

La diffusion de neutrons

Un conducteur thermique unidimensionnel : SrCuO₂

Résumé Les cuprates quasi-1D tels que SrCuO₂ présentent des propriétés de conduction thermique fortement anisotropes le long de la direction des chaînes de spins CuO, où les excitations magnétiques (spinons) contribuent au transport de chaleur. Les mécanismes gouvernant la conduction thermique magnétique sont sondés dans cet article, en particulier les interactions spinons-défauts, via l'introduction de quantités très faibles de dopants non magnétiques sur le site du cuivre. Des expériences de diffusion inélastique des neutrons montrent l'ouverture systématique de pseudogaps de spin dans les spectres d'excitations magnétiques des matériaux dopés, directement liés à l'effondrement de la conduction thermique magnétique dans ces composés.

Mots-clés Chaînes de spins, basse dimension, conduction thermique, diffusion des neutrons, spinons, phonons.

Abstract A one-dimensional heat conductor: SrCuO₂

Low dimensional cuprates, such as SrCuO₂, exhibit highly anisotropic thermal conduction properties along the CuO spin-chains direction, where magnetic excitations (spinons) contribute to the heat transport process. In this article the mechanisms that govern the magnetic heat conduction have been probed, and in particular spinon-defects scattering, through the introduction of minute amounts of nonmagnetic dopants on the copper site. Inelastic neutron scattering experiments show the systematic opening of spin pseudogaps in the magnetic excitation spectra, directly related to the collapse of the magnetic heat conduction, in the doped materials.

Keywords Spin chains, low-dimensional magnets, thermal conduction, neutron scattering, spinons, phonons.

La conduction thermique dans les solides (κ) est assurée par le biais de différentes particules et quasi-particules, dont la nature dépend de celle du matériau considéré. Ainsi, dans les métaux, la chaleur est généralement, et majoritairement, véhiculée par les électrons, alors que dans les isolants, ce sont les vibrations du réseau cristallin, les phonons, qui deviennent la contribution dominante au transport de la chaleur. Dans les matériaux isolants possédant des propriétés magnétiques particulières, la propagation de la chaleur peut également se faire par l'intermédiaire d'un autre type de quasi-particules : les excitations de spins.

C'est dans un grenat de fer et d'yttrium ferrimagnétique que le transport de la chaleur par les excitations magnétiques, dans ce cas des ondes de spins ou « magnons », a été mis en évidence pour la première fois [1]. À la suite de cette découverte, l'existence de la conduction thermique magnétique a été généralisée à de nombreux composés et, en particulier, aux systèmes à chaînes de spins, matériaux dans lesquels le réseau d'ions magnétiques est (quasi)-unidimensionnel [2].

Il existe un certain nombre de composés antiferromagnétiques à chaînes de spins $\frac{1}{2}$ dans lesquels les mesures de transport thermique mettent en évidence le rôle des spinons (voir encadré). Parmi eux, on trouve KCuF₃, dans lequel les mesures de κ montrent une contribution supplémentaire à κ_{phonons} dans la direction des chaînes de spins, de l'ordre de $\kappa_{\text{mag}} \approx 4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 100 K. C'est également dans ce composé que le spectre d'excitations magnétiques associé aux spinons (figure 1b) a été mesuré par spectroscopie de neutrons pour la première fois [3]. Dans ce cas (chaînes de type Heisenberg), le spectre caractéristique obtenu est appelé « continuum à deux spinons », car il correspond à la superposition d'états de paires de spinons. Ce spectre ne présente pas de gap en énergie entre l'état fondamental et le premier état excité, car les spinons peuvent être excités par une quantité infinitésimale d'énergie (figure 1).

Encadré

Les spinons

Dans le cas des systèmes à chaînes de spins $\frac{1}{2}$ antiferromagnétiques, les excitations magnétiques ne sont plus des ondes de spins classiques, mais des entités appelées spinons [4]. Dans le cas d'une chaîne de type Ising, ces spinons peuvent être vus comme des parois de domaines magnétiques se propageant librement le long d'une chaîne d'ions infinie (figure 1a). Un retournement d'un spin au sein de la chaîne (excitation de spin total $\Delta S = 1$) entraîne la rupture de l'interaction antiferromagnétique entre le spin renversé et ses deux plus proches voisins. Cette excitation se fractionne alors en deux excitations de spin $\frac{1}{2}$, appelées spinons, qui vont se propager, tout le long de la chaîne, induisant, de site en site, le retournement des spins voisins – d'où l'image de deux parois de domaines magnétiques glissant le long d'une chaîne.

Parmi d'autres réalisations expérimentales des chaînes des spins $\frac{1}{2}$ Heisenberg, SrCuO₂ présente lui aussi une contribution spectaculaire des spinons au transport de la chaleur, avec $\kappa_{\text{mag}}(\text{max}) \approx 800 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $T = 37 \text{ K}$, dans la direction des chaînes de spins Cu-O (figure 2). Cette valeur est largement supérieure à la conduction thermique du cuivre métallique ($\sim 300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), couramment employé pour l'évacuation de la chaleur dans les systèmes d'électronique de puissance. Le déplacement du pic de conduction thermique vers les hautes températures pourrait alors s'avérer une solution radicale au problème du transport de la chaleur générée par l'échauffement des composants électroniques, permettant son acheminement efficace et unidirectionnel vers un puits thermique du fait du caractère unidimensionnel de ce composé.

La conduction thermique dans SrCuO₂ est balistique ; elle dépend donc fortement des divers mécanismes d'interaction entre les quasi-particules, spinons et phonons, ainsi que de

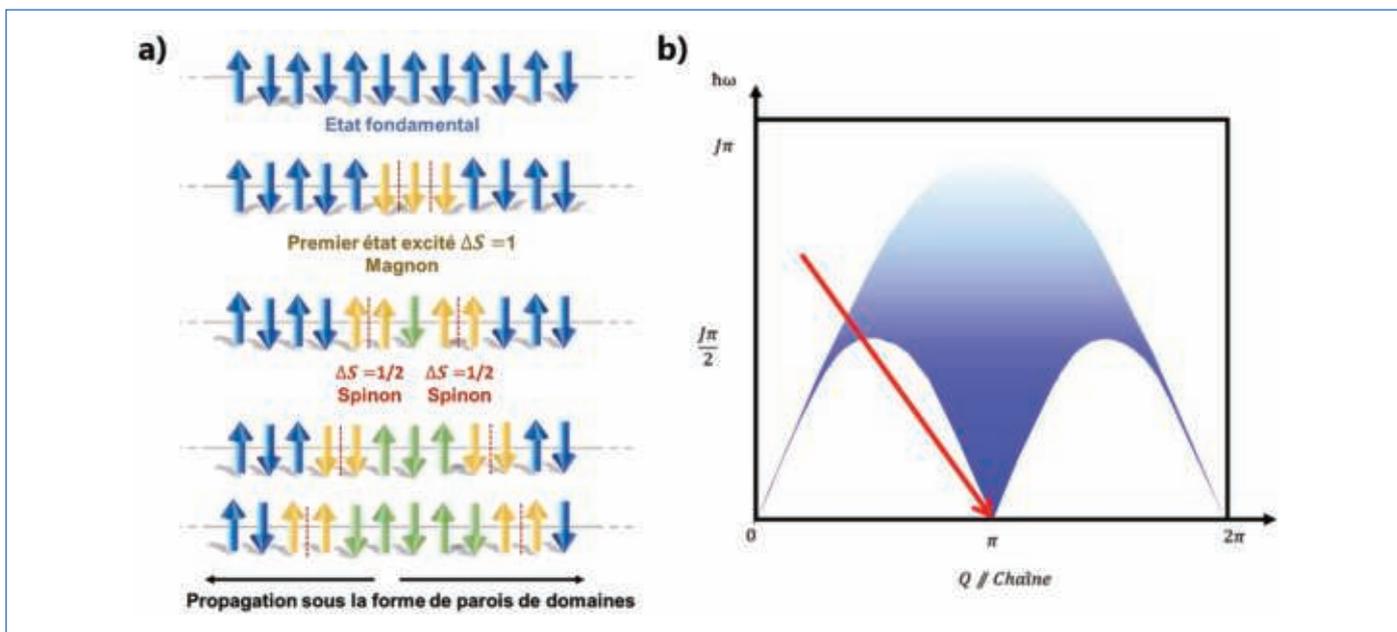


Figure 1 - (a) Représentation schématique de la création et de la propagation d'excitations de spinons dans une chaîne antiferromagnétique 1D de spins $\frac{1}{2}$ (représentés par les flèches), sous la forme de parois de domaines. (b) Calcul théorique de la relation de dispersion [7] : énergie ($\hbar\omega$) en fonction du vecteur d'onde (q) dans l'espace réciproque, associée à la propagation des spinons. Le continuum à deux spinons est centré à $q = \pi$. J représente l'interaction de superéchange magnétique entre deux spins dans la chaîne antiferromagnétique. Le poids spectral des excitations est plus important près de la borne inférieure du continuum, avec un maximum d'intensité au point $q = \pi$. La flèche rouge indique la région à basse énergie du continuum où nos mesures de diffusion des neutrons ont été réalisées (voir figure 3).

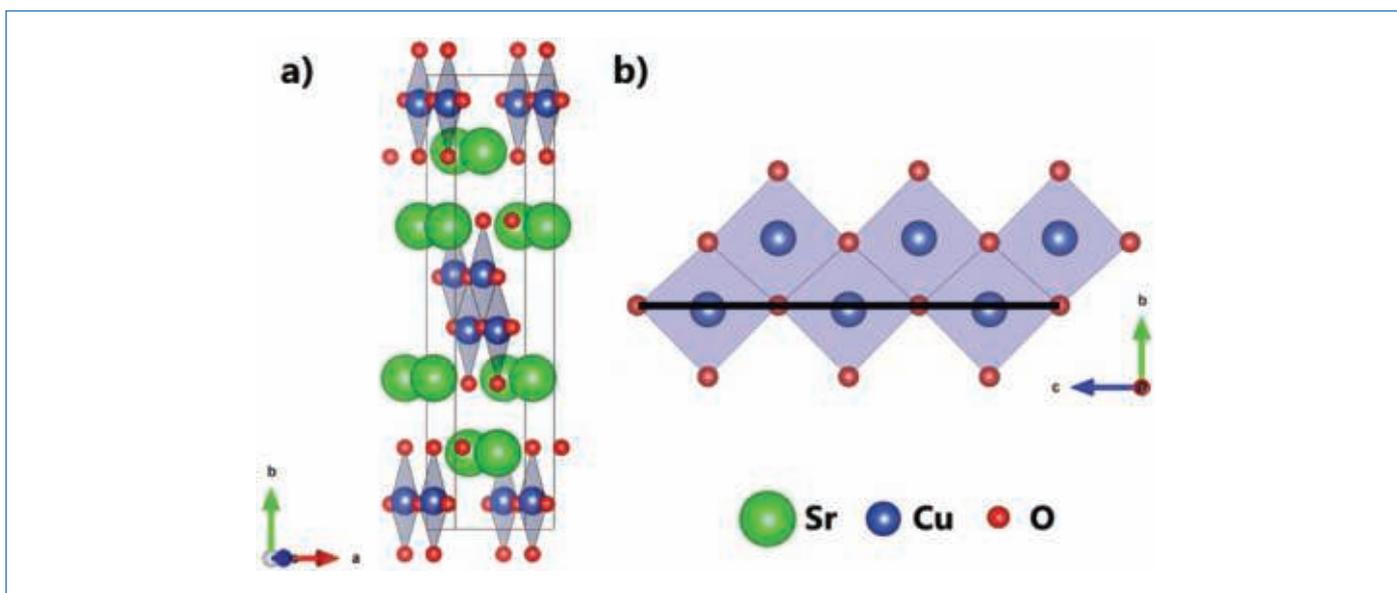


Figure 2 - (a) Structure cristalline de SrCuO_2 groupe d'espace orthorhombique #63 : $Cmcm$, avec $a = 3,573 \text{ \AA}$, $b = 16,317 \text{ \AA}$, $c = 3,910 \text{ \AA}$. (b) Projection dans le plan $[a, c]$ montrant les chaînes Cu-O suivant l'axe c (comme indiqué par la ligne en noir).

ces dernières avec les défauts structuraux ou chimiques. Nos études avaient pour objectif d'examiner ces processus à une échelle microscopique, dans le but d'interpréter les propriétés macroscopiques de transport thermique. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux interactions de type spinon-défauts chimiques, afin de sonder l'impact de ces derniers sur le libre parcours moyen de propagation des spinons, et donc sur la conduction thermique d'origine magnétique.

Pour ce faire, nous avons synthétisé une série de monocristaux de SrCuO_2 , purs et/ou dopés, par des taux contrôlés d'impuretés non magnétiques sur le site du Cu^{2+} (taux de dopages de

l'ordre de 1 % par du Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , etc.) ou par des cations de valences différentes sur le site du Sr^{2+} (La^{3+} ou K^+). Ce dernier type de dopage conduit à un changement de l'état de valence du Cu^{2+} au sein des chaînes via l'introduction d'électrons/trous. Ce travail a été mené au sein de l'équipe SP2M (Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris-Saclay) où les monocristaux ont été synthétisés par la méthode de fusion de la zone solvante dans un four à image. Nous avons ensuite étudié ces monocristaux par diffusion inélastique des neutrons : en effet, la spectroscopie neutronique permet, comme dans le cas de KCuF_3 , l'observation indirecte des spinons, dans une gamme d'énergie typiquement comprise entre 0 et 100 meV.

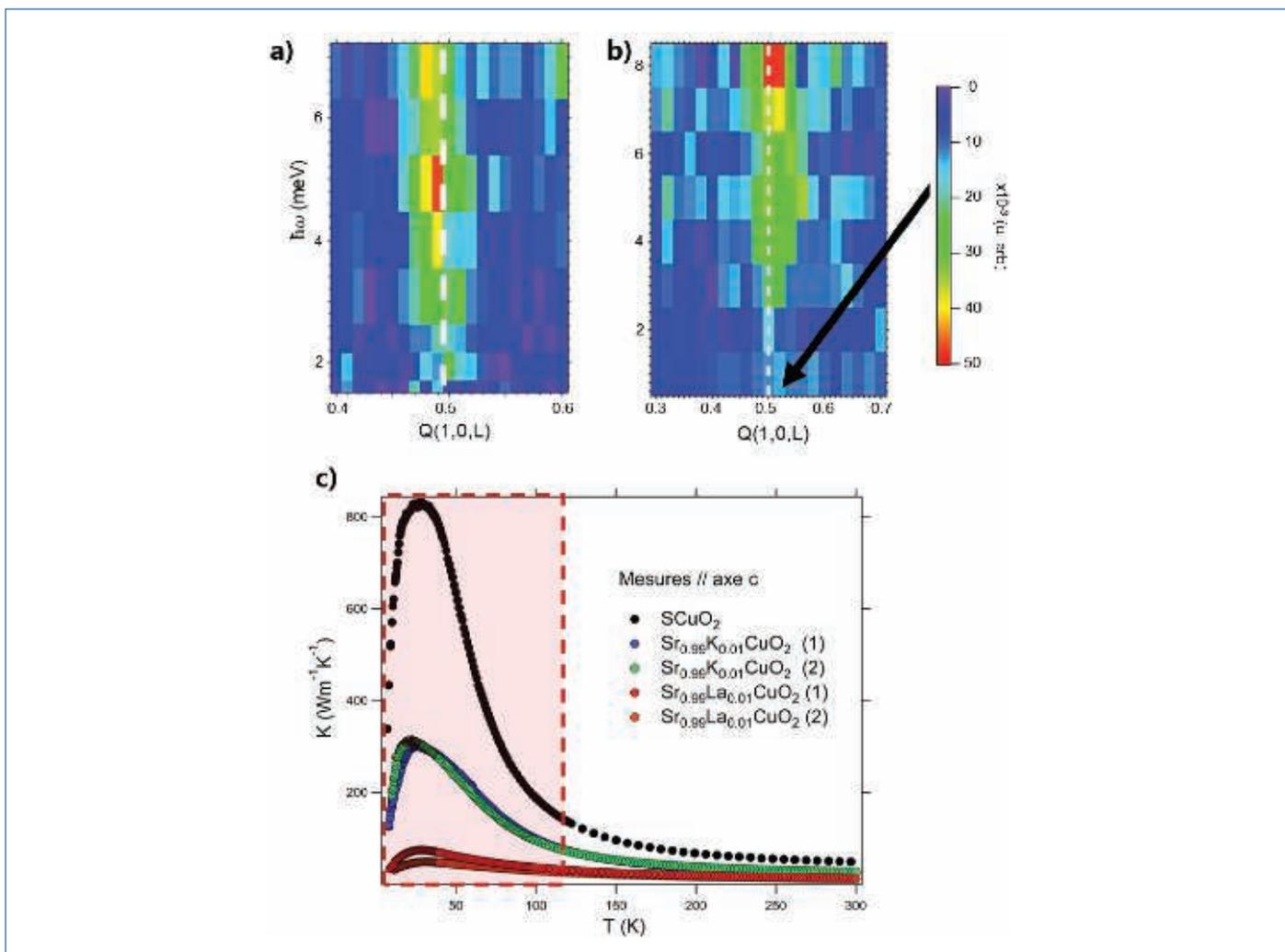


Figure 3 - Cartes d'intensités $(Q, \hbar\omega)$ de l'espace réciproque montrant le spectre d'excitations magnétiques des composés (a) $\text{Sr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{CuO}_2$ et (b) $\text{SrCu}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ à très basse énergie (région indiquée par la flèche rouge sur la figure 1b). La position du continuum à deux spinons est indiquée par les pointillés blancs. La flèche noire montre la déplétion de la densité d'état magnétique, à basse énergie, due à l'ouverture du pseudogap de spins. Cette mesure a été réalisée à $T = 4$ K dans la direction des chaînes de spins $(1,0,L)$ sur le spectromètre neutrons trois-axes 4F1 du LLB. (c) Mesures de la conduction thermique dans la direction des chaînes de spins κ_c dans le composé SrCuO_2 pur et les composés dopés par du La^{3+} ou du K^+ sur le site du Sr^{2+} (deux mesures par composition). κ_c est réduite de manière significative en présence d'un dopant, dans la gamme de température de 0 à 100 K indiquée par la zone rouge. On rappelle que dans la direction c , le transport de la chaleur se fait par l'intermédiaire des phonons et des spinons.

Les expériences de diffusion inélastique de neutrons, réalisées au Laboratoire Léon Brillouin, ont révélé que la présence de défauts chimiques dans les chaînes de spins, même en très faibles quantités ($\sim 1\%$), cause l'ouverture systématique d'un pseudo-gap de spin d'environ 7 meV (figure 3a-b). L'amplitude de ce gap est proportionnelle au taux de défauts chimiques. L'origine de ce pseudo-gap de spin est la fragmentation des chaînes en segments de longueurs finies, qui tend à confiner les spinons au sein de ces segments [5]. Il en résulte une réduction du libre parcours des spinons, qui entraîne une diminution (voire une suppression) de la conduction thermique d'origine magnétique mesurée entre 2 et 100 K dans les composés substitués (figure 3c) (gamme de température qui correspond à l'amplitude du pseudo-gap de spins). La sensibilité du continuum à deux spinons à la présence d'impuretés justifie l'importance de choisir des précurseurs de haute pureté pour synthétiser des monocristaux présentant des conductivités thermiques élevées [6].

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Loreynne Pinsard-Gaudart, Romuald Saint-Martin et Patrick Berthet (ICMMO), Françoise Damay, Sylvain Petit et Yvan Sidis (LLB), Frédéric Bourdarot (ILL), Christian Hess et Georg Horn (IFW-Dresden).

- [1] S.R. Boona, J.P. Heremans, Magnon thermal mean free path in yttrium iron garnet, *Phys. Rev. B.*, **2014**, 90(6), 064421.
- [2] C. Hess, Heat conduction in low-dimensional quantum magnets, *Eur Phys. J.*, **2007**, 151(1), p. 73-83.
- [3] B. Lake, D.A. Tennant, J.S. Caux, T. Barthel, U. Schollwöck, S.E. Nagler, C.D. Frost, Multispinon continua at zero and finite temperature in a near-ideal Heisenberg chain, *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, 111(13), 137205.
- [4] H.-J. Mikeska, A.K. Kolezhuk, One-dimensional magnetism, *Quantum Magnetism*, **2004**, p. 1-83.
- [5] D. Bounoua, R. Saint-Martin, S. Petit, P. Berthet, F. Damay, Y. Sidis, F. Bourdarot, L. Pinsard-Gaudart, Impurity-induced spin pseudogap in SrCuO_2 doped with Mg, Zn, or La, *Phys. Rev. B.*, **2017**, 95(22), 224429, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.224429>
- [6] N. Hlubek, P. Ribeiro, R. Saint-Martin, A. Revcolevschi, G. Roth, G. Behr, B. Büchner, C. Hess, Ballistic heat transport of quantum spin excitations as seen in SrCuO_2 , *Phys. Rev. B*, **2010**, 81(2), 020405.
- [7] J. Des Cloizeaux, J. Pearson, Spin-wave spectrum of the antiferromagnetic linear chain, *Phys. Rev.*, **1962**, 128(5), 2131.

Dalila BOUNOUA,
Chercheuse, Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay.

* dalila.bounoua@cea.fr