

Magnétisme sous pression

Isabelle Mirebeau

Laboratoire Léon Brillouin
CE-Saclay, CEA-CNRS 91191 Gif sur Yvette, France

Mesures sous pression

Neutrons (LLB)

I. Goncharenko

RX synchrotron (ESRF)

W. Crichton, M. Mezouar

Muons (PSI)

D. Andreica

Thèses :

O. Makarova

P. Cadavez-Peres

A. Apetrei

Échantillons

Poudres:

D. Colson, A. Forget (SPEC-Saclay)

Monocristaux

G. Dhalenne, A. Revcolevschi (Univ. Orsay)



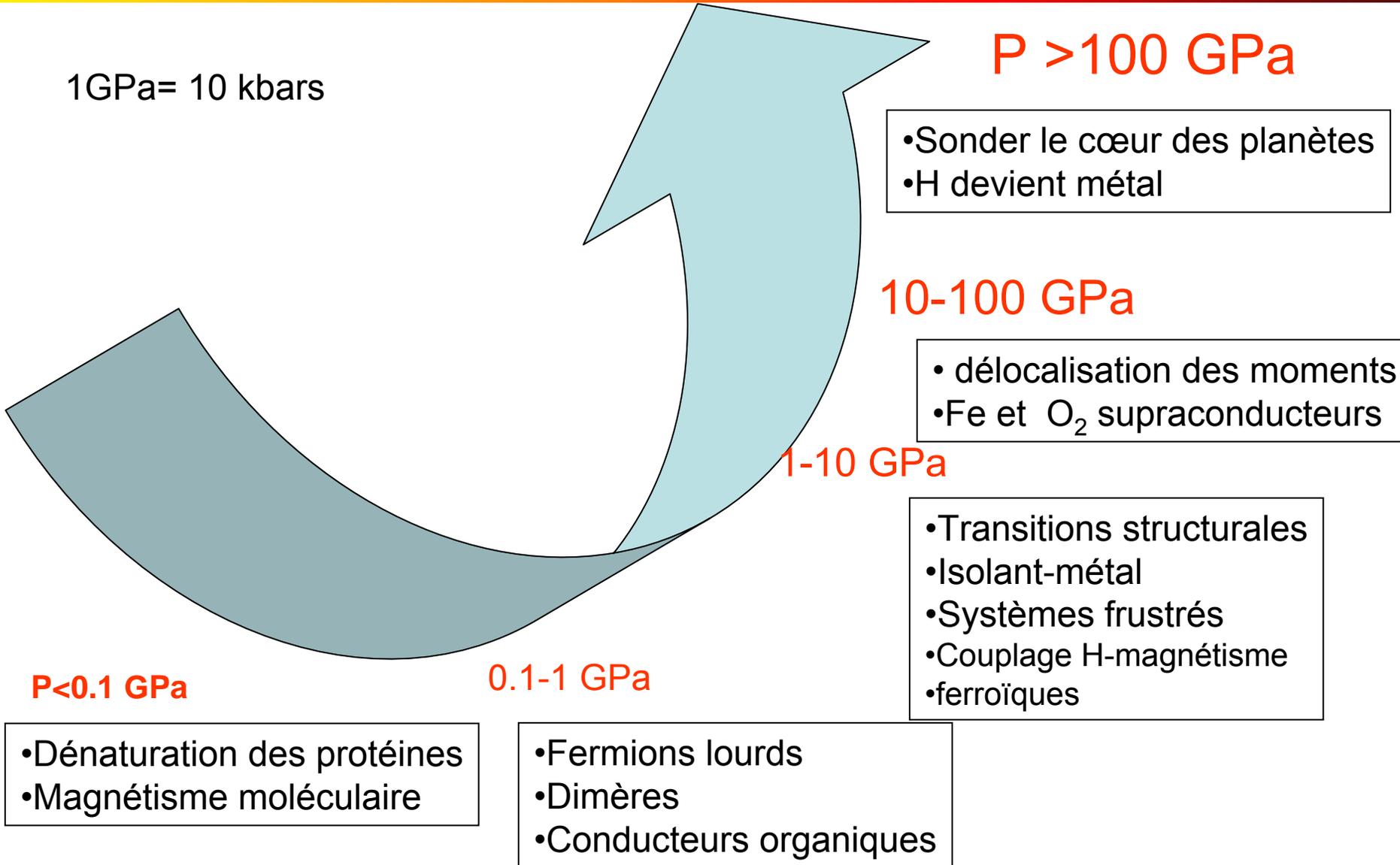
Igor Goncharenko 1965-2007

Plan

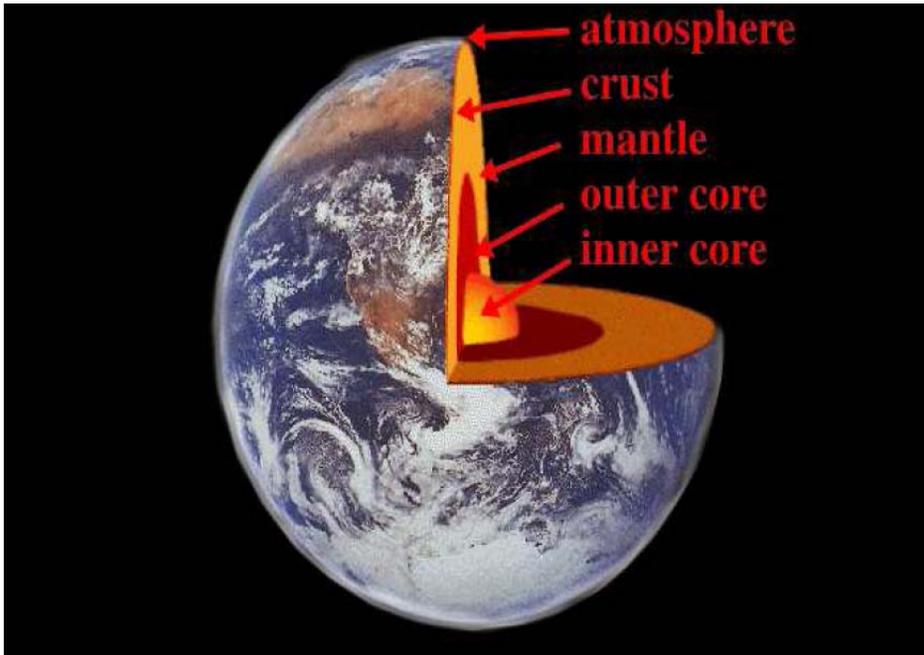
- **Introduction**
 - Du bar au Mégabar
 - Deux cas extrêmes: le centre de la terre, le magnétisme photo induit des composés moléculaires
 - Pourquoi appliquer une pression? Pression appliquée et pression chimique
 - Vision éclair des points critiques quantiques
 - Les composés EuX : des systèmes modèles
 - Que se passe-t-il quand on applique une pression?
 - Et s'il ne se passe rien? GdX sous pression
- **Quelques mots sur les techniques**
 - Les sondes possibles du magnétisme sous pression
 - Les cellules
 - Diffraction de neutrons sur poudres et monocristaux
- **Systèmes frustrés sous pression**
 - Phases de Laves RMn_2 : un magnétisme instable
 - Magnétisme et ordre de l'hydrogène: les hydrures RMn_2D_x
 - Liquides, glaces et verres de spin sous pression :pyrochlores $\text{Tb}_2\text{M}_2\text{O}_7$
 - YMnO_3 : un multiferroïque sous pression
- **Conclusion**

Du bar au Mégabar

1GPa= 10 kbars



L'intérieur de la Terre



Structure du noyau terrestre

Alliage $\text{Fe}_{0.9}\text{-Ni}_{0.1}$

230 GPa, 3200°C

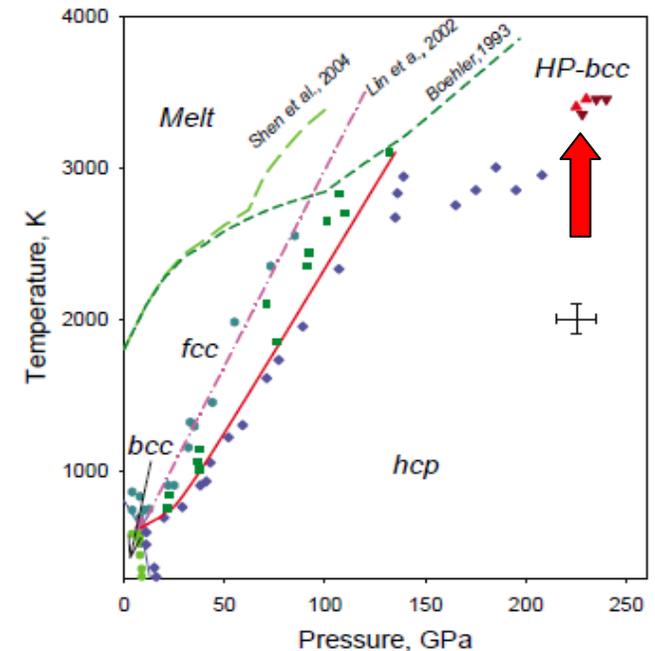
Diffraction X et résistivité : structure bcc

L. Dubrovinsky et al, Science 316, 5833, (2007)

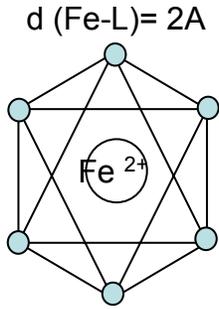
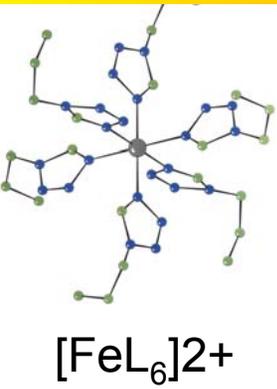
Pressure in inner core: 360 GPa

four main layers:

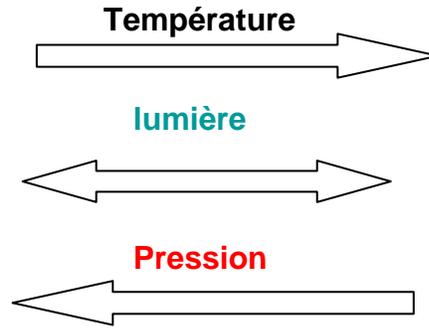
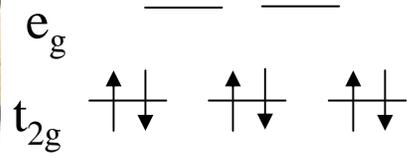
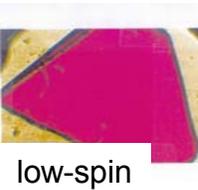
- 1) **inner core** : a solid metal : Fe, O, Ni, S alloys
- 2) outer core: a liquid molten core : same components
- 3) mantle: dense and mostly solid rock : Mn oxydes, Si oxydes, perovskites..
- 4) crust: thin rock material : basalte, silices..



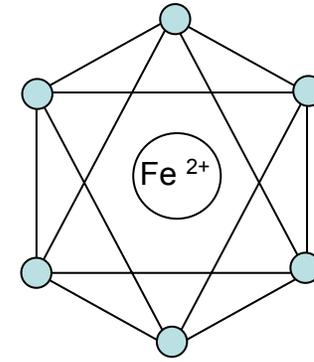
Pression et Magnétisme photoinduit



Bas Spin S = 0

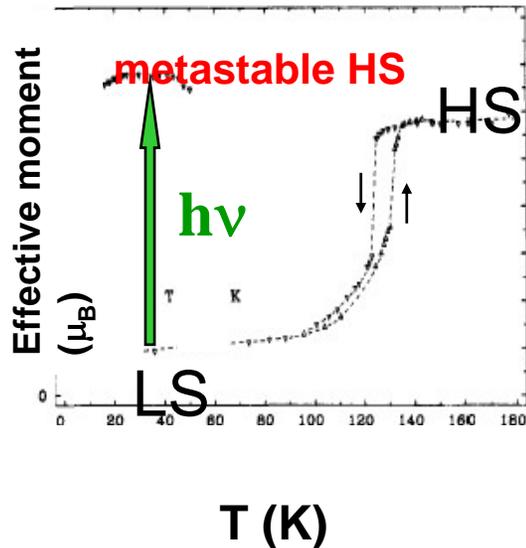
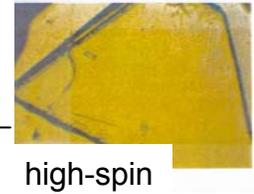
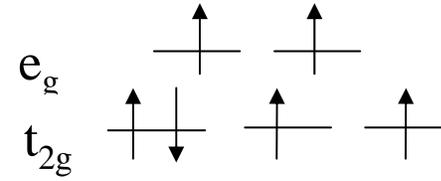


Energie de pairing \sim gap
système bistable



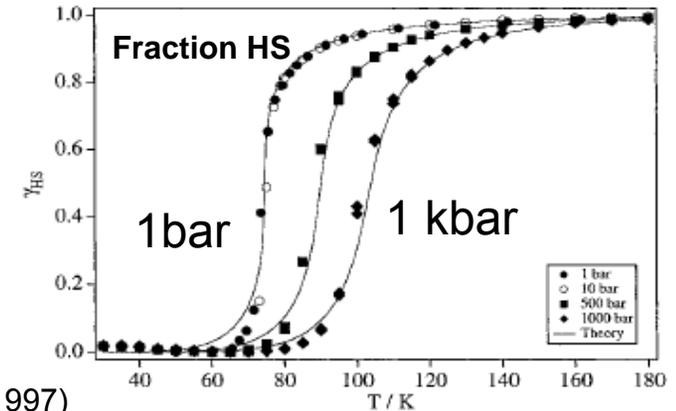
$d(\text{Fe-L}) = 2.2 A$

Haut Spin S = 2



Transition
High Spin – Low Spin

Absorption optique
Effet Mössbauer
aimantation



J. Jelic et al Inorg. Chem (1997)

B. Gillon LLB (neutrons)

Etat LS stabilisé sous pression

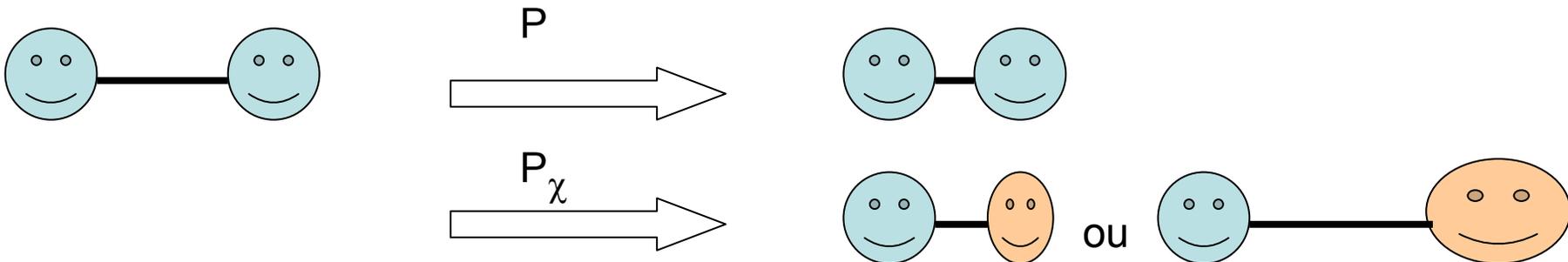
Pourquoi appliquer une pression ?

- Comprendre les structures de la matière
- Induire des états ou des phénomènes nouveaux
- **Tester des modèles**

Tester des modèles d'interactions à **pression ambiante**: étude de systèmes « simples »

Utiliser la pression comme **paramètre** pour « scanner » l'état fondamental: (étude de points critiques quantiques..)
Autres paramètres possibles : champ magnétique, substitution chimique

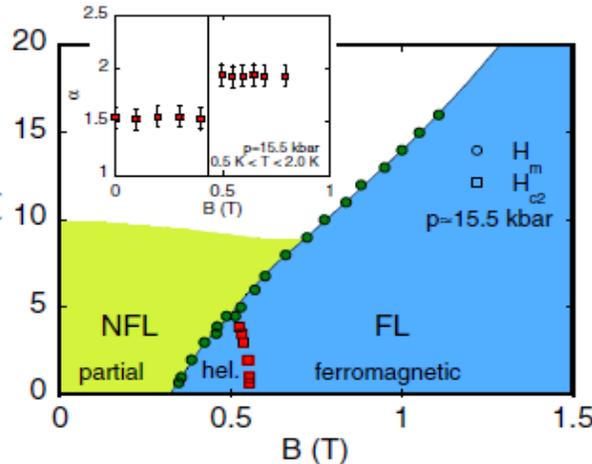
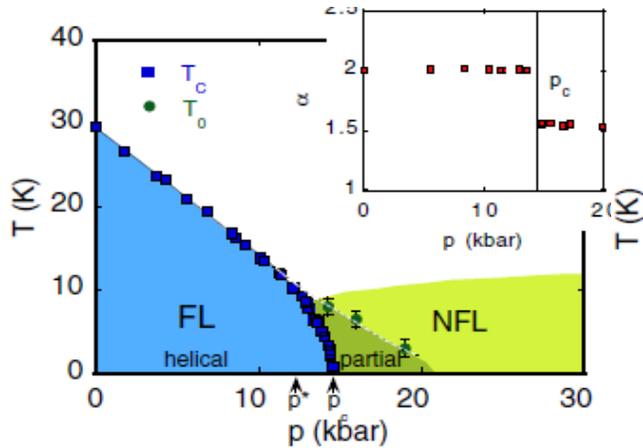
pression appliquée et « pression chimique »



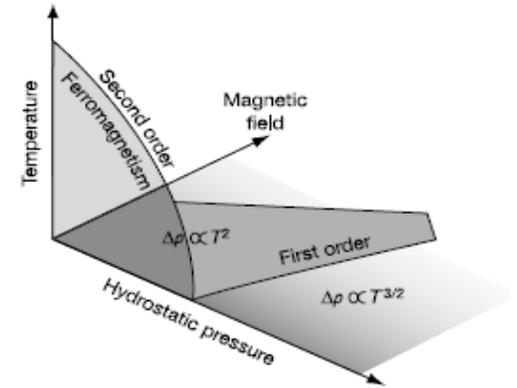
Explorer les points critiques quantiques

MnSi sous pression

et sous champ



Doiron-Leyraud et al Nature(2003)

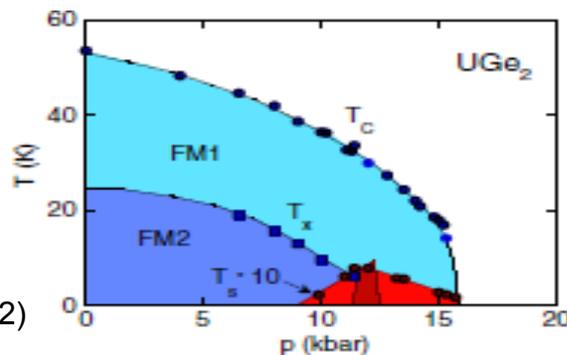


Pfleiderer et al Nature (2003), JPCM(2005)

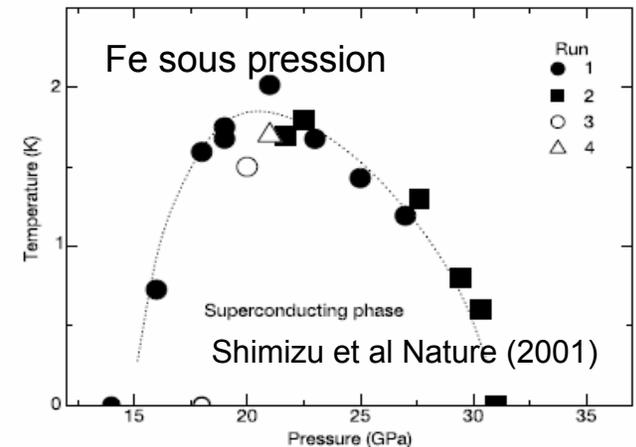
Autres exemples

- Systèmes de dimères TiCuCl3 Rugg PRL(2008)
- Supraconductivité du Fer Shimizu Nature 412, 316,(2001)
- UGe2 transition Ferro-Supra Mathur Nature (1998), Saxena (2000)
- ZrZn2 Pfleiderer et al Nature (2001)

Tester des lois d'échelle



Pfleiderer and Huxley PRL (2002)



Shimizu et al Nature (2001)

Les composés EuX sous pression

- Les premiers SC ferromagnétiques
- Structure cfc : NaCl
- Deux interactions $J_1 > 0$ et $J_2 < 0$
- Nature de l'interaction J_1 ?

X=O, S, Se, Te

T_C augmente quand le rayon de X diminue

I. Goncharenko et I. Mirebeau
PRL **80**, 1082, (1998)
EuroPhys.Lett; **37**, 633 (1998)

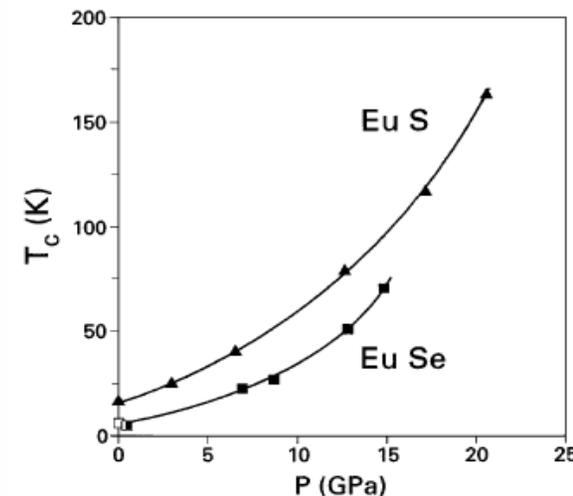
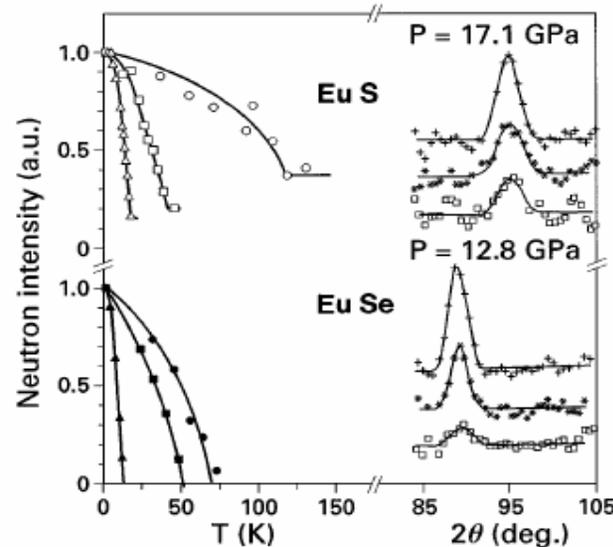
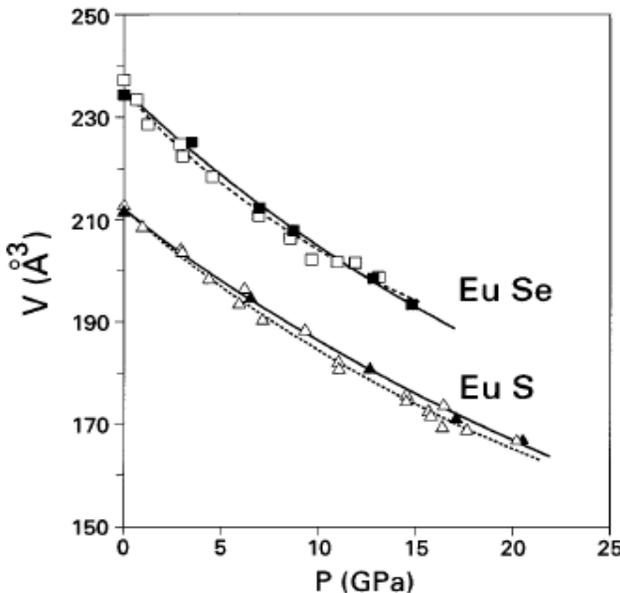
Diffraction de neutrons sous pression

Constante de réseau

Intensité des pics de Bragg

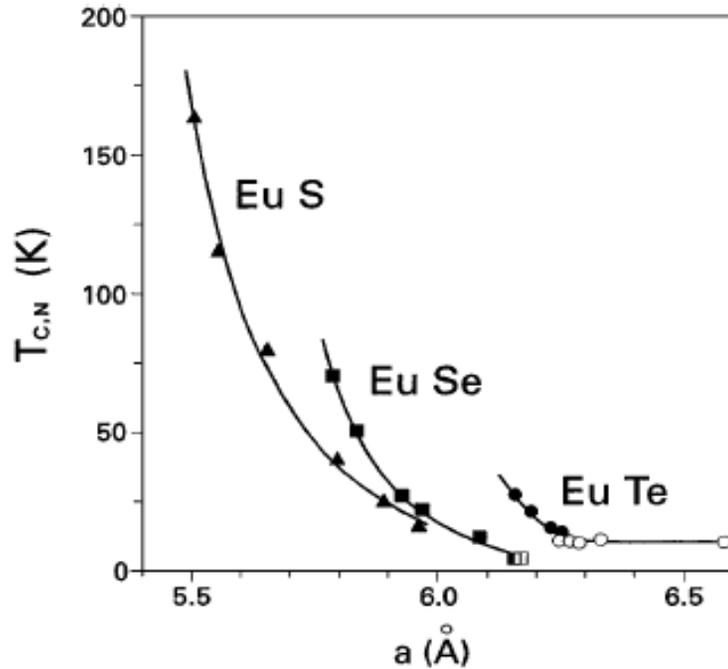
Equation d'état $a(P)$

Température de Curie $T_C(P)$



Les composés EuX (suite)

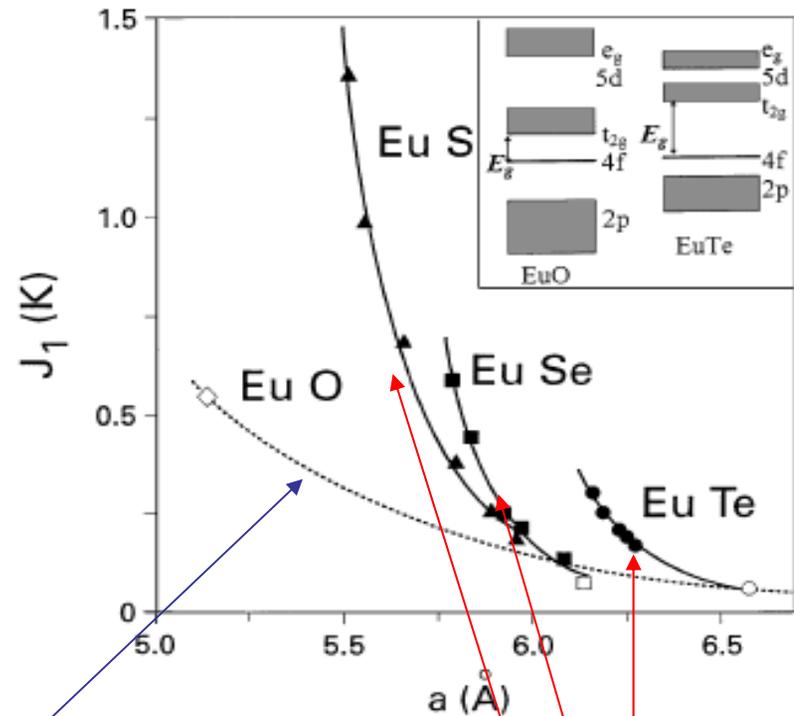
I. Goncharenko et I. Mirebeau
 PRL **80**, 1082, (1998)
 EuroPhys.Lett; **37**, 633 (1998)



Variation de l'interaction d'échange en champ moyen

$$T_C \sim 12J_1 + 6J_2$$

J_2 indépendant de a



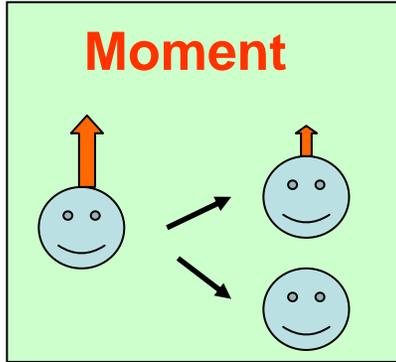
avec la pression chimique

avec la pression appliquée

Que se passe-t-il quand on applique une pression?

on modifie les distances inter-atomiques **Un effet non trivial sur le magnétisme..**

pression

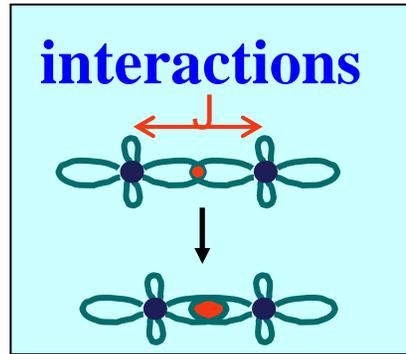


- Transition Haut-Spin-bas spin (champ cristallin)
- Transition localisé-itinérant
- Transition magnétique-non magnétique
- supraconductivité

P augmente la largeur de bande

Anisotropie

- textures magnétiques
- croissance de domaines (contrainte uniaxiale)

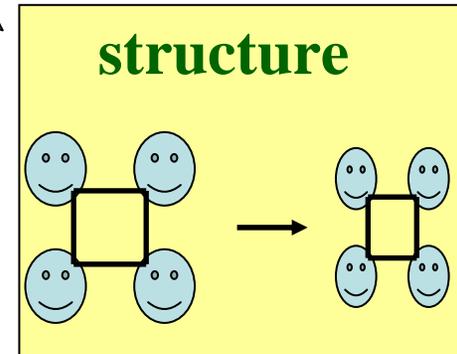


- échange
- super-échange (angles, distance)
- double-échange , échange indirect
- RKKY
- DM

P renforce les interactions 1^{er} voisins

Balance énergétique

- Interactions en compétition
- systèmes frustrés



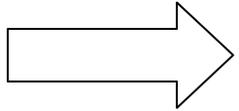
- transitions structurales
- transitions magnéto-structurales
- distorsions

P change la structure cristalline

Couplage spin-réseau

- transitions Spin-Pierls
- multi-ferroïques
- couplage H-magnétisme

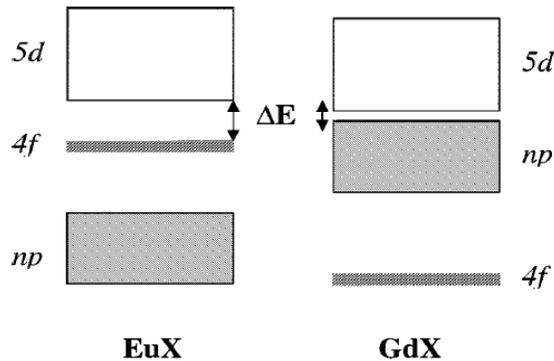
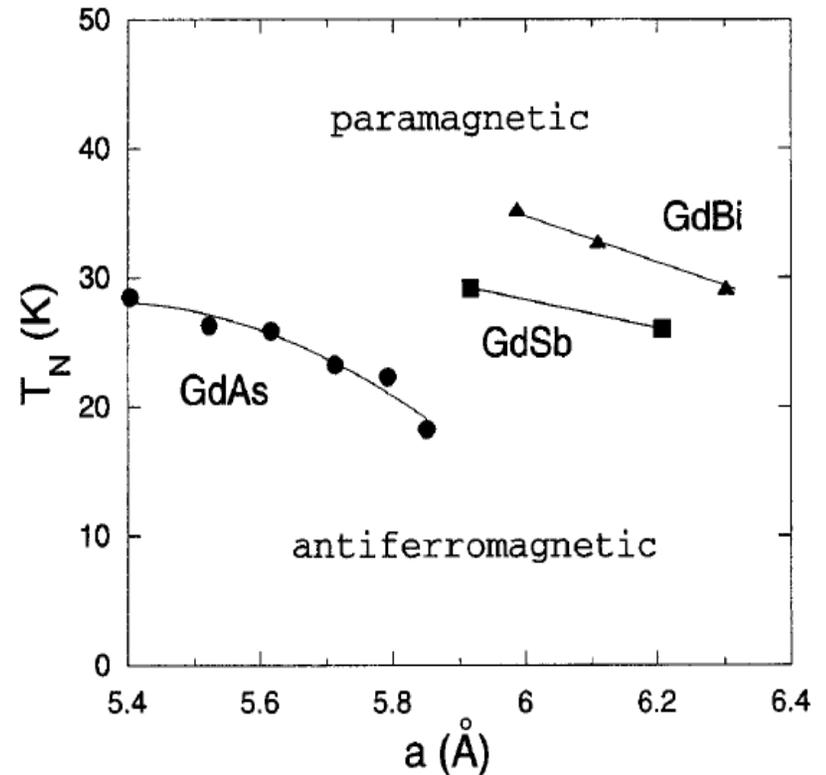
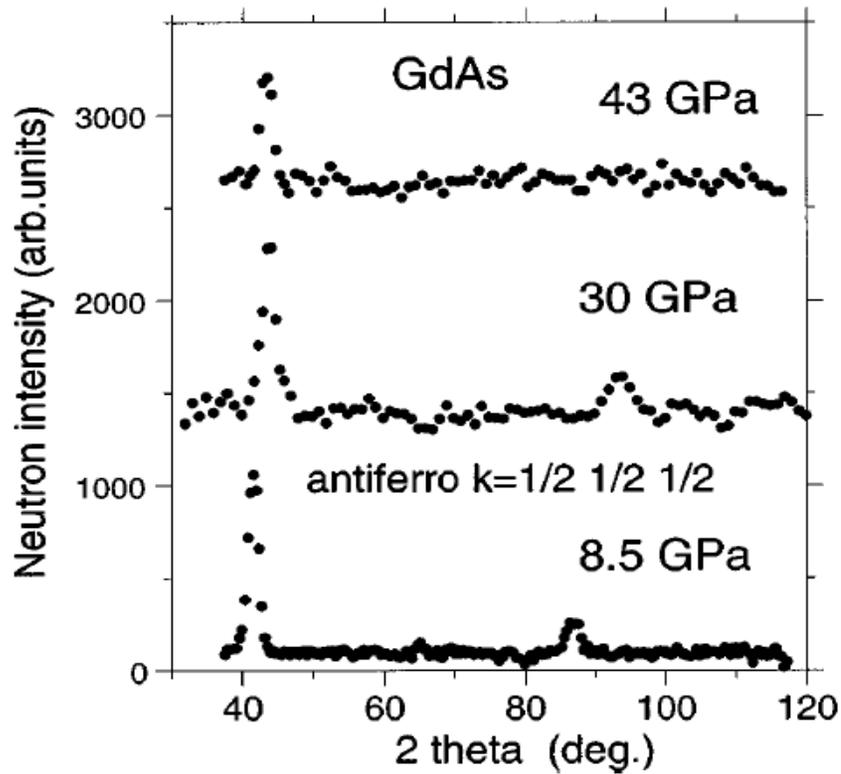
Quel type de magnétisme induit-on quand on applique une pression?



**Tout est possible
à priori!**

- Induire un ordre F ou AF
- Le détruire ou le modifier
- Induire un ordre à courte portée
- Faire disparaître le magnétisme
- Rien du tout.

Les composés GdX sous pression



Faible variation de T_N sous pression

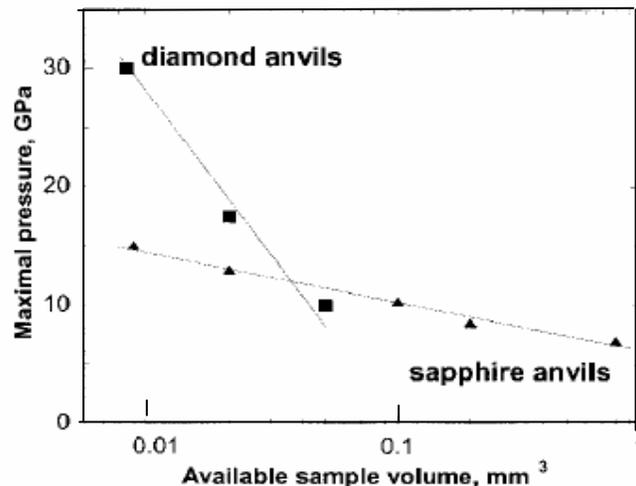
I. Goncharenko, I. Mirebeau, A. Ochiai,
Hyp.int. 128, 225, (2000)

50 GPa : un record mondial

Quelles sont les sondes possibles en magnétisme?

À peu près toutes les sondes classiques, mais ... pas pour toutes les pressions!

Pression et volume d'échantillon



Log!

Les types de pression

Hydrostatique
 $P < 1 \text{ GPa}$

Avec composante uniaxiale
 $P > 1 \text{ GPa}$

100 GPa et (parfois) plus

Resistivité
Raman, IR
RX (synchrotron)
Chaleur spécifique

1-10 GPa et (parfois) plus

Neutrons (Diffraction surtout)
Effet Mössbauer (synchrotron)
Aimantation

1 GPa ou moins

Neutrons (inélastique)
 μSR

Quelques cellules de pression

•Cellules Hélium-gaz

- Pression hydrostatique
- Grand volume($\sim 10-100 \text{ mm}^3$)
- $P_{\text{max}} \sim 0.7 \text{ GPa}$

Cellules Piston–cylindre

- Pression quasi-hydrostatique
- Milieu transmetteur liquide
- $P_{\text{max}} \sim 2-3 \text{ GPa}$

Cellules Paris-Edimbourg

- Enclumes toroïdales
- Pressurisation hydraulique
- Enclumes diamant fritté
- $P_{\text{max}} \sim 26 \text{ GPa}$, 35 mm^3

Cellules Kurchatov-LLB

- enclumes saphir ou diamant
- Adaptées aux Basses T et forts champs
- $P_{\text{max}} \sim 50 \text{ GPa}$ $V \sim 0.001-$ à quelques mm^3

Cellules enclumes diamant

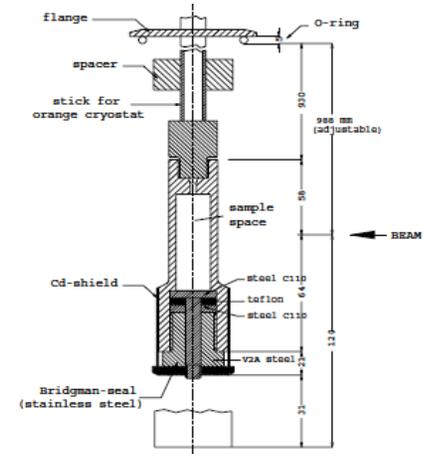
$P_{\text{max}} > 100 \text{ GPa}$, $v_{\text{min}} \sim \mu^3$

Neutrons inélastique

μSR , aimantation

Synchrotron,
diffraction et diffusion
inélastique de
neutrons

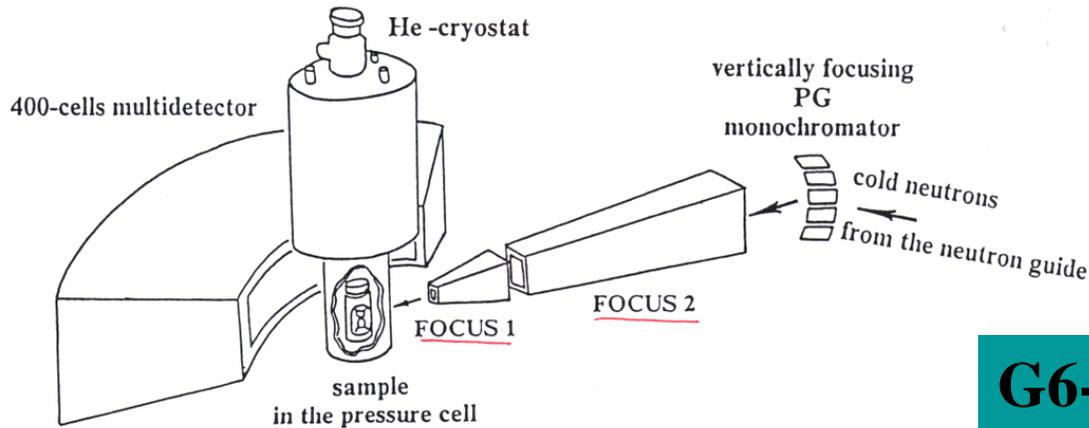
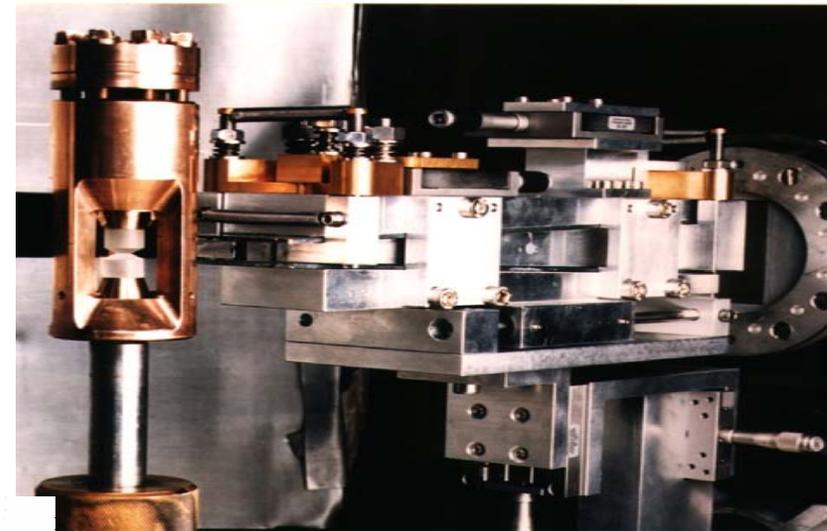
RX synchrotron, Mössbauer,
résistivité, optique..



Diffraction (magnétique) de neutrons

Diffraction de neutrons sur poudres

- High incident neutron wavelength $\lambda = 4.8 \text{ \AA}$
- Focusing devices : **high flux**
- sophisticated protection : **low background**
- **Kurchatov-LLB pressure cells compatible with cryostat** : $T = 1.4 \text{ K}$



G6.1 spectrometer (Laboratoire Léon Brillouin) in the high pressure version.

**G6-1 at
LLB**



I. Goncharenko et al J. Alloys Comp. 179,253, (1992)

I. Goncharenko and I. Mirebeau Rev. High Press. Sci. Technol. 7, 475,(1998)

I. Goncharenko High Pressure Research 24, 193, (2004)

Diffraction de neutrons sur monocristaux

- Select different types of pressures: **hydrostatic, uniaxial, mixed**
- Temperatures down to 0.1K
- Magnetic Fields up to 7T

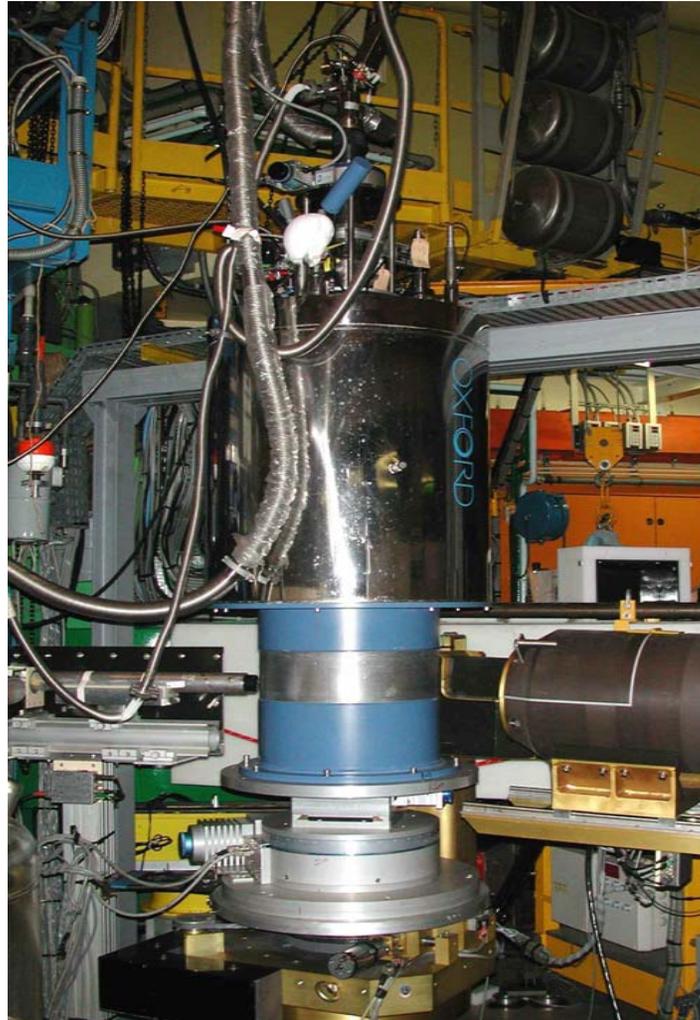


thin crystal plates

100, 110, 111 axis

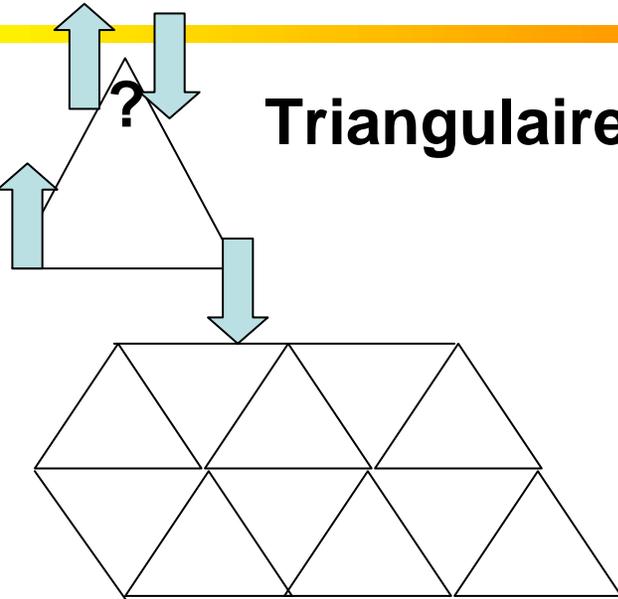
6T2 lifting arm spectrometer (LLB)
cryomagnet+ dilution insert

Resp. A. Gukasov

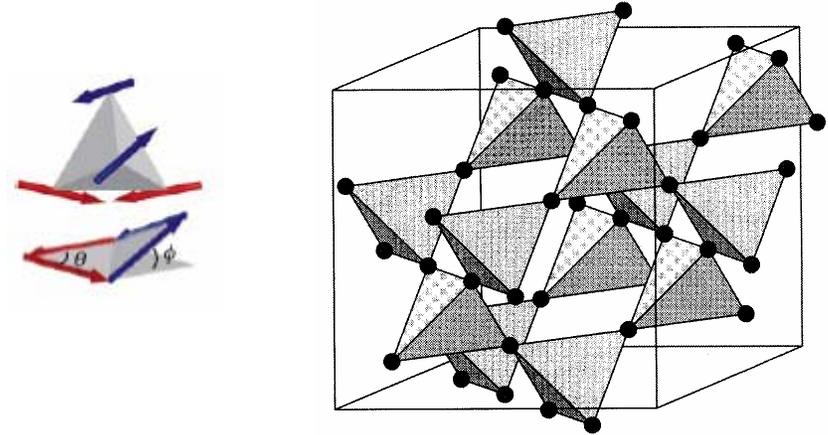


Des réseaux géométriquement frustrés

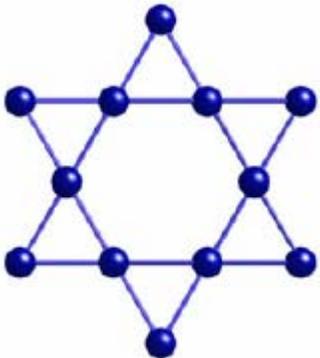
Triangulaire (2d)



Pyrochlore (3d)



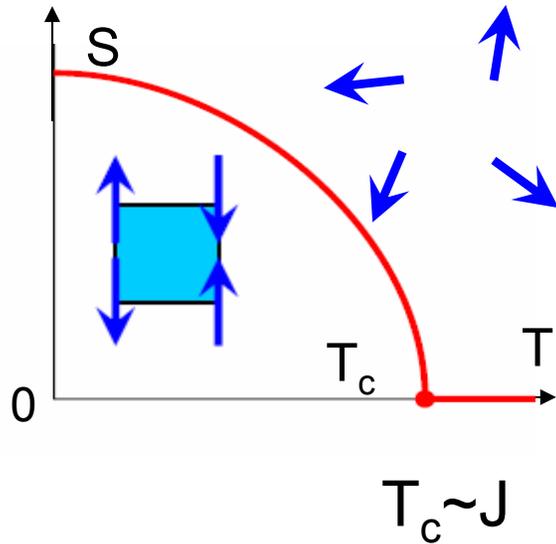
Kagomé (2d)



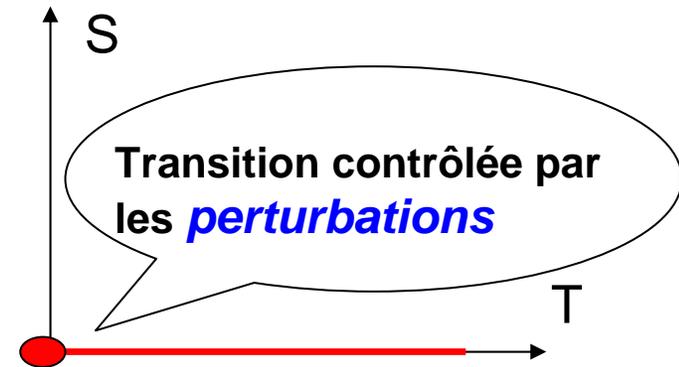
- 2 degrés de liberté pour les spins Heisenberg
- forte dégénérescence de l'état fondamental
- Frustré pour des interactions AF
- et pour des interactions F !

On supprime (presque) la transition

réseau non frustré



réseau géométriquement frustré



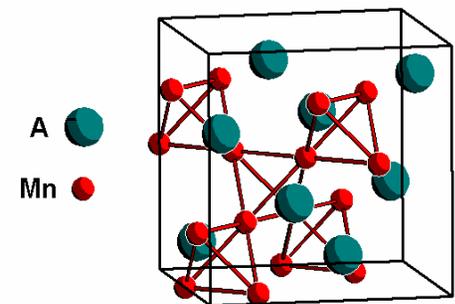
$$f = J / T_c$$

1 non frustré
10 - 100 (GF)

Perturbations

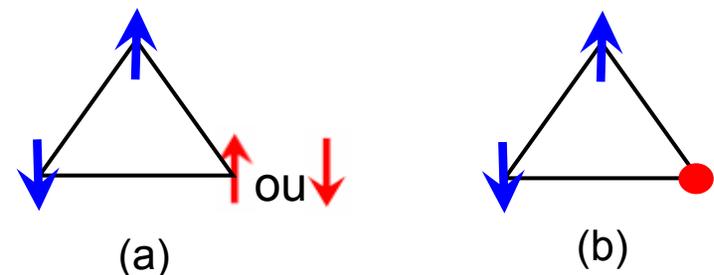
- Interactions à longue distance
- fluctuations thermiques ou quantiques (ordre par le désordre)
- Anisotropie
- Champ magnétique
- **Pression : changement de la nature ou de la force des interactions**

Les phases de Laves RMn_2 : un magnétisme instable



Mn sur un réseau pyrochlore

Près d'un seuil d'instabilité:
magnétique/non magnétique



la stabilité de (a) ou (b) dépend des **distances interatomiques** (pression, rayon ionique de R) qui contrôlent l'écart entre bandes up et down

Le Moment Mn est instable

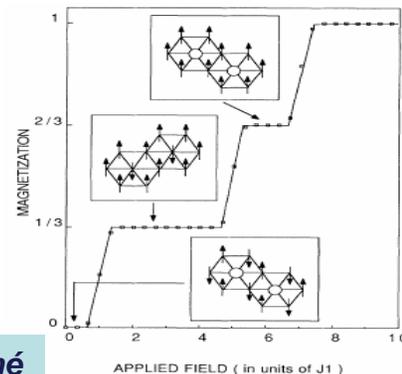
$$d_{Mn-Mn} < 2.7 \text{ \AA} \Rightarrow \mu_{Mn} = 0$$

• Coexistence de sites magnétiques et non magnétiques ex: $TbMn_2$

• Plateaux d'aimantation

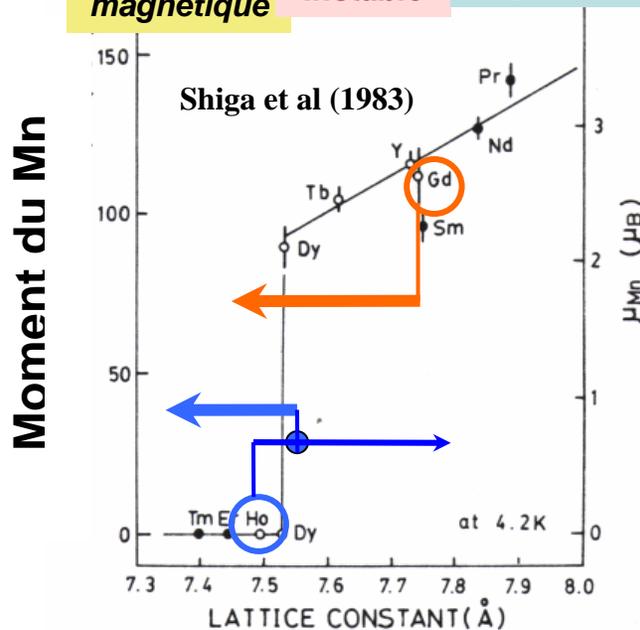
Ballou, Lacroix, Nunez-Reguiro, PRL66, 1910, (1991)

Ritter J. Phys. Cond mat 1992
Shiga JMMM (1994)
Golosoovskiy PRB (2001)



Rayon ionique de R

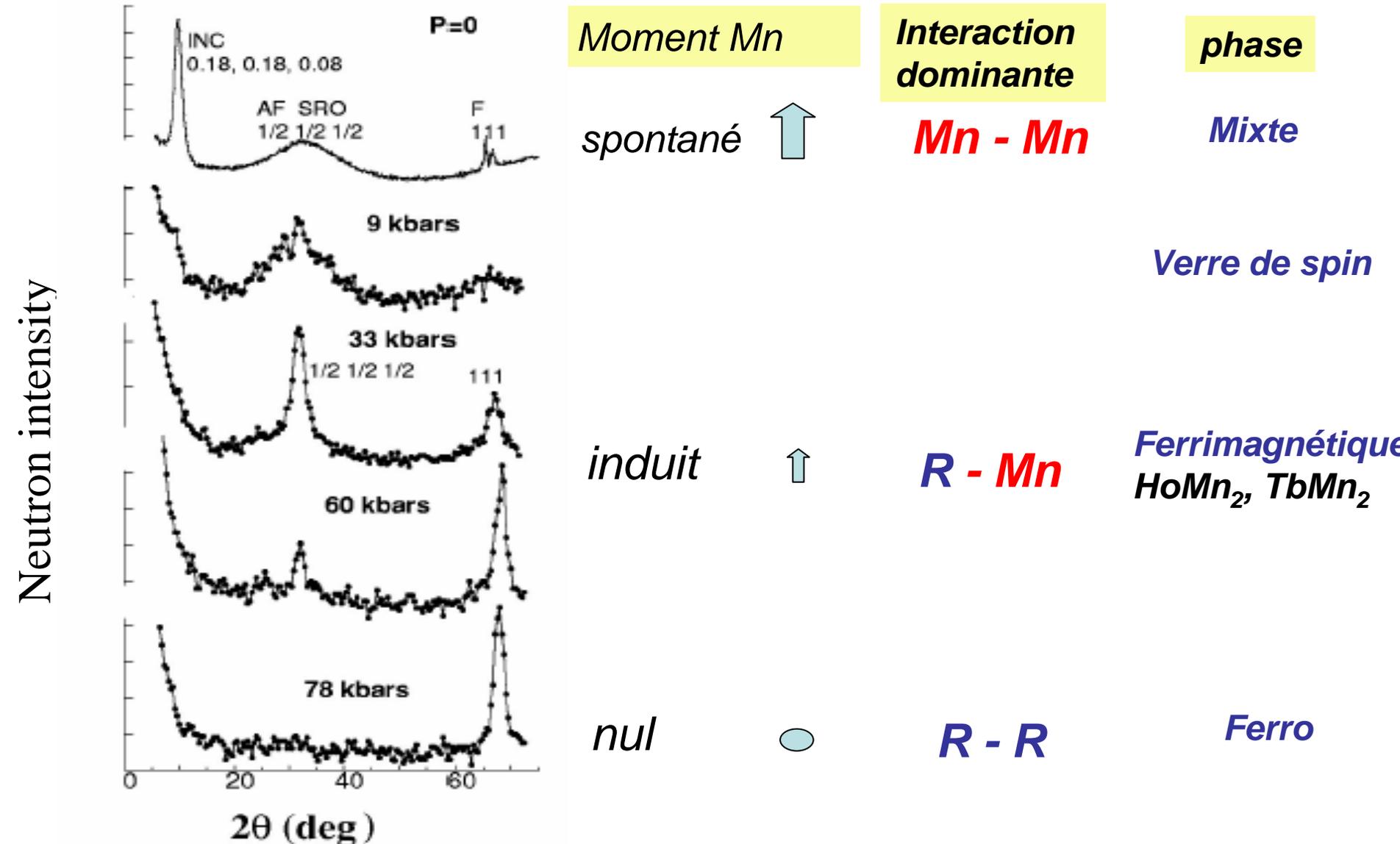
Non magnétique | Instable | Spontané



→ Dopage Al ou H
← pression

Ho (Mn_{0.9}Al_{0.1})₂ sous pression

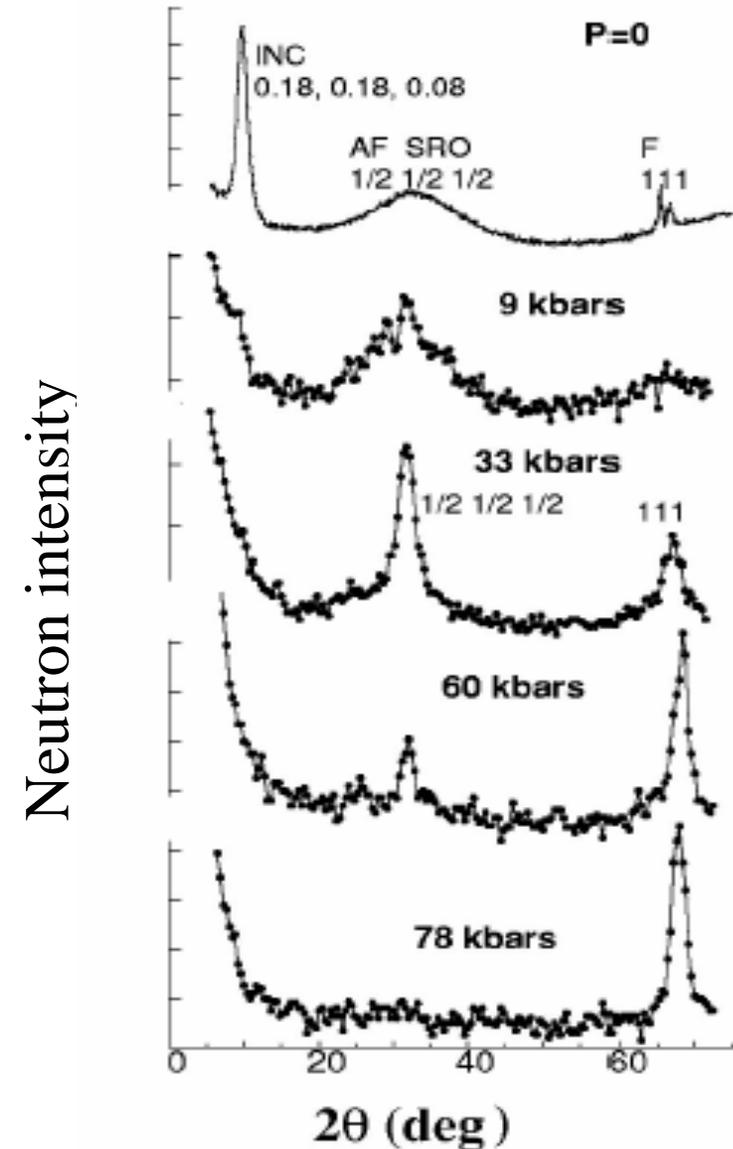
I. Mirebeau, I. Goncharenko, I. Golosovskey, Phys. Rev B (R) (2001)



GdMn₂ sous pression: I. Goncharenko et al PRB (2005)

Ho (Mn_{0.9}Al_{0.1})₂ sous pression

I. Mirebeau, I. Goncharenko, I. Golosovskiy, Phys. Rev B (R) (2001)



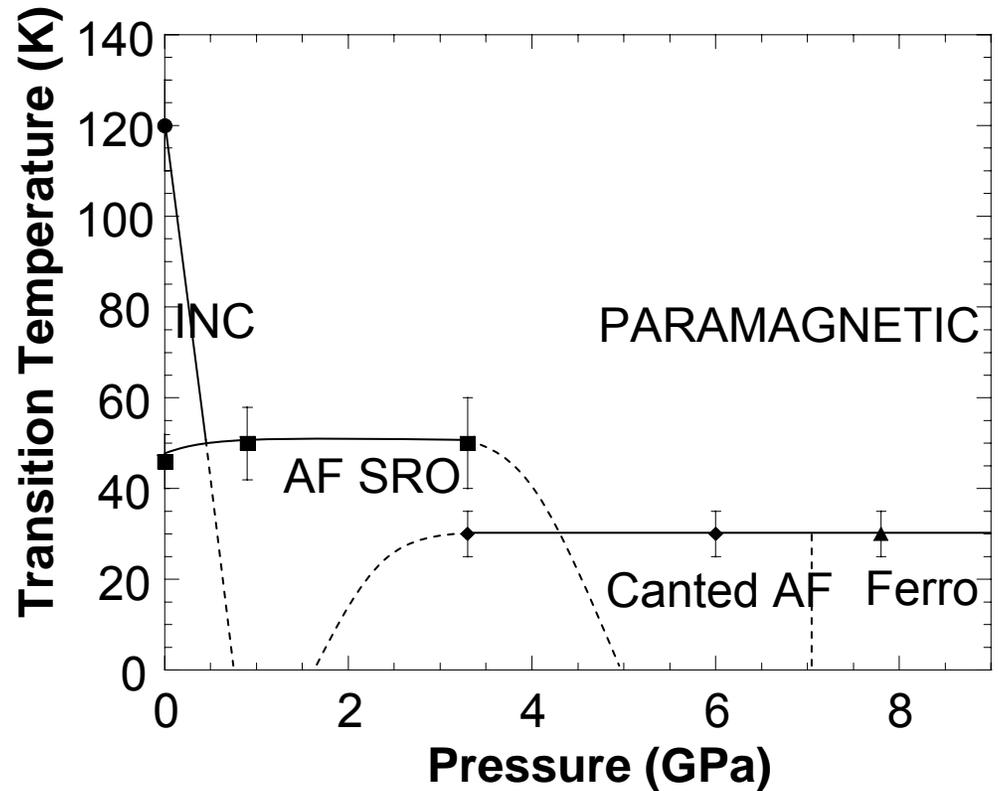
Mn-Mn

Fortes et frustrées

R-Mn

R-R

Faibles et non frustrées



Magnétisme et ordre de l'hydrogène sous pression

Couplage H-magnétisme dans les hydrures RMn_2D_x

- Dilatation du réseau : stabilisation des moments Mn
- Suppression de la frustration par les sur-structures d'hydrogène

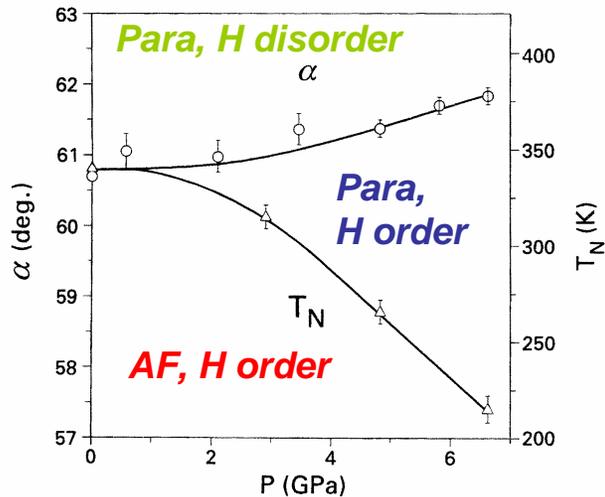
Ordre AF très simple induit par l'ordre de H
Transition magnéto structurale unique

Sous pression

Le moment Mn **devient instable**

- Découplage des réseaux Mn et H

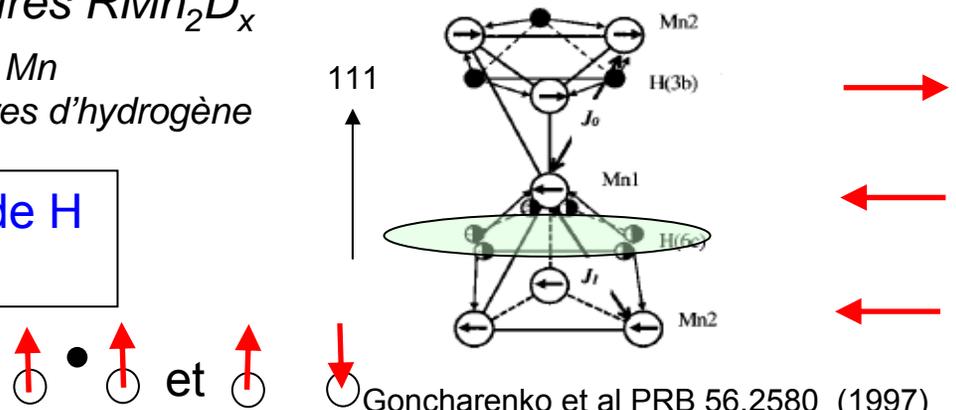
$T_C(H) \nearrow$ et $T_C(Mn) \searrow$



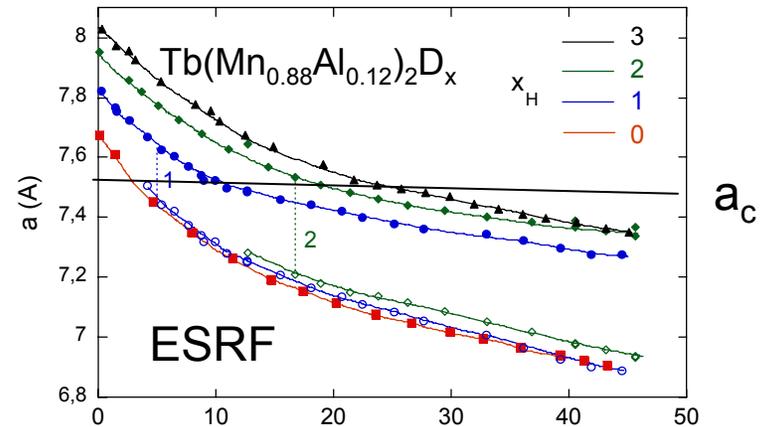
I. Goncharenko et al
EPL 54, 807, (2001)
PRB 68, 214418, (2003)

Thèse P. Cadavez-Peres

Pression ambiante



- Ségrégation d'hydrogène induite par l'instabilité magnétique !



H-riche ~ 1.6 (6)
 $a_1 > a_c$
antiferro SRO

H-pauvre ~ 0.1 (3)
 $a_2 < a_c$
ferro LRO

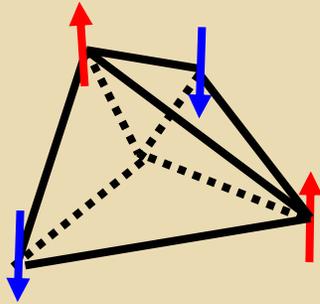
liquides , glaces et verres ...de spin

liquide de spin

Spins Heisenberg + int. AF

$\vec{\Sigma} M=0$ dans un tétraèdre

$T_c=0$

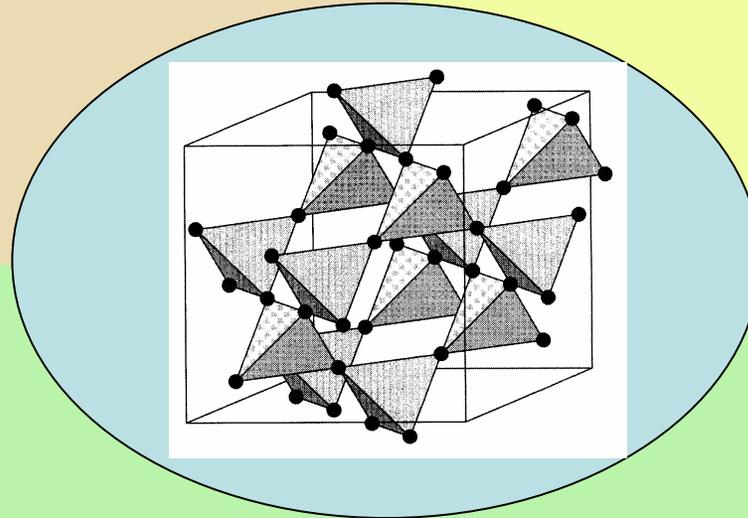
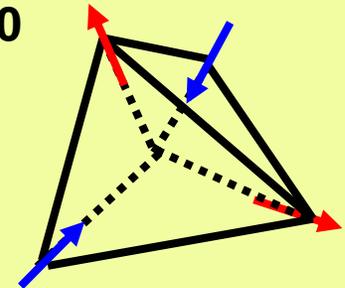


glace de spin

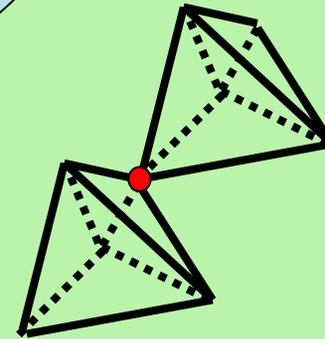
Spin Ising (local) + int. Ferro :

$\vec{\Sigma} M \neq 0$ dans un tétraèdre

$T_c=0$



verre de spin



Frustration + désordre : $T_G \neq 0$; paramètre d'ordre

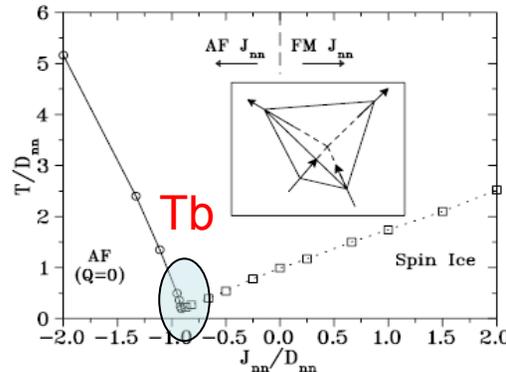
Tb₂Ti₂O₇ : un composé flexible

très simple mais...

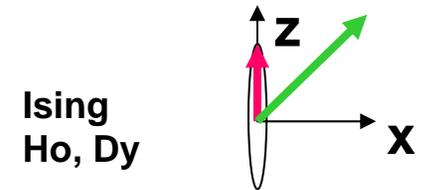
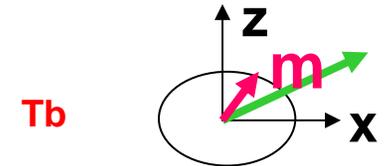
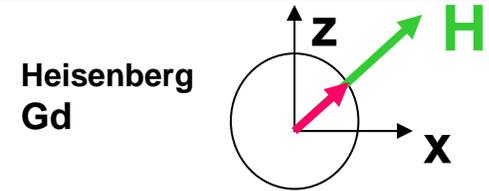
- Stoechiométrique
- Ordonné
- Isolant
- Structure cristalline cubique stable
- Ions Tb³⁺ seuls ions magnétiques
- Moments localisés sur réseau pyrochlore
- Interactions premiers voisins

•Anisotropie
entre Ising et Heisenberg

Interactions entre F et AF
(échange AF)+dipolaire (F)



Den Hertog PRL 84,3430,(2000)



Champ cristallin
Gingras et al PRB(2000)
I.M., P.Bonville, M. Hennion, PRB(2007)

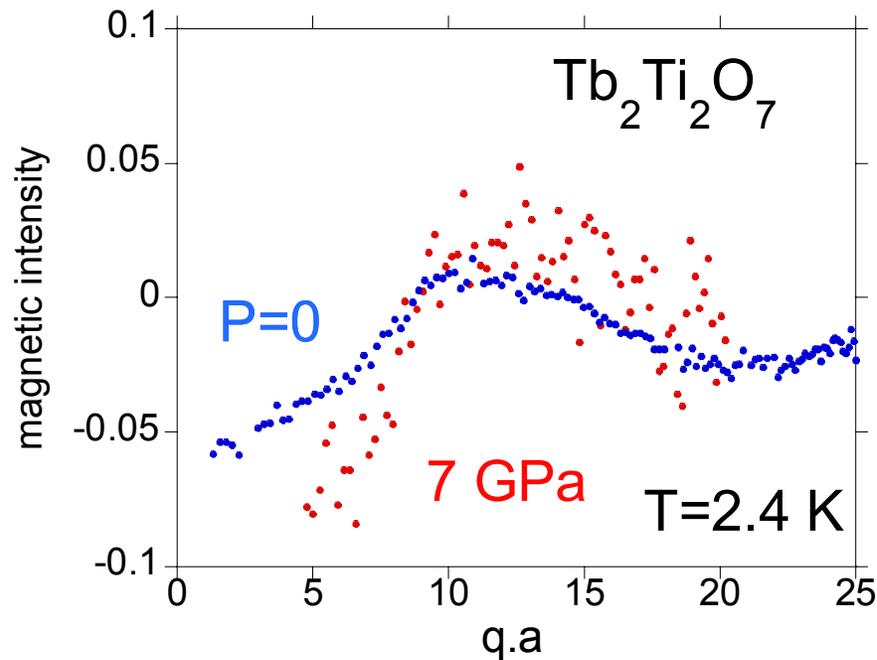
Tb₂Ti₂O₇ est liquide de spin
jusqu'à à T~ 50 mK
malgré une interaction forte ($\theta_{CW} \sim 20K$)

Gardner et al PRL(1999)

Tb₂Ti₂O₇ liquide de spin devient AF sous pression

diffraction G6-1 (LLB)

Changement du pic liquide

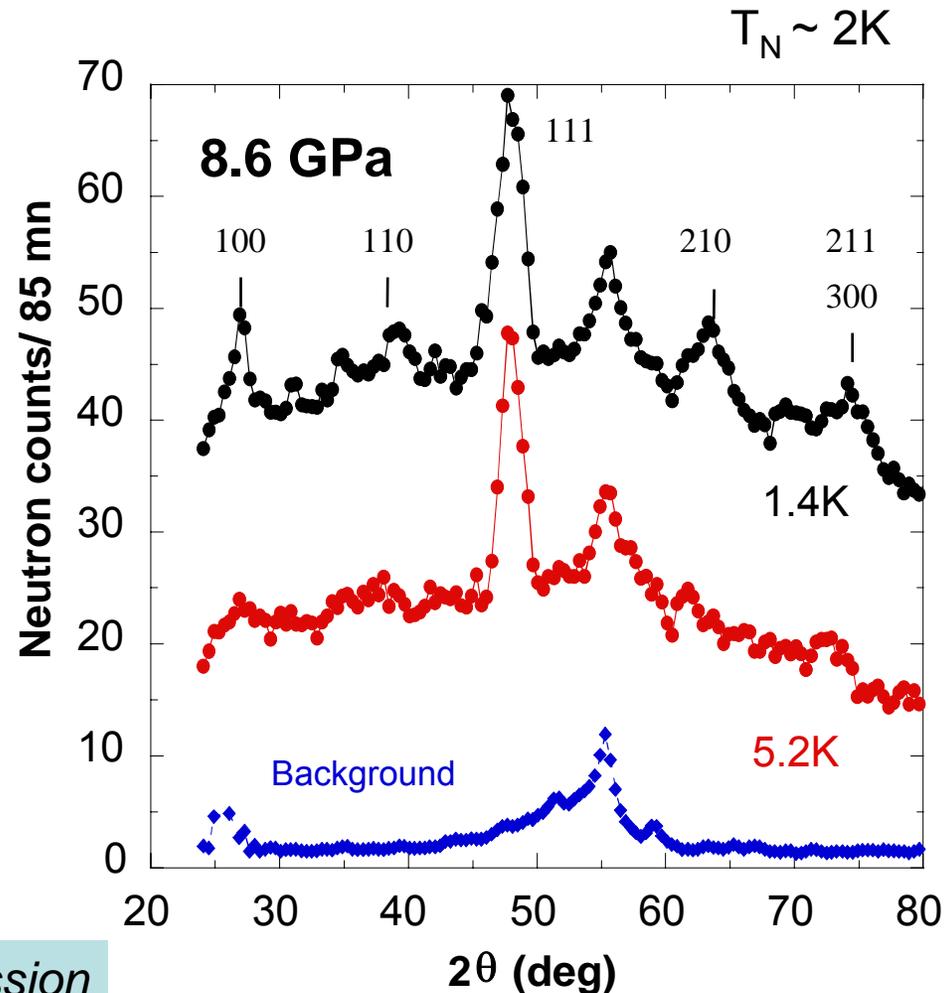


I. Mirebeau, I. Goncharenko et al

Nature **420**, 56, (2002)

Phys. Rev. Lett. **93**, 187204 (2004)

Ordre AF longue distance



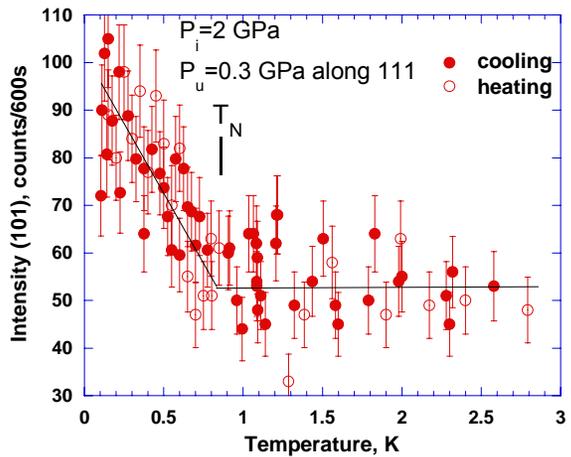
Le réseau se déforme un peu sous pression : les interactions AF sont moins frustrées

Piloter le magnétisme par la pression ... ou le champ!

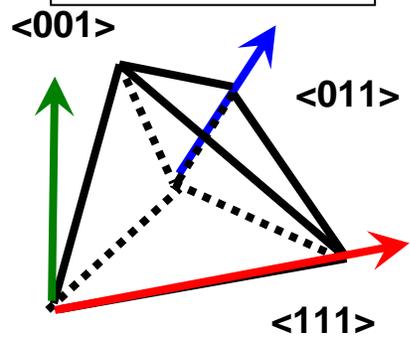
T_N et Moment ordonné sont contrôlés par la direction de la contrainte uniaxiale

P_u along 111

T_N : 0.8K et $M \sim 0.4 \mu_B$

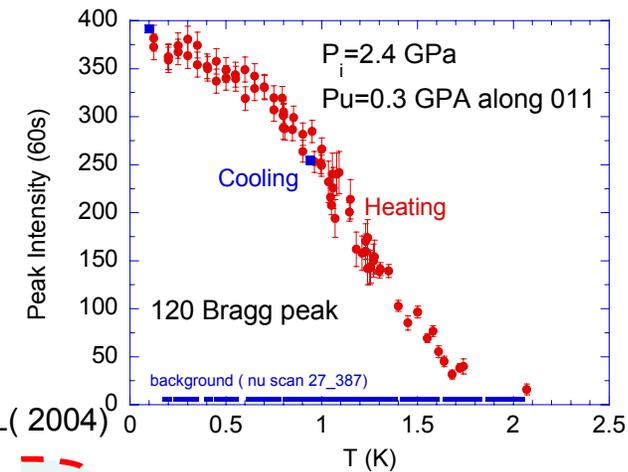


$Tb_2Ti_2O_7$
Monocristaux
6T2



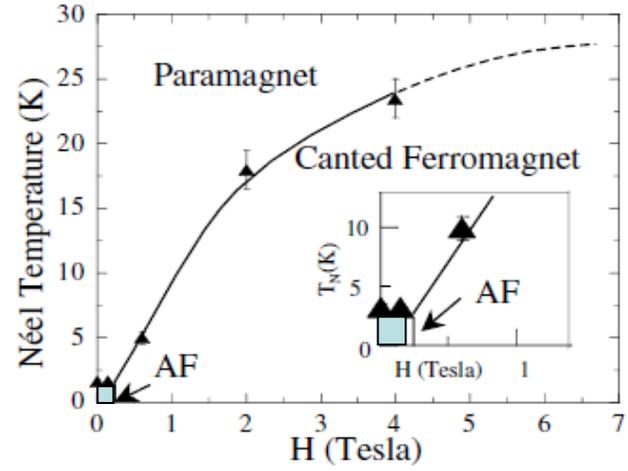
P_u along 011

T_N : 1.76 K et $M \sim 5 \mu_B$



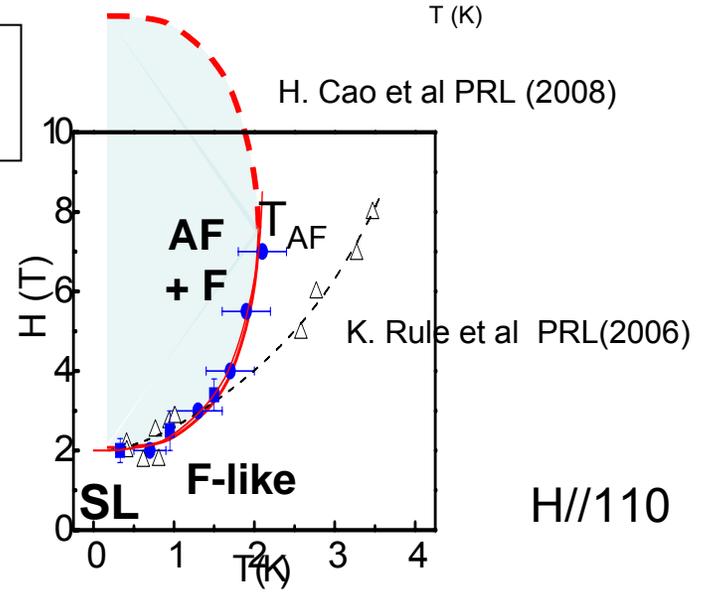
I. Mirebeau, I. Goncharenko et al PRL (2004)

Pression+ champ magnétique



équivalence
Champ- Pression

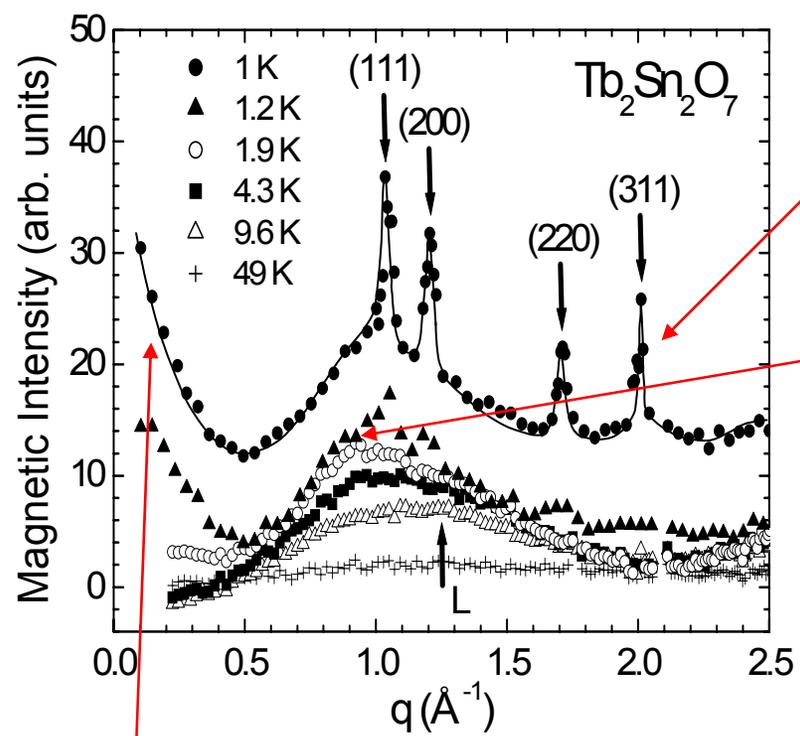
$P_u // 110$



$H // 110$

$P_i = 2.4$ GPa, $P_u = 0.3$ GPa, $T = 0.2$ K, $H = 7$ T

On dilate le réseau: $Tb_2Sn_2O_7$

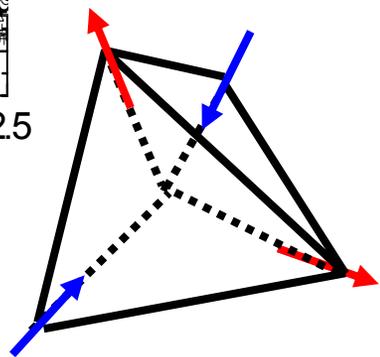


Pics magnétiques du réseau cubique à faces centrées

Modification du « pic liquide »

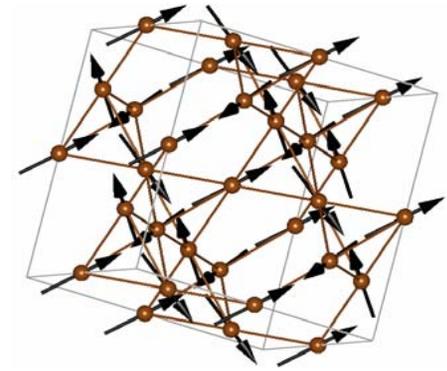
Un ordre ferromagnétique ?

Apparition de corrélations ferromagnétiques

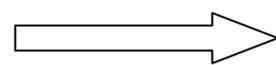


• *Ordre local proche d'une glace de spin « 2 in -2 out »*

mais..



• *structure ordonnée*
4 tetraèdres identiques



Glace de spin ordonnée

*I. Mirebeau, A. Apetrei et al
Phys. Rev. Lett. 94, 246402
(2005)*

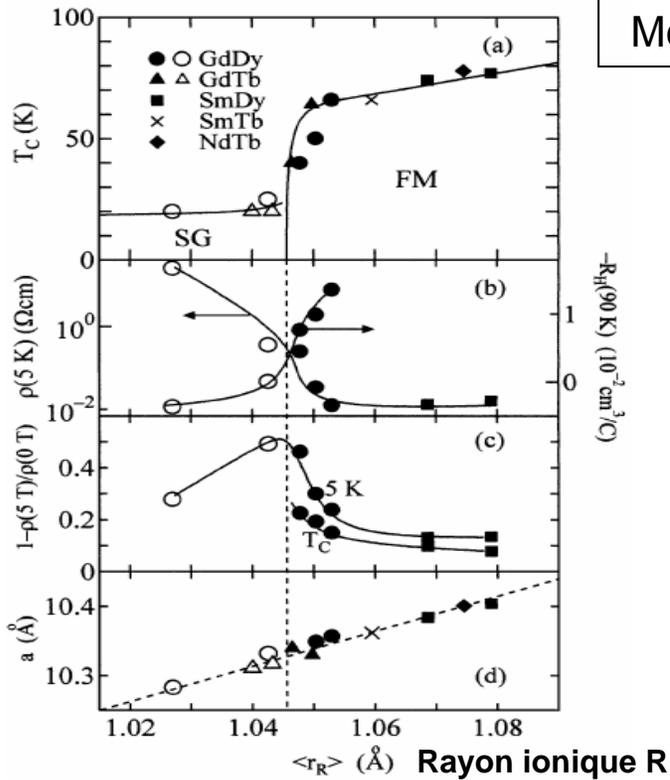
On ajoute un 2^{ème} réseau $Tb_2Mo_2O_7$

2 réseaux pyrochlores R et Mo couplés

Katsufuji et al PRL 84,
1998, (2000)

4f (R)
Interactions Tb-Tb **faibles**
Moments **forts**

3d (Mo)
Interactions Mo-Mo **fortes**
Moments **faibles**



Couplage f-d?

R dans le champ moléculaire du Mo

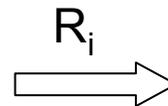


Températures de transitions élevées

orbitales t_{2g} du Mo proches de E_F
interactions Mo-Mo pilotées par le rayon ionique R_i
(distance Mo-Mo)

$d_{Mo-Mo} < d_c$ super-échange AF
 $d_{Mo-Mo} > d_c$ double échange F

Isolant
AF (VS)



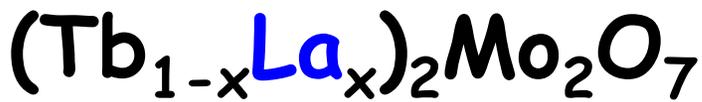
Métal
(F)



pressure

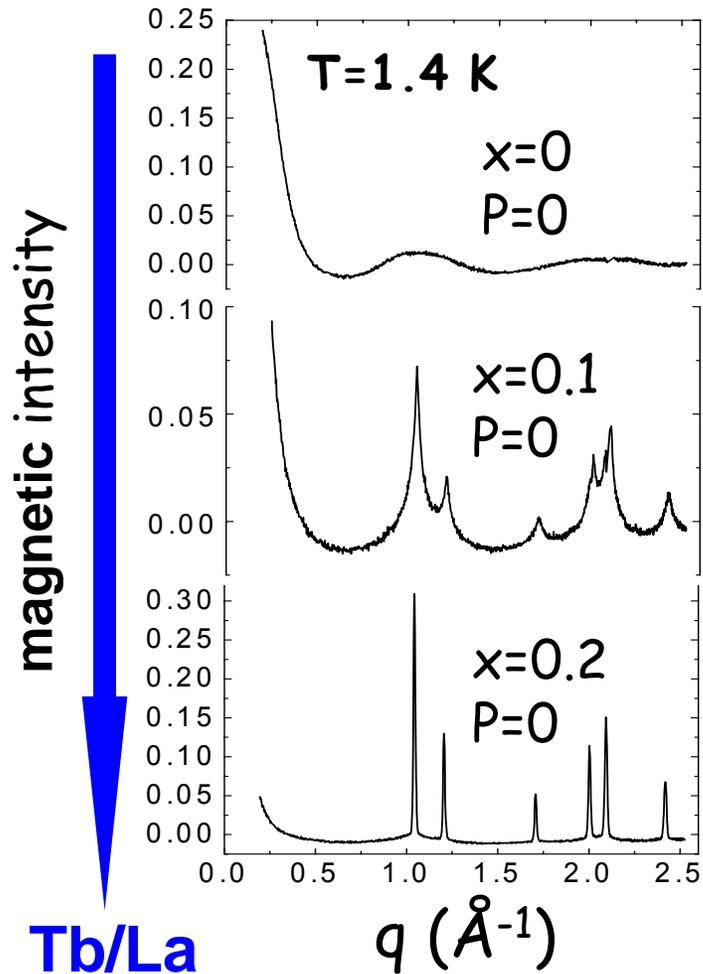


La doping



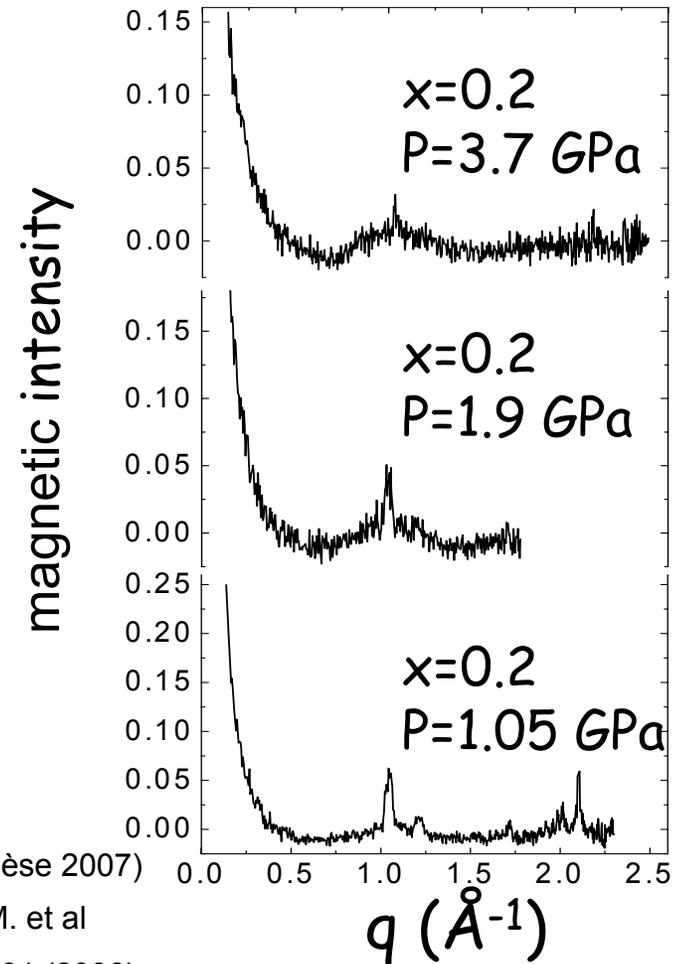
On dilate le réseau

Pression Chimique



OLD induit par dilution Tb/La

Pression Appliquée



OLD détruit sous pression

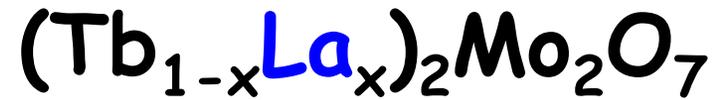
A. Apetrei (thèse 2007)

A. Apetrei, I. M. et al

PRL 97, 206401 (2006)

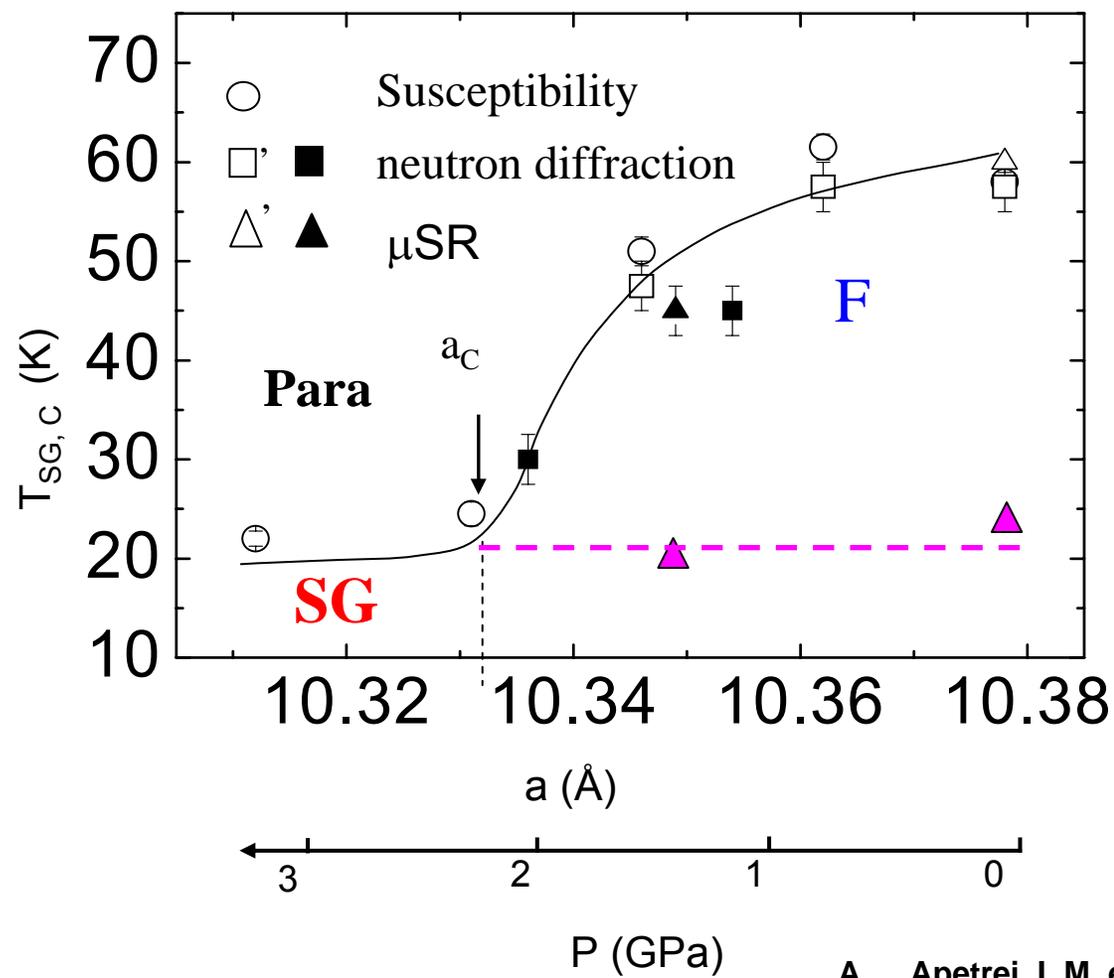
On modifie la structure de bande : on change le signe des interactions Mo-Mo

Magnetic phase diagram



Combining chemical pressure \circ \square \triangle

and applied pressure \blacksquare \blacktriangle



Neutron }
 X ray } **under pressure**
 μ SR }

Freezing transition (μ SR)

Scaling $a(P)$

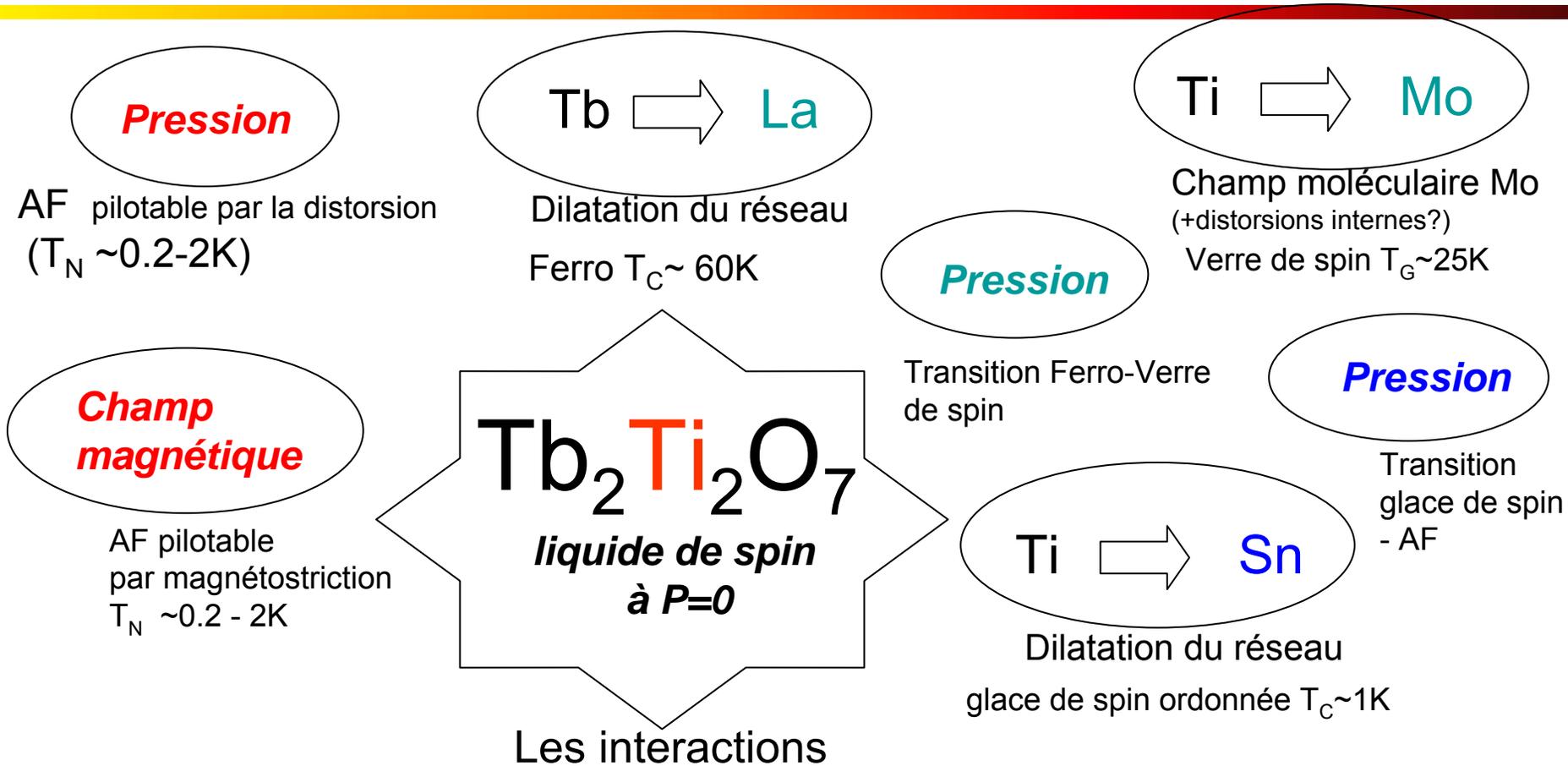
Xray synchrotron ID31 (ESRF)

A. Apetrei, I. M. et al PRL 97, 206401, (2006)

JPCM 19, 376208, (2007)

I. M et al Phys. Rev. B 74, 174414, (2006) ($\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$)

Jouer avec les interactions



- **Couplage magnétoélastique (P ou H)** Pression appliquée (iso+ uniaxiale)
- **Super-échange/dipolaire (Sn)** Pression chimique
- **Structure de bande (Mo)** et pression appliquée (isotropes)

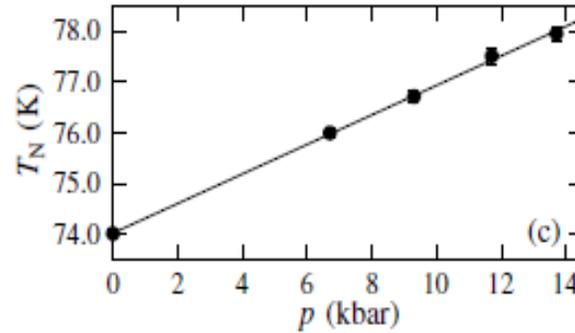
YMnO₃: multiferroïque sous pression

A pression ambiante:

- Structure triangulaire frustrée
- Couplage spin réseau

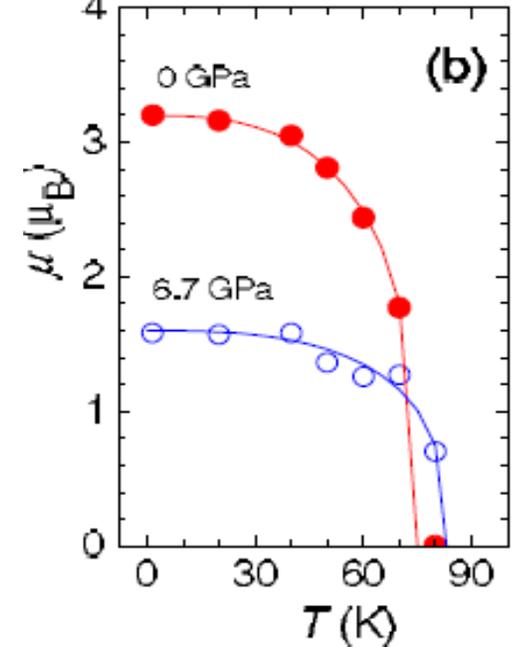
Sous pression: 2 effets antagonistes

T_N augmente



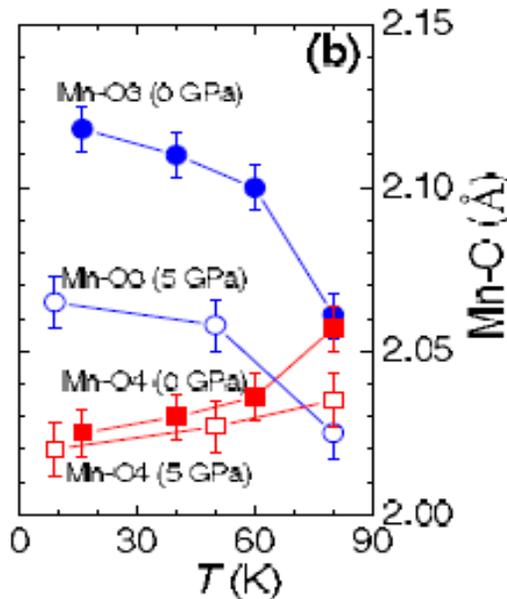
Lancaster et al PRL 98, 197203 (2008) μ SR

M_{Mn} ordonné diminue



Kozlenko et al JPCM (2007)
Phys. Rev. B. 75, 054401 (2008)
neutrons

Symétrisation du réseau



- Renforcement :
- des interactions (T_N)
- de la frustration (fluctuations liquides de spin)

Conclusion

La pression est un moyen efficace pour :

- *induire des états magnétiques nouveaux dans les solides*
- *piloter des transitions*
- *comprendre des comportements (y compris à pression ambiante)*
- *tester des modèles d'interactions*

en particulier pour des systèmes avec compétition
d'interactions

- *Composés géométriquement frustrés*
- *Ferroïques*
- *et tous les autres ...*

