

Liquide de Spins sur le Réseau Kagome : Herbertsmithite

Fabrice Bert

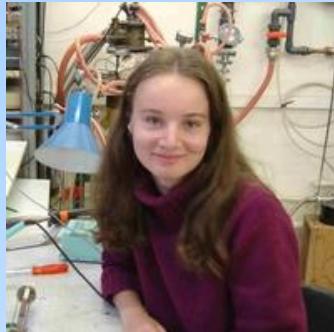
*Laboratoire de Physique des Solides,
Université Paris-Sud, Orsay, France*



Collaborations

Equipe « frustré » du LPS

P. Mendels, A. Olariu, A. Zorko, M. Jeong, E. Kermarrec



Echantillons

- J. C. Trombe, F. Duc, *CEMES, Toulouse, France*
- M. de Vries, G. Nilsen, A. Harrison, *Edinburgh, UK*
- P. Strobel, *Institut Néel, Grenoble, France*
- R. Colman, A. Wills
- M. Velazquez, *ICMAB Bordeaux*

Aimantation basse température/fort champ

S. Nakamae, F. Ladieu, D. L'Hote, P. Bonville, *CEA Saclay, France*

μ SR

- C. Baines, A. Amato, *PSI, Switzerland*
- J. Lord, A.D. Hillier, *ISIS, UK*

RMN champs intenses

M. Horvatic, S. Kraemer, *LNCMI Grenoble*



Vers une alternative à l'état de Néel?



RESONATING VALENCE BONDS: A NEW KIND OF INSULATOR?*

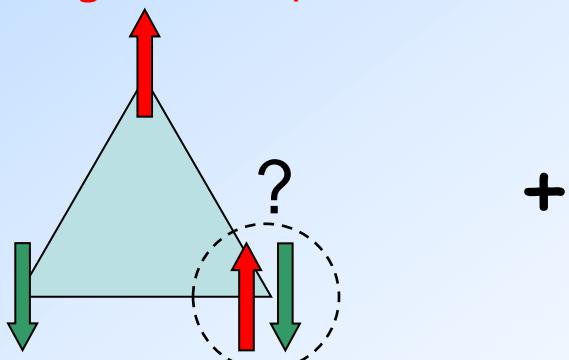
P. W. Anderson
Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey 07974
and
Cavendish Laboratory, Cambridge, England

(Received December 5, 1972; Invited**)

ABSTRACT

The possibility of a new kind of electronic state is pointed out, corresponding roughly to Pauling's idea of "resonating valence bonds" in metals. As observed by Pauling, a pure state of this type would be insulating; it would represent an alternative state to the Néel antiferromagnetic state for $S = 1/2$. An estimate of its energy is made in one case.

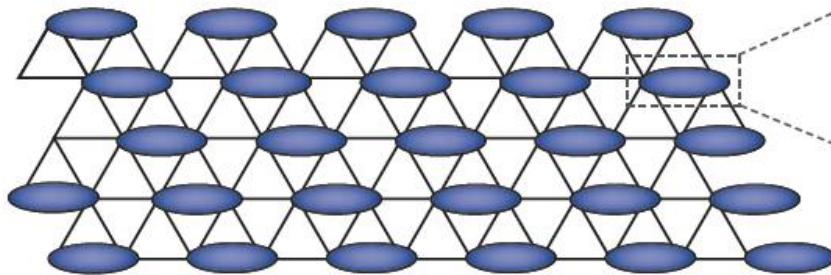
Frustration géométrique



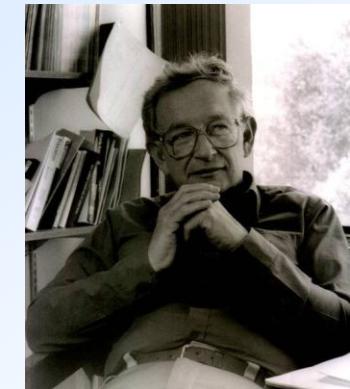
Fluctuations quantiques $S=1/2$

$$|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$$

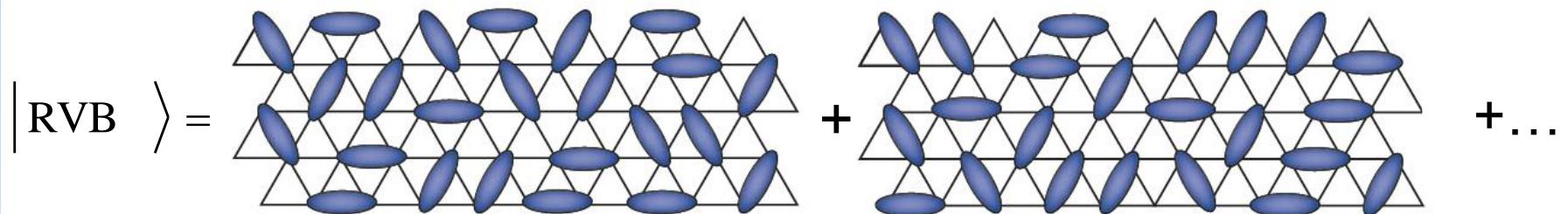
Les liquides de spins quantiques



$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow \downarrow - \downarrow \uparrow)$$



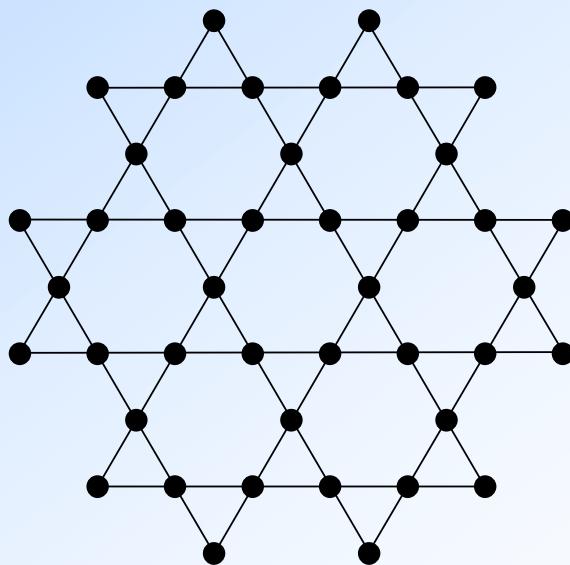
PW Anderson, 1973



Un état sans brisure spontanée de symétrie

Système idéal pour stabiliser un liquide de spins?

- bas spin $S=1/2$ -> fortes fluctuations quantiques
 - Frustration (géométries triangulaires)
 - Réseau à faible coordinence
- > Réseau Kagome Quantique (AF)



Etat fondamental ?

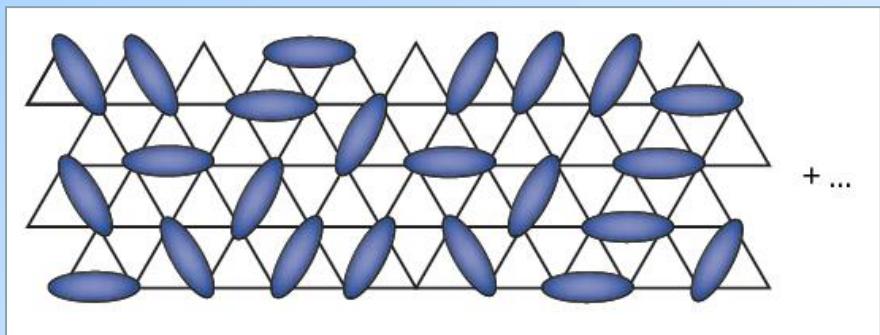
États liquides de spins (sans brisure de symétrie)

Z_2 QSL

Gap pour les excitations magnétiques

Gap pour les excitations singulets

$$C_V \sim e^{-\Delta/T}; \chi \sim e^{-\Delta'/T}$$



RVB courte portée

Yan et al, science 2011

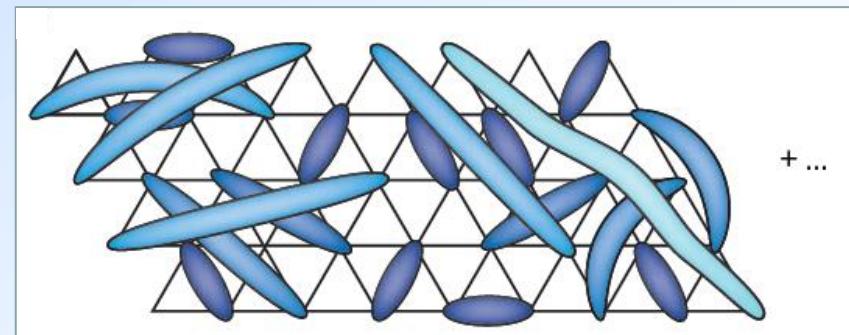
S. Depenbrock et al, PRL 109, 2012

$$\Delta = 0.13(1)J$$

Algebraic/Critical/Dirac/U(1) QSL

Excitations sans gap

$$C_V \sim T^2; \chi \sim T$$



RVB longue portée

Hastings, PRB 63, 2000

Ran et al, PRL 98, 2007

Ryu et al, PRB 75, 2007

Etat fondamental ?

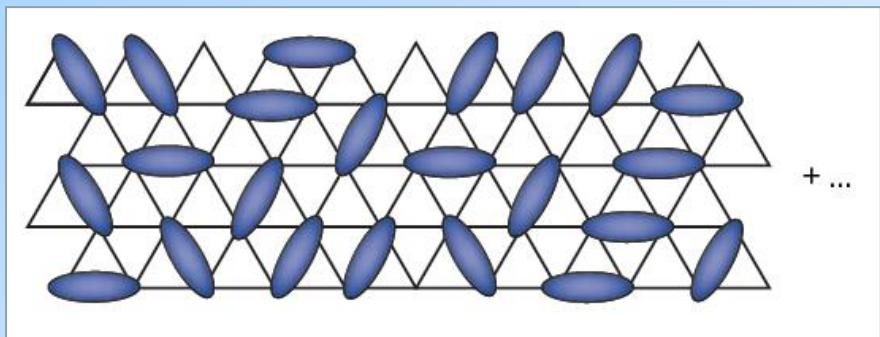
États liquides de spins (sans brisure de symétrie)

Z_2 QSL

Gap pour les excitations magnétiques

Gap pour les excitations singulets

$$C_V \sim e^{-\Delta/T}; \chi \sim e^{-\Delta'/T}$$



RVB courte portée

Yan et al, science 2011

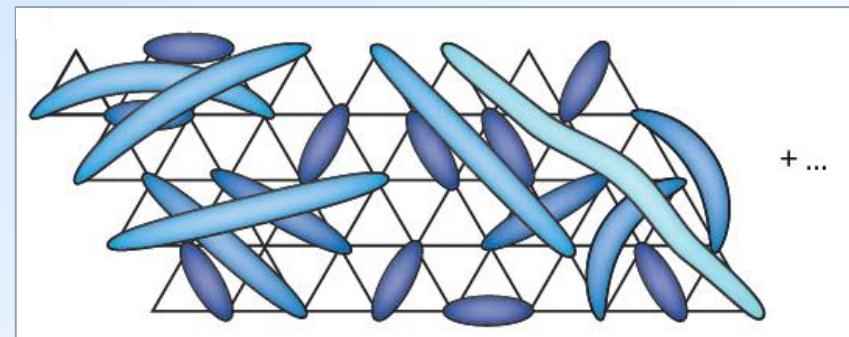
S. Depenbrock et al, PRL 109, 2012

$$\Delta = 0.13(1)J$$

Algebraic/Critical/Dirac/U(1) QSL

Excitations sans gap

$$C_V \sim T^2; \chi \sim T$$



RVB longue portée

Hastings, PRB 63, 2000

Ran et al, PRL 98, 2007

Ryu et al, PRB 75, 2007

Candidats expérimentaux : pour la plupart des minéraux naturels!

Cu^{2+} $S=1/2$



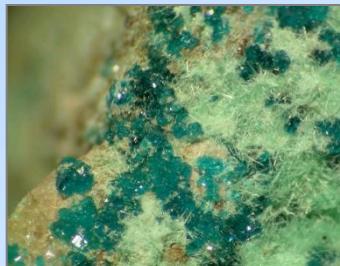
Herbertsmithite

MP Shores et al, JACS, 2005



Volborthite

Z. Hiroi et al, JPSJ
2001



Haydeeite

R. Colman et al, Chem. Mater. 2010



Kapellasite

R. Colman et al, Chem. Mater. 2008



Vesignieite

Y. Okamoto et al, JPSJ 2009

Candidats expérimentaux : pour la plupart des minéraux naturels!

Cu^{2+} $S=1/2$



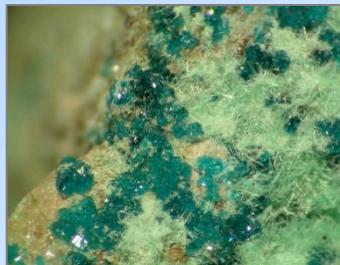
Herbertsmithite

MP Shores et al, JACS, 2005



Volborthite

Z. Hiroi et al, JPSJ
2001



Haydeite

R. Colman et al, Chem. Mater. 2010



Kapellasite

R. Colman et al, Chem. Mater. 2008



Vesignieite

Y. Okamoto et al, JPSJ 2009

Plan de l'exposé

Herbertsmithite $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$

a gapless quantum spin liquid (in zero field)

field induced transition at low T (NMR)

Comparison to theories $\mathbb{Z}_2/\text{U}(1)$

Published on Web 09/09/2005

A Structurally Perfect $S = 1/2$ Kagomé Antiferromagnet

Matthew P. Shores, Emily A. Nytko, Bart M. Bartlett, and Daniel G. Nocera*

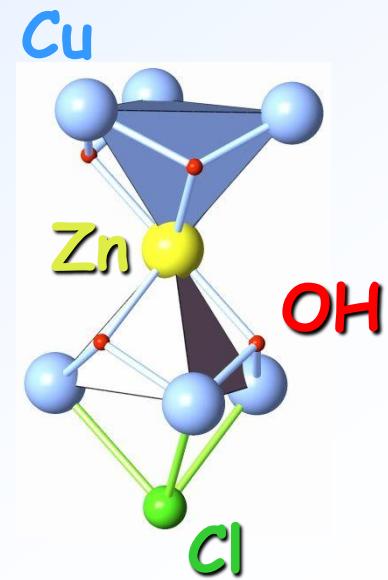
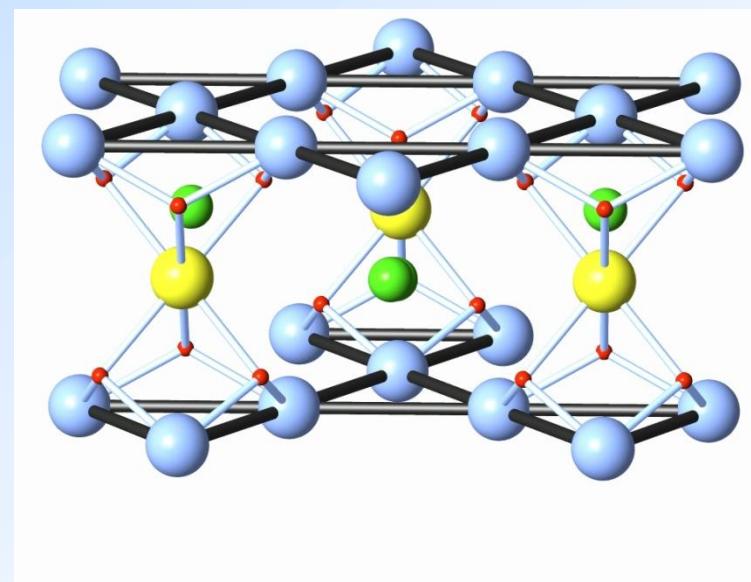
*Department of Chemistry, 6-335, Massachusetts Institute of Technology, 77 Massachusetts Avenue,
Cambridge, Massachusetts 02139-4307*

Received June 13, 2005; E-mail: nocera@mit.edu

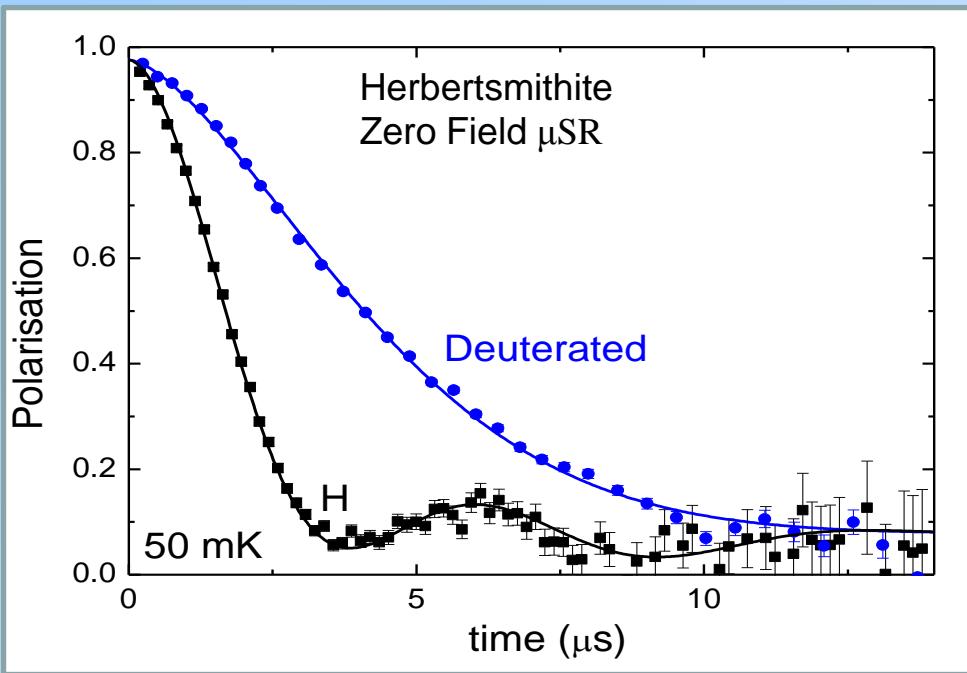
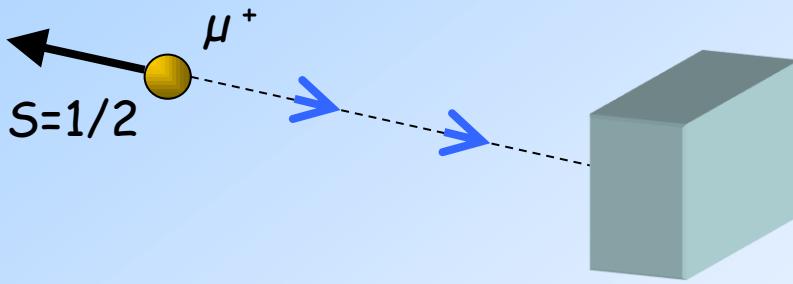
Herbertsmithite:
 $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$

Cu^{2+} , $S=1/2$

$J=180 \text{ K (AF)}$



Muon spin relaxation (μ SR)

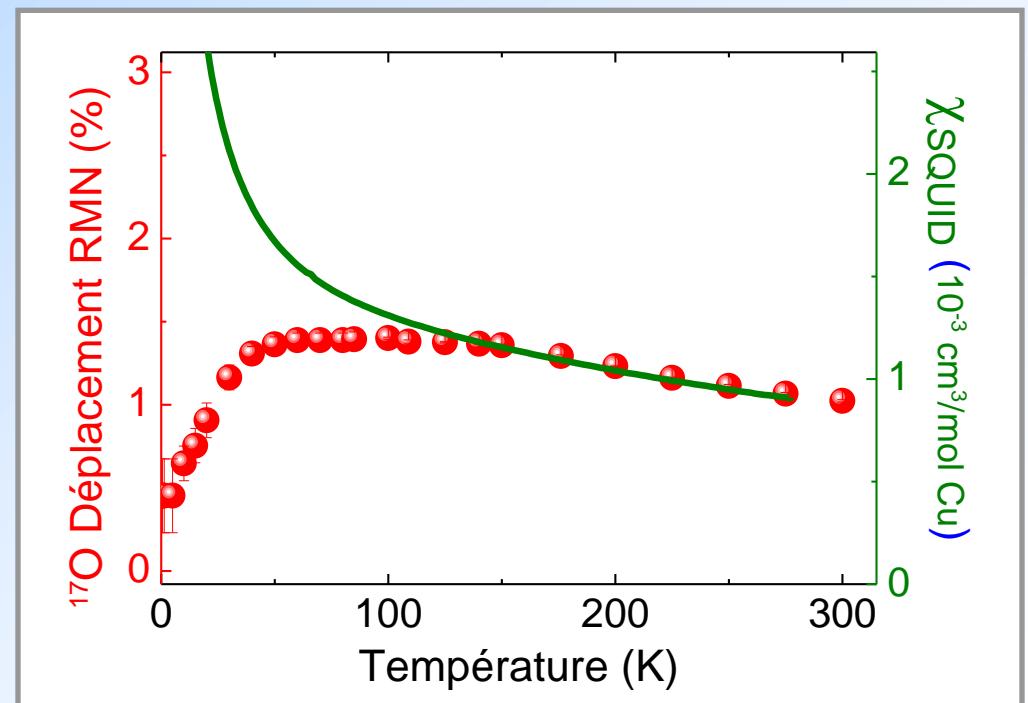
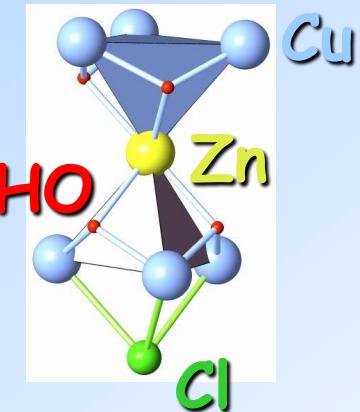
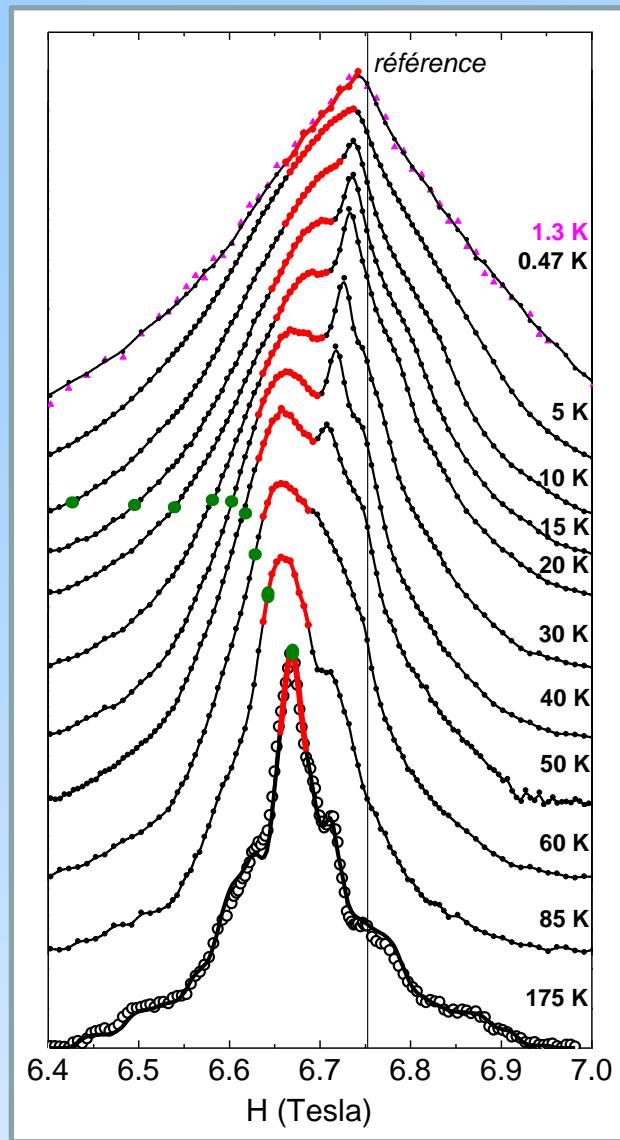


- relaxation d'origine nucléaire
- moment gelé max $6 \times 10^{-4} \mu_B / Cu^{2+}$
- faible ralentissement de la dynamique des spins des défauts
E. Kermarrec et al PRB 100401(R) (2011)

Pas d'ordre ni de gel jusqu'à au moins 20 mK (J/8000) !

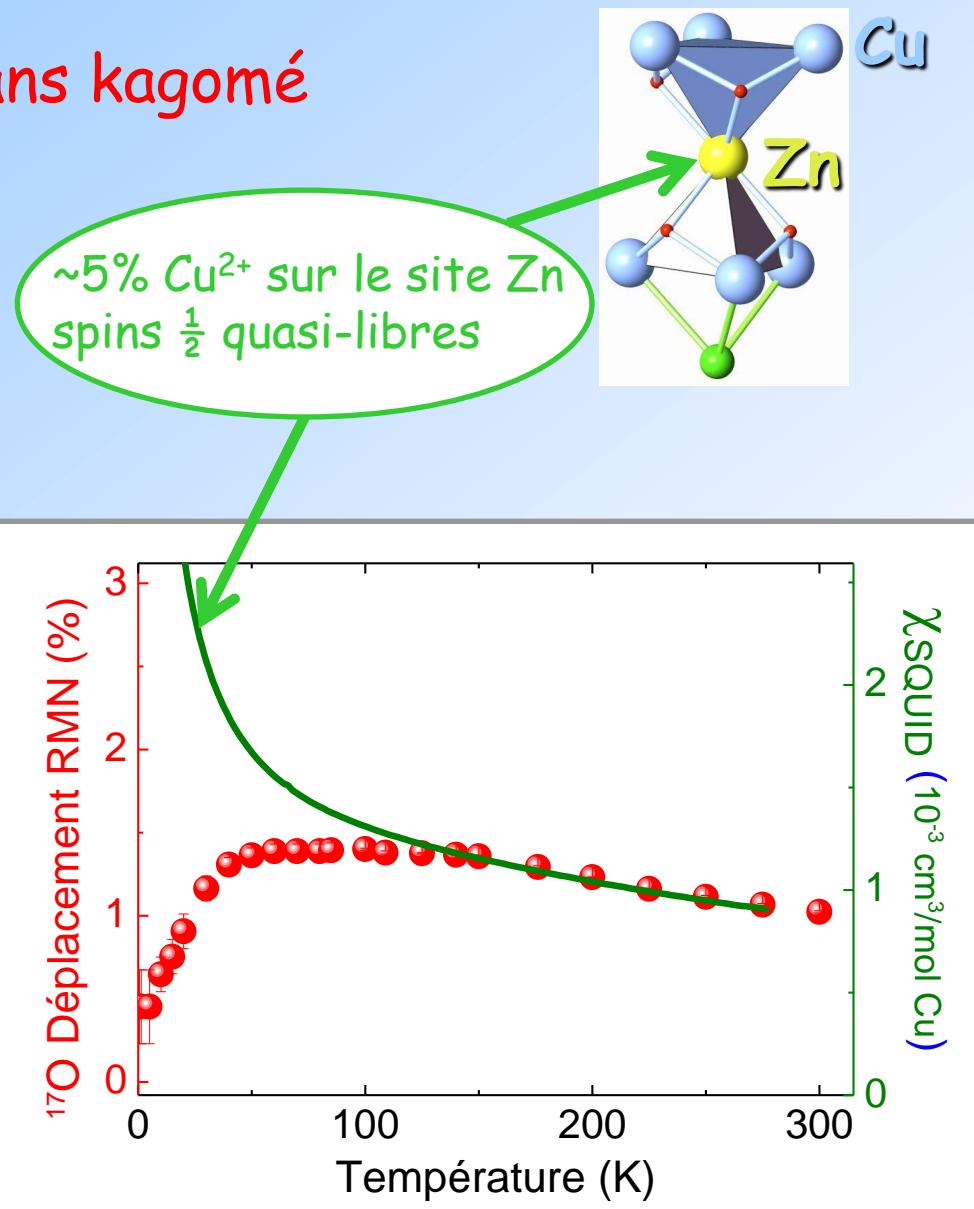
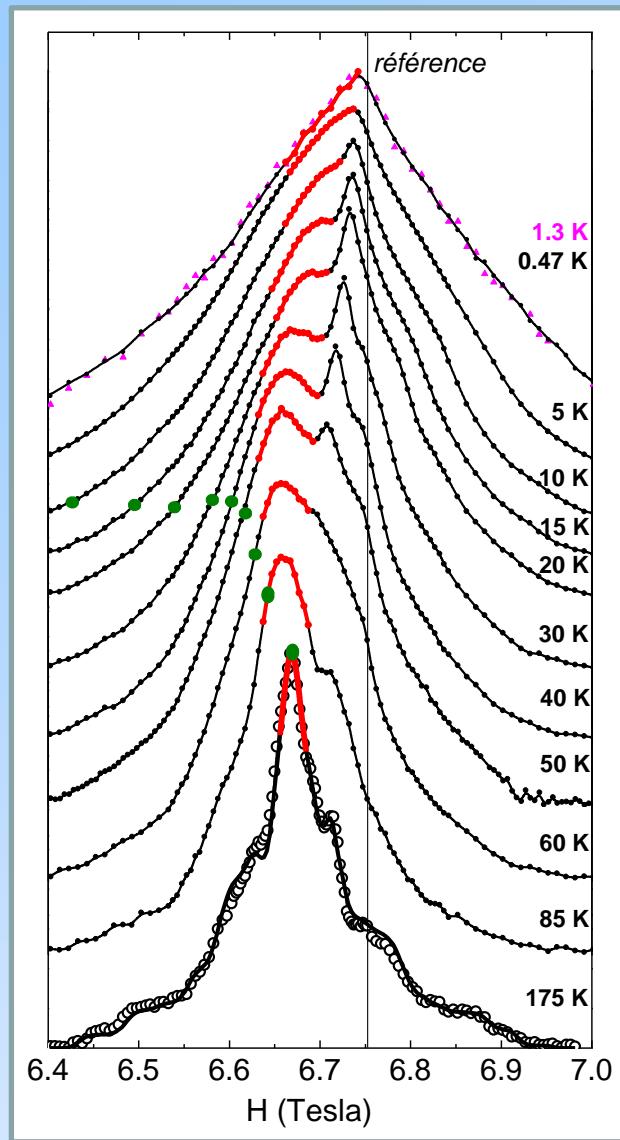
RMN ^{17}O :

Susceptibilité locale des plans kagomé



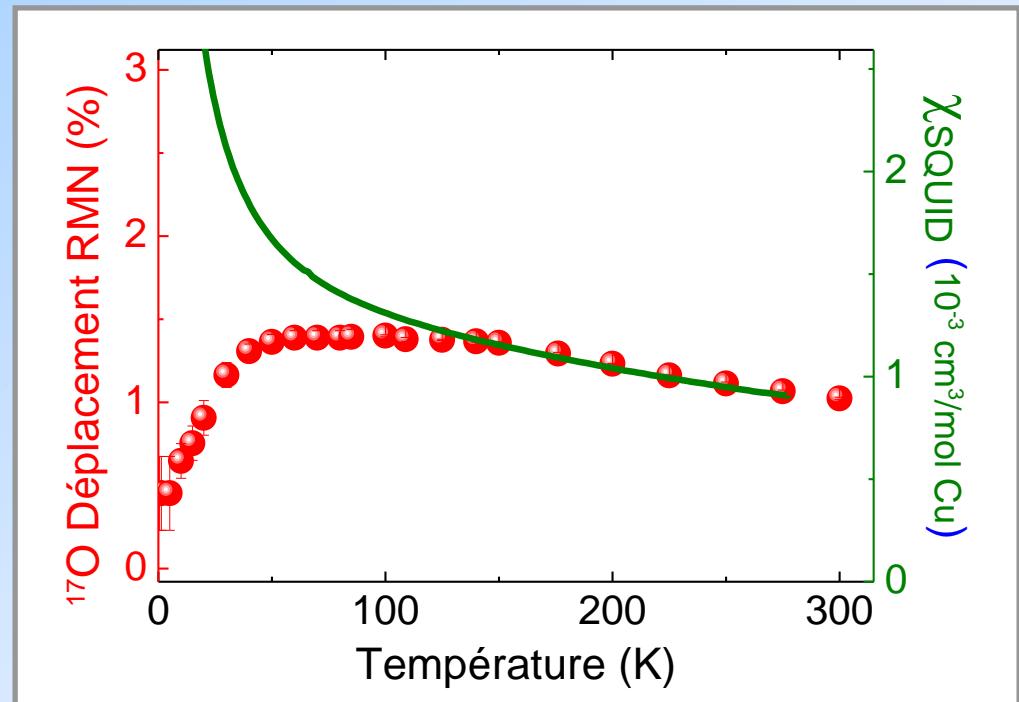
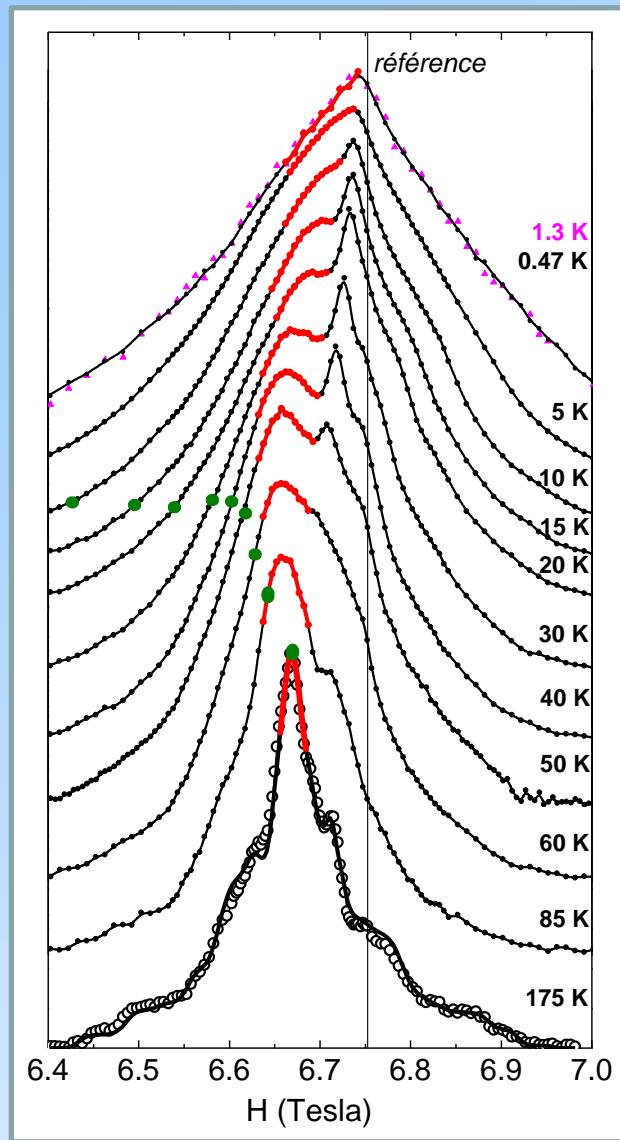
RMN ^{17}O :

Susceptibilité locale des plans kagomé



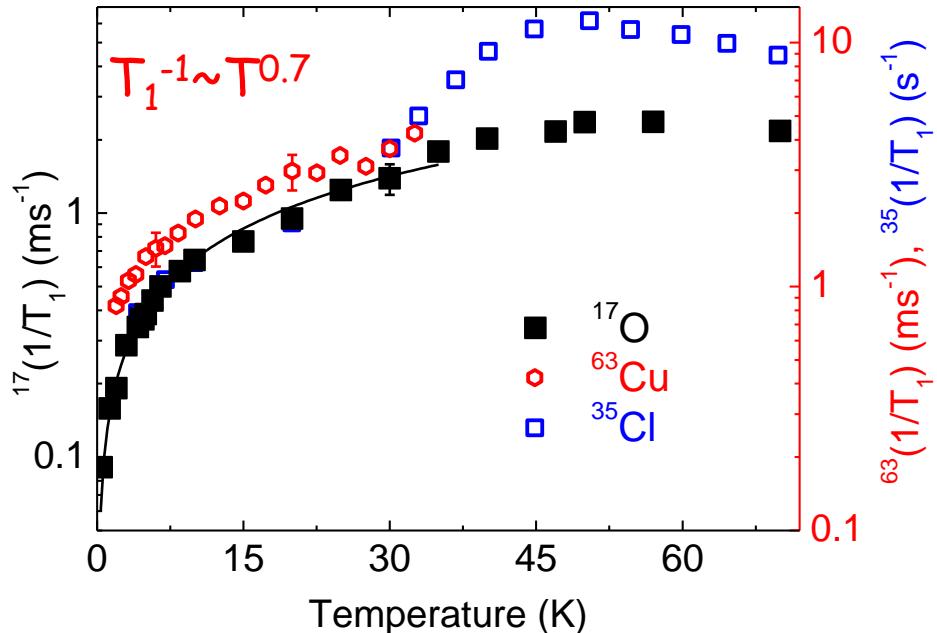
RMN ^{17}O :

Susceptibilité locale des plans kagomé



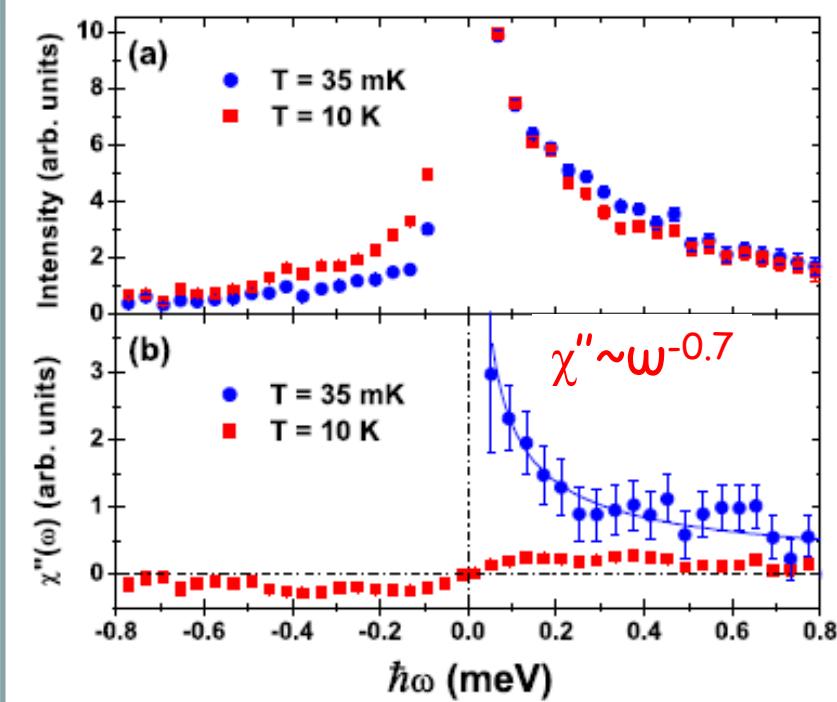
- Renforcement des corrélations AF à $\sim J/2$
- Susceptibilité finie à $T \rightarrow 0\text{K}$

Dynamique de spins



Olariu et al, PRL 100, 087202 (2008)
Imai, PRL 100, 077208 (2008)

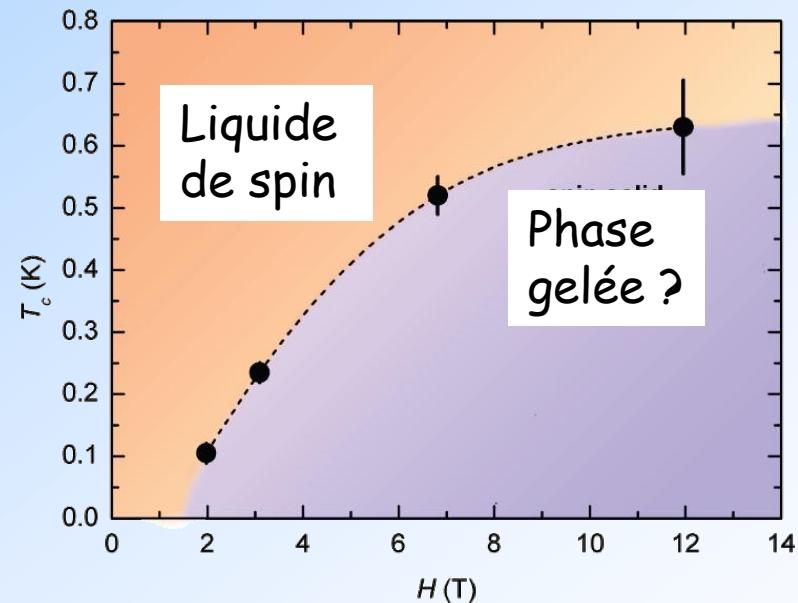
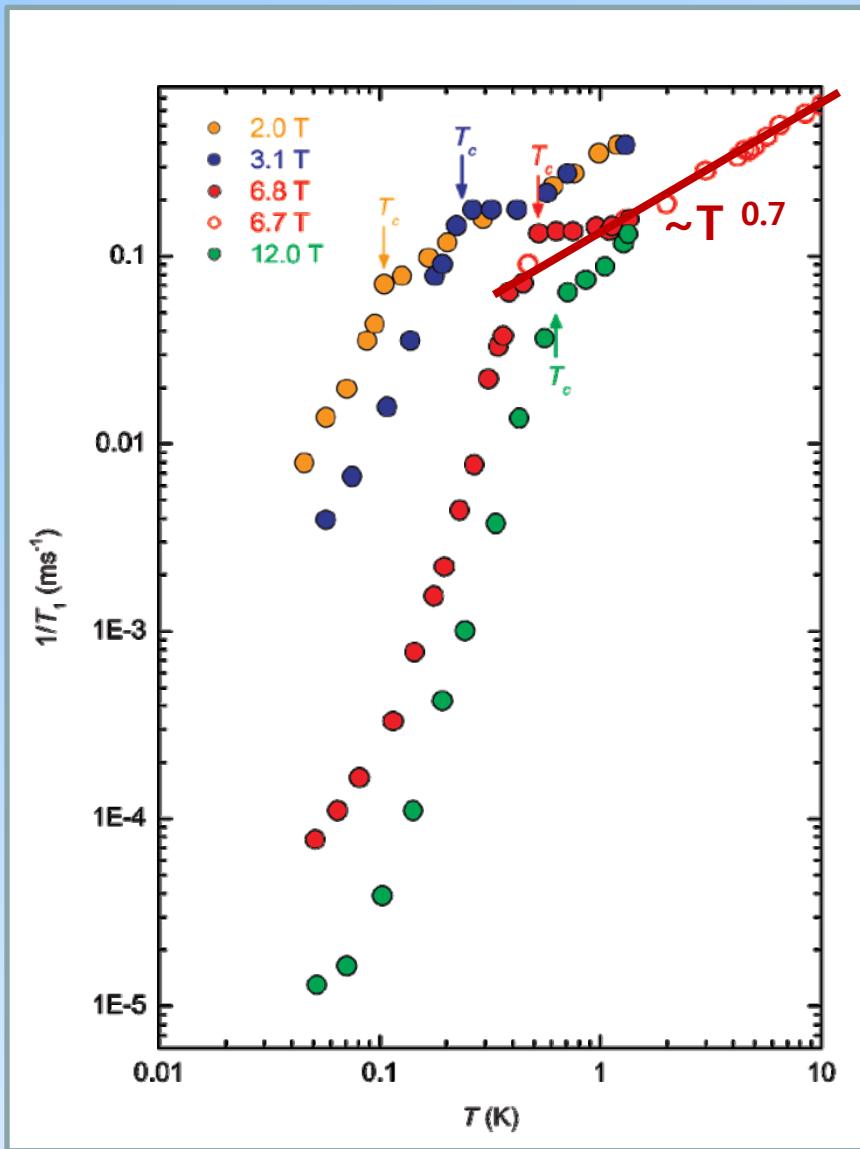
$$\frac{1}{T_1} \propto \int_{-\infty}^{\infty} \langle B_L^+(t) B_L^-(0) \rangle \exp(-i\omega_{RMN} t) dt$$



Helton et al, PRL 98 107204 (2007)

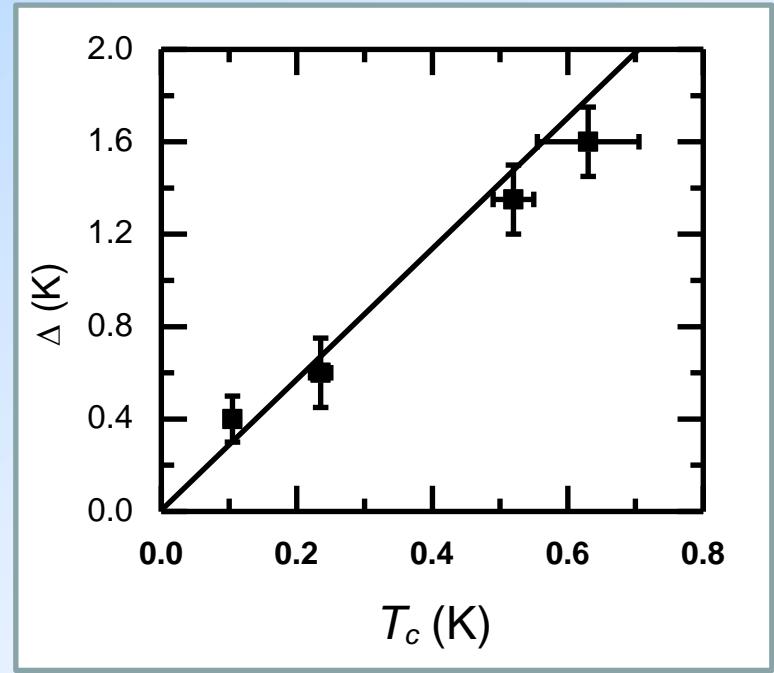
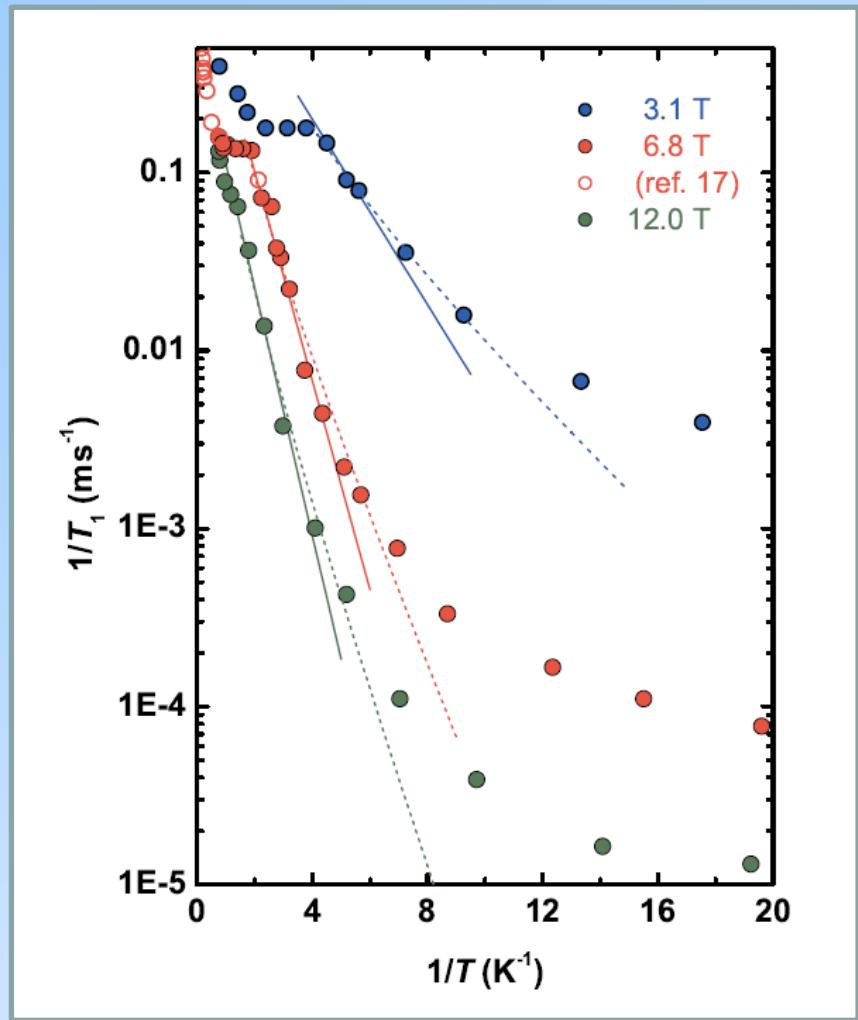
- Pas de gap de spin
- loi de puissance, criticalité?

Dynamique de spins à très basse température: Transition induite sous champ



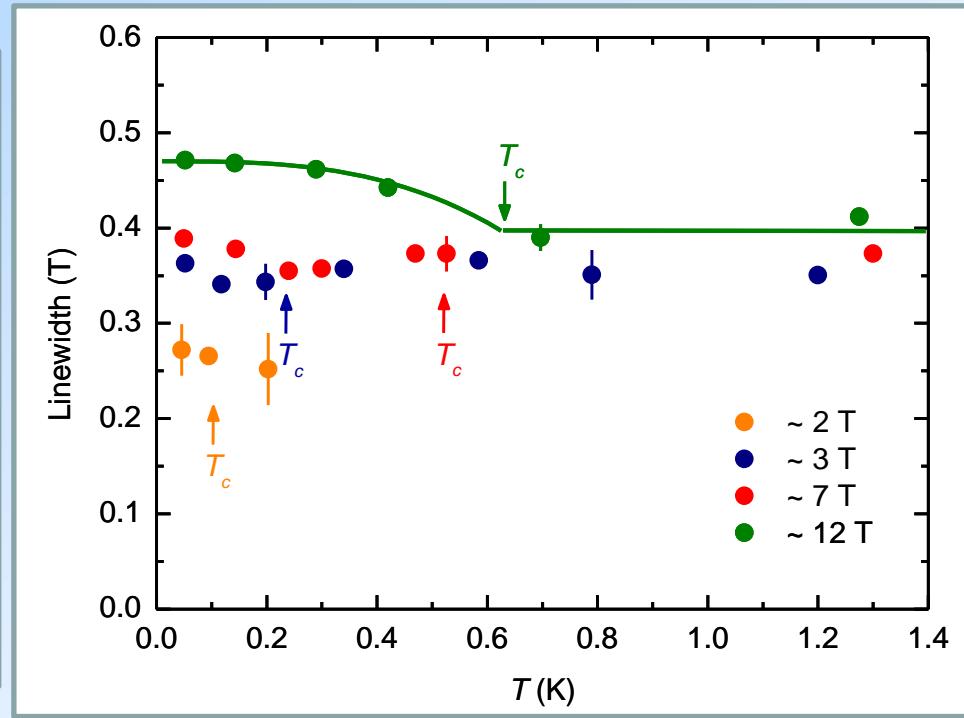
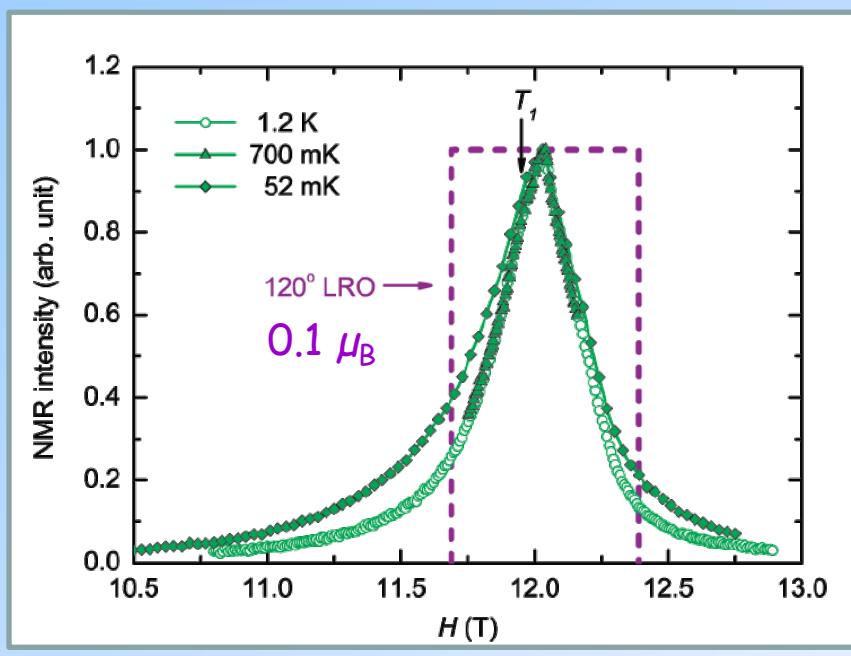
- $T > T_c$: liquide de spin sans gap
- $T < T_c$: suppression de la dynamique
→ Gel magnétique
- Absence de ralentissement critique clair

Gap de spin sous T_c



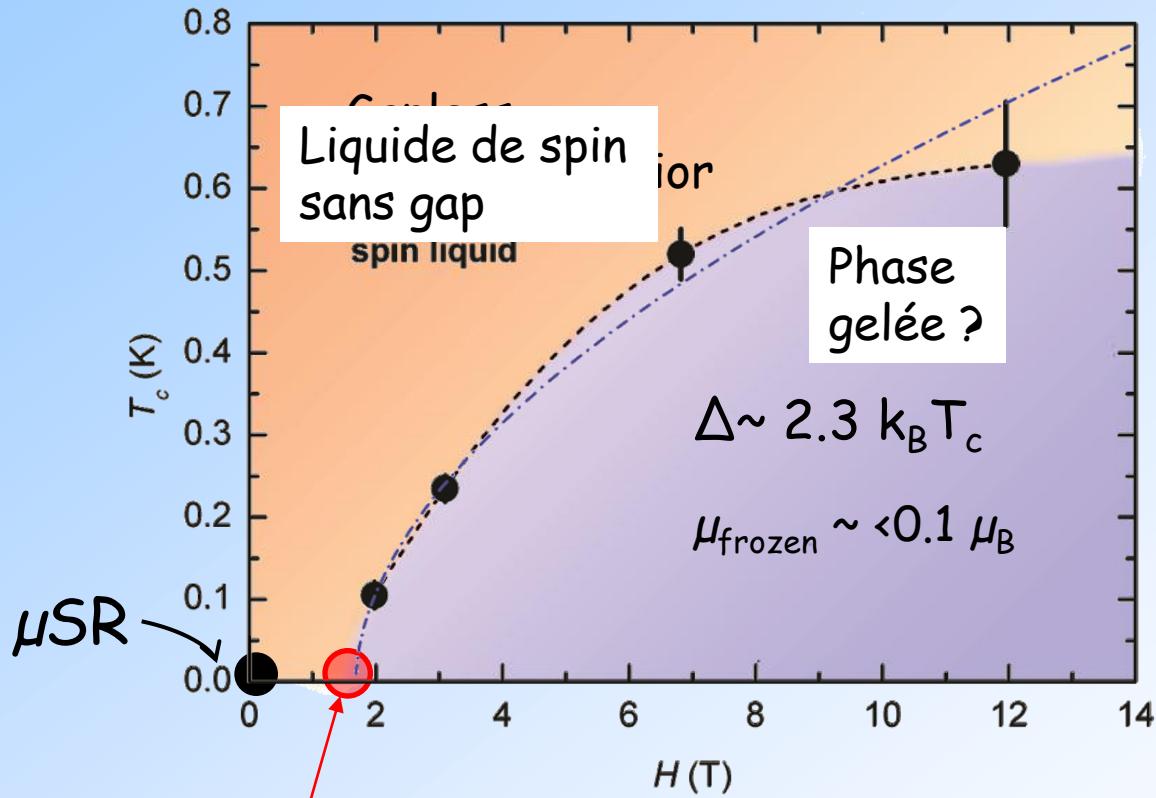
$$\Delta \sim 2.3 k_B T_c$$

Nature de la phase $T < T_c$



- pas d'ordre longue distance, état gelé désordonné
- constante hyperfine $3.5 \text{ T}/\mu_B \rightarrow$
 - $\mu_{\text{gelé}} \sim 0.1 \mu_B @ 12 \text{ T}$
 - $\mu_{\text{gelé}}$ non détectable à $H < 7 \text{ T}$

Présence d'un point critique quantique ?



$$T_c \sim (H - H_c)^{0.65}$$
$$H_c = 1.55(25) \text{ T}$$
$$\mu_B H_c \sim J/180$$

Échelle d'énergie très faible
 $\ll J$,
 $\ll J/10$ (gap de spin DMRG)

Comparaison aux théories

○ Liquide de spins algébrique- U(1)

Ran et al, PRL **98**, 117205 (2007)

Hermele et al, PRB **77**, 224413 (2008)

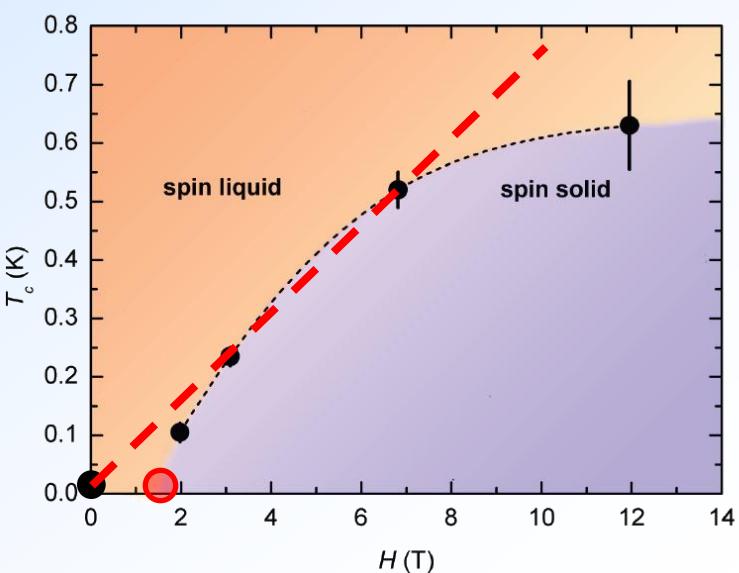
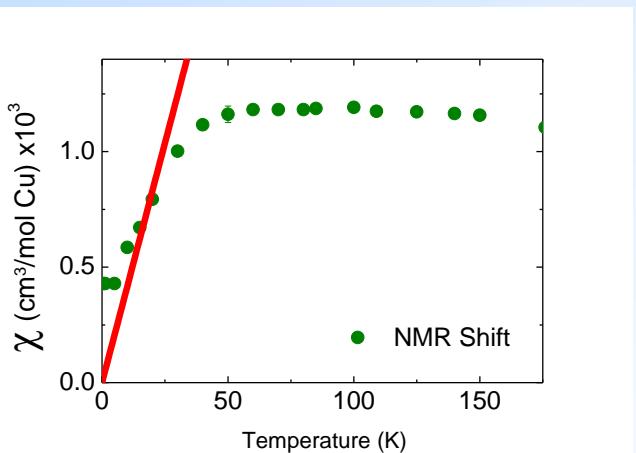
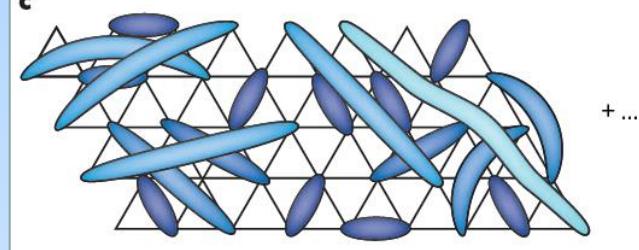
- pas de gap
- comportement critique
- instabilités :

* Au champ magnétique $M \sim H^\alpha$ et $T_c \sim H$
Ran et al, PRL **102** 117205 (2009)

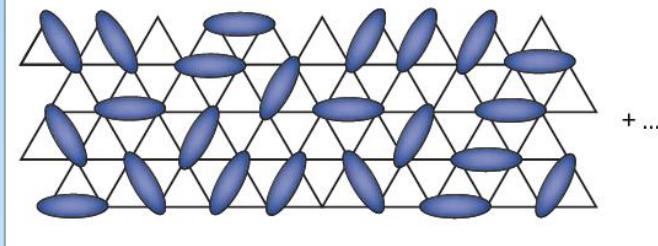
* Vis à vis des anisotropies
DM interaction \rightarrow L.R.O.
Hermele et al, PRB **77**, 224413 (2008)

$$\chi(T) = \frac{3.2\mu_B^2}{J^2}(k_B T)$$

$$\frac{1}{T_1} \propto T^\eta$$



Comparaison aux théories



- Liquide de spin Z_2

Yan et al, Science (2011)

S. Depenbrock et al, PRL 109, 2012

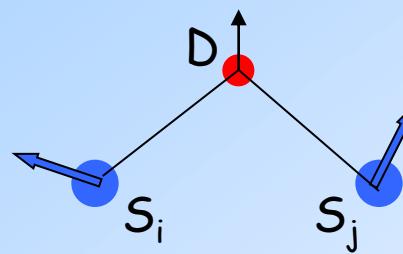
Excitations magnétiques et non magnétiques gappées

$$C_v \sim e^{-\Delta/T}; \chi \sim e^{-\Delta'/T}$$

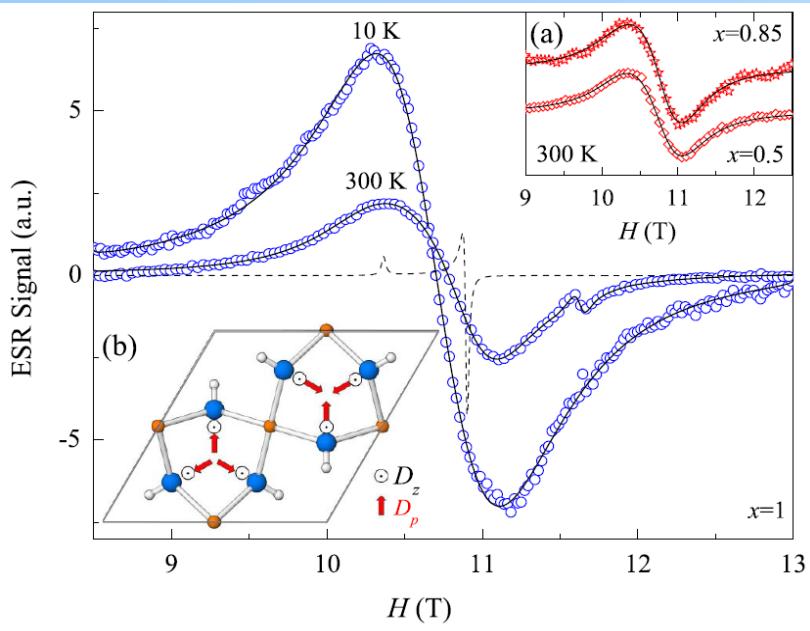
Terme de perturbation au hamiltonien Heisenberg pour restaurer

- susceptibilité finie à $T \rightarrow 0$
- criticalité

Interaction Dzyaloshinskii-Moriya



$$H_{DM} = D \cdot (S_i \wedge S_j)$$

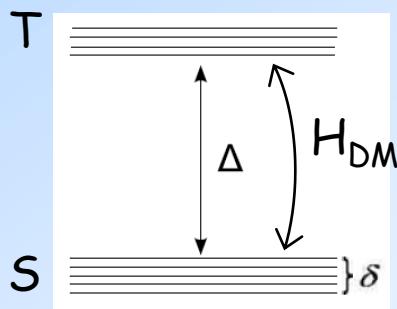


Largeur du spectre ESR @300K
→ anisotropie magnétique DM

$$|D_z| = 0.08J, |D_p| \sim 0.01J$$

A. Zorko et al, PRL **101**, 026405 (2008)
S. El Shawish et al, PRB **81**, 224421 (2010)

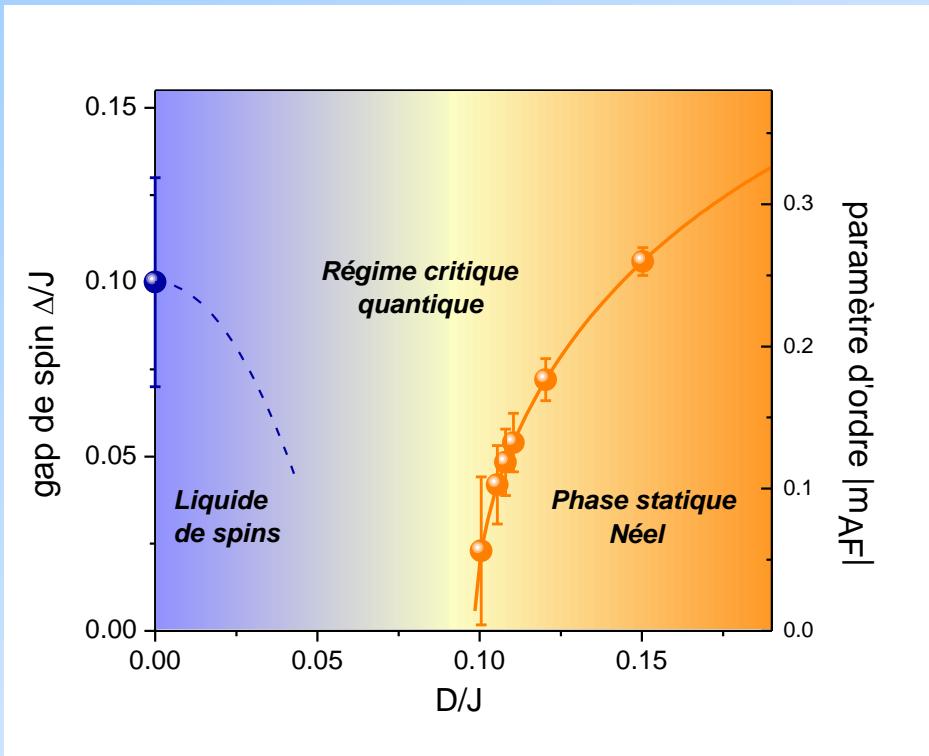
- DM mélange le fondamental singulet et les excitations triplets → χ finie



Miyahara et al. PRB **75**, 184407 (2007)
Tovar et al, PRB **79**, 024405 (2009)

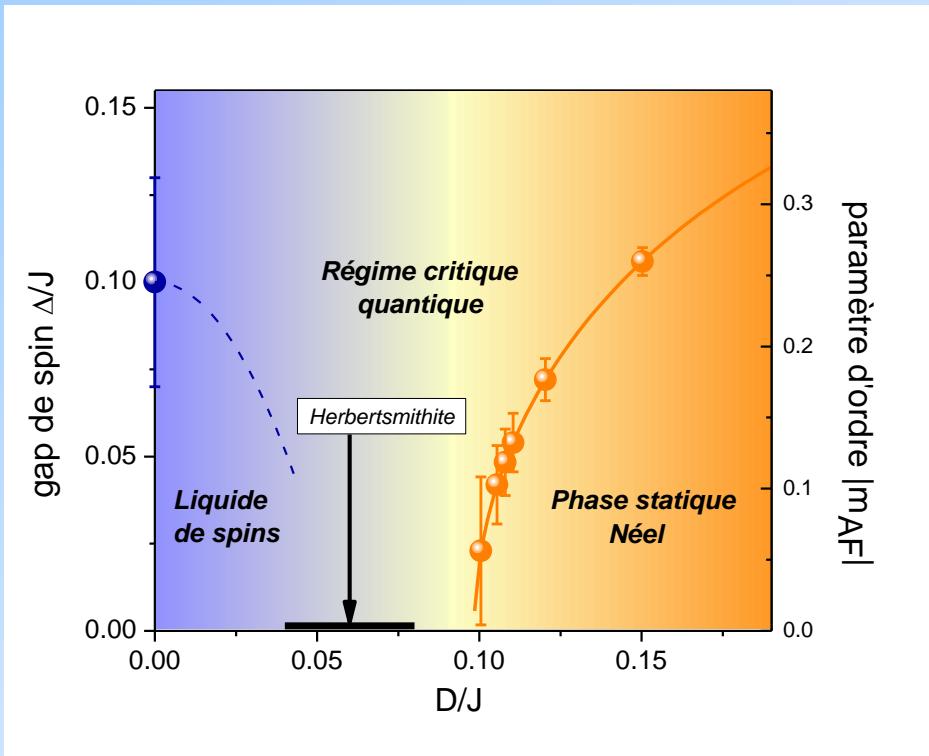
Regime critique induit par DM

O. Cepas et al, PRB **78**, 140405 (R) (2008)
Y. Huh et al, PRB **81**, 144432 (2010)
L. Messio et al, PRB **81**, 064428 (2010)



Regime critique induit par DM

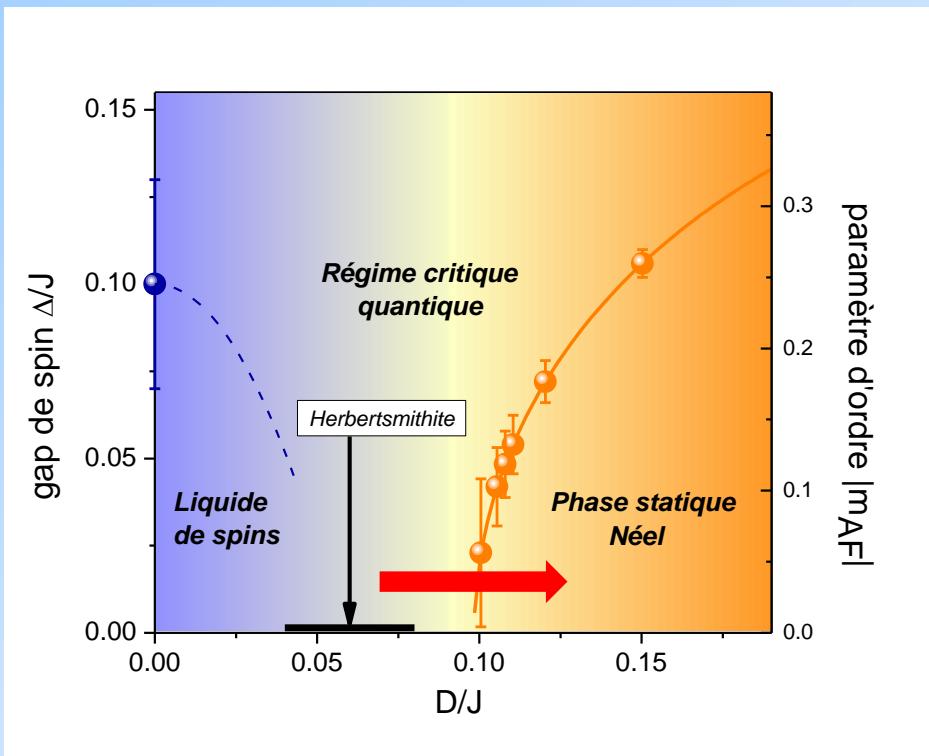
O. Cepas et al, PRB **78**, 140405 (R) (2008)
Y. Huh et al, PRB **81**, 144432 (2010)
L. Messio et al, PRB **81**, 064428 (2010)



- $H=0$ liquide de spin (nature?), χ @ $T=0$ finie, comportement critique (T_1 , INS) à proximité du QCP

Regime critique induit par DM

O. Cepas et al, PRB 78, 140405 (R) (2008)
Y. Huh et al, PRB 81, 144432 (2010)
L. Messio et al, PRB 81 , 064428 (2010)



- $H=0$ liquide de spin (nature?), χ @ $T=0$ finie, comportement critique (T_1 , INS) à proximité du QCP
- $H>0$ transition induite sous champ pour $H_c \sim D_c - D_{\text{herb}}$

Conclusion

- Herbertsmithite : un fondamental liquide de spins sans gap ($H=0$)
- Instabilité sous champ vers une phase gelée
- Compréhension qualitative avec perturbation DM
- Exploration du diagramme de phase
 - varier DM : Vesignieite
 - R. Colman et al, PRB 83, 180416(R) (2011)
 - J. Quilliam et al, PRB 84, 180401(R) (2011)
 - A. Zorko et al, PRB 88, 144419 (2013)
 - Pression : D. P. Kozlenko et al, PRL 108, 187207 (2012)