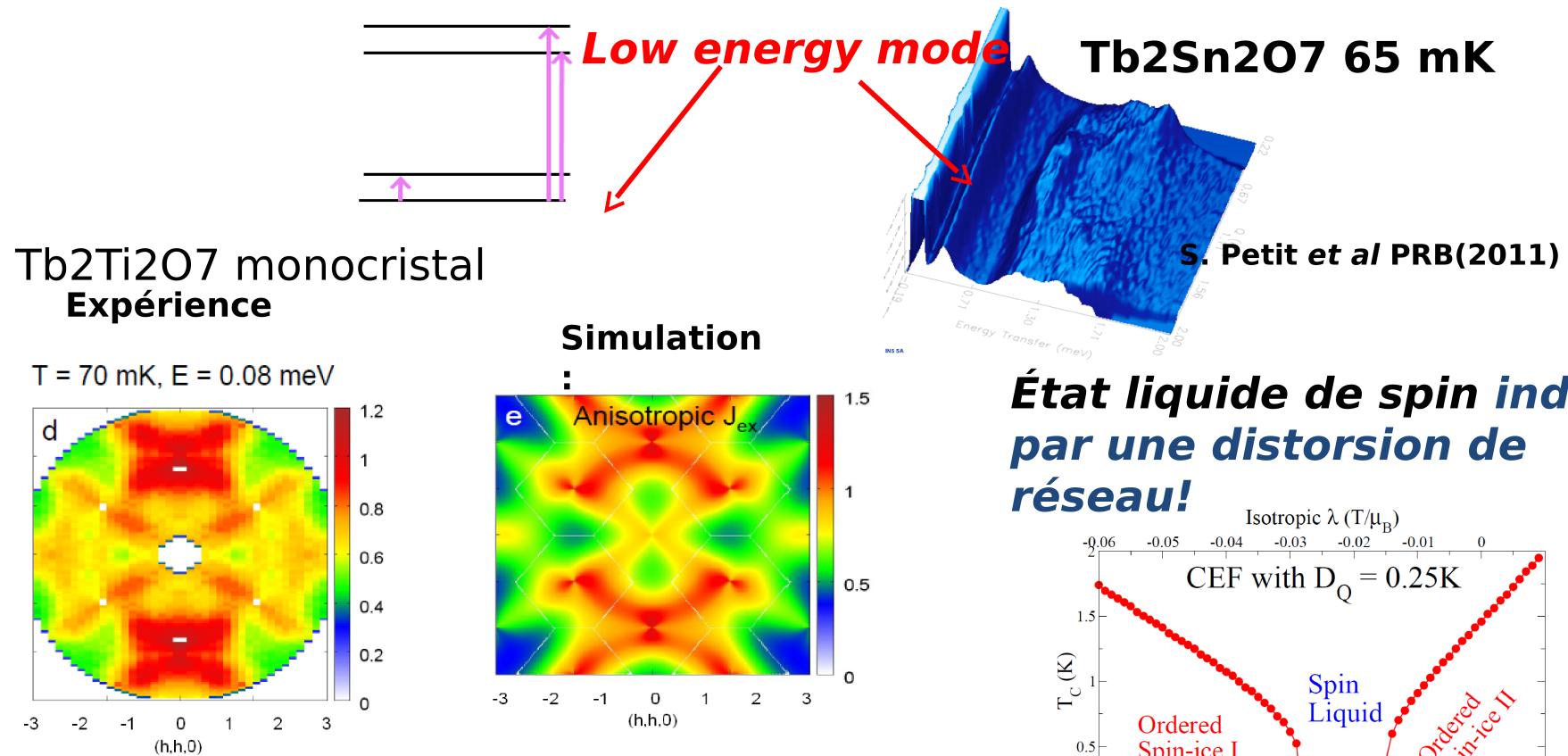
- **Distorsion Jahn-Teller ou Spin -Peierls**
- **Spin -orbite: Khugel-Khomskii**
- ...

Modes de vibration phonon-magnons spécifiques?

- **Réseau A : « respiration »**
- **influence d'un champ magnétique sur le réseau**

Couplage spin réseau dans Tb₂Ti₂O₇ liquide de spin

La diffusion inélastique de neutrons permet d'élucider les excitations de spins de basse énergie.

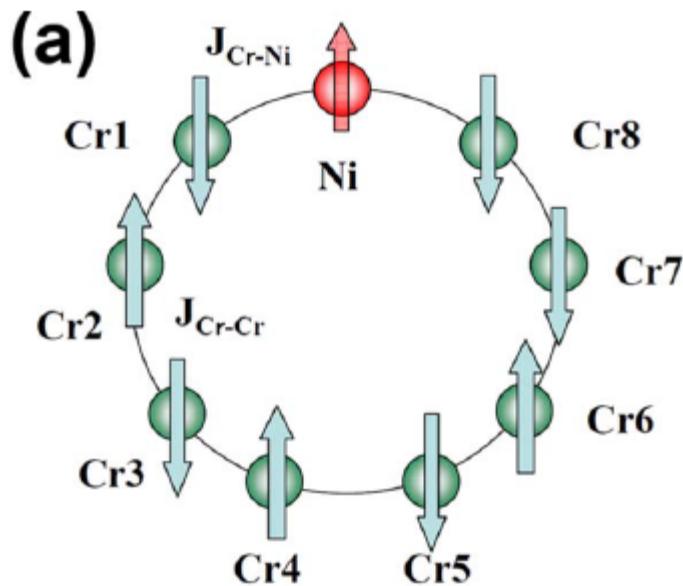


Modèle: une brisure de symétrie induit un **état fondamental à deux singulets** de champ cristallin.
S. Petit, P. Bonville, J. Robert, C. Decorse and I. Mirebeau, Phys. Rev B. (2012).

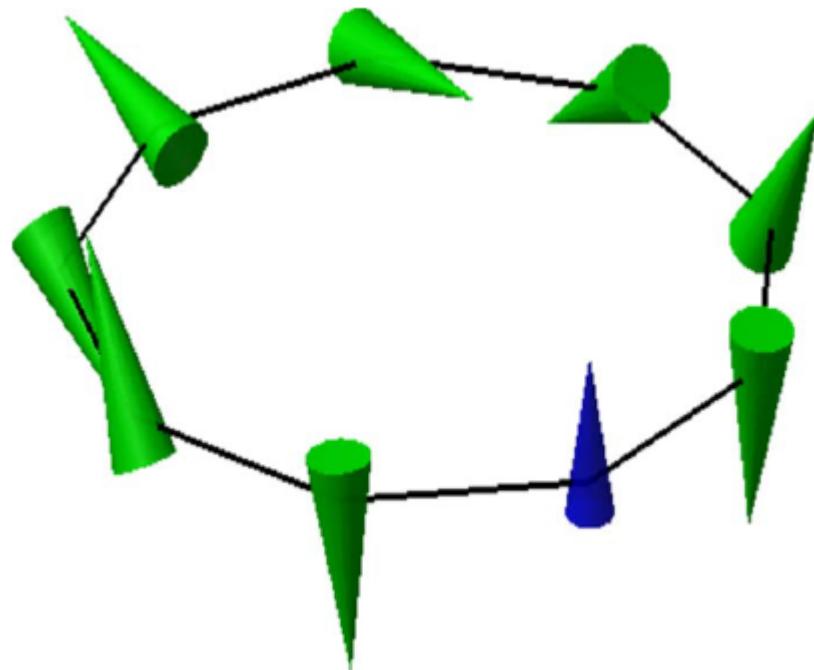
P. Bonville et al JPCM(2011), PRB(2011),

Fluctuating singlet ground states in molecular magnets

The Cr₈Ni ring



Fluctuating moments due to frustration



Spin singlet ground state in an Antiferromagnetic ring

Y. Furukawa et al Phys Rev. B **79**, 134216 (2009)

La frustration comme outil

(1)

Quelques exemples

Verres de spin

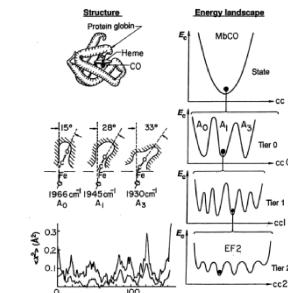
- Optimisation : postier chinois, matching,...
- paysage énergétique des systèmes complexes
 - Réseaux neuronaux
 - Biomolécules: repliement des protéines
- Méthodes numériques: *recuit simulé*
- Méthode analytiques: *répliques, potentiel rugueux*

Revues:
M. Mézard (1986)
Frauenfelder: Science (1991)
Physics Today (1994)
Stein-Newman (2012)

Frustration géométrique (non magnétique)

- Molécules bistables
- Cristaux liquides, polymères
- Quasicristaux
- Systèmes confinés

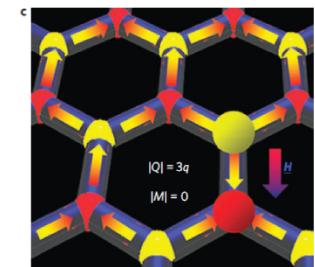
Revue Sadoc- Mosseri (1999)



Réseaux mésocopiques

- glaces de spin artificielles
- réseaux optiques d'atomes froids

Wang Nature (2006)
Ladak Nature Phys. (2010),
Branford Science (2012)
Struck Science (2011)

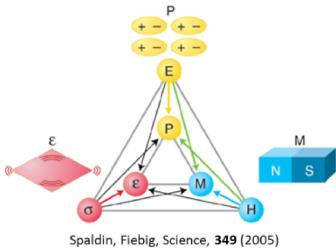


La frustration comme outil (2)

Phases magnétiques fonctionnalisées

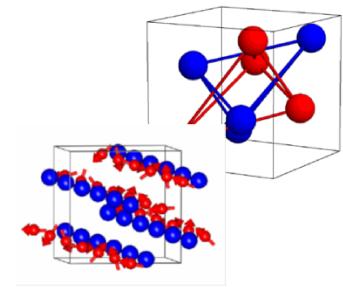
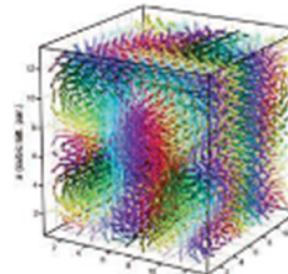
- Phases cycloïdales dans les multiferroïques
- Skyrmions dans les aimants chiraux

Space Time	Invariant	Symmetry breaking
Invariant	Ferroelastic	Ferroelectric
Symmetry breaking	Ferromagnetic	Ferrotoroïdic



Revues : Cheong-Mostovoy,

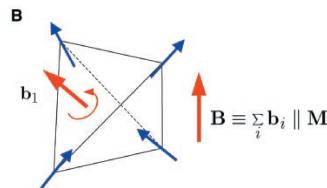
- TbMnO₃
- BiMnO₃
- MnSi



MnSi

Influence sur les propriétés physiques

- Effet Hall topologique géant
- Transition ferro-métal/verre de spin isolant
- Couplage magnéto-capacitif géant



Nd₂Mo₂O₇
Taguchi Science
(2001)

R₂Mo₂O₇, R₂Ir₂O₇
CdCr₂S₄ Hemberger Nature (2007)

Perspectives

Nouveaux matériaux pour une nouvelle physique

- Systèmes $S=1/2$
- Basses dimensions :Kagomé, échelles, amas
- Fermions lourds , semi conducteurs et métaux
- Nouveaux effets: orbital switching, sea-ice, cinétique de domaines

Nouvelles expériences

- une nouvelle génération de spectromètres neutrons à temps de vol
- Diffraction magnétique de RX?
- conditions extrêmes : hauts champs magnétiques, pressions..

Nouvelles approches et outils de modélisation

- glaces de spin quantiques
- Phonon émergent, spinons,
- Effets quadrupolaires et couplage spin-réseau..
- RMC (analyse du diffus)..