

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1
SCIENCES ET GÉOGRAPHIE

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER

Spécialité : PHYSIQUE

Présentée et soutenue publiquement par :

Gilles GAUDIN

le 23 Novembre 2001

ETUDE DU RÉGIME THERMIQUEMENT ACTIVÉ DE L'EFFET
TUNNEL D'AIMANTATION PAR MESURES DE CHALEUR
SPÉCIFIQUE DÉPENDANTE DE LA FRÉQUENCE

Composition du Jury : MM.

D. Gignoux	Président
R. Sessoli	Rapporteur
J. M. Hammann	Rapporteur
W. Wernsdorfer	Examineur
J. Chaussy	Examineur
Ph. Gandit	Directeur de thèse

Thèse préparée au sein du
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier
CRTBT-CNRS, 25 av. des Martyrs, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9
<http://crtbt.polycnrs-gre.fr>



REMERCIEMENTS

Cette thèse a été préparée au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures de Grenoble. Je suis reconnaissant à Bernard Hébral, son directeur, de m'y avoir accueilli.

Je tiens à remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, pour leurs questions et leur commentaires et notamment Damien Gignoux pour en avoir été le président. Je tiens à remercier spécialement François Varret pour avoir accepté d'être un des rapporteurs de mon travail avant que la maladie ne l'en empêche ainsi que Jacques M. Hamman pour avoir eu la gentillesse de le remplacer dans l'urgence et de rapporter sur mon travail dans des délais beaucoup plus courts que d'habitude. Roberta Sessoli a accepté d'être le second rapporteur, je la remercie pour cela ainsi que pour sa gentillesse tout au long de ces trois années, son hospitalité ainsi que celle d'Andrea Caneschi lors de mon séjour à Florence et pour son constant intérêt et son aide tout au long de l'évolution de mon travail. Wolfgang Wernsdorfer a accepté d'être examinateur de mon travail, je le remercie pour cela ainsi que pour ses encouragements et pour avoir toujours été présent pour répondre à mes questions.

Ce sujet m'a été proposé il y a maintenant plus de trois ans par Jacques Chaussy. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour ses nombreux conseils en tous domaines ainsi que pour sa vision de la physique expérimentale et son enthousiasme communicatif.

Un grand merci à Philippe Gandit qui m'a encadré et supporté au cours de ce travail. J'ai pu apprécier ses nombreuses qualités tant scientifiques qu'humaines et notamment sa patience difficile à mettre en défaut (en forçant un peu on y arrive parfois mais c'est assez dur : le faire descendre de son plateau un samedi pour une dilution rendue malade ne suffit même pas). Je le remercie pour ses encouragements et l'entière liberté qu'il m'a laissée dans la conduite de ce travail tout en restant présent pour chacune des très nombreuses "petites questions".

Je tiens à exprimer ici ma reconnaissance à Jacques Villain pour son aide dans la partie théorique de ce travail. J'ai pu apprécier sa disponibilité pour chacune de mes questions et sa gentillesse lors de nos discussions. Celles-ci ont été pour moi très enrichissantes et l'interprétation des résultats leur doit énormément.

La première étape dans la mesure de la chaleur spécifique a consisté en la réalisation de porte-échantillons. J'ai eu la chance de pouvoir utiliser les capacités de l'équipe de micro-fabrications du laboratoire et de bénéficier de l'aide et des conseils de ses membres. Je

tiens à remercier Emmanuel André pour son soutien dans de nombreux domaines de la fabrication (un porte-échantillon n'est jamais perdu et peut toujours être rafistolé) mais aussi dans celui de la forme physique qui le pousse parfois à s'éclipser en grande classe pour laisser les autres s'entraîner avec son bois. Une partie de la réalisation s'est effectuée dans la salle blanche du second, domaine des deux Thierry. Je tiens à les remercier tous les deux : Thierry Crozes entre autres pour sa disponibilité et son assistance à chacun des nombreux "petits" problèmes rencontrés avec les appareils (qui l'ont poussé parfois à faire preuve de superstition) mais aussi pour la fabrication délicate des petits anneaux dont la mesure n'a pas pu hélas, être menée à terme au cours de ces trois ans; Thierry Fournier pour de nombreuses choses dont la formation à la micro-fabrication, les nombreux conseils avisés (qui permettent parfois de tester de nouveaux réglages non prévus), l'aide à toutes les étapes, la chasse au trésor qu'il faut parfois entreprendre pour le trouver, ainsi que ses leçons pour marquer des buts de la tête (surtout quand les défenseurs sont sortis du terrain chercher le ballon). Enfin, je remercie Marlène pour son aide et notamment la réalisation de l'amincissement de nombreuses plaquettes.

Je tiens à remercier les membres du service électronique et notamment G. Simiand pour avoir été de nombreuses fois au chevet de mon alimentation de champ et J.-L. Bret pour toute l'aide qu'il m'a apporté et sans qui aucune des mesures n'aurait pu être réalisée.

Au cours de ces trois années, j'ai pu bénéficier de l'aide ponctuelle ou plus fréquente de nombreuses personnes qui ont à chaque fois répondu avec gentillesse à mes questions. Je les remercie ici M. Giroud, A. Fort, J.-B. Robert, P. Buteaud, J. Souletie, C. Paulsen, M. Novak, B. Barbara, H. Godfrin, P. E. Wolf, K. Matho.

Un grand merci à André Sulpice pour son aide et ses conseils dans de nombreux domaines dont celui de la rédaction des introduction, conclusion et résumé de thèse.

J'ai eu le plaisir de partager ma salle avec Freddy et ses disciples. Je le remercie pour son immense tolérance qui m'a permis, entre autre, d'expérimenter de nouvelles formes de stores à base de blouses ou encore d'utiliser mes post-it d'adresses comme bon me semblait. J'apprécie l'effort qu'il fait désormais pour m'écrire dans la langue de mon pays d'accueil. Mais surtout je le remercie pour sa vision simple et claire du monde, exposée notamment au Saint Christophe. Celle-ci ne serait néanmoins pas aussi savoureuse en l'absence des nuances apportées par son subalterne le lieutenant Pierre Brosse Marron. Je le remercie pour cela et pour tout le reste dont le soutien dans la guerre psychologique avant, pendant et après les défits (j'espère qu'il sera présent dans la future montée au Mouche-rotte), ainsi que pour ses innombrables coups de main sur l'expérience et la réalisation des pièces mécaniques où il apporte à chaque fois une solution simple à un problème exposé confusément.

J'ai eu le plaisir de travailler ces trois années dans une excellente ambiance entretenue

à la fois par les permanents du premier étage et les thésards du BT. Ils sont devenus au cours de ballades, randonnées, escalades, baignades, ou tout simplement autour d'un verre, bien plus que des collègues de bureau et je les en remercie ici. Je remercie aussi ma famille et les amis qu'ils soient sur Grenoble ou ailleurs pour leur soutien et leurs encouragements indispensables au déroulement de cette thèse.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
1 INTRODUCTION	1
INTRODUCTION	1
2 EFFET TUNNEL D'AIMANTATION	7
2.1 Motivations	7
2.2 Retournement de l'aimantation par effet tunnel	9
2.2.1 Rappel : effet tunnel d'une particule à travers une barrière de potentiel	9
2.2.2 Description simple de l'effet tunnel d'aimantation	10
2.3 Calculs théoriques du splitting tunnel	12
2.4 Recherche expérimentale : choix des aimants moléculaires	13
2.4.1 Difficultés de l'interprétation des mesures antérieures	13
2.4.2 Les aimants moléculaires	14
2.4.3 Observation de l'effet tunnel d'aimantation	15
3 EFFET TUNNEL DANS UNE MOLÉCULE À GRAND SPIN : Fe_8	17
3.1 La molécule de Fe_8	18
3.1.1 Présentation de la molécule	18
3.1.2 Couplages magnétiques-Modèle du spin géant	18
3.1.2.1 Couplages magnétiques	18
3.1.2.2 Calcul des états d'énergie-Détermination du fondamental .	19
3.1.2.3 Concept du spin géant	22
3.1.3 Multiplet $S=10$	23

3.1.3.1	Configuration magnétique	23
3.1.3.2	Origine de l'anisotropie	23
3.1.3.3	Hamiltonien de $S=10$	24
3.1.3.4	Mixage des états $ m\rangle$ par les termes transverses	25
3.1.3.5	Représentation des états d'énergie	27
3.2	L'effet tunnel magnétique dans la molécule de Fe_8	29
3.2.1	Différents régimes d'effet tunnel	29
3.2.1.1	Activation thermique	29
3.2.1.2	Effet tunnel sur le fondamental	30
3.2.1.3	Régime thermiquement activé	31
3.2.2	Oscillations du splitting tunnel	31
3.2.3	Oscillations du splitting tunnel	32
3.2.4	Effets de l'environnement	33
3.2.4.1	Décohérence	34
3.2.4.2	Nécessité de l'environnement - Dynamique hyperfine	35
3.2.4.3	Etude du bain de spins	36
3.2.4.3.1	Théorie de Prokof'ev et Stamp:	36
3.2.4.3.2	Méthode expérimentale:	36
3.2.4.3.3	Etude de la distribution dipolaire	37
3.2.4.3.4	Etude de la distribution hyperfine:	38
3.2.4.3.5	Retour sur les largeurs de raie:	40
4	CHALEUR SPÉCIFIQUE DÉPENDANTE DE LA FRÉQUENCE	41
4.1	Mesures de chaleur spécifique	41
4.1.1	La chaleur spécifique	41
4.1.2	Intérêt de la mesure de chaleur spécifique	42
4.1.2.1	Comportement non singulier de la chaleur spécifique	43

4.1.2.2	Comportement singulier de la chaleur spécifique	44
4.1.2.3	Anomalie Schottky	45
4.1.2.3.1	Calcul général de l'anomalie	45
4.1.2.3.2	Exemple : sels paramagnétiques	47
4.1.2.3.3	Interactions hyperfines : remontée en T^{-2}	47
4.1.3	Techniques de mesure	48
4.1.3.1	Méthode adiabatique	49
4.1.3.2	Méthode de relaxation	50
4.1.3.2.1	Méthode du pulse de chaleur	50
4.1.3.2.2	Méthode de relaxation	51
4.1.3.2.3	Chaleur spécifique dépendante du temps	51
4.2	Méthode alternative	53
4.2.1	Rapide historique	53
4.2.2	Principe de la méthode AC	55
4.2.3	Avantages - Limitations de la méthode	57
4.3	Que mesure-t-on dans le cas statique??	57
4.4	Intérêt dans le cas dynamique	60
4.4.1	Origine due à la sortie du plateau	60
4.4.2	Que peut apporter une mesure dynamique – modèle simple	61
4.4.2.1	Cas général – Cadre de la réponse linéaire	61
4.4.2.2	Modèle simple	63
4.4.3	Mesure de C dynamique	67
4.5	Interprétation physique de la chaleur spécifique complexe	69
4.5.1	Signification formelle dans le cadre de la réponse linéaire	69
4.5.2	Interprétation physique de C''	71
4.5.2.1	Partie imaginaire d'une fonction de réponse/dissipation	71

4.5.2.2	Difficultés d'une telle analyse pour $C''(\omega)$	72
4.5.2.3	C'' comme absorption d'énergie libre	73
4.6	Améliorations et développements de la méthode	74
4.6.1	Mesure de la chaleur latente	74
4.6.2	Augmentation de la plage de fréquences	75
5	DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	77
5.1	Objectifs du dispositif	78
5.2	Choix des thermomètre et chauffage	80
5.2.1	Chauffage	80
5.2.2	Thermomètre	83
5.2.2.1	Régime de conductivité	83
5.2.2.1.1	Principe de la conductivité dans le NbN :	83
5.2.2.1.2	Régime de conductivité de nos thermomètres :	84
5.2.2.2	Dépôt du NbN	86
5.2.2.2.1	Principe et paramètres du dépôt :	86
5.2.2.2.2	Contrôle du dépôt-Influence des paramètres :	87
5.2.2.2.3	Dérive du RR :	88
5.2.2.2.4	Amélioration de la dérive :	90
5.2.2.2.5	Paramètres choisis - Thermomètres obtenus :	90
5.3	Réalisation d'une cellule	92
5.4	Gamme de travail - Cannes utilisées	95
5.4.1	Cryostat hélium pompé	95
5.4.2	Réfrigérateur à dilution	95
5.4.2.1	Support orientable	95
5.4.2.2	Courants de Foucault	96
5.5	Electronique et automatisation	98

5.5.1	Principe de la mesure	98
5.5.2	Cryostat à Hélium pompé	99
5.5.3	Réfrigérateur à dilution	100
5.6	Caractéristiques	101
5.6.1	Echauffement - Fuite thermique	101
5.6.2	Fréquence de travail	103
5.6.3	Chaleur spécifique du porte-échantillon	105
5.6.4	Conclusion : performances/limitations	106
6	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX - INTERPRÉTATION	109
6.1	Conditions de mesure	110
6.1.1	Axes magnétiques d'un monocristal	110
6.1.2	Echantillon - Orientation	111
6.1.2.1	Collage de l'échantillon	111
6.1.2.2	Orientation de l'échantillon	111
6.1.2.3	Masse de l'échantillon	112
6.1.3	Fréquence de travail	113
6.2	Chaleur spécifique en fonction du champ magnétique	115
6.2.1	Mesures pour différentes fréquences	115
6.2.2	Mesures pour différentes températures	117
6.2.3	Interprétation qualitative	118
6.2.4	Mesures du déphasage	120
6.3	Chaleur spécifique en fonction de la température	122
6.3.1	Correction au plateau adiabatique	122
6.3.2	Mesures "brutes"	123
6.3.3	Chaleur spécifique magnétique	124
6.4	Différents régimes	126

6.4.1	Régime unilatéral	126
6.4.2	Régime bilatéral	127
6.4.3	Régime intermédiaire - Temps de transition	129
6.4.3.1	Temps de transition	129
6.4.3.2	Retour sur le déphasage	132
6.5	Interprétation semi-quantitative	133
6.5.1	Objectif	134
6.5.2	Principe	134
6.5.3	Résultats	135
6.5.3.1	Dépendance en champ magnétique	135
6.5.3.2	Dépendance en température	138
6.5.4	Limites du modèle	139
6.6	Pics supplémentaires - Dégagement de chaleur	140
6.6.1	Principe de la mesure	141
6.6.2	Résultats	141
6.6.2.1	Dégagements de chaleur	141
6.6.2.2	Largeur anormale des anomalies	142
6.6.2.3	Pics supplémentaires	144
6.7	Effet magnéto-calorique	144
7	TRAITEMENT QUANTITATIF	147
7.1	Etudes antérieures	148
7.2	Modèle	150
7.2.1	Interaction spin-phonon	150
7.2.2	Principes du calcul	151
7.2.2.1	Paramètres et étapes	151
7.2.2.2	Précautions	153

7.3	Calcul des probabilités de transition	154
7.4	Résultats	158
7.4.1	Paramètres du calcul	158
7.4.2	Sans élargissement supplémentaire	160
7.4.2.1	Temps de relaxation	160
7.4.2.2	Chaleur spécifique en fonction du champ magnétique . . .	162
7.4.2.3	Chaleur spécifique en fonction de la température	165
7.4.3	Élargissement par une distribution de champs	167
7.4.3.1	Distribution statique	167
7.4.3.2	Chaleur spécifique en fonction du champ magnétique . . .	168
7.4.3.2.1	Comparaison expérience-calcul	168
7.4.3.2.2	Nouvelles anomalies:	171
7.5	Intervention de $S=9??$	172
8	CONCLUSION	177
	CONCLUSION	177
	ANNEXES	181
A.1	Calcul de la chaleur spécifique du modèle simple	181
A.2	Calcul de $C(\omega)$ dans le cas d'un double puits	183

1

INTRODUCTION

Présentation du sujet et motivations de ce travail

Plus de soixante dix ans après son émergence, l'analyse des fondements de la mécanique quantique constitue toujours un champ très actif de recherche. Une des caractéristiques essentielles de la mécanique quantique est qu'elle ne donne que des prédictions de nature probabiliste, ce qui n'est pas le cas de la physique classique. Ainsi, comment passe-t-on d'une description quantique à une description classique alors qu'elles semblent a priori incompatibles?? Afin de répondre à cette question, la dimension des systèmes d'étude a été réduite jusqu'à atteindre un domaine frontière, non microscopique mais où les phénomènes quantiques sont observables : le domaine mésoscopique. Outre l'intérêt qu'il suscite dans l'industrie à cause de la miniaturisation de plus en plus poussée des éléments électroniques et magnétiques, il offre la possibilité d'étudier de manière théorique et expérimentale le passage graduel d'une limite quantique à une limite classique. Cette analyse se fait notamment à travers l'observation expérimentale de comportements quantiques comme l'existence de courants permanents dans des boucles conductrices. Dans le domaine du magnétisme, de telles études ont connu récemment de spectaculaires développements.

L'interprétation des résultats expérimentaux sur les propriétés magnétiques a longtemps buté sur des difficultés liées à la qualité des échantillons, ceux-ci étant souvent des systèmes composites. Ces problèmes ont été gommés par l'apparition d'une nouvelle classe de composés, fruit de la chimie macro-moléculaire : les agrégats magnétiques. Ceux-ci présentent des caractéristiques nouvelles et particulièrement intéressantes : les agrégats moléculaires sont tous identiques et placés dans une structure cristalline. Il n'y a donc pas de distribution de taille, d'orientation ou de barrière d'anisotropie. De plus, les paramètres du cristal mais aussi de l'agrégat lui-même peuvent être mesurés précisément. Enfin, la synthèse chimique permet des variations quasi-infinies de ces composés. Il est alors possible d'étudier un phénomène physique particulier en choisissant des systèmes modèles parfaitement caractérisés dont les paramètres importants (spin total, isotopes nucléaires ...) peuvent être modifiés afin d'analyser leur influence. Dès le début, les résultats ont été spectaculaires et ont entraîné un remarquable développement du champ de recherche consacré aux effets quantiques dans les aimants moléculaires. Cela se traduit, entre autres, par la naissance de groupes de recherche européens et de conférences régulières regroupant

les physiciens du domaine ainsi que les chimistes.

Parmi les comportements quantiques recherchés, les plus frappants sont l'effet tunnel à travers une barrière de potentiel et l'oscillation en fonction du temps de la fonction d'onde entre deux états : la cohérence quantique. Dans le domaine du magnétisme, la grandeur physique est l'aimantation et, si la cohérence n'y a pas encore été observée de façon claire, l'étude de l'effet tunnel, recherché depuis près de trente ans, a fortement progressé ces dernières années grâce à deux aimants moléculaires : Mn_{12} et Fe_8 , qui ont été les premiers à montrer de brusques sauts d'aimantation dans les courbes d'hystérésis. A la suite de ces observations, différents aspects à approfondir ont été soulignés comme l'influence d'un champ transverse, d'une distribution dipolaire ou encore de la température. Il est en effet très intéressant d'étudier l'évolution de l'effet tunnel quand, en augmentant la température du système, on sort peu à peu du régime purement quantique pour atteindre le régime d'activation thermique classique. Cette transition est due à l'effet des phonons sur le processus d'effet tunnel. Mais là n'est pas la seule influence de la température. Alors qu'à basse température les couplages magnétiques sont assez forts pour que la molécule apparaisse comme ayant un spin géant bien déterminé, cela n'est plus vrai quand la température augmente. L'étude de l'influence de la structure magnétique sur le processus d'effet tunnel est alors possible.

La chaleur spécifique est un moyen privilégié d'accès aux excitations élémentaires d'un système qu'elles soient électriques, magnétiques ou encore liées au réseau. Pour étudier l'effet tunnel, qui est un processus dynamique, nous avons choisi de réaliser des mesures de chaleur spécifique alternative, c'est à dire dépendante de la fréquence, qui seules permettent d'analyser la dynamique du système.

Le travail présenté ici s'articule autour de trois axes :

- Nous avons étudié l'interprétation de mesures de la chaleur spécifique dépendante de la fréquence à l'aide de résultats expérimentaux issus de la littérature ainsi que d'un modèle simple. Celui-ci souligne les très grandes potentialités de ce type d'expériences que l'on devrait nommer "spectroscopie thermique". La signification d'une chaleur spécifique complexe est âprement discutée dans la littérature en raison des différences fondamentales avec les fonctions de réponse plus courantes comme la susceptibilité alternative. Nous apportons une interprétation de cette grandeur et notamment de la partie imaginaire.
- Le principal avantage des aimants moléculaire est l'absence de distribution des paramètres importants de l'effet tunnel comme l'anisotropie ou l'orientation. Afin de le garder, il est indispensable de travailler avec des monocristaux sans défaut. De plus, les expériences de chaleur spécifique nécessitent un échantillon parfaitement thermalisé et les aimants moléculaires ont une mauvaise conductivité thermique. Nous avons

donc travaillé avec de très petits cristaux pour satisfaire ces exigences. Mais la mesure de chaleur spécifique devient alors est un réel défi expérimental. Nous avons donc adapté un calorimètre de haute résolution – de l'ordre du pJ/K à 2 K – à membrane en silicium, pour effectuer des mesures de chaleur spécifique sur des échantillons de quelques microgrammes. Celui-ci, conçu à l'origine pour travailler dans un cryostat à hélium pompé, a été en outre adapté pour être utilisé dans un réfrigérateur à dilution, permettant ainsi la mesure de tout type d'échantillons (monocristaux, couches minces, super-réseaux . . .) de 25 mK à 10 K sous champ magnétique.

- Ce porte-échantillon nous a servi à étudier le régime thermiquement activé de l'effet tunnel d'aimantation sur des monocristaux de Fe_8 . Nos mesure de chaleur spécifique montrent des signatures claires de l'effet tunnel. Elles ont permis une première interprétation qualitative ainsi que la détermination du temps de relaxation expérimental en fonction du champ magnétique. Nous avons développé un modèle afin de décrire quantitativement le régime thermiquement activé. Ce modèle est basé sur l'interaction spin-phonon traitée en perturbations sur les états propres de l'hamiltonien de spin. Il nous permet de prouver que la prise en compte d'une distribution de champ est indispensable à la description du régime thermiquement activé. Les courbes de chaleur spécifique calculées numériquement en fonction de la température et du champ magnétique sont en excellent accord avec l'expérience. Elles permettent en outre de mettre en évidence l'existence de nouvelles excitations.

Présentation du manuscrit

Le plan que nous allons suivre est le suivant :

Dans le premier chapitre, après un rappel sur le cas du passage d'une particule à travers une barrière de potentiel, l'effet tunnel d'aimantation est présenté de même qu'une revue rapide de calculs théoriques du splitting tunnel. Enfin, le choix des aimants moléculaires comme sujet d'étude est expliqué et les premières expériences portant sur le Mn_{12} décrites.

Le second chapitre est consacré à une revue de l'effet tunnel dans le Fe_8 . La structure magnétique de la molécule est discutée. En effet, ce sont les forces des différents couplages qui vont fixer l'énergie des multiplets excités par rapport au fondamental. Celui-ci est alors présenté ainsi que l'hamiltonien le décrivant en insistant sur l'impossibilité d'identifier les états propres du système avec ceux de S_z . Les résultats d'expériences portant sur l'étude de l'effet tunnel dans le Fe_8 principalement ainsi que dans Mn_{12} sont alors passés en revue. Ils permettent une meilleure compréhension des effets de l'environnement des spins sur l'effet tunnel.

La chaleur spécifique dépendante de la fréquence est introduite dans le troisième chapitre. Après des rappels sur les nombreuses informations accessibles par une expérience de

chaleur spécifique classique et les différentes méthodes pour la mesurer, l'aspect dynamique est introduit à travers la méthode alternative qui permet d'obtenir $C(\omega)$. Nous apportons alors une explication de ce que donne cette grandeur dans le cas d'un phénomène statique mais aussi dans le cas dynamique. Pour cela, nous avons développé un modèle simple qui permet de comprendre les informations supplémentaires apportées par ce genre de mesure et qui donnent accès à la dynamique du système. Cette discussion est complétée par une étude bibliographique de résultats expérimentaux. La mesure d'une chaleur spécifique complexe soulève de nombreuses discussions. Celles-ci proviennent principalement des différences entre cette fonction de réponse et celles plus courantes comme la susceptibilité magnétique. Nous apportons une interprétation physique à cette grandeur et notamment à la partie imaginaire. Enfin, les moyens de contourner expérimentalement les deux limitations de la méthode alternative : chaleur latente non mesurable et domaine de fréquence trop réduit pour effectuer une véritable spectroscopie thermique, sont discutés.

Le dispositif expérimental est décrit dans le quatrième chapitre. Après une présentation des buts et des gammes de travail du dispositif, le choix des éléments actifs, chauffage en CuNi ou Cu et thermomètre en NbN, ainsi que leur réalisation sont décrits en détail. Suivent les modifications apportées au réfrigérateur à dilution ainsi que la description de la chaîne de mesure. Enfin, les caractéristiques du calorimètre sont présentées pour conclure sur ses avantages et limitations.

Le cinquième chapitre présente les résultats expérimentaux ainsi qu'une première interprétation. Celle-ci dépend fortement des deux paramètres que sont la masse de l'échantillon et l'angle que fait l'axe de facile aimantation avec le champ magnétique. L'estimation de ceux-ci est donc décrite en détail ainsi que l'obtention de la gamme de fréquences de travail. Les résultats des mesures de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique sont alors présentés. Nous donnons une première interprétation qualitative qui permet aussi d'expliquer le comportement de la chaleur spécifique magnétique en fonction de la température, présentée dans la suite. Elle dégage trois régimes différents dont l'un donne accès à la dynamique via l'obtention du temps de relaxation expérimental. Nous expliquons sa dépendance en champ magnétique et température par un modèle semi-quantitatif basé sur une activation thermique et une barrière effective. Ce modèle, en bon accord avec les mesures, possède des limitations qui sont discutées. Nous mettons en évidence l'existence de nouvelles excitations. Compte tenu de l'absence d'une signature dans les mesures de dégagement de chaleur, nous interprétons ces excitations par des transitions sur le sommet de la barrière. Enfin, une interprétation simple des mesures de chaleur spécifique est donnée en terme d'effet magnétocalorique.

Le dernier chapitre termine cette étude en présentant un modèle du régime thermiquement activé de l'effet tunnel d'aimantation. Il est basé sur l'interaction spin-phonon traitée en perturbation sur les états propres de l'hamiltonien de spin. La somme de l'élargissement

intrinsèque des niveaux et de celui dû aux phonons est insuffisant et il faut rajouter l'effet d'une distribution de champs. La largeur de celle-ci est parfaitement conforme à ce que donne la littérature. Les courbes de chaleur spécifique calculées numériquement sont alors comparées aux résultats expérimentaux. L'accord est excellent. Il permet de dégager l'existence d'autres anomalies supplémentaires, non incluses dans la description du Fe_8 en tant que multiplet $S=10$. La possibilité et l'importance qu'elles soient dues à des transitions dans un multiplet excité sont discutées.

2

EFFET TUNNEL D'AIMANTATION

Si l'effet tunnel d'une particule à travers une barrière de potentiel est un phénomène connu et étudié de façon théorique ou expérimentale depuis très longtemps – il est même à la base d'appareils commercialisés, comme les microscopes électroniques –, il n'en est pas de même pour l'effet tunnel de spin dont l'étude expérimentale n'a débuté que depuis trente ans. Cependant, les motivations sont nombreuses, à la fois fondamentales pour la compréhension de ce phénomène purement quantique, mais aussi pratiques et techniques dans le but de comprendre la physique qui régit les systèmes magnétiques quand on diminue leur taille afin d'augmenter la densité dans l'enregistrement magnétique.

Le retard pris dans l'étude de ce phénomène est sans nul doute dû aux difficultés soulevées. Difficultés théoriques car l'on traite ici l'effet tunnel dans l'espace des angles d'une grandeur discrète et ce traitement est plein de subtilités [4]. Mais aussi et surtout difficultés expérimentales car les systèmes jusqu'alors étudiés étaient des systèmes composites et l'interprétation des résultats était souvent sujet à caution. Ces difficultés ont été en grande partie gommées par l'apparition d'une nouvelle classe de systèmes : les aimants moléculaires. Parmi la grande diversité des composés synthétisés, l'effet tunnel d'aimantation a clairement pu être mis en évidence sur deux d'entre eux communément appelés Mn_{12} et Fe_8 .

2.1 Motivations

L'étude de l'effet tunnel d'aimantation est motivé par plusieurs raisons.

Du point de vue technique, la miniaturisation des éléments, qu'ils soient électroniques ou magnétiques, a eu pour conséquence que le prix de stockage d'un Méga-octet de données est passé de 100 000FF à 5FF au cours des ces trente dernières années. Dans le même temps, la taille par bit a diminué d'un facteur gigantesque : 10^7 . Il reste que ces dispositifs de stockage sont encore de nos jours macroscopiques et qu'ils contiennent au mieux des millions d'atomes. Pour continuer à diminuer la taille de ces éléments, on cherche à coder l'information sur des particules de plus en plus petites. L'effort se concentre actuellement sur des nano-plots magnétiques, mais la possibilité de pouvoir utiliser une seule molécule

pour ce codage reste énormément étudiée dans le but de descendre vers une échelle atomique. Pour de telles avancées, les progrès spectaculaires faits ces dernières années dans la production et la caractérisation d'éléments mésoscopiques sont absolument indispensables. Mais ce n'est pas la seule intervention de la physique mésoscopique dans ce domaine. Avec des éléments de stockage macroscopique, la physique reliée – notamment celle du magnétisme – est classique. Quand les dimensions des éléments commencent à diminuer, des phénomènes commencent à apparaître que seule la physique quantique peut aider à comprendre. Si, par exemple, les dispositifs de stockage magnétique deviennent trop petits, la relaxation de l'aimantation peut devenir trop rapide à cause de l'effet tunnel, si bien que l'information est perdue. L'étude de ce phénomène et des paramètres qui le contrôle doit permettre de surmonter ces problèmes.

De plus, comme il a été rappelé dans l'introduction, l'analyse des fondements de la mécanique quantique continue de fasciner les physiciens et cette étude peut se faire à travers l'observation de phénomènes quantiques à l'échelle macroscopique. Ce sont d'ailleurs de telles observations qui ont rendu le domaine de la physique mésoscopique en général si attractif. D'autres phénomènes existent bien sûr qui sont des manifestations quantiques à l'échelle macroscopique comme la supraconductivité ou la superfluidité de l'hélium. Mais la physique mésoscopique a permis d'enrichir considérablement ce domaine avec, par exemple, le déphasage de la fonction d'onde dans une jonction Josephson dû au passage par effet tunnel à travers une barrière, ou encore l'existence de courants permanents dans de petits anneaux conducteurs. Deux des manifestations les plus frappantes de la mécanique quantique sont l'effet tunnel à travers une barrière de potentiel interdite en classique, et l'oscillation en fonction du temps de la fonction d'onde entre deux états. La première a été popularisée à travers son utilisation dans les microscopes électroniques à balayage tandis que la seconde, en contradiction avec l'image classique du monde est à la base de discussions nourries sur l'interprétation de la mécanique quantique¹. Dans le cas où ces phénomènes concernent des grandeurs macroscopiques, on parle de MQT pour "Macroscopic Quantum Tunneling" et de MQC pour "Macroscopic Quantum Coherence". Ce sont ces deux effets qui ont été recherchés dans le cas du magnétisme, la grandeur macroscopique étant alors l'aimantation. Dans le cas de la MQT la recherche a commencé dès le début des années 70 puis a connu un progrès fulgurant avec l'apparition des aimants moléculaires – bien que dans ce cas, le terme "macroscopique" soit quelque peu impropre avec un spin $S = 10^-$. C'est ce phénomène qui a été étudié au cours de cette thèse. La recherche d'une MQC reste d'actualité et les rares articles qui font mention d'une telle observation dans

1. Ainsi, comme l'avait fait remarquer Schrödinger, l'extrapolation du formalisme de la mécanique quantique au niveau macroscopique amène à des paradoxes. Dans certaines circonstances, il semblerait en effet apparaître que l'on doive décrire un système macroscopique – comme le chat dans l'exemple de Schrödinger – comme une superposition linéaire d'états macroscopiques distincts – "vivant" et "mort" dans l'exemple du chat –. Cet état demeurant jusqu'à ce que l'on procède à une mesure.

le cas magnétique ne semblent guère convaincants.

2.2 Retournement de l'aimantation par effet tunnel

2.2.1 Rappel: effet tunnel d'une particule à travers une barrière de potentiel

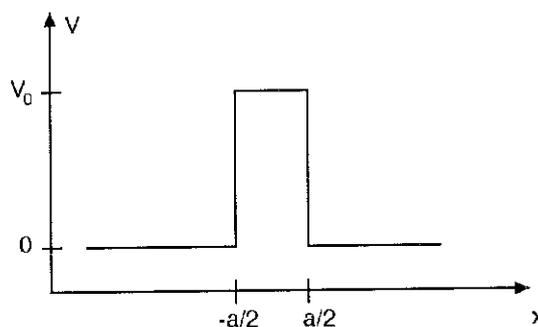


FIG. 2.1 – Barrière de potentiel.

On considère la barrière de potentiel représentée sur la figure (2.1). Classiquement, le mouvement d'un corpuscule de masse m dans ce potentiel est simple. Si son énergie est supérieure à la hauteur V_0 de la barrière, il la franchit : son mouvement est simplement plus lent pendant le franchissement de la barrière qu'avant ou après – puisque son énergie cinétique est diminuée de V_0 –. Si, pas contre, son énergie est plus basse que la hauteur de la barrière, la particule ne peut franchir la barrière et s'y réfléchit, repartant d'un mouvement uniforme, avec une vitesse opposée à celle de son mouvement initial.

Le comportement est différent dans le cas quantique. Ainsi, même dans le cas où l'énergie du corpuscule est inférieure à la hauteur de la barrière V_0 , la probabilité pour la particule de franchir cette barrière n'est pas nulle (figure (2.2)). Dans le cas d'une barrière épaisse, cette probabilité est proportionnelle à $e^{-\kappa a}$ avec $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}$ [5] – le produit κa porte le nom de facteur de Gamov –. Ce phénomène spécifiquement quantique

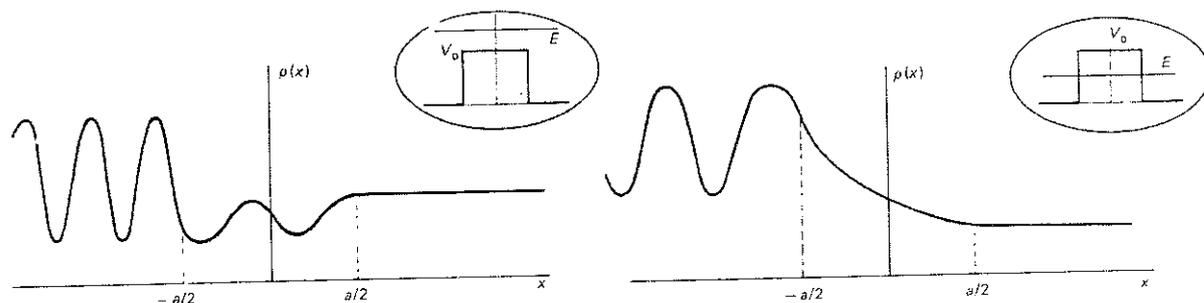


FIG. 2.2 – Densité de probabilité de présence pour un état stationnaire d'énergie $E > V_0$ (à gauche) et $E < V_0$ (à droite), le corpuscule venant de la gauche. Figure extraite de [6].

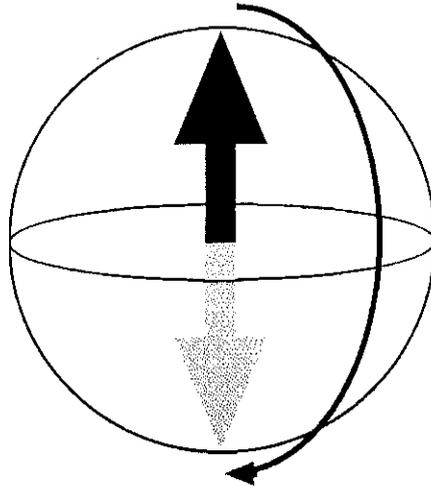


FIG. 2.3 – Retournement d'un spin. Celui-ci peut être vu comme une rotation sur une sphère.

est appelé l'“effet tunnel”². La probabilité de franchissement de la barrière décroît donc exponentiellement avec la largeur de la barrière mais aussi avec la racine carrée de la hauteur de la barrière et de la masse. Plus le système est grand, plus cette probabilité devient exponentiellement faible. Dans des systèmes macroscopiques, cette probabilité est nulle et l'effet tunnel est supprimé. Dans des systèmes mésoscopiques de taille grande devant les dimensions microscopiques, de tels phénomènes quantiques peuvent subsister et être observables.

2.2.2 Description simple de l'effet tunnel d'aimantation

C'est dans ce domaine mésoscopique que se situe le travail présenté ici. Dans la recherche de la MQT c'est l'effet tunnel d'une grandeur classique qui est recherché, ici l'aimantation. Ce phénomène présente des différences fondamentales avec celui que nous venons de voir. Ainsi, l'effet tunnel d'une particule à travers une barrière de potentiel est décrit dans l'espace réel par le vecteur position $\mathbf{r} = (x, y, z)$. Cet opérateur est continu et ses composantes commutent entre elles. Ce n'est pas le cas si l'on considère le spin $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$. Cet opérateur est discret et ses composantes $\sigma_i = \hbar s \tau_i$ sont discrètes. Dans cette expression, s est un entier ou un demi-entier et τ_i une matrice de Pauli. Ces composantes ne commutent pas entre elles et on a les relations $[\sigma_j, \sigma_k] = 2\epsilon_{jkl}i\sigma_l$ avec ϵ_{jkl} le tenseur totalement antisymétrique.

Si le système que l'on étudie est une molécule formée d'atomes magnétiques, son spin résulte d'interactions entre les différents spins des atomes. A basse température, les spins

2. Cette appellation découle de l'idée que le corpuscule butant sur une “montagne” de hauteur V_0 , infranchissable pour lui qui se trouve à une “altitude” $E < V_0$ emprunte un tunnel sous la montagne et ressort de l'autre côté, toujours à l'“altitude” E . On pourra trouver une discussion critique de cette appellation dans [6].

des différents atomes sont bloqués par ces interactions et la molécule apparaît comme ayant un spin bien déterminé. Cette disparition des degrés de liberté internes constitue le concept de “spin géant” sur lequel nous reviendrons au cours de la présentation de la molécule de Fe_8 . Ce spin géant est relié à une anisotropie. Celle-ci peut provenir des interactions internes mais aussi de l'anisotropie propre des atomes magnétiques constituant la molécule. Le spin a donc une direction privilégiée qui minimise son énergie, la direction de facile aimantation. Le retournement de ce spin peut être vu comme une rotation sur une sphère comme représenté sur la figure (2.3). Dans ce cas, il faut que le spin ait assez d'énergie pour sortir de la direction facile d'aimantation. En identifiant ce problème avec celui d'une particule, on peut considérer que le spin doit franchir une barrière de potentiel pour passer de la position d'orientation $\theta = 0$ à la position $\theta = \pi$ avec θ l'angle entre le spin et l'axe facile. Cette situation est représentée sur la figure (2.4). Le spin a alors deux solutions pour se retourner : soit passer par dessus la barrière de potentiel par activation thermique, cela revient pour lui à avoir une énergie plus grande que la hauteur de la barrière; soit passer à travers cette barrière par effet tunnel comme représenté sur la figure (2.4).

Activation thermique

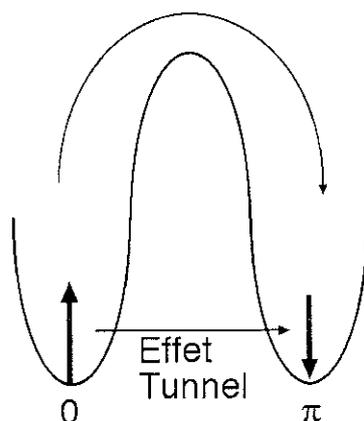


FIG. 2.4 – Identification du retournement d'un spin avec le passage d'une particule à travers une barrière de potentiel. Le spin peut passer par dessus la barrière par activation thermique ou à travers par effet tunnel.

Cette description permet d'identifier des éléments indispensables à l'observation d'un effet tunnel d'aimantation. Il faut tout d'abord avoir une forte anisotropie axiale puisque c'est elle qui “crée” la barrière de potentiel à franchir. Mais l'effet tunnel requiert aussi des éléments transverses – anisotropie ou champ magnétique – qui brisent la symétrie axiale. Sans cela, l'hamiltonien du système commuterait avec S_z , où z est choisi le long de l'axe facile, interdisant l'effet tunnel.

2.3 Calculs théoriques du *splitting tunnel*

Les deux états “spin vers le haut” et “spin vers le bas” représentés figure (2.3) – ou encore les deux états “0” et “ π ” de la figure (2.4) – sont dégénérés à champ nul. Comme on vient de le voir, l’effet tunnel d’aimantation pour passer d’un de ces états à l’autre à champ nul nécessite l’existence d’un terme transverse. L’existence de ce terme implique alors que ces deux états deviennent couplés. On se retrouve alors avec un système à deux niveaux comme représenté figure (2.4). Les états “spin vers le haut” et “spin vers le bas” ne sont plus alors des états propres du système. Ce sont les combinaisons linéaires de ces états – combinaisons symétrique $|\psi_s\rangle$ et antisymétrique $|\psi_a\rangle$ dans le cas où la barrière est symétrique [5] – qui sont les états propres du système. Ces deux états $|\psi_s\rangle$ et $|\psi_a\rangle$ ne sont plus dégénérés. La différence d’énergie entre ces deux états, $|\psi_s\rangle$ l’état fondamental et $|\psi_a\rangle$ le premier état excité, est appelé le *splitting tunnel*.

C’est le calcul de ce *splitting tunnel* qui a été le but des premiers travaux théoriques sur le sujet. Ces travaux considéraient des spins isolés et négligeaient l’influence de l’environnement. Différentes méthodes ont été utilisées et on pourra trouver une revue de ces études dans [4, 13] et les références incluses. Nous allons ici simplement résumer très brièvement les méthodes utilisées – on pourra se reporter aux articles pour avoir les expressions du *splitting tunnel* –. On peut distinguer deux approches différentes : une approche semi-classique et une approche quantique par la méthode des perturbations.

Dans l’approche semi-classique, on considère la limite $S \rightarrow 0$ avec $\hbar \rightarrow 0$ de telle manière à avoir $\hbar S = \text{constante}$. Enz et Schilling – [7, 8] et l’article de Schilling dans [3] – ont considéré l’hamiltonien

$$\mathcal{H} = -AS_x^2 + BS_z^2 - HS_y$$

avec A, B les constantes d’anisotropie et H le champ magnétique appliqué, tous étant pris positifs et $\hbar = h/2\pi$ la constante de Plack réduite. Ils ont alors utilisé le formalisme des intégrales de chemin et, en intégrant sur les chemins classiques qui minimisent l’action – instantons –, ils ont finalement obtenu le *splitting tunnel* [8].

Van Hemmen et Sütö ([9, 10] ainsi que leur article dans [3]) ont traité ce problème avec la méthode de WKB – Wentzel, Kramers et Brillouin –. Ils ont considéré l’hamiltonien général

$$\mathcal{H} = -\gamma|S_z|^l - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \alpha_n (S_+^n + S_-^n)$$

Où les constantes γ et α_n sont positives. En considérant une forte anisotropie axiale – $\gamma S^l \gg \sum_{n=1}^N \alpha_n S^n$ – puis, en développant l’action en puissances de \hbar et en identifiant l’étude du spin avec l’étude d’une particule, ils sont arrivés à l’expression du *splitting tunnel*.

Garanin [11] et Hartmann-Boutron [12] ont eux utilisés une méthode perturbative. Garanin en considérant un système décrit par un hamiltonien

$$H = -DS_z^2 + BS_y^2$$

avec $D \gg B$ et Hartmann-Boutron en considérant différents hamiltoniens décrivant différentes géométries ayant toute une anisotropie axiale prédominante.

Dans le travail qui est représenté ici, le système peut être décrit par un hamiltonien assez semblable à ceux qui ont été étudiés dans ces différents travaux. La valeur modeste du spin $S = 10$ permet d'obtenir la valeur des énergies propres du système, et donc des splittings tunnel, par diagonalisation numérique exacte de l'hamiltonien. C'est cette méthode qui a été choisie ici pour les différents calculs qui seront présentés par la suite.

2.4 Recherche expérimentale : choix des aimants moléculaires

2.4.1 Difficultés de l'interprétation des mesures antérieures

La recherche de l'effet tunnel d'aimantation a commencé il y a près de trente ans avec les premières observations d'une relaxation à basse température presque indépendante de la température dans des terres rares très anisotropes comme Dy_3Al_2 [14]. Les expériences ont été nombreuses et on pourra retrouver la plupart d'entre elles dans [3, 13] et les références incluses. Néanmoins, l'interprétation des résultats expérimentaux est restée très difficile et souvent controversée. Ceci est principalement dû aux systèmes étudiés. Ce sont souvent des systèmes composites, comme par exemple une assemblée de particules mono-domaine dans des matrices non magnétiques. La distribution des paramètres physiques importants comme les constantes d'anisotropie ou le volume des particules, est alors large. De plus, la dépendance exponentielle du taux de retournement en fonction de ces paramètres mène à une distribution encore plus large de ces taux, que ce soit dans le régime d'activation thermique ou le régime tunnel. Enfin, une caractérisation complète de ces systèmes dans le régime classique est très difficile à faire car cela revient à connaître les fonctions de distribution de tous les paramètres physiques importants. Il n'apparaît alors pas étonnant que de nombreux physiciens soient enclins à penser que certains des résultats reportés dans la littérature ne soient pas des preuves de l'observation de l'effet tunnel d'aimantation. Des modèles ont été élaborés, comme l'influence d'une distribution des barrières d'énergie en loi de puissance, qui reproduisent les résultats expérimentaux sans que soit fait appel à l'effet tunnel d'aimantation. On trouvera une discussion de ce problème dans l'article de L. Gunther issu de [3] ainsi que dans [15].

2.4.2 Les aimants moléculaires

Ce domaine de recherche a été très fortement dynamisé par la découverte de molécules contenant un nombre relativement faible d'ions paramagnétiques en interaction et pouvant se comporter comme des aimants à basse température [16]. Les avantages que procurent ces systèmes pour l'étude des phénomènes quantiques sur l'aimantation sont très nombreux [17] et répondent aux problèmes évoqués précédemment pour les échantillons composites. Le principal avantage est que toutes les molécules sont identiques et arrangées en réseau, sans dispersion de taille, de barrière d'anisotropie ou encore du nombre de spins interagissant entre eux. A l'intérieur du réseau, toutes les molécules ont la même orientation et il n'y aura donc pas de distribution d'orientation en présence d'un champ magnétique appliqué. La caractérisation précise de l'état fondamental de spin est possible et l'anisotropie magnétique peut être connue avec une grande précision. Enfin, la synthèse chimique contrôlée de ces molécules permet un nombre infini de variations : modification du nombre de spins en interaction, du type de centres métalliques, du spin de l'état fondamental, des anisotropies axiale et transverses . . . Enfin, l'arrangement de ces clusters dans la matrice non-magnétique peut aussi être modifié afin, par exemple, d'écarter les clusters les uns des autres dans le but de diminuer les interactions dipolaires entre eux.

Ces variations quasi-infinies ont pour résultat une très grande diversité de molécules synthétisées. Une revue de ce domaine est hors de propos ici et constituerait de toute façon une tâche bien trop importante tant la production de ces systèmes et les propriétés sont foisonnantes. On peut néanmoins souligner deux axes de recherche : la sauvegarde d'informations sur une molécule molécule et la recherche d'effets quantiques. Comme on l'a vu dans la partie 2.2.1, et en analogie avec l'effet tunnel d'une particule à travers une barrière de potentiel, l'effet tunnel diminue exponentiellement avec l'augmentation de la hauteur de la barrière. Celle-ci augmente si l'on augmente l'anisotropie magnétique de l'état fondamental et que l'on diminue les termes transverses. Enfin, la valeur du spin est aussi un facteur important et son augmentation va dans le même sens que les facteurs précédents. Or, si le but est de stocker de l'information, l'effet tunnel est quelque chose que l'on va chercher à éliminer. Il entraînerait en effet une perte des informations par relaxation de l'aimantation au travers de la barrière d'anisotropie. Les recherches actuellement en cours dans ce domaine se font dans ces directions, de manière à augmenter la température de blocage et de l'amener au moins à une température supérieure à 4 K.

C'est au second axe de recherche que nous nous sommes intéressés au cours de cette thèse. On peut distinguer deux types de systèmes : les molécules à bas spin et les molécules à haut spin. Dans les premières, on peut distinguer les anneaux magnétiques comportant de 6 à 18 centres métalliques. La plupart ont une géométrie planaire et les couplages antiferromagnétiques amènent à un spin nul dans l'état fondamental. Les anneaux de fer

ont soulevé le plus d'intérêt car ils constituent des systèmes modèles pour l'étude de chaînes unidimensionnelles d'atomes couplés antiferromagnétiquement. De plus, ils pourraient être les candidats idéals pour l'observation de la MQC [18]. On pourra trouver une revue des propriétés de ces molécules et d'autres dans [19, 20]. Ce sont les molécules à haut spin et notamment deux molécules que l'on appelle communément Mn_{12} et Fe_8 qui ont permis une observation sans équivoque de l'effet tunnel d'aimantation.

2.4.3 Observation de l'effet tunnel d'aimantation

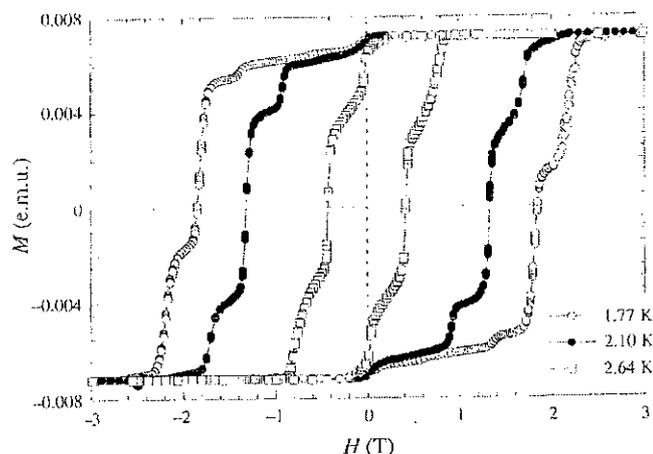


FIG. 2.5 – Courbes d'hystérésis issues de [25]. Ces mesures ont été effectuées avec un SQUID pour trois températures différentes sur un monocristal de Mn_{12} . Le champ magnétique, est appliqué le long de l'axe facile et varie de $-5 T$ à $5 T$. Le pas de champ magnétique est de $0,025 T$ et le temps total d'attente à chaque champ est d'environ 10 minutes.

La molécule de formule chimique $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}].2CH_3COOH.4H_2O$, appelée Mn_{12} -acétate ou encore Mn_{12} , synthétisée par Lis [21], est constituée de 12 ions manganèse que l'on peut répartir en deux groupes : 8 ions ayant un spin $S = 2$ et 4 un spin $S = 3/2$, avec de forts couplages antiferromagnétiques. L'état fondamental résultant a un spin $S = 10$ et une anisotropie de type Ising. La formation de cet état fondamental est analogue à ce qui se passe dans le cas du Fe_8 et nous y reviendrons. La dégénérescence des états d'énergie de ce multiplet est levée par l'anisotropie et on peut se représenter ces états comme répartis de part et d'autre de la barrière d'anisotropie – 10 de chaque côté – à champ nul. La déviation du taux de relaxation par rapport à un régime d'activation thermique à basse température et sa saturation ont amené Paulsen et collaborateurs – voir [22] et l'article de C. Paulsen et J.-G. Park dans [3] – à faire l'hypothèse d'une relaxation par effet tunnel de l'aimantation dans cette molécule. Dans le même temps, c'est une dépendance en champ inhabituelle du taux de relaxation qui amenait M. A. Novak et R. Sessoli à la même conclusion – voir [23] et leur article dans [3] –. Mais ce sont surtout les courbes d'hystérésis réalisées sur des poudres par Friedman et collaborateurs [24] et par Thomas et collaborateurs [25] sur un monocristal qui ont permis de conclure quant à

l'observation d'un retournement d'aimantation par effet tunnel. On voit sur ces courbes (2.5) une succession de marches. Sur les plateaux, le temps de relaxation magnétique est beaucoup plus long que le temps de mesure et l'aimantation ne varie pas. Pour des champs magnétiques régulièrement espacés, l'aimantation varie brutalement. Cela signifie que le temps de relaxation magnétique devient à ces champs, de l'ordre de grandeur du temps de mesure. Cette accélération du temps de relaxation s'est faite par effet tunnel à travers la barrière d'anisotropie, effet tunnel résonant qui est permis lorsque deux niveaux de chaque côté de la barrière se trouvent en face l'un de l'autre.

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été faites à la suite de ces travaux sur la molécule de Mn_{12} . Nous y reviendrons au cours de l'interprétation de nos résultats sur une autre molécule dans laquelle l'effet tunnel d'aimantation a été aussi observé [26] : la molécule de Fe_8 . Pour conclure, on peut remarquer qu'avec un spin $S = 10$, le terme de MQT pour "Macroscopic Quantum Tunneling" n'est pas adapté. Ainsi, avec un spin aussi faible, l'appellation "macroscopique" semble impropre et on préférera QTM pour "Quantum Tunneling of the Magnetization".

3

EFFET TUNNEL DANS UNE MOLÉCULE À GRAND SPIN : Fe_8

La molécule communément appelée Fe_8 est en fait une structure complexe comportant huit sites métalliques reliés par des ponts organiques assurant le couplage magnétique. Une description exacte de cette molécule est rendue très difficile par la non-connaissance de l'intensité de ces couplages ainsi que par l'existence de frustrations induites par l'arrangement en triangles des ions fer couplés anti-ferromagnétiquement. Néanmoins, une description simple et exacte à basse température est possible dans le cadre du modèle du spin géant. Reste à connaître le domaine de validité qui dépend de l'intensité des couplages magnétiques.

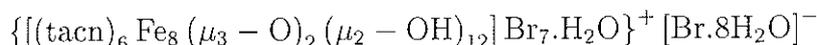
Dans le cadre de ce modèle simple, la description des propriétés du Fe_8 est possible par la donnée d'un hamiltonien de spin dont les paramètres peuvent être obtenus par différentes méthodes expérimentales. Cet hamiltonien permet de calculer les énergies et les vecteurs propres du système afin de faire une première interprétation de l'effet tunnel d'aimantation. Mais il ne prend pas en compte le couplage avec l'environnement qui est pourtant extrêmement important. Ainsi, un tel couplage tend généralement à faire disparaître le caractère quantique des phénomènes observés à travers le processus de décohérence qui peut avoir diverses origines. Mais, dans le même temps, il est indispensable à l'observation de ces comportements quantiques dans le cas du Fe_8 . Enfin, ce couplage influence les résultats de toutes les expériences réalisées et sa connaissance est indispensable.

Il n'existe pas à ce jour de théorie globale valable à toute température et la distinction "basses températures" et "hautes températures" est donc indispensable. Les travaux réalisés jusqu'à présent sur le Fe_8 ne portent que sur le domaine "basses températures". Ils permettent une compréhension de l'influence du bain de spin sur l'effet tunnel d'aimantation. L'interprétation du régime "hautes températures" se fera dans un chapitre ultérieur aux cours de l'interprétation des mesures de chaleur spécifique réalisées dans ce régime.

3.1 La molécule de Fe_8

3.1.1 Présentation de la molécule

Ce composé a été synthétisé pour la première fois par Wiegardt et collaborateurs [27] sous la forme de cristaux bruns. Sa formule complète s'écrit



où "tacn" est le "1,4,7-triazacyclononane", $(\mu_3 - O)$ est un pont oxo- et $(\mu_2 - OH)$ un pont hydroxo-.

Il est constitué de 8 atomes de fer de même valence Fe^{3+} ayant chacun un spin électronique $s = 5/2$. La structure, déterminée par diffraction de rayons X est représentée figure (3.1). Les quatre ions fer du centre – nommés Fe1, Fe2, Fe3 et Fe4 sur (3.1) – sont reliés par deux ponts $(\mu_3 - O)$ dans une disposition appelée "butterfly" qui a été intensément discutée pour des composés tétranucléaires de fer et de manganèse – [28] et références citées –. Ce "papillon" est relié à quatre autres atomes de fer – nommés Fe5, Fe6, Fe7 et Fe8 sur (3.1) – par des ponts $(\mu_2 - OH)$ dans un arrangement quasi-planaire [29]. Il n'y a pas de centre d'inversion car un brome manque, remplacé par une molécule d'eau, si bien que le groupe de symétrie est $P1$. La cristallisation se fait dans la symétrie triclinique. On pourra trouver les positions relatives des ions fer dans la cellule élémentaire dans [30].

Les caractéristiques physiques sont

- $a = 10,522(7)\text{Å}$, $b = 14,05(1)\text{Å}$, $c = 15,00(1)\text{Å}$
- $\alpha = 89,90(6)$, $\beta = 109,65(5)$ et $\gamma = 109,27(6)$ degrés.
- Volume d'une maille élémentaire est $V = 1956\text{Å}^3$.
- Il y a une molécule par maille.
- La densité et la masse molaire sont respectivement $\rho = 1,92\text{g.cm}^{-3}$ et $M = 2250\text{g.mol}^{-1}$.

3.1.2 Couplages magnétiques-Modèle du spin géant

3.1.2.1 Couplages magnétiques

On peut schématiser la molécule de Fe_8 comme montré sur la figure (3.2). On a représenté sur ce schéma les liaisons entre les ions fer par lesquels se font les interactions d'échange qui donnent lieu au couplage magnétique. On a nommé

- J_1 le couplage correspondant à l'interaction le long du corps du "papillon".
- J_2 celui entre le corps et les ailes.
- J_3 celui provenant du double pont $\mu_2 - OH$.

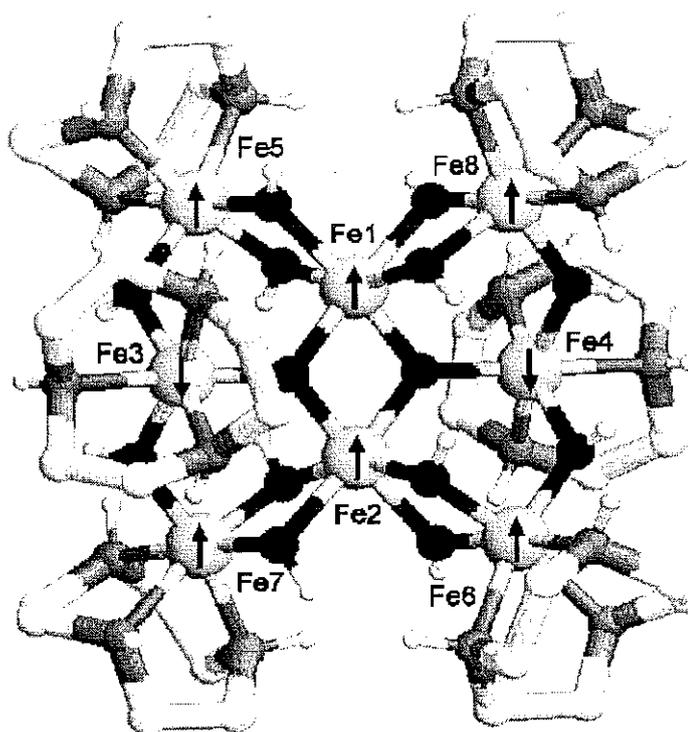


FIG. 3.1 – Schéma reconstitué de la molécule de Fe_8 à partir de mesures de diffraction de rayons X. Les atomes d'oxygène sont représentés en noir, ceux d'azote en gris et ceux de carbone en blanc. Les flèches sur les atomes de fer représentent la structure magnétique de l'état fondamental.

– J_4 celui provenant du simple pont $\mu_2 - OH$.

En étudiant la dépendance en température de la susceptibilité magnétique à champ nul, Delfs et collaborateurs [28] ont trouvé que le produit χT à température ambiante était plus faible que celui attendu pour 8 spins $s = 5/2$ découplés, mais qu'il augmentait quand on baissait la température. Ce comportement, analogue à celui de Mn_{12} leur a fait penser que les couplages devaient être antiferromagnétiques. La détermination de J_1 et J_2 s'est faite par analogie avec des structures "papillon" déjà observées. On s'attend alors à avoir $J_1 = 25 - 35$ K et $J_2 = 130 - 170$ K – [28] et références incluses –. La détermination des deux autres constantes s'est faite par la connaissance de ponts hydroxo déjà observés dans d'autres composés. On s'attend alors à avoir $J_3, J_4 = 20 - 50$ K – [28] et références incluses –.

3.1.2.2 Calcul des états d'énergie-Détermination du fondamental

Une fois ces constantes d'échange déterminées, le système peut être décrit, dans l'hypothèse d'interactions d'échange isotrope entre chaque plus proche voisin, par l'hamiltonien d'Heisenberg

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j \quad (3.1)$$

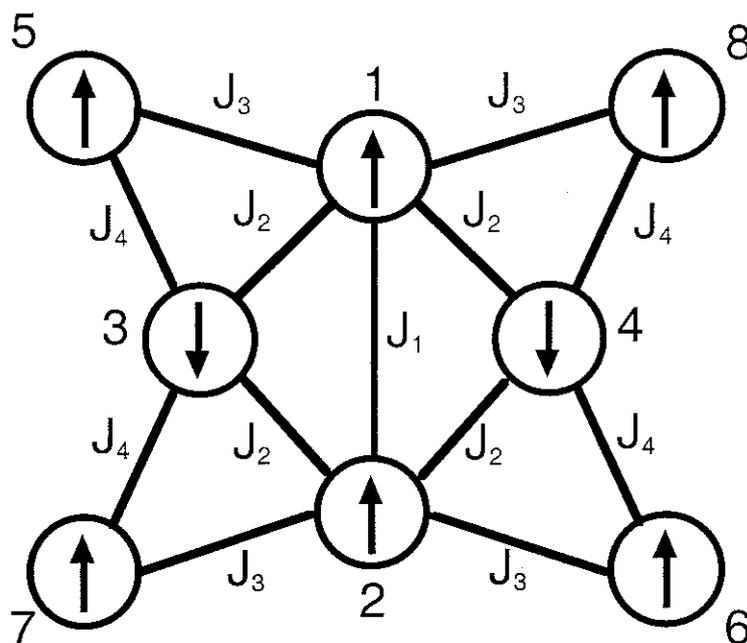


FIG. 3.2 – Schéma de la molécule de Fe_8 indiquant les couplages entre les ions fer.

avec J_{ij} les constantes de couplage et \mathbf{S}_i un opérateur à trois dimensions. L'espace de Fock d'une molécule a alors pour dimension

$$D_F = \prod_{i=1}^n (2S_i + 1) \quad (3.2)$$

Dans le cas du Fe_8 qui a 8 ions fer de spin $S = 5/2$, cette dimension a pour valeur $D_F = 1679616$. Elle regroupe tous les états d'énergie correspondant à un spin résultant $S = 0$ à 20.

Cette dimension est très grande. De plus, la détermination de l'état fondamental par des considérations qualitatives est malaisée. Ceci est dû à la présence de plusieurs triangles dans le schéma des interactions – voir figure (3.2) –. Dans le cas de couplages anti-ferromagnétiques, ces triangles induisent des frustrations. Ainsi, dans un triangle, un spin est soumis à deux interactions de sens contraire et sa position stable résultante n'est plus 0 ou π mais un angle intermédiaire qui correspond au rapport de l'intensité des deux interactions en conflit.

Bien que la molécule de Fe_8 n'ait pas rigoureusement de symétrie, les huit ions fer ne sont pas loin d'une symétrie D_2 . C'est en faisant cette hypothèse sur la symétrie que Delfs et collaborateurs [28] ont pu calculer les états d'énergie. Pour ce faire, ils ont fait varier les paramètres de couplage de façon à reproduire au mieux une courbe de susceptibilité magnétique à champ nul. Ils n'ont pas pu procéder à un véritable ajustement de ces paramètres, à cause du temps de calcul trop long, mais sont partis des valeurs mentionnées ci-dessus qu'ils ont ensuite fait varier légèrement. Ils ont obtenu le meilleur accord avec la

Cas A	Cas B	Cas C	Cas D
$J_1 = 25, J_2 = 150$ $J_3 = 50, J_4 = 30$	$J_1 = 153, J_2 = 180$ $J_3 = 52.5, J_4 = 22.5$	$J_1 = 30, J_2 = 195$ $J_3 = 22.5, J_4 = 52.5$	$J_1 = 36.2, J_2 = 201$ $J_3 = 26.1, J_4 = 58.3$
S; E(K)	S; E(K)	S; E(K)	S; E(K)
10; 0.0	10; 0.0	10; 0.0	10; 0.0
9; 13.1	9; 3.4	9; 39.6	9; 42.4
9; 26.1	8; 10.2	9; 54.2	9; 58.5
8; 27.3	7; 20.1	9; 62.4	9; 69.4

TAB. 3.1 – *Energie et spin des états de basse énergie de Fe₈ pour différentes constantes de couplage exprimées en Kelvin. Table extraite de [33].*

courbe expérimentale pour

$$J_1 = 146 \text{ K} \quad J_2 = 172 \text{ K} \quad J_3 = 21.5 \text{ K} \quad J_4 = 50 \text{ K} \quad (3.3)$$

Les auteurs obtiennent avec ces valeurs un état fondamental $S = 9$ et non pas $S = 10$ car ils ont attribué la décroissance de χT à basse température – où χ est la susceptibilité magnétique – à l'échange alors qu'elle est due à l'anisotropie.

Barra et collaborateurs [31] ont employé exactement la même méthode: description du comportement de la susceptibilité magnétique en fonction de la température en faisant l'hypothèse d'une symétrie D_2 afin de réduire la taille des matrices à diagonaliser, sans que soit faite non plus une véritable procédure d'ajustement. Les paramètres qu'ils trouvent sont très différents des précédents :

$$J_1 = 36.2 \text{ K} \quad J_2 = 201 \text{ K} \quad J_3 = 26.1 \text{ K} \quad J_4 = 58.3 \text{ K} \quad (3.4)$$

Ces valeurs leur donnent aussi un état fondamental $S = 10$ avec un premier état excité $S = 9$ situé $35K$ plus haut. Ces nouveaux paramètres sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour des ponts ($\mu_3 - \text{O}$) et ($\mu_2 - \text{OH}$) reliant des ions Fer(III). Pontillon et collaborateurs [32] ont utilisé ces paramètres sans faire d'estimation séparée.

Très récemment, Raghu et collaborateurs ont procédé aux mêmes calculs mais sans faire mention d'une hypothèse sur la symétrie D_2 du cluster. Ils ont utilisé 4 jeux différents de paramètres (J_1, J_2, J_3, J_4): un jeu reprenant les valeurs de [31] – jeu D –, un autre celles de [28] – jeu B – et deux pour lesquelles J_1 est beaucoup plus faible que J_2 – jeux A et C –. Leur résultats leur permettent de trouver la position des multiplets excités ainsi que leur symétrie et leur spin. Quelques résultats sont regroupés dans la table (3.1). Ces calculs leur ont permis, de plus, de retrouver la densité d'aimantation – sur les ions Fer – des configurations de plus basse énergie pour ces jeux de paramètres.

Leurs calculs prouvent que les états excités de spin $S = 8$ et $S = 9$ ont la même symétrie que celle de l'état fondamental $S = 10$. De plus, l'énergie des états excités est

très sensible au choix des paramètres puisque qu'elle passe de 3.4 K à 42.4 K. Or, comme on va le voir plus loin, l'hypothèse que l'on travaille seulement avec l'état fondamental $S = 10$ est valide dans une gamme de températures très sensible à ces différences d'énergie. Ainsi, plus celle-ci est faible, plus la probabilité d'occupation des états excités va être forte à température donnée.

Ce travail ne permet néanmoins pas de conclure quantitativement quant à la position des multiplets excités. En effet, la valeur de ces constantes de couplage n'est pas connue. Néanmoins, la possibilité d'avoir de très faibles écarts d'énergie entre les deux multiplets existe. Ceci est très intéressant car cela signifie que la description de Fe_8 en ne considérant que $S = 10$ peut s'avérer insuffisante même à relativement basse température.

En conclusion, le spin de l'état fondamental, égal à $S = 10$ en accord avec les expériences, provient de l'action conjuguée des couplages antiferromagnétiques et de la frustration à l'intérieur des triangles. La position des multiplets excités ainsi que leur spin sont très sensibles aux valeurs des constantes de couplage magnétique. La symétrie des états excités est la même que celle de l'état fondamental.

3.1.2.3 Concept du spin géant

L'idée du spin géant est de décrire un système magnétique, comme un mono-domaine ou un aimant moléculaire, avec un seul degré de liberté \mathbf{S} . Cela revient à oublier les degrés de liberté internes – ici les spins des constituants du système – et à ne considérer que leur résultante $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$. La description du système peut alors se faire en tronquant l'hamiltonien de "haute énergie" en un hamiltonien de "basse énergie" qui a la forme générale suivante :

$$H = H_0(\mathbf{S}) + \sum H_{int} + H_{env} \quad (3.5)$$

avec H_{env} décrivant l'environnement – bain de phonons et/ou, de spins – et H_{int} l'interaction du spin central avec l'environnement. $H_0(\mathbf{S})$ représente la troncation de (3.1).

Cette opération ne peut se faire que si les énergies d'excitation interne sont négligeables devant l'échelle d'énergie de l'hamiltonien de spin géant. De manière générale, elle ne pourra donc se faire qu'aux basses températures. Reste à connaître la température limite jusqu'à laquelle cette simplification est valable. Dans le cas de Mn_{12} , les premières études théoriques étaient faites avec un modèle de la molécule dit "dimérisé". C'est à dire qu'on considère que les couplages les plus forts bloquent entre eux les spins qu'ils relient [34, 35, 36]. On diminue ainsi la dimension de l'espace à considérer et le système devient soluble. Cela permet de connaître la différence d'énergie entre les états de basse énergie. Comme nous venons de le voir, cette quantité a été déterminée dans le cas du Fe_8 par deux techniques différentes qui amènent à trois résultats différents. Si l'on excepte la plus faible valeur de 3.4 K donnée par [33], la valeur de cette différence d'énergie semble être de l'ordre

de 35 K. Cela laisse à penser que la description en terme de spin collectif $S = 10$ n'est plus bonne dès que la température est proche de 10 K en accord avec [36]. Cela semble confirmé par le résultat de mesures de susceptibilité alternative faites à haute température – 7 K – rapporté par [36]. Ces courbes montrent des pics qui ne sont pas espacés régulièrement et dont la séparation moyenne semble plus proche de 0.14 T que de 0.22 T. Si l'on garde la valeur de 3.4 K, la description ne sera plus bonne dès 1 à 2 K, ce qui ne semble pas confirmé expérimentalement.

3.1.3 Multiplet $S=10$

3.1.3.1 Configuration magnétique

L'état fondamental de la molécule de Fe_8 a donc un spin $S = 10$. Ce spin correspond à une configuration des ions fer représentée figures (3.2) et (3.1). Cette configuration calculée a été confirmée par les mesures de neutrons polarisés de Pontillon et collaborateurs [32]. Ils ont trouvé que, contrairement au cas de Mn_{12} , la densité d'aimantation était essentiellement localisée sur les sites métalliques, l'aimantation mesurée sur les parties organiques demeurant de l'ordre des incertitudes de mesure. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que le vecteur propre décrivant l'état fondamental est une combinaison de différentes configurations.

3.1.3.2 Origine de l'anisotropie

L'hamiltonien (3.1) et les formes simplifiées que l'on peut en déduire, conduisent à un état fondamental $S = 10$; mais, peuvent-ils justifier d'une barrière d'anisotropie entre les états $S_z = +10$ et $S_z = -10$?? En effet, l'anisotropie magnétique dans Fe_8 peut avoir deux origines : les interactions dipolaires entre les moments localisés sur les ions fer ou la contribution des ions eux-mêmes à travers leur faible symétrie. Barra et collaborateurs [31] ont calculé la contribution dipolaire. Pour cela, après avoir déterminé les constantes de couplage magnétique, ils choisissent la configuration des spins individuels qui correspond le mieux à la structure du fondamental décrite dans le paragraphe précédent. Cette étude leur a permis de conclure que la contribution dipolaire semblait être non seulement un ordre de grandeur au moins trop faible, mais aussi ne semblait pas donner le bon signe des paramètres. Ainsi, la contribution individuelle ionique semble être dominante dans la détermination de l'anisotropie magnétique de la molécule de Fe_8 . Barra et d'autres collaborateurs étaient déjà arrivés à une conclusion similaire [37]. Enfin, ce résultat est corroboré par des études antérieures sur la molécule de Fe_4 [38] qui ont montré que les ions Fer(III) pouvaient être, dans certaines circonstances, très anisotropes.

	A	B	C	D	E
gx;gy;gz	2;2;2.04	2;2;2	2;2;2	2;2;2	2;2;2
D	-0.275	-0.294	-0.292(2)	-0.294	-0.292
E	-0.046	-0.0545	-0.0466(3)	= 0.044(1)	-0.046
D'	0	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$1.0(7) \cdot 10^{-6}$	$2.0(1) \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$
E'	0	$-7.2 \cdot 10^{-6}$	$0.1(1) \cdot 10^{-6}$	= $0.15 \cdot 10^{-6}$	$0.1 \cdot 10^{-6}$
C	0	$-11.5 \cdot 10^{-6}$	$8.6(7) \cdot 10^{-6}$	$8.55 \cdot 10^{-6}$	$-29 \cdot 10^{-6}$

TAB. 3.2 – Paramètres de l’hamiltonien de spin décrivant l’état fondamental de Fe_8 extraits de différents travaux. A : mesures RPE haute fréquence [37]; B : mesures de RPE haute fréquence [31]; C : mesures de diffusion inélastique de neutrons [39, 40]; D : mesures de spectroscopie optique [41]; E : ajustement des oscillations du splitting tunnel [42]. Les paramètres sont exprimés en Kelvin (K) et || signifie que l’on a accès à la valeur absolue mais pas au signe.

3.1.3.3 Hamiltonien de $S=10$

Les premières mesures de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) par Barra et collaborateurs [37] ont mis en évidence une anisotropie magnétique biaxiale. Plus récemment, des mesures de diffusion inélastique de neutrons [39, 40], en montrant une structure riche et bien résolue en dépit du grand nombre de protons dans le composé, ont permis de mettre en évidence l’existence d’un terme d’anisotropie d’ordre 4 et de trouver les paramètres d’un hamiltonien plus complet. Celui-ci a été repris par une étude postérieure de RPE [31]. Dans cette étude, le spectre expérimental n’a néanmoins pas pu être convenablement reproduit dans le cadre de l’image du spin géant $S = 10$ et l’hypothèse de la symétrie D_2 a dû être faite. Encore plus récemment, des mesures de spectroscopie optique [41] ont confirmé cet hamiltonien mais avec des paramètres légèrement différents. Enfin, W. Wernsdorfer et R. Sessoli, dans une expérience que nous décrirons plus loin [42], ont utilisé le même hamiltonien mais avec des constantes encore différentes, afin de reproduire les oscillations du splitting tunnel en fonction d’un champ transverse, et notamment la période de ces oscillations.

L’hamiltonien incluant les termes d’ordre 4 utilisé est le suivant :

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{S} \mathbf{g} \mathbf{H} + D S_z^2 + E (\mathbf{S}_x^2 - \mathbf{S}_y^2) + D' \mathbf{O}_4^0 + E' \mathbf{O}_4^2 + 2C \mathbf{O}_4^4 \quad (3.6)$$

où les opérateurs de spin d’ordre 4 sont donnés par ([43])

$$\begin{aligned} \mathbf{O}_4^0 &= 35\mathbf{S}_z^4 - [30S(S+1) - 25]\mathbf{S}_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2 \\ \mathbf{O}_4^2 &= \frac{1}{4} \{ [7\mathbf{S}_z^2 - S(S+1) - 5] (\mathbf{S}_+^2 + \mathbf{S}_-^2) + (\mathbf{S}_+^2 + \mathbf{S}_-^2) [7\mathbf{S}_z^2 - S(S+1) - 5] \} \\ \mathbf{O}_4^4 &= \frac{1}{2} (\mathbf{S}_+^4 + \mathbf{S}_-^4) \end{aligned} \quad (3.7)$$

et les paramètres déterminés par les différentes études sont résumés dans le tableau (3.2).

La détermination de ces paramètres n'est pas aisée. Ainsi, Mukhin et collaborateurs [41] font remarquer que les coefficients E' et C sont pratiquement sans influence sur leurs données ce qui rend leur évaluation difficile – par contre, D' et E ont une grande influence¹ –. De plus, ces mesures ne sont pas sensibles au signe de E et E' si bien que les valeurs pour ces grandeurs sont données en valeur absolue. De même, Barra et collaborateurs [31] remarquent que même si l'incertitude sur la valeur de D est faible, elle entraîne d'importantes variations des autres paramètres. Ainsi, les courbes peuvent être reproduites avec des jeux différents de paramètres. Enfin, la période des oscillations du splitting tunnel semble très sensible aux termes d'ordre supérieur de l'hamiltonien [36], si bien que l'hamiltonien choisi pour la décrire peut être considéré comme un hamiltonien effectif prenant en compte l'influence de ces termes d'ordre supérieur pour cette caractéristique précise. Cela permet d'expliquer la valeur de C qui est très différente de celles trouvées par les autres méthodes.

Les calculs de chaleur spécifique que nous développons dans la suite sont très peu sensibles aux paramètres D' et E' que nous oublierons. Nous n'utiliserons que les paramètres D , E et C en prenant ceux déterminés par les mesures de diffusion inélastique de neutrons et de spectroscopie optique – ce sont les mêmes –.

3.1.3.4 Mixage des états $|m\rangle$ par les termes transverses

Comme on vient de le voir, les termes d'ordre 4 sont surtout importants pour la description correcte du comportement du splitting tunnel en fonction du champ. Si on ne garde pour l'instant que O_4^4 , on obtient l'hamiltonien suivant

$$H = g\mu_B \mathbf{S}\mathbf{H} + D\mathbf{S}_z^2 + E(\mathbf{S}_x^2 - \mathbf{S}_y^2) + C(\mathbf{S}_x^4 + \mathbf{S}_y^4) \quad (3.8)$$

avec $g = 2$, scalaire.

On retrouve, comme dans le cas de Mn_{12} , une anisotropie parabolique avec le terme $D\mathbf{S}_z^2$ et un terme de couplage transverse somme d'un terme d'ordre 2 fort $E(\mathbf{S}_x^2 - \mathbf{S}_y^2)$ et d'un terme d'ordre 4 faible $(\mathbf{S}_x^4 + \mathbf{S}_y^4)$, indispensable à l'existence de l'effet tunnel comme nous l'avons vu au chapitre précédent. On est donc tenté de décrire les états d'énergie répartis de part et d'autre d'une parabole représentant la barrière de potentiel qu'un spin doit franchir pour se retourner, comme représenté sur la figure (3.3). Dans cette image, l'effet tunnel peut se faire quand, de part et d'autre de la barrière, deux niveaux se trouvent à la même énergie – au splitting tunnel près –. On dit alors que les deux niveaux sont en résonance et le champ appliqué pour obtenir cette configuration est le champ de résonance. Cette vision sera utile dans la suite pour fixer les idées, notamment dans

1. Les auteurs précisent qu'ils sont systématiquement différents des paramètres obtenus par diffusion inélastique de neutrons mais le tableau (3.2) montre que ces différences sont comprises dans les incertitudes de mesure.

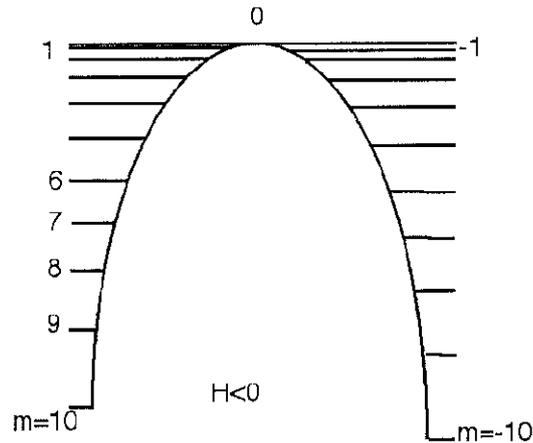


FIG. 3.3 – Représentation schématique des niveaux d'énergie répartis le long d'une parabole représentant la barrière de potentiel à franchir pour qu'un spin se retourne.

l'interprétation qualitative des expériences de chaleur spécifique. Il ne faut néanmoins pas perdre de vue que cette description, si elle restait convenable dans le cas de Mn_{12} , n'est plus valable ici. Une différence entre les deux composés est, en effet, que dans le cas du Fe_8 , le terme d'anisotropie axiale est plus faible tandis que le terme transverse est plus fort, que ceux de Mn_{12} . Il s'ensuit que les états deviennent rapidement très mixés dès que l'on se rapproche du haut de la parabole. La description en terme de vecteurs $|m\rangle$ états propres de l'opérateur S_z n'est alors plus valable.

Pour se convaincre de cela, on peut visualiser les composantes des vecteurs propres de l'hamiltonien (3.8). Pour ce faire, on a pris les valeurs de D , E et C données par les expériences de neutron, soit $D = -0.292\text{ K}$, $E = -0.046\text{ K}$ et $C = 8.6 \cdot 10^{-6}\text{ K}$. On diagonalise ensuite l'hamiltonien pour obtenir les valeurs propres et les composantes des vecteurs propres dans la base $|m\rangle$ des vecteurs propres de S_z . On s'est fixé à un champ de 0.1 T , c'est à dire dans la configuration où les états d'énergie doivent être les plus localisés de part et d'autre de la barrière, car entre deux champs de résonance. Les résultats sont présentés figure (3.4) où on a tracé l'amplitude de la composante du vecteur normé dans chacune des composantes de la base des vecteurs propres de S_z $|m\rangle$, m allant de -10 à $+10$. On a nommé chacun des graphes par le vecteur propre de S_z qu'il serait en l'absence de terme transverse. On voit que pour les états les plus profonds en énergie, $|10\rangle$, $|9\rangle$, $|8\rangle$, la dénomination semble correcte bien que ces vecteurs soient déjà des mélanges des composantes "du même côté de la barrière". Mais dès qu'on se rapproche du haut de cette "barrière", les vecteurs sont des mélanges de tous les états $|m\rangle$ y compris ceux de "l'autre côté de la barrière". Enfin, si l'on s'intéresse au vecteur que l'on a nommé $|2??\rangle$, il est impossible de dire quel serait ce vecteur en l'absence de terme transverse, tant aucune composante ne semble prédominer dans le mélange qui le constitue.

On voit donc que la dénomination en terme de vecteurs propres de S_z ainsi que la

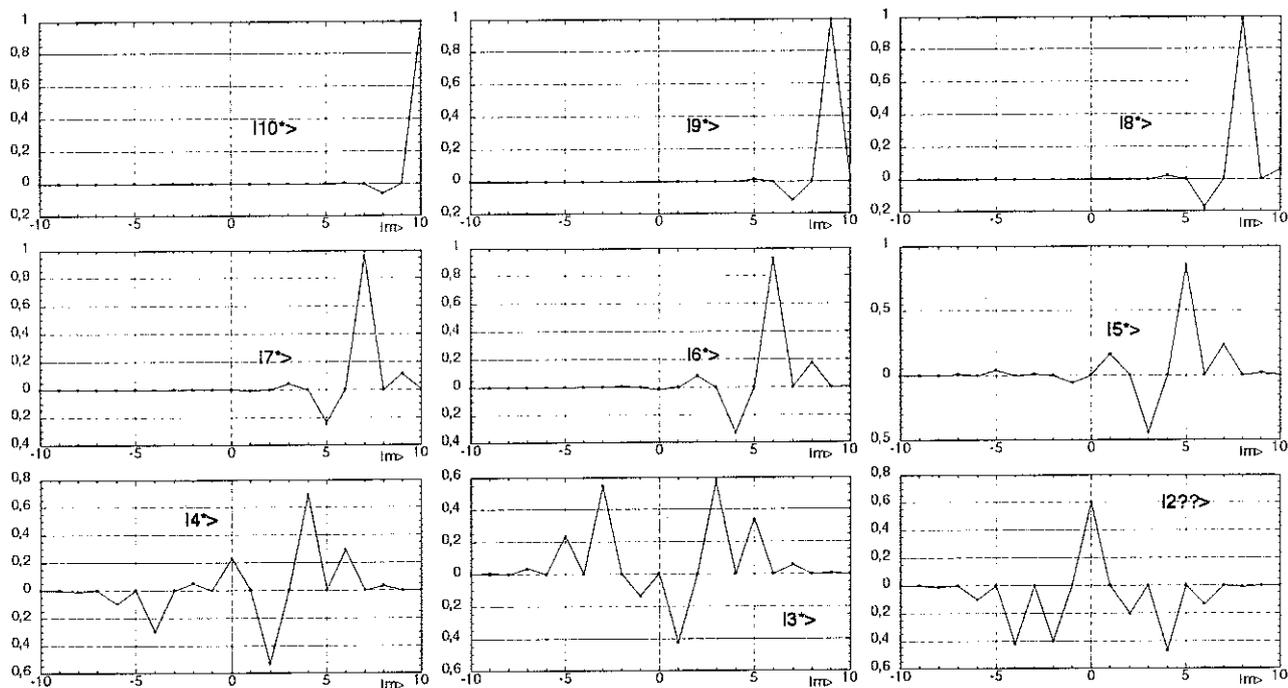


FIG. 3.4 – Composantes des vecteurs propres de l'hamiltonien (3.8) sur la base des vecteurs propres de S_z . Les vecteurs propres ont été normés. La dénomination de chacun des graphes correspond à l'identité du vecteur propre représenté en l'absence de terme transverse.

représentation des états le long d'un parabole représentant la barrière d'énergie n'est plus valable dans le cas du Fe₃. Il faut donc représenter les énergies des états d'une façon plus correcte.

3.1.3.5 Représentation des états d'énergie

Si on diagonalise l'hamiltonien (3.8) pour un champ H donné, on obtient 21 valeurs propres qui sont les énergies des états propres du système. En répétant cette opération pour plusieurs champs magnétiques répartis dans un intervalle considéré, on peut obtenir le diagramme Zeeman des 21 niveaux d'énergie du multiplet $S = 10$. C'est ce que l'on a représenté figure (3.5) pour un champ magnétique appliqué suivant la direction de facile aimantation. Ces niveaux se croisent pour des champs magnétiques multiples d'une grandeur voisine de 0.22 T. On a représenté dans l'insert un grossissement de la zone où deux niveaux se croisent. Ils sont désignés par le vecteur propre de S_z dont il sont le plus proche – ceci a encore un sens pour ces deux niveaux bas en énergie tant que l'on se trouve loin du croisement (cf figure (3.4)) –. Ce croisement est en fait un anti-croisement conformément à la discussion du chapitre précédent 2.3. A ce champ, les états propres du système sont une combinaison linéaire des deux états de départ – ici $| - 10 >$ et $| 8 >$ ² – et sont totalement

2. Dans la mesure où on considère ces deux états "loin" des autres et qu'on fait l'approximation d'un système à deux niveaux. Comme on l'a vu dans la partie précédente, cela n'est valable que si on considère des états de basse énergie.

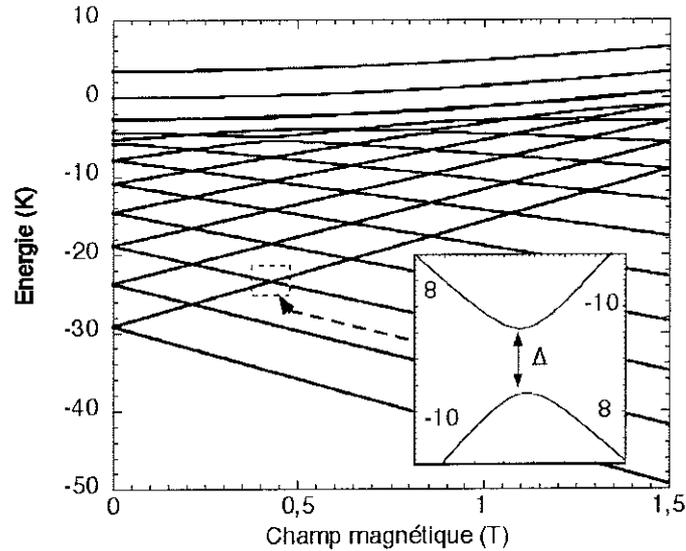


FIG. 3.5 – Diagramme Zeeman des 21 états d'énergie du multiplet $S=10$ de Fe_8 en fonction d'un champ magnétique appliqué le long de l'axe de facile d'aimantation. Ce diagramme est obtenu par diagonalisation numérique de l'Hamiltonien (3.8) avec les paramètres indiqués dans le texte. On a représenté en insert le grossissement de l'anti-croisement des niveaux $| -10 \rangle$ et $| 8 \rangle$ avec le splitting tunnel Δ .

délocalisés de part et d'autre de la barrière. Le splitting tunnel Δ représente la levée de dégénérescence due au couplage induit par les termes transverses. Plus ce couplage est fort, plus ce splitting est grand et, simultanément, plus le taux de tunneling est grand.

On peut alors traiter l'effet tunnel comme une probabilité de retournement du spin. Elle sera maximale en champ au niveau de l'anti-croisement – champ de résonance – et sera d'autant plus grande que le splitting est grand. Si l'on regarde l'insert de la figure (3.5), on s'aperçoit qu'au voisinage de la résonance, le système peut être décrit par un système à deux niveaux. La probabilité de passage d'un niveau à l'autre dans un tel système a été étudiée par Zener [44] qui s'était intéressé aux états électroniques d'une molécule bi-atomique, ainsi que Landau et Stückelberg [45, 46] qui s'étaient intéressés à deux atomes subissant un processus de diffusion. Le modèle de Landau-Zener a aussi été appliqué à l'effet tunnel de spin dans des nano-particules et des agrégats. On trouvera des références de ces travaux dans [47], et un calcul de la probabilité de retournement d'un spin dans [48]. Dans le cas représenté figure (3.6), celle-ci s'exprime

$$P_{m,m'} = 1 - \exp \left[-\frac{\pi \Delta_{m,m'}^2}{2\hbar g \mu_B |m - m'| dH_z/dt} \right] \quad (3.9)$$

avec $\Delta_{m,m'}$ le splitting tunnel à l'anti-croisement des états $|m\rangle$ et $|m'\rangle$ et dH_z/dt la vitesse de la rampe de champ.

Ce modèle va nous être utile dans la suite pour présenter les travaux expérimentaux réalisés sur Fe_8 , et notamment ceux de Wernsdorfer et collaborateurs.

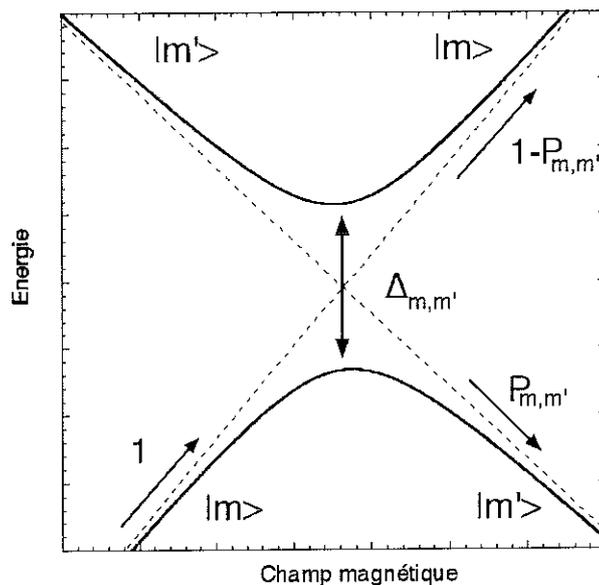


FIG. 3.6 – Détail du diagramme d'énergie au voisinage d'un anti-croisement. m et m' sont les nombres quantiques des niveaux d'énergie et $P_{m,m'}$ est la probabilité Landau-Zener de tunneling quand on balaie la transition de gauche à droite avec une rampe de champ.

3.2 L'effet tunnel magnétique dans la molécule de Fe_8

3.2.1 Différents régimes d'effet tunnel

Afin de discuter des différents mécanismes qui expliquent le retournement d'un spin, nous allons reprendre la description des états d'énergie répartis autour d'une barrière parabolique comme représenté sur la figure (3.3).

3.2.1.1 Activation thermique

Les états d'énergie sont peuplés suivant une distribution de Boltzmann. A haute température, la probabilité pour un spin de se trouver dans un état de haute énergie près du haut de la barrière est grande. Une transition thermique est alors possible avec un taux donné par la loi d'Arrhénius

$$\tau_{AT} = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta_{barrière}}{k_B T}\right) \quad (3.10)$$

avec $\Delta_{barrière}$ la hauteur de la barrière, k_B la constante de Boltzman et τ_0 le préfacteur qui s'exprime en secondes : $\tau_0 = 3.4 \cdot 10^{-8}$ s par des mesures de susceptibilité AC [26]. Quand la température diminue, les états de haute énergie deviennent de moins en moins peuplés et le temps de retournement par activation thermique devient de plus en plus long. L'effet tunnel peut alors devenir prédominant.

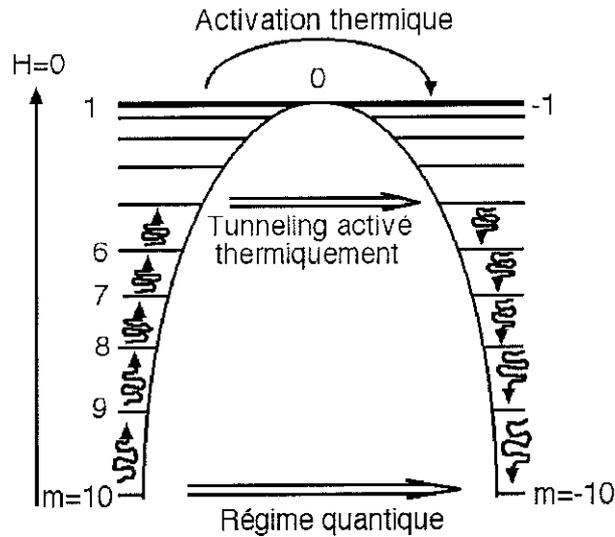


FIG. 3.7 – Représentation schématique des trois régimes de retournement d'aimantation dans le cas d'un champ appliqué nul : passage thermique par dessus la barrière, régime purement quantique sur le fondamental, régime thermiquement activé pour lequel le spin est excité à un niveau supérieur avant de tunneler.

3.2.1.2 Effet tunnel sur le fondamental

Dans la limite où la température est si basse qu'à champ nul, seuls les deux états $| -10 \rangle$ et $| +10 \rangle$ sont occupés, l'effet tunnel peut avoir lieu seulement entre ces deux états. Cet effet doit être indépendant de la température – ni l'activation thermique ni la population d'états plus hauts en énergie ne pouvant entrer en jeu –. Cela a été observé pour le Fe_8 pour des températures inférieures à 360 mK [26]. Cela n'a pas pu être observé dans le cas de la molécule de Mn_{12} pour laquelle une relaxation dépendante de la température a été observée jusqu'à une température de 60 mK [50]. Comme nous l'avons vu, l'action conjuguée d'une anisotropie axiale plus grande et de termes transverses faibles fait que les états $|m\rangle$ sont beaucoup moins mélangés. Il s'ensuit que le splitting tunnel est beaucoup plus faible et que les taux de tunneling – notamment celui dans le fondamental – sont très lents. Néanmoins, ce splitting augmente comme la puissance $2S = 20$ du rapport de l'anisotropie transverse sur l'anisotropie axiale [9, 10]. Ainsi, en appliquant un champ transverse assez fort, on doit augmenter le splitting tunnel de manière à rendre observable le régime purement quantique dans Mn_{12} . C'est ce qu'ont observé Chiorescu et collaborateurs avec un champ magnétique de 4.5 T – avec un tel champ transverse, les niveaux deviennent très mélangés et la dénomination $| -10 \rangle$, $| +10 \rangle$ n'est alors plus valable –. Une autre solution consiste à augmenter le champ longitudinal. On a alors une transition de $| -10 \rangle$ à $| 10 - n \rangle$ avec $n = 0; 1; 2 \dots$. C'est cette technique qui a été appliquée par les groupes qui ont étudié le passage du régime purement quantique au régime thermiquement activé [51, 52, 53].

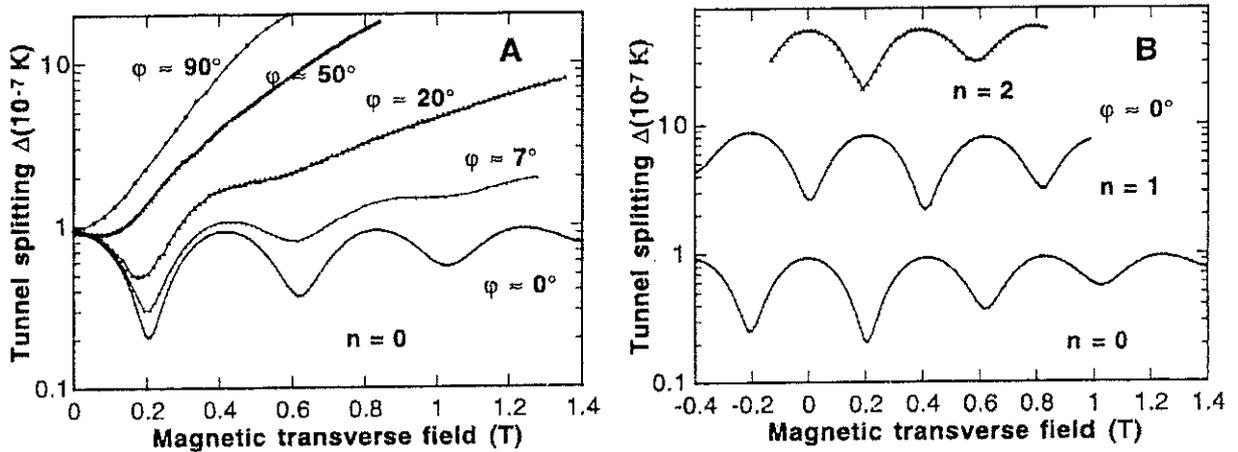


FIG. 3.8 – *Splitting tunnel mesuré en fonction d'un champ magnétique transverse. (A) pour différents azimuts ϕ et pour la transition quantique entre $m = \pm 10$. (B) pour $\phi \approx 0$ et pour des transitions quantiques entre $m = -10$ et $m = (10 - n)$. L'effet de parité que l'on observe ici est analogue à la suppression de l'effet tunnel pour des spins demi-entier. Enfin, le splitting ne s'annule pas exactement à cause des champs internes dipolaires et hyperfins. Courbes extraites de [42].*

3.2.1.3 Régime thermiquement activé

A une température intermédiaire entre ces deux régimes, les deux états les plus bas en énergie ne sont plus les seuls peuplés mais l'activation thermique par le haut de la barrière reste très lent. De plus, si le retournement par effet tunnel est très lent pour les anti-croisements les plus profonds, il devient de plus en plus rapide – le splitting tunnel augmente – au fur et à mesure que l'énergie des niveaux augmente. Reste que la probabilité de Boltzmann d'occupation évolue, elle, dans le sens contraire. Il va y avoir compétition entre ces deux phénomènes pour arriver au mécanisme de l'effet tunnel thermiquement activé. Celui-ci a été suggéré pour la première fois par Novak et Sessoli – voir leur article dans [3] –. Ce mécanisme est représenté figure (3.7) sur laquelle on a résumé les trois régimes. Le spin est excité par les phonons jusqu'à un niveau supérieur. Il peut alors passer par effet tunnel à travers la barrière. Il retombe ensuite dans son état fondamental en émettant un phonon. Ce mécanisme a été développé par Hernandez et collaborateurs [54, 55] ainsi que Luis et collaborateurs [56]. Ils ont pu déterminer expérimentalement qu'à champ nul, l'effet tunnel se produisait entre les états $|+4\rangle$ et $|-4\rangle$.

C'est ce régime que nous avons étudié dans le cadre de ce travail. Il sera développé plus amplement dans la partie traitant de l'analyse des résultats.

3.2.2 Oscillations du splitting tunnel

Un champ magnétique appliqué dans le plan $xy - z$ étant l'axe de facile aimantation – peut contrôler le splitting tunnel $\Delta_{m,m'}$ à travers les opérateurs S_x et S_y . C'est ce qu'ont montré expérimentalement W. Wernsdorfer et R. Sessoli [42] en utilisant la méthode de

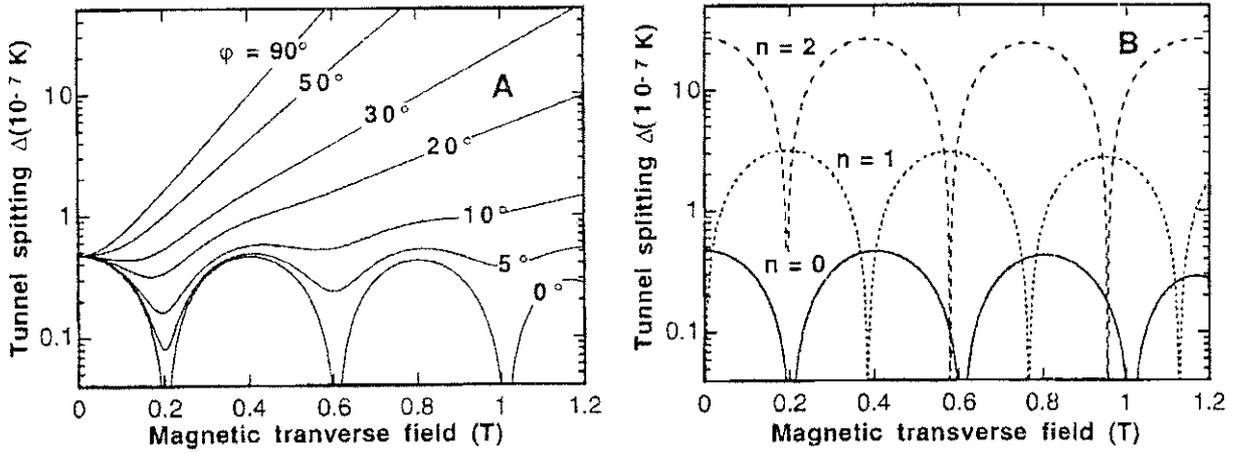


FIG. 3.9 – Splitting tunnel calculé par diagonalisation numérique de l'hamiltonien de spin (3.6) en utilisant les paramètres reportés table (3.2). (A) pour différents azimuts ϕ et pour la transition quantique entre $m = \pm 10$. (B) pour $\phi \approx 0$ et pour des transitions quantiques entre $m = -10$ et $m = (10 - n)$. Courbes extraites de [42].

Landau-Zener. Celle-ci est basée sur la formule (3.9). Ils saturent l'échantillon dans un champ de -1.4 T puis balayent la zone d'anti-croisement avec une rampe de champ connue – ce balayage peut se faire plusieurs fois si la probabilité de retournement est faible –. L'enregistrement de la fraction de molécules qui ont retourné leur spin donne le taux de tunneling $P_{-10,10-n}$ et la formule (3.9) permet alors d'obtenir le splitting tunnel.

3.2.3 Oscillations du splitting tunnel

La figure (3.8) présente les résultats obtenus pour l'étude du splitting $\Delta_{-10,10}$ en fonction de l'azimut ϕ et pour l'étude du splitting $\Delta_{-10,10-n}$ pour $n = 0; 1; 2$ et $\phi \approx 0$. L'azimut ϕ étant défini comme l'angle entre l'axe difficile d'aimantation et le champ transverse. Pour de faibles ϕ , on observe des oscillations du splitting tunnel avec une période d'environ 0.4 T, tandis que ces oscillations disparaissent quand ϕ augmente. On observe pour ces valeurs de ϕ une augmentation plus rapide du splitting tunnel en fonction du champ transverse. La dépendance en champ magnétique transverse de l'anti-croisement entre les niveaux $m = -10$ et $m = (10 - n)$ montre des oscillations avec une période sensiblement égale. Enfin, la comparaison des transitions entre $m = -10$ et $m = (10 - n)$ pour n pair ou impair révèle un effet de parité analogue à la suppression de l'effet tunnel pour des spins demi-entiers due à la dégénérescence de Kramer [57]. Ce comportement a été observé jusqu'à $n = 4$, le taux de tunneling devenant trop rapide au-dessus pour être observé.

Ces oscillations avaient été prédites [58] dans un formalisme d'intégrales de chemin. Elles sont expliquées dans ce cadre par un phénomène d'interférences entre deux chemins tunnel dont les phases topologiques – phases de Berry – ne sont pas les mêmes et se trouvent modulées par un champ magnétique transverse. A la suite de ces travaux, de

nouvelles approches théoriques ont été faites comme l'utilisation de la méthode WKB discrète par Garg [59], ou par Villain et Fort [60] en analysant les propriétés de la fonction d'onde de spin écrite comme une somme de deux fonctions d'onde localisées – on pourra se reporter à [47] pour des références sur d'autres travaux théoriques et notamment l'absence de corrections en $1/S$ des travaux [58, 59] traités pourtant semi-classiquement-. Dans le cadre du Fe_8 dont le spin $S = 10$ reste faible, on peut déduire ce comportement d'une diagonalisation numérique exacte de l'hamiltonien (3.6). C'est ce qui a été fait dans [42] et dont le résultat est représenté figure (3.9). Comme nous l'avons vu ci-dessus dans la table (3.2) l'obtention de la période expérimentale n'est possible qu'avec des coefficients du terme d'ordre 4 différents de ceux déterminés par les mesures de neutrons et de RPE. De plus, le splitting tunnel calculé est 1.5 fois plus faible que celui mesuré. Ces deux effets, différences dans la période et l'amplitude des oscillations, sont sans doute dûs à l'existence de termes d'ordre supérieur dans l'hamiltonien qui ne sont pas pris en compte [36, 47] mais aussi à l'influence des spins nucléaires qui semblent augmenter le splitting tunnel mesuré – [47] et paragraphe 3.2.4.3.4 –.

3.2.4 Effets de l'environnement

Dans les paragraphes précédents, nous avons toujours considéré le système de spins constitué par le Fe_8 comme isolé, le seul couplage étant avec un champ magnétique appliqué. En plus de celui-ci, les spins dans un aimant moléculaire “voient” un environnement dynamique dont il faut tenir compte pour décrire le processus de retournement. Outre les nombreuses conséquences que nous allons voir dans la suite, on peut déjà remarquer que, bien qu'il n'ait pas été évoqué dans les parties précédentes, la présence de l'environnement était considérée. Ainsi, la non-conservation de l'énergie ou du moment magnétique peut interdire le processus de tunneling. Or, seul un milieu extérieur couplé au système de spin a la capacité d'absorber des variations finies d'énergie et de moment magnétique [61]. De plus, dans la description que nous avons faite des différents régimes tunnel, l'effet des phonons a été pris en compte dans le régime activé thermiquement.

L'environnement d'un spin dans un solide peut être formé de photons, phonons, spins, électrons de conduction, impuretés magnétiques et autres. Le système que nous avons considéré est un isolant électrique si bien qu'il n'existe pas d'électrons de conduction et que les photons ne jouent pas un rôle important. Les interactions que nous allons considérer dans la suite sont donc celles avec un bain d'oscillateurs, les phonons – modes délocalisés – et celles avec un bain de spins – modes localisés –. A l'heure actuelle, aucune théorie n'est capable d'expliquer les expériences de relaxation dans toute la gamme de températures. Il est alors raisonnable de considérer le régime basses températures – effet tunnel purement quantique sur le fondamental – et le régime hautes températures – zone de l'effet tunnel thermiquement activé –. Les différents travaux réalisés jusqu'à présent sur le Fe_8 ont été

consacrés principalement au régime basses températures pour lequel le rôle des phonons est négligeable. Le travail présenté ici s'intéresse, lui, au régime hautes températures et à l'influence du bain de phonons sur l'effet tunnel. Nous reviendrons donc sur cet effet dans le chapitre consacré à l'interprétation de nos résultats et nous allons nous consacrer ici au bain de spins.

Cet effet de l'environnement est très sensible dans toutes les études faites sur le Fe_8 . Ainsi, les relaxations magnétiques observées ne sont pas exponentielles et la largeur des raies de résonance est trop grande de plusieurs ordres de grandeur [26, 62, 63]. Afin de comprendre ces comportements, il faut faire intervenir à la fois les champs hyperfins et la dynamique de la distribution des faibles champs dipolaires de l'aimant moléculaire lui-même [64]. Ainsi, le spin central voit un champ local, somme du champ extérieur appliqué et des champs créés par les spins nucléaires ainsi que les interactions dipolaires des autres spin centraux. Ce champ n'est pas un champ statique. En effet, les spins nucléaires continuent à fluctuer jusqu'à des températures très basses. De plus, la distribution des champs dipolaires évolue dans le temps quand les spins se retournent et le champ résultant évolue aussi. Avant de présenter un résultat de la théorie développée par Prokof'ev et Stamp [64, 65, 66, 67] et les études expérimentales des distributions dipolaires et hyperfines qui en ont résulté, nous allons voir les conséquences du couplage avec l'environnement sur la décohérence mais aussi la nécessité de ce couplage avec le bain de spins pour observer cet effet tunnel d'aimantation.

3.2.4.1 Décohérence

Nous allons voir ici rapidement les principaux mécanismes qui affectent la dynamique quantique. On pourra se reporter à [67, 68] pour une étude plus approfondie.

- *Blocage de dégénérescence*: Dès que l'on s'écarte de la zone d'anti-croisement, la probabilité de retournement décroît exponentiellement. Or, la présence de champs statiques dipolaires et hyperfins peut faire que le spin est mis "hors résonance" et ne peut plus tunneler. Néanmoins, cette description change totalement si l'on fait intervenir la dynamique des spins nucléaires comme nous allons le voir dans la partie suivante.
- *Décohérence topologique*: Nous avons vu que le retournement d'un spin doit être compensé par l'environnement afin que soit satisfaite la conservation du moment magnétique. Il faut donc que des spins nucléaires se retournent. Ces spins voient leur phase de Berry modifiée. Ce terme de phase s'ajoute alors à celui du spin central. Or, cette modification est différente pour chaque spin central. Il s'en suit que la phase du spin central est moyennée aléatoirement, et que le caractère cohérent disparaît.

- *Blocage d'orthogonalité*: On considère que tous les spins nucléaires sont parallèles/anti-parallèles au champ qu'ils ressentent avant que le spin central se retourne. Après que le spin s'est retourné, les spins nucléaires ne sont plus parallèles/antiparallèles au nouveau champ appliqué. Ce nouvel état n'est pas un état propre de l'hamiltonien et les spins nucléaires doivent s'aligner avec le champ qui leur est imposé. Ils subissent donc des transitions. Au cours de ces transitions, leur phase évolue et on a une fois de plus une moyenne aléatoire de cette phase qui fait disparaître le caractère cohérent du processus. La différence avec la *décohérence topologique* est que dans ce cas la phase aléatoire est accumulée au cours du retournement tandis que dans le cas présent, elle est accumulée entre les transitions du spin central.

A haute température, les phonons deviennent aussi une cause de décohérence. Afin de calculer la dynamique du spin central, Prokof'ev et Stamp ont effectué quatre moyennes séparées : trois avec les mécanismes précédents et le dernier avec le mécanisme qui suit – on pourra consulter [70] pour une revue –.

3.2.4.2 Nécessité de l'environnement - Dynamique hyperfine

Pour qu'un spin puisse se retourner par effet tunnel, il faut que le champ magnétique local qu'il subit soit égal au champ de résonance au splitting tunnel près [69]. Comme nous venons de le voir dans la description du *blocage de dégénérescence*, l'effet tunnel peut donc être bloqué par des champs statiques – dipolaires ou hyperfins –. Or, le splitting tunnel du fondamental $\Delta_{-10,10} = 10^{-7}$ K pour le Fe₈, et la largeur du champ dipolaire est de l'ordre de 0.05 T. Avec un splitting tunnel si petit, il est impossible d'appliquer un champ magnétique extérieur assez précis pour se retrouver dans la zone d'anti-croisement. Il semble alors que toutes les molécules doivent être bloquées et que l'effet tunnel ne puisse pas être observé dans ces composés. Prokof'ev et Stamp [64, 66] ont proposé une solution à ce problème en considérant le caractère dynamique du champ local. Si δH_f est l'amplitude de fluctuation de ce champ, et si le splitting tunnel $\Delta_{m,m'}$ est inférieur à $g\mu_B m \delta H_f$, les niveaux m et m' seront en coïncidence $1/\tau_f$ fois par seconde – avec τ_f la période moyenne de fluctuation –. Ainsi, c'est cet élargissement dynamique qui permet de remettre les spins en résonance, en moyennant localement les élargissements statiques³. Dans leur théorie, Prokof'ev et Stamp considèrent, que ce caractère dynamique provient des champs hyperfins. Ils ont évalué la largeur de la distribution de ces champs à 0.3 mT pour Fe₈ et 25 mT pour le Mn₁₂. C'est donc l'effet de l'environnement qui a permis d'observer l'effet tunnel d'aimantation dans les aimants moléculaires.

3. On pourra trouver dans [71] une discussion du même effet mais où l'aspect dynamique est dû aux appareils de mesure – dans les aimants moléculaires, ce sont les fluctuations des champs dipolaires et hyperfins qui interviennent –.

3.2.4.3 Etude du bain de spins

3.2.4.3.1 Théorie de Prokof'ev et Stamp : A basse température, les effets de l'environnement sont dominés par les “modes localisés”, comme les spins nucléaires, paramagnétiques et les défauts. Prokof'ev et Stamp furent les premiers à réaliser que cet environnement ne pouvait pas se décrire avec un modèle de bain d'oscillateurs utilisé, par exemple, dans le cas de phonons, d'électrons ou de magnons. Ils ont décrit le couplage d'un spin central avec cet environnement par un modèle de “bain de spins” qui présente une grande différence avec le bain d'oscillateurs : alors que le bain d'oscillateurs est seulement faiblement affecté par le spin central, les spins du bain de spins ont leur spectre et leur dynamique totalement modifiés – [66] et les références incluses ainsi que l'article de Stamp dans [3]–. Nous n'allons pas faire ici une revue de cette théorie qui concerne le régime basse température. Nous nous contenterons de noter que l'étude de la dynamique du spin central se fait en moyennant les effets décrits dans les paragraphes 3.2.4.1 et 3.2.4.2, et d'indiquer un résultat utile pour l'étude expérimental du bain de spins. On pourra se référer à [67] ainsi qu'à [70] pour une revue de cette théorie.

Pour un champ longitudinal donné, Prokof'ev et Stamp ont montré que l'aimantation d'une molécule magnétique relaxait aux temps courts suivant une loi en racine carrée du temps pour évoluer asymptotiquement de manière complexe vers un régime exponentiel. Ainsi, aux temps courts

$$M(H_z, t) = M_{in} + (M_{eq}(H_z) - M_{in}) \sqrt{\Gamma_{sgrt}(H_z)t} \quad (3.11)$$

où M_{in} est l'aimantation initiale ($t = 0$) après un changement de champ et $M_{eq}(H_z)$ l'aimantation à l'équilibre au champ H_z . Le taux de tunneling $\Gamma_{sgrt}(H_z)$ est proportionnel à la distribution normalisée $P(H_z)$ des molécules qui sont en résonance à H_z [64]. Si cette relation est exacte, la mesure de la relaxation aux temps courts en fonction du champ magnétique longitudinal appliqué va donc permettre d'obtenir directement la distribution $P(H_z)$ ⁴.

3.2.4.3.2 Méthode expérimentale : Le comportement en racine carrée du temps de la relaxation de l'aimantation a été observé expérimentalement pour le Fe_8 [62, 63]. En partant de l'idée qu'après un rapide changement de champ magnétique, la mesure de la relaxation de l'aimantation était directement reliée au nombre de molécules en résonance, Wernsdorfer et collaborateurs ont mis au point une technique expérimentale qu'ils ont appelée “hole digging method” [47, 72] :

4. Cette relation permet aussi de mesurer le splitting tunnel $\Delta_{+10,-10}$ comme on peut le voir dans [47]

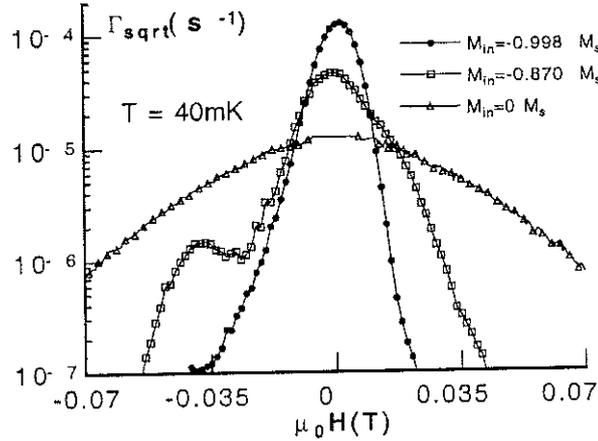


FIG. 3.10 – Dépendance en champ de $\Gamma_{sqrt}(H_z)$ pour différentes valeurs de l'aimantation initiale. $\Gamma_{sqrt}(H_z)$ est proportionnel à la distribution $P(H_z)$ des molécules en résonance. On remarque sur la courbe pour $M_{init} = -0.870M_s$ – avec M_s l'aimantation à saturation –, une déformation due aux interactions dipolaires des voisins. Courbes extraites de [72].

1. de l'état initial : en refroidissant brutalement l'échantillon sous un champ magnétique donné, celui-ci n'a pas le temps de relaxer, et on obtient toutes les aimantations initiales possibles M_{init} .
2. Modification de cet état initial - "hole digging" : on applique un champ H_{dig} pendant un temps t_{dig} . Une fraction des molécules retourne alors son spin.
3. Observation de l'état final : on applique alors H_z^{prob} pour mesurer la relaxation à temps court et extraire $\Gamma_{sqrt}(H_z^{prob})$.

En répétant ces opérations et en faisant varier H_z^{prob} , on obtient la distribution $P(H_z)$ pour les paramètres M_{init} , H_{dig} , t_{dig} .

3.2.4.3.3 Etude de la distribution dipolaire En prenant $t_{dig} = 0$, on sonde la distribution initiale. On a représenté en figure (3.10) $\Gamma_{sqrt}(H_z)$ pour différentes valeurs de l'aimantation initiale. On observe sur ces courbes tracées en échelle logarithmique des anomalies quand l'aimantation initiale diminue. Ceci est conforme aux simulations numériques [30, 62, 73]. Quand des spins se sont retournés, le champ magnétique qu'ils créent a changé. Les molécules proches sur le réseau cristallin voient un champ local qui peut être considérablement modifié. Ces molécules peuvent alors se retrouver repoussées loin du champ de résonance. C'est ce que l'on observe dans les creux de la distribution pour $M_{init} = -0.870M_s$.

Si on se place maintenant avec une aimantation initiale donnée et qu'on fait varier le temps t_{dig} , on obtient les courbes de la figure (3.11). Plus le temps t_{dig} augmente, plus le trou que l'on creuse devient profond car on fait tunneler les molécules qui sont en résonance, si bien que leur nombre diminue au fur et à mesure que t_{dig} augmente. De plus, la largeur du trou augmente car les champs internes varient, si bien que les molécules qui

se trouvaient au voisinage de la résonance peuvent maintenant se trouver en résonance et tunneler. On observe sur la courbe (a) les mêmes épaulements que l'on avait sur la figure (3.10). Quand les molécules retournent leurs spins, les champs internes sont modifiés de telle manière que certaines molécules se trouvent repoussées loin de la résonance. C'est le même phénomène que celui qu'on vient de discuter mais dû ici à la dynamique du retournement. Sur le graphe (b) de la figure (3.11), pour lequel l'aimantation à saturation était plus faible ($-0.2M_{sat}$), cet effet est beaucoup moins important. On observe alors une distribution gaussienne pour l'état initial de ces échantillons de faible aimantation conforme à la distribution des champs dipolaires d'une assemblée de spins orientés de façon aléatoire.

Cette dynamique de la distribution dipolaire permet de comprendre la dépendance temporelle de la relaxation de l'aimantation. Dans le cas de spins indépendants, on doit obtenir une forme exponentielle. Or, cette forme exponentielle n'est obtenue qu'à haute température. A plus basse température, on observe une dépendance en racine carrée aux temps courts puis une forme d'exponentielle étirée [26]. T. Ohm et collaborateurs [30, 63] ont pu expliquer cette forme d'exponentielle étirée dans ce régime basses températures où la dynamique des champs dipolaires est très lente. Ils ont remarqué que les voisins d'un spin qui se retourne voient leur champ local modifié et peuvent être mis hors résonance. Cela diminue le nombre de spins disponibles pour le tunneling et le ralentit, menant finalement à une exponentielle étirée. Ce même argument peut être utilisé pour les temps courts. Ainsi, la distribution des champs dipolaires évolue trop lentement et n'a pas le temps de s'équilibrer lorsque des spins se retournent. Un trou se creuse alors dans cette distribution au champ de résonance. Le nombre de spins susceptibles de se retourner diminue et la dynamique se ralentit. Cette relaxation en racine carrée est ainsi due à l'état hors-équilibre de la distribution des champs dipolaires. Ce régime peut donc être vu comme un régime de "bottle-neck" dipolaire [74].

3.2.4.3.4 Etude de la distribution hyperfine : L'étude de cette distribution peut se faire par la méthode du "hole digging". Pour des aimantations initiales $|M_{init}| < |0.5M_s|$, la largeur du trou creusé aux temps courts devient indépendante de la valeur de M_{init} et égale à 0.8 mT [72]. Cette largeur intrinsèque avait été prédite par Prokof'ev et Stamp [64, 66] qui lui donnaient pour origine les champs hyperfins. Ainsi, bien que seulement 2% des ions Fer aient un moment nucléaire, il y a d'autres noyaux dans Fe_8 qui ont des moments nucléaires et contribuent au champ hyperfin. On a quelques 120 atomes d'hydrogène, 18 atomes d'azote et 8 de brome. Cette identification de la largeur du trou avec la largeur de la distribution hyperfine est cohérente avec l'explication du paragraphe 3.2.4.2. Ainsi, c'est bien la dynamique hyperfine qui crée un canal de retournement pour les spins.

Mais les spins nucléaires ont une autre influence sur l'effet tunnel résonant. Wernsdorfer

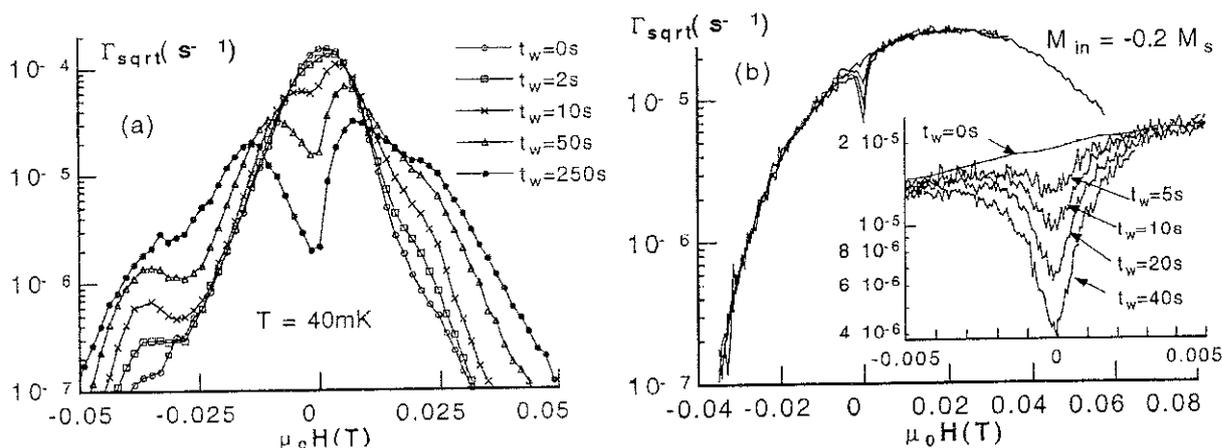


FIG. 3.11 – Dépendance en champ de $\Gamma_{sqr}(H_z)$ pour différentes valeurs du temps t_{dig} . (a) Aimantation initiale à saturation $M_{init} = -M_s$. (b) $M_{init} = -0.2 M_s$. L'encart élargit la zone de faibles champs dans laquelle se fait la dépression. La forme parabolique de $\Gamma_{sqr}(H_z)$ montre que le profil est gaussien avec une largeur à mi-hauteur de 0.03 T. Cette forme gaussienne est trouvée pour $|M_{init}| < |0.5 M_s|$ mais avec une largeur à mi-hauteur dépendante de M_{init} . Courbes extraites de [72].

et collaborateurs [75] ont comparé les temps de relaxation du Fe_8 avec ceux de deux échantillons modifiés : (i) ^{56}Fe remplacé par ^{57}Fe et (ii) $^D Fe$ où une fraction des 1H est remplacée par 2H . Ces temps sont très différents, le ^{57}Fe étant le plus rapide à relaxer tandis que le $^D Fe$ est le plus lent. Afin de déterminer l'élargissement hyperfin, des mesures de "hole digging" ont été réalisées sur ces composés. Cet élargissement est trouvé expérimentalement égal à 0.6 ± 0.1 , 0.8 ± 0.1 , 1.2 ± 0.1 mT pour $^D Fe$, ^{56}Fe , et ^{57}Fe respectivement en accord avec les estimations théoriques [75].

Les spins nucléaires ont aussi une influence sur la durée de vie des premiers états excités. Afin de démontrer cela expérimentalement, Wernsdorfer et collaborateurs [76] ont utilisé la méthode Landau-Zener pour étudier la relaxation à des températures plus hautes que celles du régime quantique pur. Ils ont fait l'hypothèse que pour $0.4 < T < 0.7$ K, les seuls états à considérer sont les états $|m| \geq 8$. Cela leur a permis d'utiliser la méthode Landau-Zener avec une modification phénoménologique de la probabilité de tunneling prenant en compte la possibilité de tunneler par des états excités⁵. Cette modification fait intervenir les temps de vie des niveaux excités qu'ils ont donc pu déterminer expérimentalement. Ils ont obtenu $\tau_9 = 1.0, 0.5, 0.3 \cdot 10^{-6}$ s et $\tau_8 = 0.7, 0.5, 0.4 \cdot 10^{-7}$ s pour $^D Fe$, ^{56}Fe , et ^{57}Fe respectivement. Ces valeurs permettent de conclure que pour des températures $0.4 < T < 0.7$ K, seul le premier état excité est à prendre en compte⁶. De plus, ces résultats montrent clairement

5. Une généralisation de la théorie de Landau-Zener prenant en compte la relaxation thermique a été développée à la suite de ces travaux [77]. Néanmoins, une généralisation prenant en compte les autres effets de l'environnement comme les couplages hyperfins manque encore.

6. On peut remarquer que ce résultat est en désaccord avec des mesures de courbes d'hystérésis sur Mn_{12} [51, 52] qui suggèrent une transition abrupte entre les régimes purement quantique et activé thermiquement [78, 79, 80, 81].

l'influence des spins nucléaires qui semblent diminuer la durée de vie des niveaux, c'est à dire augmenter les effets dissipatifs.

Ces résultats montrent le rôle fondamental des spins nucléaires dans la relaxation de l'aimantation de Fe_8 . Ces différences entre isotopes disparaissent pour des températures supérieures à 1.5 K pour lesquelles la relaxation est dominée par le couplage spin/phonon. Ces différences sont dues à un effet d'isotope et non à une modification des constantes d'anisotropie avec le changement des noyaux. On peut remarquer de plus, que ces effets contrastent avec celui habituel d'une substitution isotopique, généralement associé au couplage spin/phonon et donc proportionnel à la masse du noyau. Reste que ces résultats et notamment ceux sur les durées de vie des états ne sont pas encore expliqués théoriquement.

3.2.4.3.5 Retour sur les largeurs de raie : A la lumière de ce que nous venons de voir, la largeur des pics mesurés, que ce soit en susceptibilité alternative ou en chaleur spécifique dépendante de la fréquence peut avoir trois origines

- *Distribution hétérogène des composantes hyperfines et dipolaires :* La distribution des spins nucléaires a généralement une forme gaussienne car les spins nucléaires ont peu d'interactions entre eux. Par contre, comme nous venons de le voir – figures (3.11) –, la forme de la distribution dipolaire dépend de l'histoire de l'échantillon et de sa forme. Ainsi, la figure (3.11,(droite)) donne une distribution gaussienne pour une aimantation à l'origine $|M_{init}| < M_s$ tandis que pour une aimantation initiale plus forte – figure de gauche –, la forme gaussienne a disparu. De plus, cette forme est dynamique et évolue au cours de la relaxation comme en témoignent ces figures. On ne peut donc pas donner a priori la forme de la distribution. On peut néanmoins remarquer que des distributions lorentziennes ne sont pas obtenues théoriquement pour des conditions réalistes [74].
- *Phonons :* Ils donnent naissance à un élargissement homogène avec une forme lorentzienne. Nous incorporerons cet élargissement dans le chapitre consacré à l'analyse de nos résultats afin de voir si à haute température ce facteur domine, ou si d'autres causes sont à prendre en compte.
- *Splitting Tunnel $\Delta_{m,m'}$:* Il donne naissance à un élargissement intrinsèque homogène avec une forme lorentzienne. Cet élargissement est certes très faible pour le fondamental, mais dans le régime de l'effet tunnel activé thermiquement pour lequel le passage se fait par des niveaux excités, ce splitting peut être beaucoup plus large et doit être pris en compte. C'est ce que nous ferons dans le chapitre consacré à l'analyse de nos résultats.

4

CHALEUR SPÉCIFIQUE DÉPENDANTE DE LA FRÉQUENCE

Les mesures de chaleur spécifique ont depuis près d'un siècle apporté énormément d'informations thermodynamiques dans tous les domaines de la matière condensée. Si l'on s'intéresse à l'influence des phonons sur le processus d'effet tunnel, cette technique de mesure semble particulièrement intéressante. Néanmoins, comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, ce processus est dynamique et la mesure de chaleur spécifique statique par définition.

Après avoir passé en revue ce que peuvent apporter les mesures calorimétriques classiques, le principe de chaleur spécifique dynamique sera introduit à travers des mesures en fonction du temps, mais aussi et surtout à travers la fonction de réponse $C(\omega)$. Nous verrons comment mesurer une telle grandeur. L'interprétation du résultat de ces mesures, qu'elles soient dynamiques mais aussi statiques, est toujours l'objet de nombreuses discussions dans la littérature, tout comme la signification de la grandeur $C(\omega)$. À l'aide de résultats expérimentaux extraits de la littérature ainsi que des résultats d'un modèle simple, je donnerai mon point de vue à ce sujet en montrant ce que de telles expériences peuvent apporter. La notion de fonction de réponse alors que l'on ne rajoute pas de champ perturbateur à l'hamiltonien n'est pas évidente du tout. Après avoir souligné les différences avec le cas classique, une interprétation dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, en accord avec les travaux de Nielsen, sera proposée. Avant de conclure, les deux principales limitations de la méthode seront présentées avec différents travaux et idées pour les surmonter. J'insisterai notamment sur l'intérêt énorme que représente l'élaboration d'un appareillage capable de faire de la spectroscopie de chaleur spécifique.

4.1 Mesures de chaleur spécifique

4.1.1 La chaleur spécifique

La chaleur spécifique ou capacité calorifique d'un corps est la quantité de chaleur qu'on doit lui fournir pour élever sa température d'une unité. Cette quantité dépend évidemment des conditions d'échauffement du corps. On distingue généralement la capacité calorifique

à pression constante c_p et la capacité calorifique à volume constant c_v [82]

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (4.1)$$

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4.2)$$

où U est la somme de l'énergie interne et de l'énergie cinétique – mais nous aurons la plupart du temps à ne considérer que des corps immobiles – et H est l'enthalpie du corps $H = U + pV$, V étant le volume du corps et p la pression appliquée.

Suivant les systèmes que l'on doit étudier, les grandeurs auxquelles on s'intéresse peuvent être différentes. Ainsi, si on considère par exemple un système magnétique, on a le premier principe de la thermodynamique qui peut s'écrire [83]

$$dU = \delta Q + \delta W_{pres} + \delta W_{magn} = TdS - pdV + HdM \quad (4.3)$$

où le travail magnétique intervient de la même façon que le travail des forces de pression – le paramètre extensif V étant remplacé par l'aimantation et le paramètre intensif p par le champ magnétique H . En définissant, à volume constant de nouveaux potentiels thermodynamiques

$$\begin{array}{ll} \text{Energie magnétique} & U \quad dU = TdS + HdM \\ \text{Enthalpie magnétique} & H = U - HM \quad dH = TdS - MdH \end{array} \quad (4.4)$$

on obtient les chaleurs spécifiques appropriées aux systèmes magnétiques

$$c_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_M \quad (4.5)$$

$$c_H = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_H \quad (4.6)$$

Ces grandeurs vérifient des lois analogues à celles vérifiées par c_V et c_p [83].

L'élévation de température que l'on mesure quand on fournit de la chaleur à un corps est régi par les excitations que l'on a induites dans ce corps. Une particularité très intéressante de la chaleur spécifique est que tous les modes d'excitation sont accessibles – au contraire, par exemple, d'une mesure magnétique qui ne donne accès qu'à l'aspect magnétique de l'échantillon–.

4.1.2 Intérêt de la mesure de chaleur spécifique

Le but ici n'est pas de faire une étude bibliographique complète des mesures de chaleur spécifique et de leur apport. Ceci, en plus d'être hors de propos, serait une tâche bien trop énorme à la vue du nombre de publications sur ce sujet. On cherchera simplement à montrer ce que peut apporter la chaleur spécifique dans le cas de mesures à basse température.

4.1.2.1 Comportement non singulier de la chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique à basse température permettent l'accès à un grand nombre d'informations sur les propriétés du matériau, qu'elles soient électriques, magnétiques ou encore liées au réseau. Elles sont assez vieilles puisque dès 1911, les travaux de Nernst et Lindemann [84] sur le Cu et le KCl permirent de montrer que le modèle d'Einstein des vibrations du réseau était incorrect aux basses températures et d'arriver au modèle de Debye [85]. L'avantage de travailler aux basses températures est que la contribution du réseau décroît très vite avec la température, ce qui permet d'arriver à un régime où sont accessibles à la fois les informations sur les phonons, et celles sur les autres excitations – électrique, magnétique... –. Un autre facteur très important dans l'intérêt suscité par l'étude de la chaleur spécifique à basse température est l'apparition de phénomènes physiques nouveaux dans cette gamme de température. Ainsi, le terme d'énergie kT diminuant, d'autres échelles d'énergie peuvent devenir prédominantes, rendant possible l'étude de nouveaux champs comme la supraconductivité, la physique des semi-conducteurs ou encore la physique mésoscopique.

A basse température, la chaleur spécifique à pression constante est donnée par [86]

$$c_p = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^{3/2} \quad (4.7)$$

où $\beta = 1944/\theta_D^3$ (c_p en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) avec θ_D la température de Debye, γ est directement proportionnel à la densité d'états à la surface de Fermi et δ donne la constante de couplage magnétique dans le cas d'excitations d'ondes de spin.

La dépendance en T^3 du terme de réseau est caractéristique d'un matériau tri-dimensionnel. On trouvera des comportements en T^2 et T pour des composés respectivement bi-dimensionnel et uni-dimensionnel. θ_D est la température au dessus de laquelle tous les modes de vibration commencent à être excités et en dessous de laquelle les modes commencent à être gelés. On peut aussi la regarder comme une mesure de la rigidité du cristal [87]. Si l'on regarde l'expression analytique de la chaleur spécifique du réseau [88], on s'aperçoit que celle-ci est reliée directement au spectre d'excitation des phonons. L'idée d'utiliser les mesures de capacité calorifique comme sonde de ce spectre, à la façon d'une spectrométrie de neutrons a donc été développée. Malheureusement, la dépendance en fonction de la température de la chaleur spécifique est très peu sensible à des changements dans le spectre d'excitations – pour un aperçu de cela, on pourra se reporter à [86, 88] et aux références citées –. Il demeure cependant que la connaissance de la température de Debye d'un matériau est d'une grande importance puisqu'elle décrit les propriétés thermiques du réseau et qu'elle permet de comparer rapidement des échelles d'énergie. D'autres techniques existent pour obtenir cette température de Debye, comme les mesures des propriétés élastiques, de compressibilité ou autres [86], mais la dépendance en température de la chaleur spécifique est la plus universellement utilisée.

La dépendance en T de la chaleur spécifique est très souvent masquée par celle en T^3 du réseau, notamment quand la température de Debye est élevée, et il faut aller à basse température pour l'observer. Le coefficient de cette dépendance donne alors directement la densité d'états au niveau de Fermi. La forme exacte de la surface de Fermi dans le cas des métaux n'est pas accessible, car la densité mesurée provient d'une moyenne des états à la surface de Fermi. Néanmoins, la mesure reste d'une grande importance pour la physique des solides puisque l'on sonde ainsi les excitations électroniques possibles. Dans le cas des alliages, cette chaleur spécifique électronique peut être directement corrélée avec la forme des bandes d'énergie.

Dans le cas de matériaux magnétiques, il faut distinguer les comportements. Ainsi, le diamagnétisme n'a que peu d'intérêt en chaleur spécifique car le comportement est indépendant de la température. Si on considère les corps ayant un moment magnétique, le comportement est paramagnétique et au dessous d'une température critique, le système des spins s'ordonne. Dans ce cas, les excitations possibles sont collectives : les ondes de spin et le paramètre physique intéressant est le couplage entre les moments à l'origine de l'effet collectif. La signature des excitations est très nette en chaleur spécifique puisque l'on obtient une dépendance en température en $T^{3/2}$. Le coefficient de cette dépendance est directement relié à la constante de couplage entre spins. La mesure de chaleur spécifique est ici aussi d'un grand intérêt. On peut remarquer que la loi en $T^{3/2}$ du comportement magnétique n'est vraie qu'aux températures moyennes. A basse température, les approximations faites dans le calcul ne sont plus valables et le comportement change, il peut ainsi devenir exponentiel. A haute température, on peut avoir des interactions entre magnons et la description en simples ondes de spin n'est alors plus valable [86].

On voit donc que dans le cas de comportements non singuliers, la mesure de chaleur spécifique permet de remonter à tous les paramètres physiques intéressants. Il faut néanmoins remarquer que les différentes dépendances en température ne sont pas toujours facilement distinguables, ce qui rend l'extraction des paramètres physiques parfois difficile. Ceci est le cas pour les ferromagnétiques métalliques pour lesquels la composante en $T^{3/2}$ est masquée par celle en T à basse température.

4.1.2.2 Comportement singulier de la chaleur spécifique

Dans le cas de comportements singuliers comme les changements de phase, les mesures de chaleur spécifique sont aussi d'une énorme utilité à la compréhension du phénomène. La principale qualité de ces mesures reste que toutes les excitations sont accessibles et, qu'ainsi, tous les changements de phase, qu'ils soient structurels, électroniques, magnétiques ou autres sont observables. La thermodynamique de ces changements d'état est alors directement accessible. Si l'on s'intéresse par exemple à une transition d'ordre ma-

gnétique à la température T_{mag} , l'entropie de la transition est directement donnée par $S = \int_{T_{mag}-\Delta T}^{T_{mag}+\Delta T} C/T dT$. Dans le cas d'une transition supraconductrice, le comportement en T au dessus de la transition est remplacé, au dessous de la transition, par un terme décroissant plus rapidement ayant un comportement dominant de la forme $\exp(-\Delta/k_B T)$. C'est un comportement d'activation thermique classique d'un système dont les états excités sont séparés du fondamental par une énergie 2Δ . Une fois de plus, le paramètre physique régissant le phénomène, ici Δ , est directement accessible par les mesures de chaleur spécifique.

4.1.2.3 Anomalie Schottky

Si l'on considère un système ayant des niveaux d'énergie discrets, l'espacement entre ces niveaux est reflété, dans les courbes de chaleur spécifique, sous la forme d'une anomalie, l'anomalie Schottky. Nous allons développer ici son étude. En effet, la discrétisation des niveaux d'énergie apparaît pour une particule de spin $s\hbar$ qui a $2s+1$ orientations possibles de son spin, et qui a donc, en présence d'un champ magnétique, des niveaux d'énergie discrets. Ceci est le cas du Fe_8 et nous retrouverons cette anomalie dans la suite. De plus, la remontée en T^{-2} qui peut être observée dans les courbes $C(T)$ à basse température provient de cette anomalie.

4.1.2.3.1 Calcul général de l'anomalie On considère un système ayant $m+1$ niveaux d'énergies $\epsilon_0, \epsilon_1, \dots, \epsilon_m$ comptées à partir d'une origine arbitraire. Ces niveaux ont des dégénérescences g_0, g_1, \dots, g_m . La probabilité p_r d'occuper le niveau r est donc

$$p_r = \frac{g_r \exp(-\epsilon_r/kT)}{\sum_{n=0}^m g_n \exp(-\epsilon_n/kT)} \quad (4.8)$$

Si l'on a N particules dans le système, l'énergie moyenne E à la température T est donnée par

$$E = \frac{N \sum_{n=0}^m \epsilon_n g_n \exp(-\epsilon_n/kT)}{\sum_{n=0}^m g_n \exp(-\epsilon_n/kT)} \quad (4.9)$$

On obtient la chaleur spécifique en dérivant cette expression (4.9) par rapport à la température: dE/dT . Afin de discuter des caractéristiques de cette anomalie, nous allons nous intéresser au cas le plus simple: un système à deux niveaux. Dans ce cas, la chaleur spécifique C_{Sch} est

$$\begin{aligned} C_{Sch} &= \frac{N (\epsilon_1 - \epsilon_0)^2 g_0}{k_B T^2} \frac{\exp(-(\epsilon_1 - \epsilon_0)/kT)}{g_1 [1 + (g_0/g_1) \exp(-(\epsilon_1 - \epsilon_0)/k_B T)]^2} \\ &= R \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{g_0}{g_1} \frac{\exp(-\Delta/T)}{[1 + (g_0/g_1) \exp(-\Delta/T)]^2} \end{aligned} \quad (4.10)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, $\Delta = (\epsilon_1 - \epsilon_0)/k_B$ la séparation d'énergie mesurée en Kelvin entre les deux niveaux. On trouve facilement le comportement dans les deux

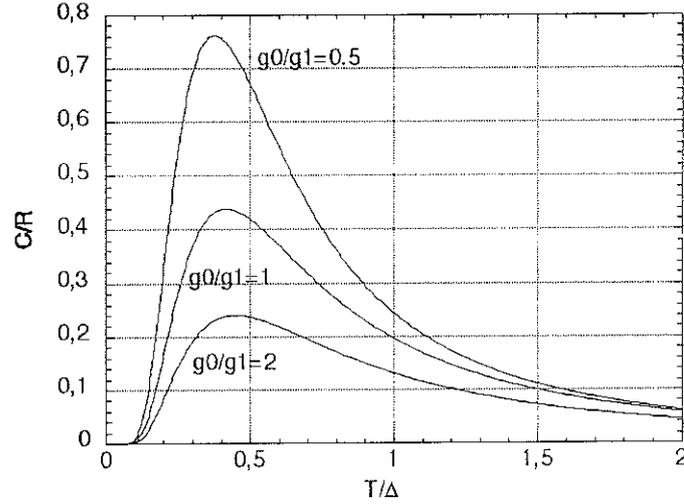


FIG. 4.1 – Chaleur spécifique d’une anomalie Schottky pour différentes valeurs du rapport des dégénérescences.

limites haute et basse températures, en développant l’expression (4.10) par rapport à Δ/T

$$C_{Sch} = R \left(\frac{g_1}{g_0} \right) \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 \exp \left(-\frac{\Delta}{T} \right) \quad T \ll \Delta \quad (4.11)$$

$$= R g_0 g_1 (g_0 + g_1)^{-2} \left(\frac{\Delta}{T} \right)^2 \quad T \gg \Delta \quad (4.12)$$

Dans la limite $T \ll \Delta$, le niveau bas est principalement occupé et l’autre très faiblement. Quand la température décroît, les excitations¹ tendent vers zéro car la probabilité d’occuper le niveau “haut” tend vers zéro. Ainsi, la chaleur spécifique tend vers zéro. Dans la limite $T \gg \Delta$, on tend vers l’équipartition des deux niveaux. Les excitations tendent donc vers zéro. Ainsi, dans cette limite, la chaleur spécifique tend aussi vers zéro. Entre ces deux limites, on a $T \approx \Delta$ – cf figure (4.1) – . On a alors, un maximum d’excitations possibles et donc un pic de chaleur spécifique. Ce maximum se trouve à $T = 0.42\Delta$ dans le cas où $g_1/g_0 = 1$, et la valeur du maximum est donnée par $C_{Sch} = 3.6 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ – on se reportera au tableau p104 de [86] pour obtenir la position et la hauteur de l’anomalie pour différents g_1/g_0 – . Si l’on compare la valeur du maximum aux contributions typiques du réseau et des électrons à 4K soit $10^{-2} \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, on s’aperçoit que cette anomalie va dominer dans cette gamme de température. On obtient facilement l’entropie de cette anomalie en intégrant C_{Sch}/T . Dans le cas d’un système à deux niveaux, cette entropie est égale à $S = R \ln[1 + (g_1/g_0)]$.

On voit donc que dans le cas d’un système à deux niveaux, on peut utiliser différents résultats de l’expérience – position et hauteur du pic, comportements à haute et basse températures – pour déterminer les paramètres du systèmes – g_0 , g_1 , Δ – . La difficulté réside dans l’extraction de l’anomalie de la courbe expérimentale – un test de la validité de

1. On appelle ici excitation le passage d’un spin du niveau bas fondamental vers l’état excité.

l'extraction est en général fourni par la comparaison de l'entropie calculée et de celle mesurée. Comme on l'a dit précédemment, cette opération est assez facile à basse température car l'anomalie domine le comportement de la chaleur spécifique en fonction de la température. Dans le cas d'un système comportant plus de niveaux, l'analyse n'est plus aussi facile et les paramètres ne s'obtiennent pas directement. Il faut en général partir d'un modèle des niveaux, faire le calcul de la chaleur spécifique et la comparer à la mesure. De plus, l'origine de la différence d'énergie entre les deux niveaux peut être de différentes natures – effet du champ cristallin dans un solide, interactions dipolaires magnétiques, interactions d'échange avec les voisins, . . . – et la mesure de chaleur spécifique est une mesure globale. Il faut donc la relier à d'autres mesures – EPR, X, . . . – pour obtenir l'origine du splitting

4.1.2.3.2 Exemple: sels paramagnétiques Des exemples de systèmes pour lesquels on observe une telle anomalie sont donnés par les sels paramagnétiques. Dans ces systèmes, les niveaux d'énergie sont espacés de 1 à 10 K et on observe donc une variété d'anomalies Schottky. La figure (4.2), tirée de [89], représente la chaleur spécifique du $\alpha\text{-NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ mesurée entre 1 K et 10 K. Les ions Ni^{2+} ont trois niveaux d'énergie si l'on prend en compte la levée de dégénérescence par le champ cristallin. Bien que des calculs approximatifs semblent suggérer la présence de seulement deux niveaux, le meilleur accord entre les courbes calculées et mesurées est obtenu pour trois niveaux distants de 6.44 K et 7.26 K du fondamental. Connaissant ces niveaux, on peut alors calculer d'autres propriétés physiques comme l'aimantation ou la susceptibilité. On voit sur la figure (4.2) que la comparaison globale entre la courbe calculée et la courbe mesurée ne peut se faire qu'en prenant en compte la chaleur spécifique du réseau mais que dans cette gamme de températures, l'anomalie domine le comportement de la chaleur spécifique en fonction de la température, conformément à la discussion précédente.

4.1.2.3.3 Interactions hyperfines: remontée en T^{-2} La présence de moments magnétiques nucléaires dans le système que l'on étudie donne aussi naissance à des anomalies Schottky. Ainsi, l'interaction hyperfine entre les moments magnétiques nucléaires et électroniques – dans les sels paramagnétiques et les systèmes possédant un ordre de spin électronique – provoque des séparations entre les niveaux d'énergie de $\Delta = 0.001$ à 0.1 K. De telles séparations entre niveaux peuvent aussi être dues aux interactions entre le moment quadrupolaire du noyau – si celui-ci en a un – et le champ cristallin. Ces pics peuvent être observés dans certains cas, comme par exemple dans l'Holmium [90, 91], où la température du maximum – ici 0.3 K – reste dans les gammes de travail. Mais le moment nucléaire est en général très petit devant le moment électronique et les anomalies nucléaires arrivent vers 10^{-2} K alors que les pics électroniques sont présents de 1 K à 10 K. On observe alors ces anomalies par la remontée de la courbe de chaleur spécifique à basse température due au comportement en T^{-2} (4.12) de la partie haute température de l'anomalie. Ce compor-

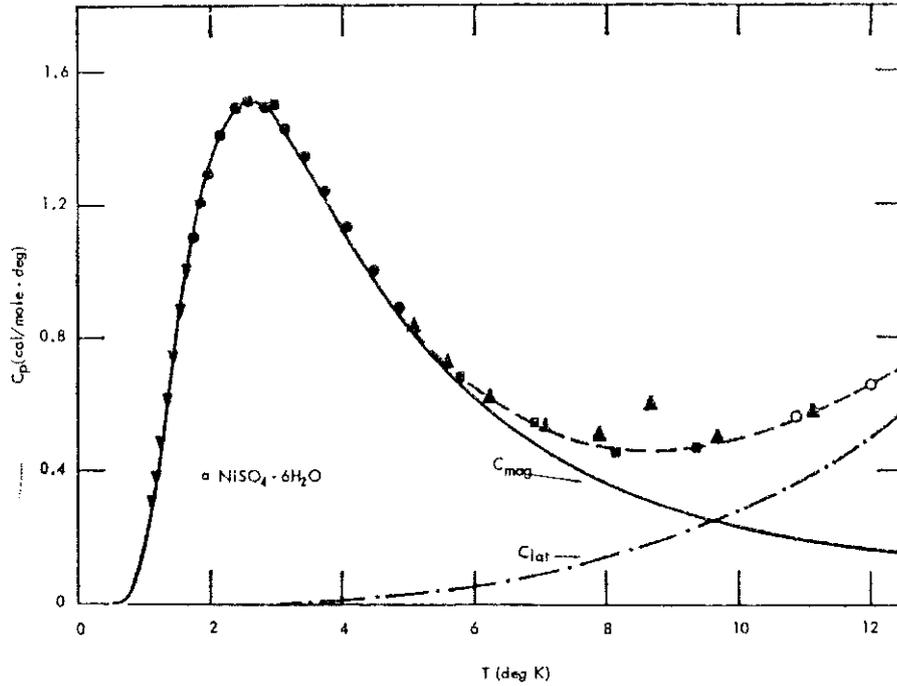


FIG. 4.2 – Chaleur spécifique de $\alpha\text{-NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$. La ligne pleine donne la chaleur spécifique magnétique calculée, la ligne en tirets et points la chaleur spécifique du réseau et la courbe en tirets la somme des deux. Courbe extraite de [86].

tement est très important car il est la signature de la présence de moments magnétiques nucléaires. Il peut alors permettre de remonter à ce moment nucléaire. Il a été observé à la fois sur le Mn_{12} et sur le Fe_8 par Novak et collaborateurs [92, 93, 94]. De par la présence des atomes de Vanadium, nous nous attendions à observer cette remontée dans nos mesures sur le V_{15} . On peut remarquer pour conclure ici que, si cette anomalie nucléaire apparaît pour des températures beaucoup plus basses que l'anomalie électronique, elle peut arriver même dans des systèmes diamagnétiques.

4.1.3 Techniques de mesure

Le principe de la mesure de chaleur spécifique est très simple : on envoie une quantité de chaleur connue δQ et on note l'élévation de température δT qui en résulte. La chaleur spécifique est alors donnée par

$$C_x = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\delta T} \quad (4.13)$$

avec x le paramètre maintenu constant dans la transformation. En revanche, sa mise en application est beaucoup plus délicate. La principale raison est que l'échantillon que l'on mesure est toujours relié thermiquement à son environnement. Un paramètre important pour ces mesures est donc la conductance thermique du lien entre l'échantillon et l'environnement. Mais d'autres grandeurs interviennent comme le temps de retour au bain de la chaleur et les temps de diffusion interne de la chaleur. Nous allons voir cela à travers un

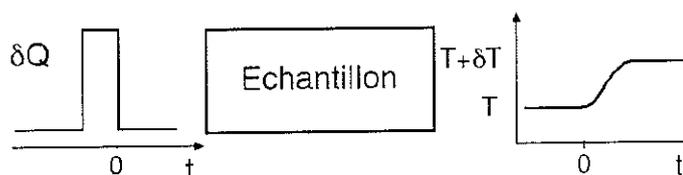


FIG. 4.3 – Principe de la mesure de chaleur spécifique adiabatique. L'échantillon est isolé thermiquement de son environnement.

rapide tour d'horizon des principales techniques de mesure de chaleur spécifique que l'on peut utiliser pour l'étude de solides ou de couches minces – pour une revue plus approfondie, on pourra se reporter à [88, 95] et aux références qu'ils mentionnent –. Les techniques basées sur une modulation de la température seront vues ultérieurement.

4.1.3.1 Méthode adiabatique

Cette méthode est, dans le principe, la plus simple. On considère un échantillon isolé à la température T comme représenté sur la figure (4.3). En envoyant une quantité de chaleur δQ connue, la température de l'échantillon augmente d'une valeur δT et on peut alors utiliser (4.13) pour déterminer la chaleur spécifique. Différentes formes de $P(t)$ peuvent être utilisées suivant que l'on veut travailler de façon discrète ou continue. La littérature sur ce sujet est très abondante car elle couvre tous les domaines de la physique de la matière condensée et on donnera seulement des exemples pour la mesure discrète [96] et continue [97].

Le schéma (4.3) est un cas idéal. Dans la réalité, l'échantillon est toujours relié à un bain thermique par une fuite de conductance K_b . Celle-ci peut avoir de nombreuses origines comme, par exemple, les fils d'amenée de courant des thermomètre et chauffage. On a alors le schéma plus général représenté figure (4.4). Le but d'un dispositif expérimental conçu pour cette méthode est donc de diminuer au maximum les fuites vers le bain, soit en diminuant au maximum K_b , soit en annulant $(T - T_b)$ à tout instant, soit encore en travaillant dans le mode isopéribol² comme par exemple dans [98]. Dans le premier cas, on s'aperçoit que l'on aura toujours une conductance K_b finie. Or, si la fuite existe, l'adiabaticité ne peut être atteinte dans l'absolu. On peut néanmoins se mettre dans des conditions où la perte – ou le gain – d'énergie par la fuite est négligeable dans le temps de mesure. Il faut alors comparer "le temps de retour au bain" de la chaleur $\tau_b = C/K_b$ au temps de mesure. Ici C est la capacité calorifique totale, somme des capacités calorifiques de l'échantillon, du porte-échantillon, du thermomètre et du chauffage. Ainsi, si cette technique fonctionne très bien avec de gros échantillons – quelques grammes – puisque la résolution atteinte est de $\Delta C/C \approx 10^{-3}$ [96] et même avec des plus petits – quelques

2. Si le δQ fait passer de T_1 à T_2 , on règle le bain à $((T_1 + T_2)/2)$ de manière à avoir un bilan d'échange de chaleur entre le bain et l'échantillon nul.

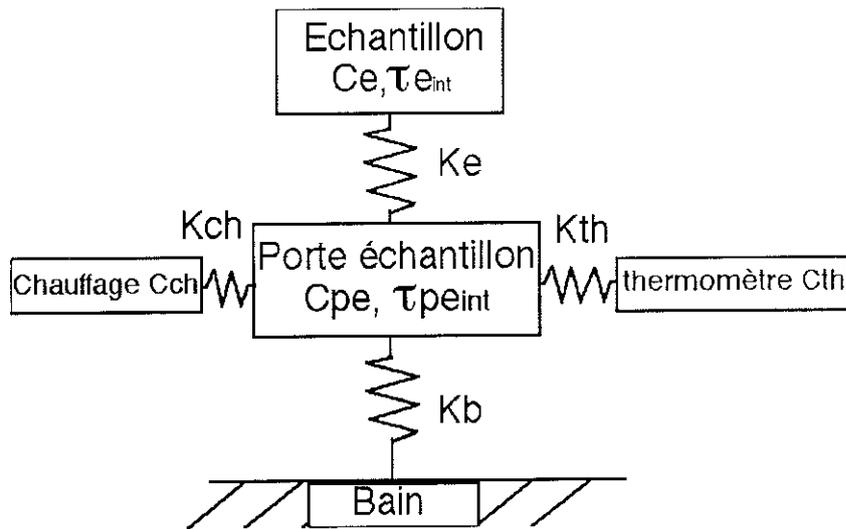


FIG. 4.4 – Schéma de principe d'un dispositif expérimental de chaleur spécifique. Les K_i représentent les conductances thermiques, les C_i les chaleurs spécifiques des différents éléments et les $\tau_{i,int}$ les temps de diffusion interne de la chaleur dans l'échantillon et le porte-échantillon.

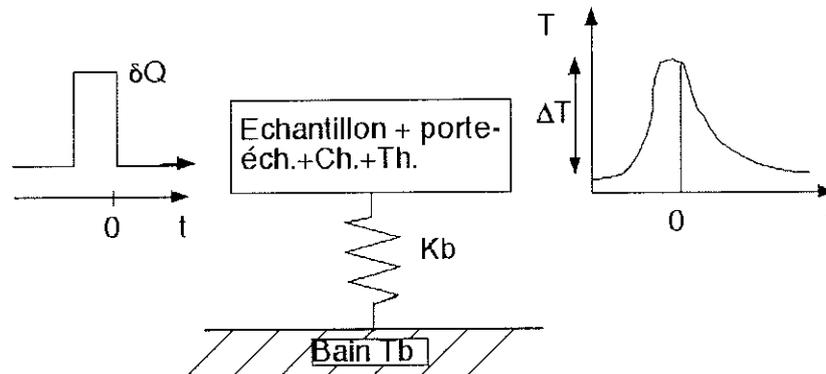


FIG. 4.5 – Schéma du principe de la mesure de chaleur spécifique par relaxation.

milligrammes – dans le cas continu où on peut atteindre une résolution de $7 \cdot 10^{-4}$ [97], elle n'est pas adaptée à l'étude de plus petits échantillons. Si l'on considère des monocristaux ayant une masse de quelques micro-grammes, on voit que τ_b est divisé par un facteur 1000 et que l'on ne se trouve dans les conditions adiabatiques que pendant un temps très court insuffisant à l'expérience. Il faut alors changer de technique.

4.1.3.2 Méthode de relaxation

4.1.3.2.1 Méthode du pulse de chaleur On ne cherche plus à mettre l'échantillon dans des conditions d'adiabaticité parfaite et on se trouve dans la configuration de la figure (4.4). Quand on envoie un pulse de chaleur δQ sur l'échantillon, la température de celui-ci s'élève d'une quantité ΔT comme représenté figure (4.5). Il suffit donc dans le principe de connaître cette élévation de température, et la chaleur spécifique sera donnée par le rapport $\delta Q / \Delta T$ [99, 101]. Cela n'est pas si simple dans la pratique car l'échantillon est relié

au bain par une fuite thermique et on a donc une perte d'énergie dès que l'on commence à chauffer. L'élévation de température que l'on lit est alors inférieure à l'élévation ΔT_{eff} qui résulterait du pulse si on n'avait aucune perte. Pour déterminer ce ΔT_{eff} , on utilise une méthode graphique expliquée en [99, 100]. Il faut, pour employer cette méthode, que le temps de montée τ_m de la température après le pulse soit beaucoup plus court que le temps de décroissance τ_d . τ_m est régi par la diffusivité interne de l'échantillon et $\tau_d = \tau_b$. On ne peut donc mesurer que des échantillons ayant de bons coefficients de diffusivité thermique. De plus, la méthode graphique est assez lourde à mettre en place ainsi qu'à automatiser. Ce sont principalement ces deux raisons qui font que la méthode qui suit est beaucoup plus représentée dans la littérature.

4.1.3.2 Méthode de relaxation Cette méthode est due à Bachmann et collaborateurs [102]. On garde le même schéma expérimental que pour la méthode par pulse (figure (4.4)). Ici, on va chercher à mesurer τ_b et à en déduire C .

Si l'on considère que la fuite thermique K_b est constante, la réponse du système à un échauffement est alors décrite par une équation différentielle

$$C \frac{dT}{dt} = K_b(T - T_b) \Rightarrow T = T_b + \Delta T \exp\left(-\frac{t}{\tau_b}\right) \quad (4.14)$$

avec ΔT l'élévation de température due à l'échauffement comme représenté sur le schéma (4.5). Ce ΔT doit être petit devant la température de l'échantillon afin d'agir comme une faible perturbation à T bien définie et connue. On envoie donc un pulse de chaleur sur l'échantillon et on enregistre la variation de température qui nous donne τ_b . K_b ayant été étalonnée au préalable, on obtient ainsi la chaleur spécifique C totale.

Cette méthode a l'avantage de pouvoir être utilisée même quand la conductivité thermique de l'échantillon est faible, ou que les résistances thermiques de contact entre le porte-échantillon et les chauffages et thermomètre sont grandes. On peut moyennner le signal en répétant périodiquement les pulses de chaleur. Elle permet la mesure de très petits échantillons avec une très bonne résolution et, dès 1972, Greene et collaborateurs l'ont utilisée pour la mesure de couches minces [103]. Plus récemment, Denlinger et collaborateurs, en utilisant un porte échantillon composé d'une membrane de nitrure de silicium, s'en sont servi pour mesurer des échantillons de quelques microgrammes: couches minces d'aluminium et d'or [104].

4.1.3.2.3 Chaleur spécifique dépendante du temps

4.1.3.2.3.1 Comment définir $C(t)$??: Pour un système à l'équilibre, la chaleur spécifique thermodynamique mesure les excitations qui lui sont accessibles. Mais, si on a équi-

libre macroscopique, celui-ci n'est qu'une moyenne de l'état microscopique qui, lui, n'est pas à l'équilibre. La chaleur spécifique que l'on mesure provient donc de cette moyenne. Plaçons nous maintenant au cours de la relaxation du système vers son état d'équilibre à un temps t_0 pour lequel il n'a pas encore atteint cet équilibre thermodynamique mesurons la chaleur spécifique à cet instant. Le résultat $C(t_0)$ que l'on obtient va, de manière analogue au cas précédent, provenir d'une moyenne de tous les événements rapides du système qui ont eu lieu pour $t_0 > t > 0$. Mais ce système relaxe vers son état d'équilibre. Cela signifie qu'il existe des processus ayant un temps caractéristique $\tau \approx t_0$ ou $\tau > t_0$. Dans le cas où $\tau \gg t_0$, ils sont si lents que le système se trouve quasiment à l'équilibre et la chaleur spécifique sera la même, qu'elle soit mesurée à t_0, t_1, \dots, t_n avec $t_i \ll \tau$. On ne verra donc pas de dépendance temporelle. Si, au contraire, on a $t_0 < t_1$ et $t_0, t_1 \approx \tau$ on aura $C(t_0) \neq C(t_1)$. Cela signifie que les excitations possibles du système évoluent au cours du temps avec un temps caractéristique du même ordre de grandeur que t_0 – la durée de la mesure étant brève devant ce temps –. Cette évolution est accessible par les mesures de chaleur spécifique faites en différents instants.

4.1.3.2.3.2 Mesure de $C(t)$ avec la méthode du pulse de chaleur : Lasjaunias et collaborateurs ont mesuré, sur le composé $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ à onde de densité de charge, une relaxation non exponentielle après un pulse de chaleur appliqué pendant moins d'une seconde [105]. Ils ont observé que cette cinétique de relaxation était très sensible à la durée du pulse de chaleur. Avec ces deux arguments, ils ont déduit qu'ils mesuraient une chaleur spécifique dépendante du temps. Pour obtenir cette grandeur, ils ont soustrait les contributions des addenda, phonons, ... non dépendantes de la fréquence et, en reprenant la méthode de mesure décrite plus haut, ils ont obtenu C_p correspondant aux excitations à temps courts – de l'ordre de la seconde –. En faisant varier la longueur du pulse de chaleur, ce qui correspond à faire varier le temps d'attente, ils ont pu mesurer la dépendance temporelle de la chaleur spécifique. Ces mesures ont été complétées par des mesures employant la technique de relaxation. Ils ont pu conclure ainsi qu'il existait des modes de basse énergie qui étaient fortement découplés du bain de phonons et que l'augmentation de C_p avec la durée du pulse était une indication de la façon dont la chaleur était peu à peu transférée à ces modes.

Ces mesures ont été faites sur des échelles de l'ordre de la seconde. Mais on peut diminuer cette échelle de manière à accéder à des phénomènes plus rapides. C'est ce qu'on fait par exemple Loponen et collaborateurs [106, 107] en utilisant des pulses de durée constante. Ils se sont intéressés à la dynamique de matériaux amorphes et plus précisément à de la silice SiO_2 . Les propriétés thermiques et de transport de ces matériaux pour des températures inférieures à 1 K sont interprétées avec succès par un modèle d'effet tunnel dans une distribution de systèmes à deux niveaux [108, 109]. La possibilité de voir les

conséquences de cette distribution de temps de relaxation dans des mesures de $C(t)$ a motivé leur travail. Ils ont appliqué des pulses très rapides de chaleur, de longueur fixe égale à $1 \mu s$, et ont enregistré la relaxation de température résultante. Ils ont clairement observé deux régimes exponentiels dont l'extrapolation à temps nul leur a donné le ΔT initial nécessaire à la détermination de C . Ils ont pu observer qu'aux temps courts – $t \sim 10 \mu s$ – le gaz de phonons était chauffé mais découplé des états tunnel, la chaleur spécifique étant alors celle des phonons. A des temps plus longs, on avait couplage et donc augmentation de $C(t)$.

4.1.3.2.3.3 Mesure de $C(t)$ avec la méthode de relaxation : Cette étude dynamique peut aussi se faire par la méthode de relaxation. C'est, par exemple, ce qu'ont fait Sales et collaborateurs [110] au sujet de Mn_{12} . Ils ont enregistré la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique après avoir appliqué un pulse de chaleur, la longueur de celui-ci variant de 2 s à 5 s environ. Ils ont obtenu des courbes analogues à celles de Fominaya et collaborateurs [111, 112] et ont pu les interpréter à l'aide de la loi d'Arrhénius et d'une expression phénoménologique de la barrière effective.

Nous venons donc de voir différentes façons de mesurer la chaleur spécifique d'un système et sa dépendance en fonction du temps qui permet d'accéder à la cinétique du système. Mais une autre possibilité pour mesurer la chaleur spécifique existe, qui consiste à moduler la température de l'échantillon. C'est cette méthode ainsi que les nombreux avantages qu'elle possède que nous allons maintenant développer.

4.2 Méthode alternative

4.2.1 Rapide historique

La première mesure de chaleur spécifique en fonction de la fréquence remonte au début du siècle, en 1911. Corbino [113] développa la théorie et indiqua comment utiliser la résistance électrique d'un échantillon conducteur pour mesurer les oscillations de température. Il détecta les oscillations de température en enregistrant l'amplitude du troisième harmonique du signal créant la base de la méthode appelée " 3ω " sur laquelle nous reviendrons. D'autres avancées ont été faites ensuite et on pourra se reporter à l'article de revue de Gmelin [114]. Mais ce sont les travaux de Handler et collaborateurs [115] et surtout Sullivan et Seidel en 1966/67 [116, 117, 118] qui ont marqué un tournant dans cette méthode, appelée aussi calorimétrie AC. En envoyant une puissance alternative à la pulsation ω dans un échantillon à l'aide d'un chauffage, ils mesurent directement la chaleur spécifique de l'échantillon grâce à l'amplitude T_{AC} de l'oscillation de température qui en résulte. Cette méthode permet de mesurer la chaleur spécifique de n'importe quel échantillon –

avec quelques restrictions que nous verrons, par exemple le fait que les temps de diffusion interne de l'échantillon doivent être petits devant le temps de mesure $1/\omega$. Elle a l'énorme avantage d'être une mesure permanente et de pouvoir être moyennée ce qui augmente considérablement sa résolution. Son principe la prédestine à la mesure de très petits échantillons [119]. Elle peut, de plus, être employée dans la plupart des situations, que ce soit sous fort champ magnétique ou sous haute pression. Elle a donc été utilisée intensivement dans tous ces cas de figure et on pourra se reporter à [114] ainsi qu'aux références incluses pour une description plus précise.

Cette méthode a un autre avantage important : elle permet des mesures dynamiques. Ainsi, en faisant varier la fréquence de travail on peut espérer faire une spectroscopie thermique de l'échantillon – ceci est développé dans la suite –. Mais, comme cela a déjà été évoqué, il existe des restrictions qui limitent la plage de fréquences accessibles notamment vers les hautes fréquences. Cette plage se trouve la plupart du temps très étroite. Pour contourner cette difficulté et en s'inspirant des travaux de Corbino [113], Birge et Nagel [120, 121, 122] ont développé une nouvelle méthode appelée la méthode "3 ω ". Dans cette méthode, où la mesure est effectuée de manière non adiabatique, le chauffage et le thermomètre sont constitués par la même résistance métallique. Ils ont immergé celle-ci dans un liquide. En faisant passer un courant à la pulsation ω , on chauffe le liquide à la pulsation 2ω . En mesurant la composante à 3ω sur la résistance, on peut enregistrer l'amplitude de l'oscillation de température T_{AC} ainsi que son déphasage par rapport à l'excitation. L'avantage de cette méthode est que la limite en haute fréquence est désormais fixée par l'épaisseur de l'élément chauffage/thermomètre et non plus par la taille et la conductivité thermique de l'échantillon. Ils ont pu ainsi explorer cinq décades de fréquences de 0.01 Hz à 3000 Hz [122]. L'amplitude de l'oscillation T_{AC} mesurée est proportionnelle à $\sqrt{1/(\kappa(\omega)C_p(\omega))}$. Ils ont donc une mesure du produit $\kappa(\omega)C_p(\omega)$ et non directement de $C_p(\omega)$. En utilisant deux géométries différentes pour l'élément chauffage/thermomètre, ils peuvent séparer κ et C_p . Cette technique leur a permis d'étudier différents liquides surfondus près de la transition vitreuse [120, 121, 123]. Mais elle n'est pas restreinte à l'étude des liquides et peut s'employer dans le cas des solides. C'est ce qu'ont fait par exemple Jeong et collaborateurs [124]. Ils ont étudié le Gadolinium près de son point de Curie en utilisant eux aussi deux géométries différentes : un échantillon plan sur lequel a pu être déposé l'élément chauffage/thermomètre, et un fil de Gadolinium qui a servi lui même d'élément en plus d'échantillon. Ils ont ainsi démontré la faisabilité de la technique. Mais celle-ci nécessite un échantillon assez gros – afin que l'on puisse déposer dessus l'élément sensible –. Celui qu'ils ont utilisé était polycristallin et ils n'ont pas pu conclure quant aux résultats de leur mesure.

Afin de pouvoir étudier des échantillons très petits – au cours de ce travail, la masse des cristaux de Fe_8 était de l'ordre du μg –, nous avons choisi la méthode AC que nous

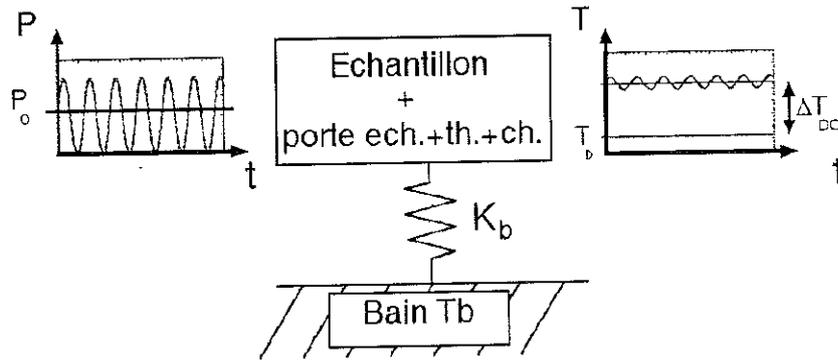


FIG. 4.6 – Schéma du principe de la mesure de chaleur spécifique par la méthode AC : en envoyant une puissance alternative, on récupère une composante alternative de température ainsi qu'une composante continue.

développons dans la suite.

4.2.2 Principe de la méthode AC

Le principe de la méthode est simple, on envoie une puissance oscillante sur un échantillon à l'aide d'un chauffage et on récupère une température oscillante comme représenté en figure (4.6). Dans la réalité, il faut prendre en compte la diffusion thermique dans les différentes parties du système et considérer le système complet comme représenté figure (4.4). Le calcul de l'amplitude de l'oscillation de température et du déphasage résultants a été fait à de nombreuses reprises [117, 118, 125, 126] et on ne le reprendra pas ici. Nous allons, par contre, discuter du résultat en soulignant les hypothèses et les conditions de travail. Pour simplifier, on va considérer un système où le thermomètre et le chauffage sont parfaitement couplés au porte-échantillon, sur lequel nous déposerons notre échantillon, comme représenté sur la figure (4.7). Cette hypothèse est justifiée ici car, comme nous le verrons, le chauffage et le thermomètre sont déposés en couche mince et le contact thermique est très bon.

Si l'on envoie une puissance alternative

$$P = P_0 (1 + \cos \omega t) \quad (4.15)$$

on obtient, en prenant en compte la diffusivité à l'intérieur des différents éléments et en se plaçant en régime permanent [125, 126]

$$T = T_b + \frac{P_0}{K_b} + \frac{P_0}{\omega C} \frac{1}{\sqrt{\left[1 + \frac{1}{(\omega \tau)^2} + (\omega \tau_{int})^2 + \frac{2}{3} \frac{K_b}{K_e}\right]}} \cos(\omega t - \phi) \quad (4.16)$$

où $\tau = C/K_b$ est le temps caractéristique de retour au bain, $\tau_{int}^2 = \tau_{e_{int}}^2 + \tau_{pe_{int}}^2$ le temps caractéristique de diffusion interne, $C = C_e + C_{pe} + C_{ch} + C_{th}$ la chaleur spécifique totale somme des chaleurs spécifiques de l'échantillon C_e , du porte-échantillon C_{pe} , du chauffage

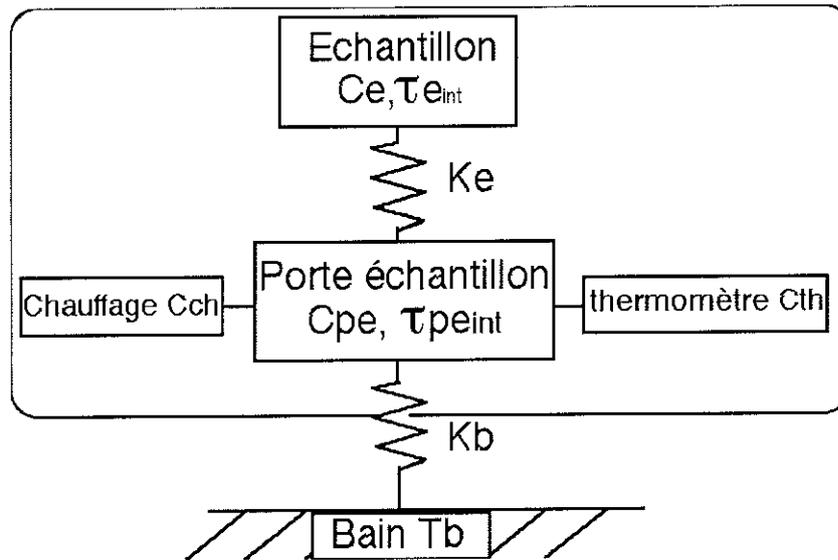


FIG. 4.7 – Schéma du principe de la mesure de chaleur spécifique par la méthode AC. On considère les chauffage et thermomètre parfaitement couplés au porte-échantillon. Le but de la méthode est que la zone encadrée oscille en phase tout en étant dans des conditions de quasi-adiabaticité.

C_{ch} et du thermomètre C_{th} ; $\phi = \phi_e + \phi_{pe} + \phi_g$ avec $\phi_e = \omega\tau e_{int}$, $\phi_{pe} = \omega\tau pe_{int}$ et $\phi_g = \omega\tau$ le déphasage entre l'excitation P et la réponse T_{AC} .

Le principe de la mesure est de se trouver dans des conditions de quasi-adiabaticité. Ceci signifie que le temps caractéristique de la mesure $1/\omega$ est très petit devant le temps caractéristique de retour au bain τ , de façon que sur une oscillation de température, l'énergie que l'on a envoyée avec le chauffage ne soit pas partie vers le bain par la fuite thermique. De plus, la chaleur diffuse à l'intérieur d'un matériau et ne se propage pas. Cela implique que si cette chaleur est envoyée de façon alternative, un phénomène analogue à l'effet de Peau dans les conducteurs soumis à une onde électromagnétique se produit : l'amplitude l'oscillation de température diminue exponentiellement dans une direction orthogonale à la surface du matériau tandis qu'elle se déphase continuellement³. Or, on veut que la température du domaine encadré de la figure (4.7) oscille en phase. Ceci n'est possible que si la diffusion de la chaleur dans ce domaine est très rapide devant l'oscillation de température, c'est à dire que les temps de diffusion interne de la chaleur τ_{int} sont très petits devant la période de l'oscillation $1/\omega$. Enfin, il faut que l'échantillon soit le mieux possible couplé au porte-échantillon. Dans ce cas, $K_e \gg K_b$.

Si l'on regroupe ces conditions et que l'on regarde l'effet sur (4.16), on obtient

$$\omega\tau \gg 1 \text{ et } \omega\tau_{int} \ll 1 \quad (4.17)$$

3. C'est le phénomène qui explique que dans une cave, à l'intérieur d'un milieu de mauvaise conductivité thermique comme la terre, la température soit peu sensible aux alternances jour/nuit – fréquence rapide –, mais plus sensible aux alternances été/hiver – fréquence lente –.

$$T = T_b + \frac{P_0}{K_b} + \frac{P_0}{\omega C} \sin(\omega t) \quad (4.18)$$

En mesurant l'amplitude de l'oscillation de température dans les conditions définies par (4.17), on obtient directement la chaleur spécifique totale, somme de la chaleur spécifique de l'échantillon et de celle des addenda – porte-échantillon, thermomètre, chauffage –. Ces conditions (4.17) sont vérifiées expérimentalement en traçant ωT_{AC} en fonction de ω avec T_{AC} l'amplitude de l'oscillation de température. Quand les conditions (4.17) sont vérifiées, on a $\omega T_{AC} = cste$, on parle de “plateau adiabatique” .

4.2.3 Avantages - Limitations de la méthode

On trouvera une liste détaillée des avantages et limitations de cette méthode dans [114]. On peut néanmoins en commenter certains ici. Le point fort de la méthode est de superposer à une température de base, qui peut être réglée très précisément de façon indépendante, une oscillation, et de travailler en régime permanent. On aura donc une grande résolution en température et, avec la possibilité de moyennner par le biais d'une détection synchrone, une très grande sensibilité dans les mesures de chaleur spécifique. Cette méthode peut, de plus, être utilisée dans de nombreuses conditions expérimentales – pression, champ magnétique. . . –. Elle est particulièrement adaptée à la mesure de très petits échantillons – nos échantillons ont une masse de l'ordre de $1 \mu g$ –. Sa principale limitation réside dans la précision sur la valeur absolue de la chaleur spécifique qui est assez faible – 1-10% –. C'est pourquoi cette méthode est souvent utilisée pour mesurer des variations de chaleur spécifique. Il faut noter néanmoins que les échantillons sont si petits que l'incertitude dans la mesure de leur masse avec les appareils présents dans le laboratoire est souvent supérieure à ces 10%.

Une des caractéristiques de la méthode est de mesurer une chaleur spécifique dépendante de la fréquence. On pourra ainsi accéder à la dynamique de l'échantillon à travers la mesure soit de la norme $C(\omega)$ et de la phase $\phi(\omega)$, soit des parties réelle $C'(\omega)$ et imaginaire $C''(\omega)$ et c'est sur ce point que réside le travail exposé ici. Ceci est donc un avantage très important de la méthode qu'il faut relativiser par la faible plage de fréquences accessibles définie par (4.17). Reste que la question de savoir ce que l'on mesure vraiment avec cette méthode est toujours fortement discutée dans la littérature.

4.3 Que mesure-t-on dans le cas statique??

Comme on l'a vu dans le paragraphe 4.1.3.2.3.1, une mesure “statique” signifie que le temps de mesure est très long devant l'ensemble des temps de réponse du système étudié. C'est dans ce cadre que l'on se situe dans cette partie.

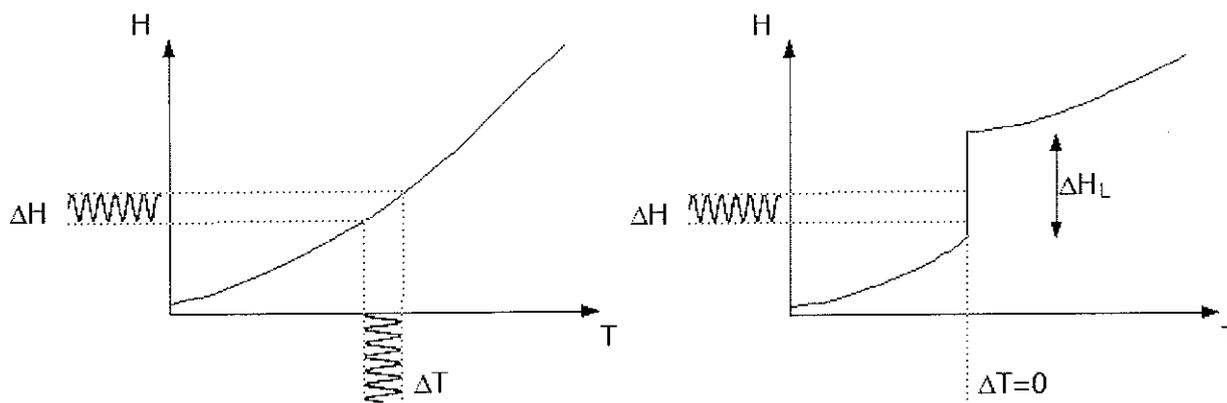


FIG. 4.8 – Principe de la mesure par modulation de température dans deux cas : à gauche la courbe d'enthalpie ne présente pas d'anomalie; à droite, on est en présence d'une transition du premier ordre avec chaleur latente ΔH_L

Le paramètre physique important dans un phénomène thermique est la dépendance en fonction d'un paramètre x – température le plus souvent mais aussi champ, ... – de l'énergie ou de l'enthalpie $H(x)$. C'est cette quantité que l'on cherche à mesurer dans les expériences de calorimétrie. Néanmoins, on se contente dans la plupart des cas de la pente de cette quantité en fonction de la température, c'est à dire qu'on mesure la chaleur spécifique $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ en fonction du paramètre x . Dans le cas d'un comportement régulier des fonctions thermodynamiques, c'est à dire en dehors des transitions de phase, la physique des phénomènes est contenue dans cette grandeur – revenir à l'enthalpie peut se faire par intégration moyennant la connaissance de la constante additive –. Dans le cas d'un comportement singulier et notamment dans le cas d'une transition de phase ce passage entre l'enthalpie et sa dérivée n'est plus aussi simple. Par exemple, dans le cas d'une discontinuité de H , on ne peut plus dériver cette grandeur et, réciproquement, la donnée expérimentale de la chaleur spécifique ne permet plus de revenir à l'enthalpie. Il faut donc savoir quelle grandeur nous donnera les informations et ceci dépend de l'ordre de la transition – pour une description rapide de la classification de ces transitions, on pourra se reporter à [127] –. Ainsi, pour une transition du second ordre, l'information sur la chaleur spécifique au voisinage de la transition est nécessaire à l'analyse des fluctuations critiques. Par contre, dans une transition du premier ordre, ce sont les informations sur la chaleur latente ΔH_L qui sont importantes.

En travaillant à pression constante, on a la relation thermodynamique $\delta Q = dH$. Envoyer un flux de chaleur alternatif revient donc à envoyer un flux d'enthalpie alternatif dans l'échantillon et on peut raisonner avec la figure (4.8). On a représenté sur cette figure le principe de la mesure dans deux cas : à gauche un cas où la courbe d'enthalpie ne présente pas d'irrégularité et à droite le cas d'une transition du premier ordre avec chaleur latente ΔH_L associée. Ce principe est très général et se retrouve souvent – mesure de conductance dynamique, de susceptibilité alternative, ... –. Il revient à mesurer la pente de la courbe.

La méthode AC ne mesure donc que la chaleur spécifique et pas l'enthalpie. Ceci, allié aux caractéristiques de la méthode – très grande résolution et nécessité d'une faible quantité d'échantillon – en font la méthode privilégiée pour l'étude de la dépendance en température de la chaleur spécifique au voisinage des transitions du second ordre. De très nombreuses mesures ont été faites dans ce domaine et l'on pourra se référer aux travaux de Garland [128] qui couvrent différents domaines – transitions ordre/désordre dans les solides cristallins, séparation de phase dans les systèmes binaires, . . . –, à ceux de Thoen [129] dans le domaine des cristaux liquides ou encore à ceux de Hatta et Ikushima [130] qui font une revue de différentes transitions de phase.

Le cas d'une transition du premier ordre est représenté sur la figure (4.8) à droite. Ceci est certes un cas d'école, car la transition est verticale et non élargie comme dans la réalité mais cela ne change en rien les conclusions de la discussion. On voit sur cette figure que l'amplitude de l'oscillation de température est nulle à la transition. Ceci signifie que l'on aura un pic de Dirac dans la chaleur spécifique – dans la réalité ce pic est élargi mais demeure –. On a donc une claire signature de la transition. Mais, comme on l'a vu précédemment, le paramètre physique important dans ce cas est la chaleur latente de transition de phase, ΔH_L . Or cette hauteur de marche du graphe $H(T)$ n'a pas de signature sur le graphe $C(T)$. Une autre façon de le dire [130] est de noter que l'on détecte seulement la réponse à la fréquence ω . Ainsi, l'amplitude des signaux dûs à des processus instables comme les processus endothermiques ou exothermiques dans les transitions du premier ordre ou encore les réactions chimiques est invisible.

Sur le plan expérimental, de nombreuses équipes ont été confrontées à des transitions du premier ordre dans des mesures de chaleur spécifique AC. Ainsi, Garland et collaborateurs au cours de leurs nombreuses études sur les cristaux liquides [128, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137] ne détectent pas directement ces transitions dans les mesures alternatives de C . Ils procèdent en parallèle à des mesures non-adiabatiques, et la présence de pics dans ces courbes, invisibles dans les courbes $C(\omega)$ prouve que la transition est du premier ordre. Les mesures non-adiabatiques leur permettent, de plus, de mesurer la chaleur latente de changement d'état. Dans tous ces articles, ils affirment que la coexistence des deux phases dans la transition du premier ordre donne une brusque variation dans le terme de déphasage, ceci étant donc un autre indice de l'existence de cette transition. Mais aucun des articles [128, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137] n'explique ce point. En accord avec Hatta [138], on peut néanmoins trouver une explication à cela. Si l'on envoie une quantité de chaleur Q sur l'échantillon on a, en considérant les amplitudes des grandeurs alternatives,

$$C_e i\omega T_e + K_b T_e + \Delta H_L \frac{dx}{dt} = Q \quad (4.19)$$

avec x la fraction du système qui a changé de phase et T_e la température de l'échantillon. Si l'on considère le troisième terme de l'équation (4.19) non nul, on voit apparaître un

déphasage.

Reste que dans la plupart des cas la transition est visible dans les courbes de $C(T)$ et qu'avec l'élargissement expérimental, celle-ci devient difficile à distinguer d'un pic de transition du second ordre⁴. En développant une simulation numérique simple basée sur la caractère hystérétique de la transition du premier ordre et l'analyse des harmoniques de l'oscillation de température, B. Billon a, au cours de sa thèse, pu affirmer clairement que la transition entre le liquide et le solide de vortex dans les supraconducteurs à haute température critique est du premier ordre [127]. Cette technique est applicable de façon générale et la distinction premier/second ordre est donc faisable.

Enfin, en se basant sur la figure (4.8) de droite, on s'aperçoit que tant que l'amplitude de l'oscillation ΔH est inférieure à ΔH_L , la chaleur spécifique présente un pic de Dirac. Quand on a $\Delta H > \Delta H_L$, le signal de température que l'on obtient n'est plus nul mais fortement déformé. On doit voir apparaître alors des harmoniques d'amplitude importante dans l'oscillation de température. En se plaçant à la limite d'apparition de ces harmoniques, on doit alors avoir un ordre de grandeur de la chaleur latente de changement d'état. Il faut remarquer aussi qu'il suffit que la courbe $H(T)$ ne soit pas linéaire pour qu'apparaissent des non-linéarités dès que l'on augmente l'amplitude de l'oscillation de température. Le problème est donc de trouver un critère pour l'apparition de ces non-linéarités qui permettrait de mesurer la chaleur latente et cela paraît difficile. Actuellement, la méthode AC est couplée aux appareils différentiels afin d'obtenir les informations sur la chaleur latente mais les deux dépendances temporelles, celle de la rampe continue de T et celle de l'oscillation de température, rendent les interprétations difficiles.

4.4 Intérêt dans le cas dynamique

Nous avons donc vu que la méthode AC mesure C et qu'elle est très utilisée dans les cas où les temps caractéristiques du système sont petits devant $1/\omega$. Quand ceci commence à ne plus être vrai, on mesure non plus seulement un T_{AC} en phase avec l'excitation – la puissance de chauffage – mais aussi un terme en quadrature. Cela revient à mesurer une partie réelle $C'(T, \omega)$ et une partie imaginaire $C''(T, \omega)$ ou encore la norme $C(T, \omega)$ et la phase $\phi(T, \omega)$. Nous allons voir ici d'où peuvent provenir ces termes.

4.4.1 Origine due à la sortie du plateau

D'après l'expression (4.18), on s'aperçoit que sur le plateau, le déphasage entre l'excitation et l'oscillation de température est de $-\pi/2$. Si l'on considère le système représenté

4. La raison pour laquelle Garland et collaborateurs ne voient rien est peut être un problème de résolution de leur expérience ou de constante de temps.

figure (4.6) comme un filtre ayant une fréquence propre -- le milieu du plateau par exemple --, l'excitation dépendante de la fréquence est donnée par la puissance thermique. On prend la valeur moyenne de cette puissance comme référence et on excite à la fréquence propre. Après une période positive, la température ne peut être qu'à son maximum. On retrouve ainsi le déphasage de $-\pi/2$. Ce phénomène est analogue à un phénomène de résonance. Si, par contre, on n'est plus à la fréquence propre, on sait que dans un filtre électronique, le déphasage n'est plus égal à $-\pi/2$. C'est ce que l'on trouve avec la formule (4.16) et l'expression de ϕ qui suit. Ce déphasage différent de $-\pi/2$ entraîne l'apparition d'une chaleur spécifique imaginaire même dans le cas où tous les phénomènes internes à l'échantillon sont très rapides devant $1/\omega$ et que l'on mesure en fait la chaleur spécifique thermodynamique. On va donc chercher à corriger cela si l'on n'est pas dans les conditions (4.17).

On peut distinguer deux zones : à droite et à gauche du plateau, c'est à dire trop basse ou trop haute fréquence en considérant comme référence la fréquence du plateau. Dans la partie "hautes fréquences", et dans un montage comme représenté figure (4.6), on s'aperçoit que l'effet de Peau précédemment évoqué peut avoir lieu à la fois dans le porte-échantillon, le lien thermique entre l'échantillon et le porte-échantillon, et l'échantillon lui-même. On ne sait donc pas à quoi sont dûs la diminution de la valeur de T_{AC} et le déphasage lié. Une correction dans cette partie n'est donc pas facile à faire. Dans la partie "basses fréquences", on peut considérer qu'une partie de la puissance que l'on a envoyée est partie dans le bain tandis que l'autre a subi un déphasage dû à sa fréquence différente de la fréquence propre. On peut donc corriger ici cette $C''(T, \omega)$ "expérimentale". C'est ce qu'on fait Yao et collaborateurs [135] de manière simple. En gardant seulement le lien thermique vers le bain, ils ont obtenu la chaleur spécifique complexe mesurée et, avec un étalonnage préalable de la fuite thermique, ils ont pu corriger leurs valeurs et revenir à la chaleur spécifique. Ils ont ainsi pu mesurer en dehors du plateau adiabatique, et accéder à des dynamiques plus lentes.

4.4.2 Que peut apporter une mesure dynamique – modèle simple

4.4.2.1 Cas général – Cadre de la réponse linéaire

Dans la méthode alternative, on envoie une puissance de chauffage qui induit une modulation de température. Cette modulation est une somme de composantes de Fourier. Dans le cadre de la réponse linéaire que l'on suppose valable ici, l'effet des différentes composantes de Fourier est additif et il suffit donc de considérer une seule composante à la pulsation ω .

La puissance transférée du monde extérieur vers l'échantillon est sinusoïdale dans le

temps avec un décalage de phase $-\phi$

$$P(t) = -\delta P_0 \sin(\omega t - \phi) \quad (4.20)$$

Dans le cadre de la réponse linéaire, il s'ensuit une modulation de la température sinusoïdale dans le temps

$$T(t) = T_0 + \delta T_{AC}(t) \quad (4.21)$$

$$\delta T_{AC}(t) = \delta T_{AC} \cos(\omega t) \quad (4.22)$$

Il faut maintenant voir comment on peut définir une chaleur spécifique dépendante de la fréquence et comment on peut alors la déduire des quantités mesurées T_{AC} et $P(t)$. Nous considérons que la mesure est faite à volume de l'échantillon constant et sans travail extérieur. Dans ce cas, la chaleur spécifique à l'équilibre est définie par (4.1). On peut aussi la définir comme le rapport $\delta U/\delta T$ de la variation d'énergie interne sur la variation de température dans une transformation où le système est à l'équilibre. Dans le cas où nous nous trouvons, le système n'est pas à l'équilibre et son énergie interne dépend du temps, $U(t)$. Dans le cadre de la réponse linéaire, cette variation est sinusoïdale dans le temps

$$U(t) = U_0 + \delta U(t) \quad (4.23)$$

et $P(t) = dU(t)/dt$ implique

$$\delta U(t) = \delta U_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (4.24)$$

$$\delta U_0 = \delta P_0/\omega \quad (4.25)$$

en suivant la définition des fonctions de réponse usuelles dans la théorie de la réponse linéaire [139], on peut définir la chaleur spécifique dépendante de la fréquence par

$$Mc(\omega) = \frac{U_\omega}{T_\omega} \quad (4.26)$$

où M est la masse de l'échantillon, U_ω et T_ω les composantes de Fourier à la fréquence ω que l'on rattache facilement aux amplitudes des signaux mesurés

$$T_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} dt \delta T(t) \exp(-i\omega t) = \frac{T_{AC}}{2} \quad (4.27)$$

$$U_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} dt \delta U(t) \exp(-i\omega t) = \frac{\delta U_0}{2} \exp(i\phi) \quad (4.28)$$

On peut alors déduire la chaleur spécifique dépendante de la fréquence

$$|C(\omega)| = M|c(\omega)| = \frac{\delta U_0}{T_{AC}} \quad (4.29)$$

Et le déphasage est directement donné par le déphasage entre l'excitation $P(t)$ et la réponse $\delta T(t)$ - à $\pi/2$ près du passage de $P(t)$ à $U(t)$ -.

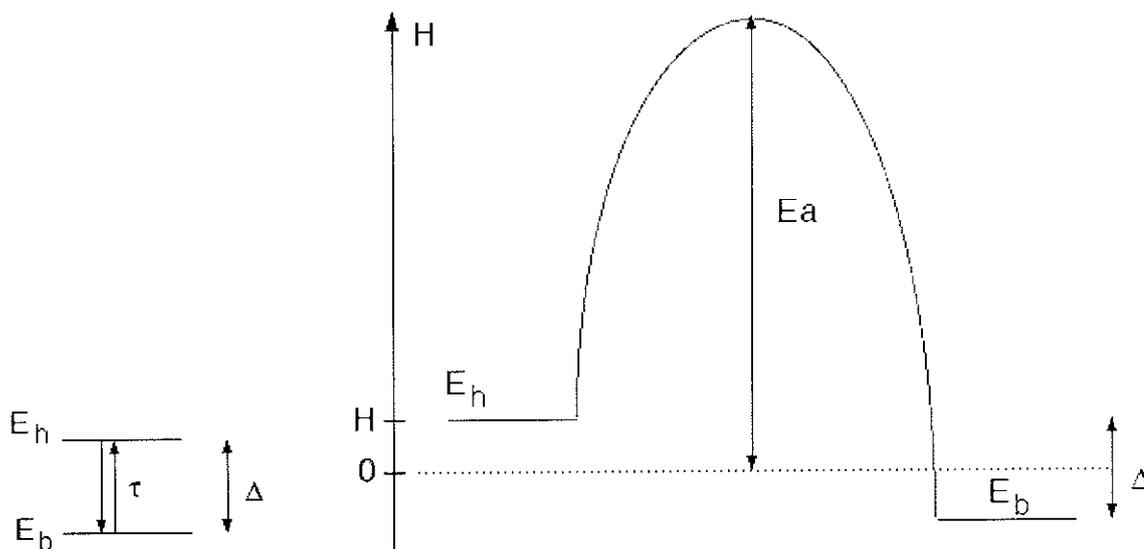


FIG. 4.9 – *Modèle simple d'un système à deux niveaux espacés d'une énergie Δ avec un temps de transition entre les deux niveaux τ . A droite est représentée une possibilité pour un tel système : barrière d'énergie E_a à franchir pour passer d'un niveau à l'autre. On a rajouté un paramètre H qui joue sur Δ et sur la hauteur de barrière.*

4.4.2.2 Modèle simple

Nous avons évoqué au paragraphe 4.1.3.2.3 portant sur la signification de $C(t)$ l'importance d'une mesure dynamique. Nous allons illustrer ceci sur un exemple simple. Ainsi, là où une mesure de chaleur spécifique à l'équilibre n'apporterait qu'une information sur les états d'énergie, l'obtention de $C(\omega)$ et ϕ – ou $C'(\omega)$ et $C''(\omega)$ – va rajouter l'information sur la cinétique du phénomène.

Nous considérons le cas simple d'un système à deux niveaux espacés de l'énergie Δ . Nous rajoutons la dynamique τ , qui est le temps de passage d'un niveau à l'autre. Ce τ peut être dû à une barrière de potentiel à franchir pour passer d'un état à l'autre comme représenté sur la figure (4.9) à droite. Dans ce cas, τ peut être relié à la hauteur de barrière E_a par la loi d'Arrhénius. Ce système peut donc représenter la cas physique du retournement d'un spin 1/2 dans une barrière d'anisotropie, une réaction chimique menant d'une forme A à une forme B ou de tout autre transition thermiquement activé dans le cas simple d'un seul temps de transition reliant deux niveaux. Pour étoffer l'étude, et afin de relier ce système à la physique que nous avons étudiée, un paramètre H est introduit, qui a deux fonctions : il écarte ou rapproche les deux niveaux d'énergie et il joue sur la barrière d'activation. H peut être le champ magnétique – par exemple dans le cas du retournement d'un spin 1/2 – mais on pourrait imaginer qu'il soit aussi la concentration d'un catalyseur dans le cas d'une réaction chimique – il n'influerait pas dans ce cas sur Δ mais seulement sur E_a –. Ainsi,

$$E_a = E_{a_0} \left(1 - \frac{H}{H_0} \right) \quad (4.30)$$

$$\Delta = |2H| \quad (4.31)$$

On peut calculer la chaleur spécifique dépendante de la fréquence pour un tel système. Le calcul est porté dans l'annexe A.1 et on arrive aux deux groupes de formules ((A.9) et (A.10)) ou ((A.13) et (A.14)) que l'on réécrit ci-dessous :

$$C(\omega) = C_{thermo} \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad (4.32)$$

$$\tan \alpha = \omega \tau \quad (4.33)$$

et

$$C' = C_{thermo} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.34)$$

$$C'' = C_{thermo} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (4.35)$$

avec C_{thermo} qui n'est autre que la formule de l'anomalie Schottky pour deux niveaux, donnée par (A.15) : $C_{thermo} = \frac{\exp(\frac{\Delta}{T_0})}{(1 + \exp(\frac{\Delta}{T_0}))^2} \frac{\Delta^2}{T_0^2}$.

On suppose que le franchissement de la barrière de potentiel se fait de façon thermiquement activée selon une loi d'Arrhénus

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{a0}}{T} \left(1 - \frac{|H|}{H_0}\right)\right) \quad (4.36)$$

Et pour les calculs numériques, on prend pour H le champ magnétique et les valeurs suivantes

$$\begin{aligned} E_{a0} &= 25 \text{ K} \\ H_0 &= 2.5 \text{ T} \\ \tau_0 &= 10^{-7} \text{ s} \end{aligned} \quad (4.37)$$

de manière à avoir $\omega \tau = 1$ pour $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$ avec un champ $H = \pm 1.12 \text{ T}$ et une température de 1 K.

On a représenté sur la figure (4.10) les courbes de C , C' , C'' et C_{thermo} en fonction de la température pour $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$ et $H = 1.1 \text{ T}$. On peut tout d'abord remarquer que ces courbes – ainsi que les expressions (4.32), (4.33), (4.34) et (4.35) – sont caractéristiques de la fonction de réponse d'un système à deux niveaux et que l'on aurait des résultats équivalents si l'on avait calculé, par exemple, la susceptibilité alternative χ . La courbe de C_{thermo} n'est autre que la courbe d'une anomalie Schottky à deux niveaux déjà représentée figure (4.1). Elle ne donne donc qu'une information sur l'énergie des niveaux. Au contraire, on remarque que C'' présente un maximum à la température T_τ où C' présente un point d'inflexion. T_τ est la température pour laquelle on a $\omega \tau = 1$. On a donc directement, connaissant la pulsation de mesure ω , l'information sur la cinétique. C présente elle aussi un point d'inflexion. Sa position est légèrement décalée par rapport à T_τ

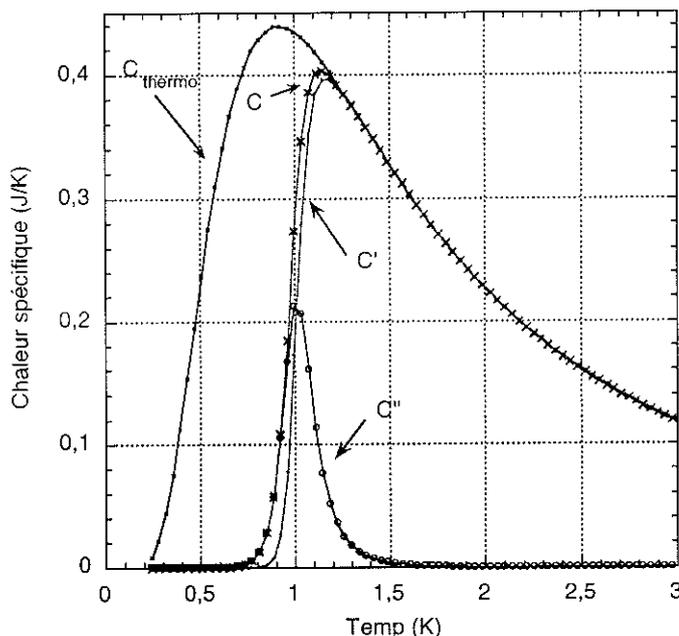


FIG. 4.10 – Comparaison des courbes calculées en fonction de la température pour C , C' , C'' et C_{thermo} . On a pris pour ces calculs $H = 1.1 \text{ T}$ et $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$.

mais l'information τ est incluse et reste accessible facilement. De plus, l'information sur la thermodynamique du système reste présente comme en témoignent les expressions (4.34) et (4.35) qui contiennent Δ . Cette grandeur est d'ailleurs facilement accessible par le comportement en T^{-2} à haute température, commun à C , C' et C_{thermo} , comme le montre (4.12).

On peut aussi se demander quelle est l'allure des courbes en fonction de la température quand on travaille à différents champs magnétiques. On a représenté dans la figure (4.11) les courbes $C'(T)$ et $C''(T)$ pour différents champs en gardant la même pulsation de travail. Le champ magnétique a ici deux fonctions : il joue sur la hauteur de barrière à franchir, et donc directement sur la dynamique du système, mais aussi sur l'écart entre les deux niveaux, Δ , qui intervient dans la thermodynamique du système. C'est ce que l'on voit sur les courbes. Le maximum de $C''(T)$ se déplace des hautes températures vers les basses températures quand le champ magnétique augmente. Ainsi, quand le champ magnétique est fort, la barrière d'énergie à franchir est petite et il faut moins d'énergie $k_B T$. Ce maximum est toujours placé à T telle que $\omega\tau = 1$. Sa hauteur, elle, est fixée par le terme thermodynamique. Le même comportement a lieu pour les courbes $C'(T)$. Ainsi, le point d'inflexion se déplace vers les basses températures quand le champ magnétique augmente. De plus, quand on regarde la courbe à $H = 1.9 \text{ T}$, on remarque qu'elle est peu différente d'une Schottky. Dans ce cas, la hauteur de barrière est faible et correspond à une température inférieure à 0.5 K . Le comportement étant exponentiel en fonction de la température, la cinétique devient très rapide dès que la température s'élève et n'intervient donc plus. On retrouve alors la courbe thermodynamique.

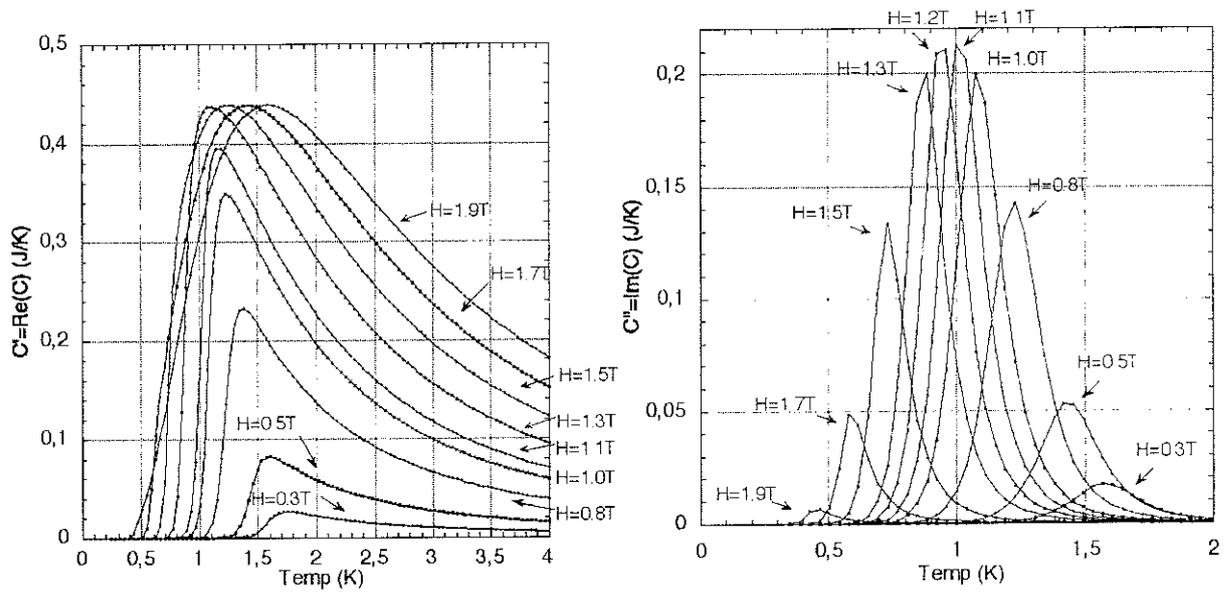


FIG. 4.11 – Variation des parties réelle et imaginaire de la chaleur spécifique en fonction de la température pour différents champs magnétiques. La pulsation $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$ est gardée constante.

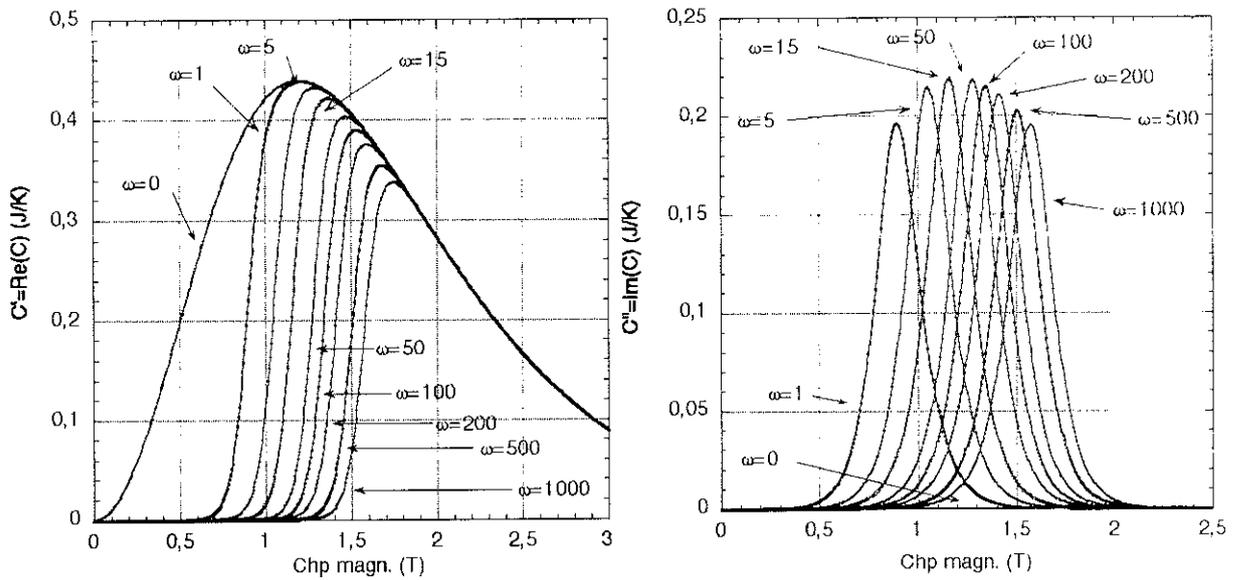


FIG. 4.12 – Variation des parties réelle et imaginaire de la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique pour différentes pulsations. La température est fixée à 1K. Les courbes étant parfaitement symétriques, on n'a représenté que la partie $H > 0$.

Enfin, on peut étudier le comportement des courbes en fonction du champ magnétique. Pour cela, on peut soit étudier $C'(H)$ et $C''(H)$ pour différentes températures, soit pour différentes pulsations. Les résultats pour T variable sont très similaires à ceux que nous venons de présenter. On va donc s'intéresser au comportement pour différentes fréquences à la façon d'une spectroscopie. Il faut néanmoins garder à l'esprit que ce n'est pas dans un cas aussi simple que l'on pourra apprécier l'intérêt d'une expérience de spectroscopie de chaleur spécifique mais plutôt dans le cas où le système que l'on étudie possède plusieurs phénomènes de relaxation de temps caractéristiques τ_i différents. Une fois fixée la température, seule change la pulsation de mesure entre les différentes courbes. A pulsation nulle, on retrouve évidemment la courbe thermodynamique avec une partie imaginaire nulle comme représenté sur la figure (4.12). Quand on augmente la pulsation, on voit que le champ magnétique pour lequel C'' est maximale augmente. Cette fréquence haute correspond à un temps de retournement faible et il faut donc une petite barrière de potentiel à franchir. On retrouve le même comportement qu'auparavant, avec un rapprochement du régime thermodynamique quand, à température fixe, on diminue la fréquence.

On voit sur cet exemple simple que la mesure de chaleur spécifique dépendante de la fréquence permet de sonder à la fois la thermodynamique, mais aussi la cinétique du système. Comme ceci est indépendant de la nature des excitations (électroniques, magnétiques, structurales, ...), cette mesure peut être très riches en informations dans de nombreux cas.

Enfin, on peut faire une dernière remarque sur ces résultats. Si la fréquence de travail est très grande devant toutes les vitesses de réaction du système, on ne pourra alors rien observer. C'est ce que l'on commence à voir sur les courbes (4.12) quand on augmente la fréquence. Ceci est, certes, un résultat qui paraît évident mais il est d'une grande importance expérimentalement. Ainsi, si les phénomènes que l'on veut observer sont très lents, on va être confrontés à l'obligation de travailler à basse fréquence, soit en améliorant l'isolation thermique du procédé, soit en corrigeant les données expérimentales afin de travailler à gauche du plateau – divers travaux ont été développés dans ce sens comme on le verra dans la suite –.

4.4.3 Mesure de C dynamique

Le but ici n'est pas de faire une liste exhaustive des travaux sur la dynamique de la chaleur spécifique, mais plutôt de donner deux exemples de phénomènes pour lesquels elle a été étudiée. La première étude a été faite par la méthode AC sur des cristaux liquides et la seconde par la méthode 3ω sur des liquides surfondus. Pour d'autres exemples, on pourra se référer à [114] et aux références incluses.

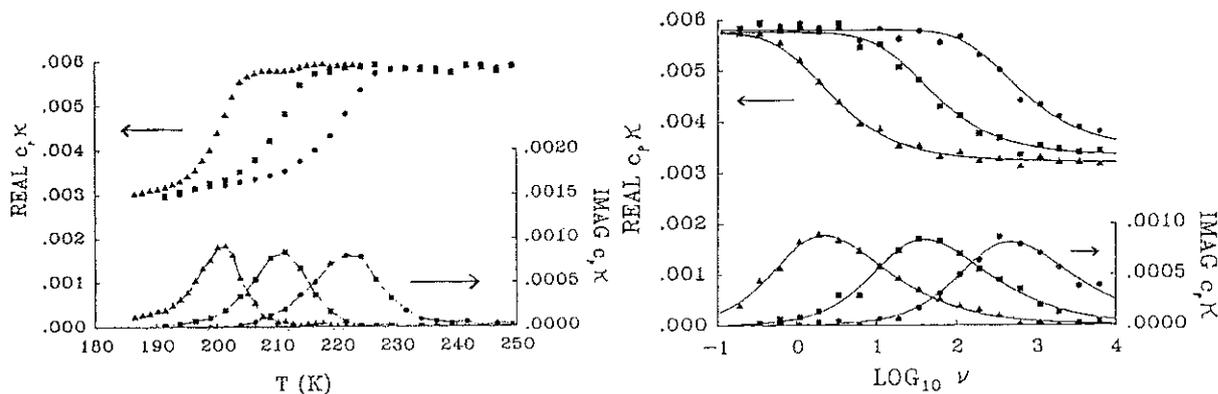


FIG. 4.13 – Parties réelle et imaginaire de $c_p \kappa$. A gauche sont représentées les variations en fonction de la température pour différentes fréquences : (triangles) $\nu = 0.62$ Hz, (carrés) $\nu = 34$ Hz et (cercles) $\nu = 1100$ Hz. A droite sont représentées les variations en fonction de la fréquence pour différentes températures : (triangles) $T = 203.9$ K, (carrés) $T = 211.4$ K et (cercles) $T = 219.0$ K – courbes extraites de [120] –.

4.4.3.0.0.4 $C(\omega)$ au voisinage d'une température critique : Yao et collaborateurs [135] ont mesuré en chaleur spécifique AC, la transition Smectique-C – Smectique-I. Au voisinage de la transition, la dynamique devient critique et les phénomènes coopératifs d'ordre subissent un ralentissement critique. Le temps caractéristique τ_R des phénomènes évoluant alors en puissance de la température réduite, on s'attend à avoir, en se rapprochant de la température critique, $\omega\tau_R \approx 1$ – avec ω la pulsation de mesure – et ainsi apparition de dispersion, d'une partie réelle dépendante de la fréquence $C'(\omega)$, et d'un pic dans $C''(\omega)$. C'est ce qu'ils ont observé. En traçant $C''(\omega)$ en fonction de $C'(\omega)$ dans un diagramme de Cole-Cole⁵ pour différentes températures, ils ont pu vérifier que la relaxation suivait une loi de Debye, extraire la dynamique critique du phénomène $\tau_R(T)$ ⁶, et la comparer à des prédictions théoriques.

Des différences entre la valeur $C(\omega \rightarrow \infty)$ donnée par la diagramme de Cole-Cole et la valeur estimée à partir du fond continu de la courbe sans anomalie les ont amené à l'hypothèse d'une seconde relaxation plus rapide. Mais leur fréquence de travail étant alors trop faible, ils n'ont pas pu étudier cela. On retrouve donc le problème évoqué plus haut du domaine de fréquence réduit qu'ils projettent d'élargir.

4.4.3.0.0.5 *Mesure de la transition vitreuse dans des liquides surfondus* La nécessité d'augmenter la plage des fréquences accessibles a poussé Birge et Nagel en 1985 à développer une nouvelle technique non-adiabatique, la technique 3ω [120]. Ils ont ainsi pu étudier la dynamique de ce phénomène sur 5 décades de fréquences. Ce vaste domaine leur a permis de vérifier les relations de Kramers Kronig entre les parties réelle et imaginaire d'une fonction de réponse. Les courbes qu'ils obtiennent (figure (4.13)) sont très semblables à des

5. Diagramme dans lequel on trace la partie imaginaire en fonction de la partie réelle.

6. Si la relaxation a une forme de Debye, c'est à dire qu'il n'y a qu'un phénomène de relaxation – un seul temps τ –, on obtient un demi cercle dans un diagramme de Cole-Cole.

courbes d'autres fonctions de réponse telles que la susceptibilité alternative. On retrouve le pic dans la partie imaginaire lié au point d'inflexion de la partie réelle, comme dans les figures (4.11) et (4.12). Ces mesures leur ont permis d'étudier le phénomène de transition vitreuse à travers toutes les excitations accessibles et de comparer les résultats obtenus avec d'autres types de spectroscopie – diélectrique ou ultrasonore –. Elles ont ensuite été faites sur d'autres systèmes [123]. Enfin, leur importance fait qu'elles sont encore de nos jours à la base de travaux théoriques, que ce soit pour expliquer ces phénomènes sans l'existence d'une chaleur spécifique complexe [140], ou avec [141, 142, 143].

4.5 Interprétation physique de la chaleur spécifique complexe

Nous avons vu précédemment que l'on pouvait définir $C(\omega)$ comme une fonction de réponse à partir de (4.26). Avec cela, nous avons pu simuler une expérience de chaleur spécifique alternative sur un modèle simple et discuter des résultats en terme de comparaison du temps caractéristique du phénomène et de l'inverse de la pulsation de mesure. Cette discussion est aussi à la base de l'interprétation des deux exemples d'expériences que nous avons donnés. Néanmoins, si la notion de chaleur spécifique comme fonction de réponse semble admise, l'interprétation des expériences, et notamment celles de Birge et Nagel [120], a donné naissance à de nombreuses discussions quant à la signification de cette grandeur. On pourra, par exemple, se référer à [140] qui interprète les courbes (4.13) en terme de chaleur spécifique incluant toute la dynamique dans la conductivité thermique complexe.

Le but ici est de donner une interprétation physique de cette grandeur dans le cadre de la réponse linéaire, et de trouver une signification à la notion de chaleur spécifique imaginaire, après avoir discuté des difficultés relatives.

4.5.1 Signification formelle dans le cadre de la réponse linéaire

La chaleur spécifique statique à pression constante est reliée aux fluctuations de l'enthalpie d'un système à l'équilibre dans le régime canonique. De même, la chaleur spécifique statique à volume constant est reliée aux fluctuations de l'énergie libre d'un système à l'équilibre dans le régime canonique suivant [144]

$$C_p = \frac{\langle(\Delta H)^2\rangle_0}{k_B T^2} \quad (4.38)$$

$$C_v = \frac{\langle(\Delta U)^2\rangle_0}{k_B T^2} \quad (4.39)$$

avec H l'enthalpie et U l'énergie libre et $\langle \rangle_0$ signifie que la moyenne est faite à l'équilibre.

L'envie est grande à ce niveau là de généraliser ces résultats au cas d'une susceptibilité dynamique en employant le théorème de fluctuation-dissipation, qui dit que la dynamique qui gouverne la réponse d'un système à une perturbation extérieure est la même que celle qui gouverne la décroissance des fluctuations spontanées à l'équilibre. Mais la démonstration du théorème de fluctuation-dissipation considère un champ extérieur qui perturbe l'Hamiltonien [139]. Et même si dans le cas de la chaleur spécifique de nombreux articles font référence à la forme standard de ce théorème – comme [121, 124] –, cela n'est pas correct car la chaleur spécifique n'est pas la réponse à un champ extérieur perturbant l'hamiltonien. [139].

Nielsen et Dyre ont démontré le théorème de fluctuation-dissipation pour la chaleur spécifique. Pour cela, ils n'ont pas employé un champ extérieur perturbant l'hamiltonien mais ils ont considéré une perturbation de température δT à $t = 0$. Celle-ci, à travers la probabilité de Boltzmann qui dépend de la température, fait dévier une grandeur physique B de sa position d'équilibre de $\delta B(t)$. En cherchant la fonction qui relie $\delta B(t)$ à δT et en considérant pour B soit l'enthalpie dans un cas isobare, soit l'énergie libre dans un cas isochore, on arrive au théorème fluctuation dissipation pour la chaleur spécifique exprimé ici dans le cas isobare.

$$c_p(\omega) = \frac{\langle(\Delta H)^2\rangle_0}{k_B T^2} - \frac{i\omega}{k_B T^2} \int_0^\infty \langle\Delta H(0)\Delta H(t)\rangle_0 e^{-i\omega t} dt \quad (4.40)$$

$$= \frac{\langle(H)^2\rangle_0}{k_B T^2} - \frac{i\omega}{k_B T^2} \int_0^\infty \langle H(0)H(t)\rangle_0 e^{-i\omega t} dt \quad (4.41)$$

en remplaçant $\langle\Delta H(0)\Delta H(t)\rangle_0 = \langle H(0)H(t)\rangle_0 - \langle H\rangle_0^2$.

Ainsi, dans le cas isobare, la chaleur spécifique complexe est reliée à la fonction de corrélation temporelle de l'enthalpie. La mesure de $c_p(\omega)$ sonde alors la relaxation d'enthalpie gouvernée par la dynamique lente du système. Un résultat équivalent faisant intervenir l'énergie libre apparaît si l'on considère le cas isochore.

$C(\omega)$ a donc une réalité physique dans le cadre de la réponse linéaire dans lequel elle a été définie (4.26) : elle vérifie les relations de Kramers-Kronig car définie de manière causale et un théorème de fluctuation-dissipation peut être démontré, analogue au théorème de fluctuation-dissipation standard pour les autres fonctions de réponse, qui la relie aux corrélations temporelles de l'enthalpie – ou de l'énergie libre –. Il reste à trouver le sens physique aux parties réelle et imaginaire que l'on mesure.

On peut remarquer pour finir cette partie que Nielsen et Dyre [145] ont démontré les relations (4.34) et (4.35) dans le cas d'un système à deux niveaux en partant de (4.40).

4.5.2 Interprétation physique de C''

4.5.2.1 Partie imaginaire d'une fonction de réponse/dissipation

On considère un système initialement à l'équilibre, décrit par un hamiltonien H_0 indépendant du temps qu'on perturbe par un champ extérieur $a(t)$ considéré uniforme pour simplifier. On peut donc décrire la perturbation par l'hamiltonien

$$H_1(t) = -a(t)A \quad (4.42)$$

Le champ extérieur appliqué $a(t)$ est donc couplé à une grandeur conjuguée A . Cette "conjugaison" s'entend au sens de la thermodynamique. Ainsi, dans le cas d'une perturbation par un champ électrique, la grandeur physique pertinente est la polarisation, et dans le cas d'un champ magnétique, c'est l'aimantation.

On cherche alors la réponse d'une grandeur B au champ $a(t)$. Ici, c'est la réponse de $B = A$ la grandeur conjuguée du champ qui nous intéresse. Si l'on appelle $\chi(t)$ la fonction de réponse correspondante et $\chi(\omega)$ la limite de la transformée de Fourier-Laplace quand on tend, du demi-plan supérieur [139], vers l'axe réel, on a, en appelant $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$ les parties réelle et imaginaire de cette susceptibilité généralisée $\chi(\omega)$

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \quad (4.43)$$

La réponse à un champ harmonique s'écrit donc sous la forme

$$\langle A(t) \rangle = \Re (ae^{-i\omega t} \chi(\omega)) = a(\chi'(\omega) \cos(\omega t) + \chi''(\omega) \sin(\omega t)) \quad (4.44)$$

où $\langle \rangle$ signifie que l'on fait la moyenne à l'équilibre thermodynamique.

Dans un régime harmonique stationnaire à fréquence angulaire ω où le champ appliqué est $a(t) = a \cos \omega t$, la puissance absorbée par le système est

$$\frac{dW}{dt} = a(t) \frac{d\langle A(t) \rangle}{dt} \quad (4.45)$$

Si l'on remplace $\langle A(t) \rangle$ par son expression (4.44), la puissance absorbée devient

$$\frac{dW}{dt} = a^2 \cos \omega t (-\omega \chi'(\omega) \sin \omega t + \omega \chi''(\omega) \cos \omega t) \quad (4.46)$$

Si l'on s'intéresse à la moyenne sur une période, la puissance absorbée est donnée par⁷

$$\overline{\frac{dW}{dt}} = \frac{1}{2} a^2 \omega \chi''(\omega) \quad (4.47)$$

7. Une autre façon d'obtenir la puissance moyenne dissipée est de considérer comme "système" – au sens thermodynamique –, le système décrit par l'hamiltonien H_0 que l'on place dans le champ extérieur appliqué $a(t)$. Pour cela on pourra se reporter à [139] chapitre 19.

Le taux d'absorption d'énergie dans le système est donc relié à la partie imaginaire de la susceptibilité généralisée.

Ainsi, le système absorbe l'énergie que lui donne le champ $a(t)$ et la dissipe, c'est à dire qu'il la donne de manière irréversible aux degrés de liberté incohérents avec lesquels il est en contact [139]. A l'équilibre thermodynamique, la dissipation de puissance est positive, de sorte que la quantité $\chi''(\omega)$ est positive.

4.5.2.2 Difficultés d'une telle analyse pour $C''(\omega)$

Quand on cherche à reproduire le raisonnement précédent dans le cas de la chaleur spécifique, on se heurte à plusieurs problèmes. Tout d'abord, la chaleur spécifique n'est pas la réponse à un champ extérieur perturbant l'hamiltonien et le champ $a(t)$ n'a pas de sens ici. De plus, on considère dans le calcul de la dissipation le produit $\frac{dW}{dt} = a(t) \frac{d(A(t))}{dt}$ (4.45). Ceci car A et a sont, par hypothèse, conjugués au sens de la thermodynamique – leur produit a, par exemple, la dimension d'une énergie –. De la manière dont on a défini la chaleur spécifique, celle-ci est la fonction de réponse qui lie, par exemple dans le cas isobare, l'enthalpie à la température. Ces deux grandeurs ne sont pas du tout conjuguées thermodynamiquement. De plus, une de ces deux grandeurs, l'enthalpie (l'énergie libre) dans le cas isobare (isochore) a déjà la dimension d'une énergie. Une formule analogue à (4.45), point de départ du raisonnement, est donc difficile à trouver dans ce cas.

En raisonnant physiquement sur ce qu'implique la notion de dissipation, on s'aperçoit que le problème est plus profond qu'un problème formel. Comme on vient de le voir dans la sous-partie précédente, le système absorbe de l'énergie du champ et la dissipe, c'est à dire qu'il la rend sous une autre forme, qui est la plupart du temps de la chaleur à travers un échauffement. Dans le cas d'une mesure de chaleur spécifique alternative, on envoie déjà de la chaleur au corps. Si celui-ci l'absorbe et la dissipe, il la rendra sous forme de chaleur et le bilan sera nul. Une autre façon de le dire et qu'après une période de mesure, le système n'a pas changé d'état et que le bilan d'énergie absorbée et rendue est nul.

Or, les courbes de chaleur spécifique obtenues, que ce soit numériquement (figures (4.11) et (4.12)) ou expérimentalement pour Birge et Nagel (figure (4.13)) montrent un pic dans la partie imaginaire analogue à celui que l'on peut trouver avec les autres susceptibilités. Les diverses interprétations de cette partie imaginaire présentes dans la littérature sont souvent assez floues. Ainsi, si beaucoup d'auteurs soulignent le fait que le bilan de chaleur échangé est nul – par exemple Birge et Nagel [120] –, d'autres comme Simon et Mc Kenna [140] ou Schawe [146] parlent de C' comme un stockage et de C'' comme une perte de chaleur spécifique, et d'autres encore comme Minakov et Schick [147] ou Claudy et Vignon [148] écrivent que C' est reliée aux phénomènes réversibles tandis que C'' est reliée aux phénomènes irréversibles. On peut rajouter enfin que Minakov et collaborateurs [149]

arrivent à calculer formellement une chaleur absorbée dépendante de C'' . On peut douter de ce résultat après la discussion précédente. On peut donc se demander à quoi correspond ce pic si ce n'est pas de la dissipation d'énergie comme dans le cas habituel.

4.5.2.3 C'' comme absorption d'énergie libre

Si l'on revient à la conclusion de la partie 4.5.2.1, on voit que la dissipation peut être vue comme une énergie que l'on absorbe et que l'on rend de manière irréversible à des degrés de liberté incohérents. On peut imaginer alors que l'on envoie de l'énergie à la pulsation ω au système. Celui-ci absorbe cette énergie et la rend par des processus incohérents à d'autres fréquences. Si l'on regarde la réponse à la pulsation ω , on verra une absorption. Néanmoins, celle-ci ne peut pas être une absorption de chaleur car le bilan global sur une période est nul. Par contre, si des processus irréversibles ont eu lieu dans l'échantillon, il y a eu création d'entropie, qui est partie dans le bain. On a donc eu augmentation de l'entropie du bain. C'est la remarque qu'ont faite Birge et Nagel [120]. Si l'expérience est faite à une température T avec une oscillation de température d'amplitude δT , l'augmentation d'entropie qu'ils donnent est de $\pi c_p (\delta T/T)^2$. Mais ils ne donnent pas de justification dans leur article et la discussion que nous venons de faire, même si elle explique le phénomène de façon qualitative, n'est pas une démonstration.

Nielsen [150], après avoir remarqué que ce phénomène de création d'entropie était général et qu'il ne dépendait pas du choix de la perturbation de chaleur, a calculé la création d'entropie sur un cycle dans un modèle de dynamique moléculaire en se plaçant dans le cas d'une transformation isochore. Il a considéré l'entropie statistique reliée à la fonction de distribution et a introduit la perturbation de chaleur sous la forme d'un décalage de toutes les impulsions. En prenant l'oscillation de température comme une somme de petites marches successives, il a calculé la variation d'entropie. Ce calcul dépend donc de la forme qu'il a prise pour la perturbation de chaleur mais le résultat non⁸

$$\delta S_{cycle} = -\pi \frac{\delta Q_0^2}{NT_0^2} \Im m \left\{ \frac{1}{c_v(\omega)} \right\} \quad (4.48)$$

où δQ_0 est l'amplitude de l'oscillation de chaleur, N le nombre de moles, c_v la chaleur spécifique isochore molaire et $\Im m$ désigne la partie imaginaire.

Ainsi, le courant d'entropie est négatif, ce qui signifie que l'entropie s'échappe du système. Il y a, dans le système au cours de chaque cycle, une nette production d'entropie qui est capturée par l'environnement et peut donc être interprétée comme **une perte d'énergie libre de l'environnement. On retrouve donc bien que la dissipation est proportionnelle à la partie imaginaire de la fonction de réponse pertinente.**

8. En utilisant $\delta T(t) = \Re e\{[\delta Q_0/Nc_v(\omega)]e^{i\omega t}\}$, on retrouve une expression analogue à celle de Birge et Nagel.

Avant de conclure cette partie, on peut remarquer que cette interprétation n'est pas une justification de l'argument évoqué plus haut que C' était lié à des phénomènes réversibles et C'' à des phénomènes irréversibles. Ainsi, si un phénomène réversible crée de la dispersion dans C' , celle-ci se verra dans C'' de part les relations de Kramers-Kronig, si bien que je ne pense pas qu'une distinction entre phénomènes réversibles et irréversibles puisse se faire aussi facilement.

4.6 Améliorations et développements de la méthode

Nous avons vu au cours de ce chapitre que la chaleur spécifique alternative était une méthode d'investigation très puissante qui pouvait être utilisée dans de nombreuses situations – sous pression, champ magnétique, ... [114] –. Elle a néanmoins deux faiblesses apparentes : l'impossibilité de mesurer des chaleurs latentes dans le cas de transitions du premier ordre, et la plage des fréquences accessibles qui est souvent réduite et ne permet pas d'opérer de réelles mesures de spectroscopie.

4.6.1 Mesure de la chaleur latente

On ne peut pas mesurer la chaleur latente car on ne mesure pas l'enthalpie mais la chaleur spécifique, sa dérivée par rapport à la température. Dans le cas d'analyses de composés présentant des transitions inconnues, cette faiblesse peut être très gênante. Afin de résoudre ce problème, une nouvelle technique a été développée, alliant la modulation de température à la technique différentielle que l'on nomme TMDSC pour Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry. De très nombreux articles ont été consacrés à cette méthode – on pourra se reporter par exemple aux articles de [151] –. Néanmoins, cette technique qui allie deux dépendances temporelles différentes, une pour la fréquence et une pour la rampe de température, soulève encore beaucoup de questions et les résultats que l'on peut en tirer restent souvent sujets à caution.

Comme nous l'avons vu précédemment, le problème du passage de C_p à H ne se pose qu'en présence d'anomalies dans la courbe $H(T)$ et donc qu'en présence de transitions de phase du premier ordre. Une idée simple est donc de faire une première étude en calorimétrie alternative et de repérer si l'on a des transitions de ce type – ce qui est possible comme nous l'avons vu dans la partie 4.3. Ensuite, il suffit de venir faire une mesure par une autre technique comme la méthode de relaxation. On peut remarquer que la plupart des appareillages conçus pour la technique alternative peuvent être employés avec la technique de relaxation et l'opération des deux mesures n'est alors pas si lourde. C'est ce qu'ont fait avec succès Garland et collaborateurs au cours de leurs nombreuses études sur les transitions des cristaux liquides [128, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137].

4.6.2 Augmentation de la plage de fréquences

L'augmentation de la plage de fréquences accessibles peut se faire de deux façons différentes. On peut garder le même appareillage et corriger numériquement les mesures obtenues ou bien modifier directement l'appareillage quitte à changer de méthode parfois.

Dans la zone basses fréquences, la correction peut se faire moyennant l'étalonnage précis de la fuite thermique [135]. Un calcul analogue a été fait par Velichkov [152]. Au lieu d'étalonner la fuite thermique, il se sert de l'élévation de température continue ce qui, connaissant la puissance envoyée, revient à connaître la fuite thermique. Il faut remarquer néanmoins qu'une telle correction n'est pas faisable dans une très grande plage de fréquences. Ainsi, si on reprend l'expression de l'élévation de température AC (4.16) dans le cas où la fréquence n'est plus grande devant l'inverse du temps de retour au bain, et qu'on baisse encore la fréquence de telle manière que $\omega\tau \ll 1$, l'amplitude de l'oscillation de température devient

$$\begin{aligned}
 T_{AC} &= \frac{P_0}{\omega C} \frac{1}{\sqrt{\left[1 + \frac{1}{(\omega\tau)^2}\right]}} \\
 &= \frac{P_0}{\omega C} \omega\tau \frac{1}{\sqrt{[1 + (\omega\tau)^2]}} \\
 &\simeq \frac{P}{K_b} \left(1 - \frac{1}{2}\omega^2\tau^2\right) \tag{4.49}
 \end{aligned}$$

où on a employé $\tau = C/K_b$.

L'amplitude de l'oscillation augmente donc vers sa valeur limite P/K_b , qu'elle atteint pour $\omega \rightarrow 0$ – mais ceci n'a alors pas de sens car on n'a plus d'oscillation –. On peut déjà remarquer qu'il faudra alors baisser la puissance alternative que l'on envoie si l'on veut rester dans le cadre de la réponse linéaire. De plus, si l'on regarde plus attentivement la formule (4.49), on s'aperçoit que l'information sur la chaleur spécifique est contenue dans τ . Or, on a $\omega\tau \ll 1$ et le terme $(1 - \frac{1}{2}\omega^2\tau^2)$. On perdra rapidement en résolution sur la mesure en employant cette méthode sur une large plage. Elle reste néanmoins très utile pour des corrections aux limites du plateau adiabatique.

Comme nous l'avons vu dans la partie 4.4.1, la correction ne peut pas, dans le cas général, se faire de manière simple pour la zone des hautes fréquences. Ainsi, dans le cas du schéma (4.7), on ne sait pas qui, du porte-échantillon ou de l'échantillon, "lache" en premier. Dans le cas où le chauffage et le thermomètre sont directement en contact avec l'échantillon, Minakov et collaborateurs ont développé un algorithme [149] qui leur permet d'étendre la zone de travail vers les hautes fréquences. Cette algorithme est basé sur un calcul de diffusion à une dimension en feuilletant l'échantillon. Il obtiennent alors l'oscillation de

température résultante de l'autre côté de l'échantillon où est placé le thermomètre. En mesurant à la fois la norme de la chaleur spécifique et la phase, il peuvent avoir accès à la chaleur spécifique et la conductivité thermique de polymères. La plage de fréquences qu'ils peuvent utiliser avec cette méthode s'étale sur trois décades de 0.1 Hz à 100 Hz . Cette méthode est donc très intéressante mais elle nécessite une géométrie particulière, difficile à obtenir avec de petits échantillons.

Il paraît techniquement possible de modifier l'appareillage de manière à augmenter la plage de fréquences. Si l'on prend le schéma (4.7), ce sont en effet deux paramètres différents qui gèrent l'extension vers les basses et les hautes fréquences : vers les basses fréquences, il faudra isoler au mieux l'échantillon en limitant la fuite thermique vers le bain K_b ; vers les hautes fréquences, ce sont les temps de diffusion interne qui agissent. On peut alors imaginer un porte échantillon très conducteur de la chaleur que l'on isole au mieux du bain – dans la pratique il est assez difficile de différencier le matériau du porte-échantillon de celui de la fuite thermique –. Reste que si c'est l'échantillon qui a une mauvaise conductivité thermique, la seule solution est de travailler avec de très petits échantillons – dans le cas du Fe_3 , la fréquence a pu être augmentée jusqu'à quelques $k\text{Hz}$ –. Une autre solution consiste à changer de méthode et à employer, par exemple, la méthode 3ω déjà exposée. Mais le principal défaut de cette méthode est que le volume de l'échantillon sondé dépend de la fréquence. On ne peut donc revenir que très difficilement à des valeurs absolues.

Le développement d'un appareillage permettant d'accéder à une grande plage de fréquence est un passage obligé pour pouvoir procéder à une véritable spectroscopie thermique de l'échantillon. Ainsi, on pourra sonder les caractéristiques statiques aussi bien que dynamiques d'un système quelconque physique, chimique ou biologique. Dans les deux derniers cas, l'analyse thermique a déjà largement démontré son intérêt.

5

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Le chapitre précédent nous a montré l'intérêt d'une mesure de chaleur spécifique dépendante de la fréquence : une connaissance à la fois de la statique mais aussi de la dynamique de l'échantillon observé et ceci sans distinction du type des excitations. Elle est un outil très efficace dans l'étude du régime thermiquement activé de l'effet tunnel. Les deux premiers chapitres ont démontré que les aimants moléculaires avaient permis un grand progrès dans l'étude expérimentale et théorique de l'effet tunnel d'aimantation, ceci notamment grâce à l'absence de dispersion de taille, d'orientation ou de barrière d'anisotropie à l'intérieur du cristal. Pour garder cet avantage entier, l'idée est d'essayer de travailler sur des monocristaux. On va chercher, de plus, à avoir des monocristaux de la taille la plus petite possible afin de limiter au mieux les défauts. Cette réduction de la taille aura l'autre avantage essentiel de permettre une bonne thermalisation de l'échantillon et d'éviter les échauffements locaux dus, par exemple, à un phénomène d'avalanche. Ces échauffements locaux créent dans un "gros échantillon" des hétérogénéités de comportement.

Le but est de réaliser un appareil permettant la mesure de la chaleur spécifique dépendante de la fréquence sur des monocristaux aussi petits que possible, d'une masse typique de $1 \mu\text{g}$. La réalisation d'une telle expérience est très difficile, ce qui explique que peu de dispositifs aient été construits jusqu'à présent. Graebner [119] et Riou [153] ont présenté des appareils permettant la mesure de petits échantillons sous champ magnétique tandis que celui de Denlinger [104] permettait la mesure de couches minces mais pas de monocristaux.

Le dispositif que nous avons utilisé a été développé par Fominaya et collaborateurs [154]. Il avait été construit dans le but de mesurer la chaleur spécifique dans une gamme de 1.5 à 30 K. Après avoir présenté le cahier des charges qu'il doit remplir, nous présenterons les modifications qui ont été apportées. Celles-ci ont été faites à la fois dans le but d'optimiser le déroulement des mesures dans les conditions d'utilisation prévues à l'origine mais surtout dans le but de l'adapter à une utilisation à plus basse température. Pour cela, des changements ont dû être apportés dans la fabrication du porte-échantillon, notamment en ce qui concerne le chauffage et le thermomètre, ainsi que dans la chaîne de mesure et le pilotage informatique. De plus, l'adaptation de ce porte-échantillon sur un réfrigérateur à dilution a dû être réalisée. Enfin, nous verrons les performances et les limitations de ce

dispositif.

5.1 Objectifs du dispositif

Le but est de développer un appareil permettant la mesure de la chaleur spécifique de monocristaux d'une masse typique de $1\ \mu\text{g}$ ainsi que de couches minces, en fonction de la température ou du champ magnétique, dans une gamme de températures allant de $30\ \text{K}$ à $50\ \text{mK}$. Cette mesure se fait par la méthode alternative afin de disposer de la meilleure résolution possible conformément à la discussion du chapitre 4, mais surtout afin de faire des mesures dynamiques. Les conditions (4.17) doivent donc être remplies. Enfin, la fréquence de travail doit être proche de la fréquence typique du phénomène considéré afin d'accéder à la dynamique, ou beaucoup plus petite si c'est une mesure thermodynamique que l'on cherche à obtenir. La meilleure configuration est évidemment celle pour laquelle la plage de fréquences définie par (4.17) est la plus grande. Toutes ces données impliquent les conditions suivantes :

- La chaleur spécifique des addenda – différents éléments constituant le porte-échantillon – doit être au plus du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon – typiquement de l'ordre de $1\ \text{nJ/K}$ à $2\ \text{K}$ –.
- L'état de surface du porte-échantillon doit être assez bon pour pouvoir faire croître des couches minces directement dessus.
- Dans un même temps, le porte-échantillon doit être assez solide pour pouvoir coller un échantillon dessus avec un bon contact thermique.
- Ce porte-échantillon doit être insensible au champ magnétique.
- Le chauffage doit avoir une impédance constante dans la gamme de températures considérée.
- Le thermomètre doit être le plus sensible possible car c'est lui qui va fixer en grande partie la sensibilité et la résolution. Or, la gamme de travail demandée en température est grande. Il va donc falloir être capable de modifier la pente et l'impédance du thermomètre suivant les conditions de travail.
- Si l'on veut un contact thermique parfait entre (chauffage, thermomètre) et porte-échantillon afin d'être dans les configurations de la figure (4.7), afin que la formule reliant la chaleur spécifique à l'oscillation de température soit la plus simple possible, il faut que ces éléments soient directement déposés en couche mince sur le porte-échantillon. De plus, cela permet de réduire au maximum l'apport de ces éléments à la chaleur spécifique des addenda.
- Afin de remplir les conditions (4.17) et d'augmenter au maximum la plage de fréquences accessible, il faut à la fois que le porte-échantillon soit isolé thermiquement de l'extérieur mais aussi que sa conductivité thermique soit très bonne.

Membrane de Silicium de 2mm sur 2mm d'une épaisseur de 3 à 10 μm .

Suspendue par 12 ponts de 10 μm de large

Fils d'amenée de courant en supraconducteur NbTi pour limiter la fuite thermique

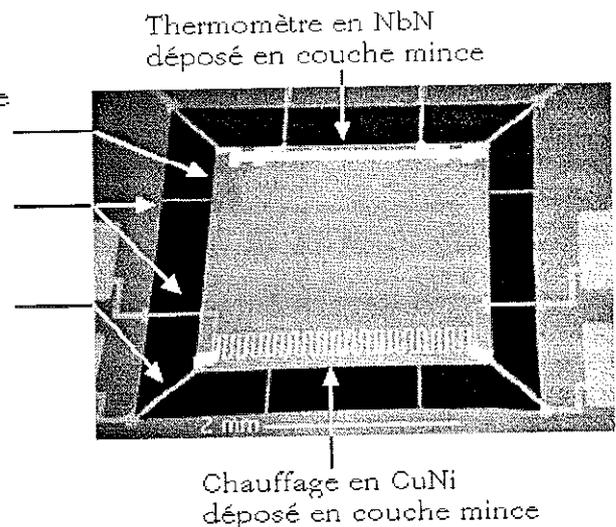


FIG. 5.1 – Image MEB de la membrane du porte-échantillon.

- Enfin, le porte-échantillon doit être un isolant électrique afin de ne pas court-circuiter le chauffage et le thermomètre.

Le silicium monocristallin a été choisi comme candidat idéal. Il a en effet une très faible chaleur spécifique à basse température tout en gardant une bonne conductivité thermique. De plus, il est mauvais conducteur électrique. Enfin, ses qualités mécaniques permettent la fabrication de membranes de quelques micromètres d'épaisseur et donc de très faible capacité calorifique. La membrane est reliée au milieu extérieur par des ponts afin de limiter et contrôler la fuite thermique. Les amenées de courant ont été réalisées en NbTi de 1000 \AA d'épaisseur déposé par pulvérisation cathodique. Celui-ci est supraconducteur aux alentours de 8 K et conduit mal la chaleur dans cette phase quand on s'éloigne de la température critique. Le chauffage est réalisé en CuNi de 1500 à 2000 \AA d'épaisseur pour la gamme de travail de 1.5 K à 30 K, mais, comme nous allons le voir, cela ne sera plus le cas à basse température. Le thermomètre est réalisé en nitrure de niobium NbN. Celui-ci, peu sensible au champ magnétique, est déposé par pulvérisation et, comme nous allons le voir plus loin, sa composition peut être modifiée ce qui change ses caractéristiques. Afin d'assurer une bonne résistance d'interface NbN/NbTi, une couche de platine de 300 \AA a été déposée sur le NbTi. Tout cela est résumé sur la figure (5.1) qui présente une image MEB de la membrane d'un porte-échantillon.

Deux types de silicium ont été utilisés : du silicium "pur" ou plutôt faiblement dopé P : 2.10^{15} atomes. cm^{-3} – on l'appellera dans la suite P – et du silicium plus fortement dopé P : 5.10^{18} atomes. cm^{-3} – on l'appellera dans la suite P^+ –. Ces deux siliciums ont des chaleurs spécifiques proches à 4 K : $\sim 10^{-5}$ Jg $^{-1}$ K $^{-1}$, celle du silicium dopé étant légèrement supérieure. La grosse différence entre ces deux matériaux provient de leur conductivité thermique à basse température. Ainsi, celle du P^+ est beaucoup plus faible que celle du

P. On peut expliquer cela avec les mains en disant qu'à basse température, seule reste la contribution du réseau à la conductivité thermique. Or, en dopant le silicium, on introduit des impuretés qui gênent les vibrations du réseau et limitent ainsi la diffusion de la chaleur. Comme nous l'avons vu, la conductivité thermique interne du porte-échantillon est un paramètre très important pour la détermination de la gamme de fréquences utilisable à travers les relations (4.17). Le choix entre ces deux types de silicium permettra donc de choisir entre deux plages de mesure suivant le phénomène physique que l'on veut étudier.

5.2 Choix des thermomètre et chauffage

Ce porte-échantillon avait été conçu pour une gamme de températures accessible avec un cryostat à Helium pompé, soit typiquement de 1.5 K à 30 K. Nous allons voir ici les modifications à apporter sur le chauffage et sur le thermomètre pour un emploi à plus basse température.

5.2.1 Chauffage

Un chauffage est ici un élément résistif dans lequel on fait passer un courant, dissipant de la puissance par effet Joule. Afin de disposer d'une puissance de chauffage ne dépendant que du courant que l'on fait passer au travers, il faut que le matériau utilisé soit insensible au champ magnétique et que son impédance soit indépendante de la température dans la gamme d'utilisation. Dans notre cas, il faut en outre que sa chaleur spécifique soit la plus faible possible et qu'elle ne présente pas d'anomalie. Enfin, il faut que le matériau soit facilement "micro-usinable" afin que la fabrication du chauffage soit facilement intégrée dans un processus de micro-fabrication. Le choix est donc loin d'être anodin.

Le matériau choisi à l'origine est le CuNi – les proportions sont environ de 20% de nickel et 80% de cuivre – que l'on dépose par pulvérisation. Celui-ci est couramment utilisé pour cet usage et se grave facilement de façon chimique à l'aide d'une solution peu concentrée de chlorure de fer (III) – voir la partie 5.3 sur la réalisation expérimentale –. Dans la gamme de températures de 1.5 K à 30 K, son impédance est constante. Afin d'augmenter la résistance, le rapport géométrique l/S , avec l et S la longueur et la section, a été augmenté par le dessin d'un serpentín visible sur la photo de la figure (5.1). Les dimensions caractéristiques du chauffage – longueur * largeur * épaisseur – sont alors

$$14 \text{ mm} * 25 \mu\text{m} * 1500 \text{ \AA}$$

l'épaisseur pouvant en fait varier de 1500Å à 2000Å. L'impédance typique est alors de 1200 Ω à 1700 Ω suivant le CuNi utilisé.

Quand la température décroît plusieurs phénomènes peuvent commencer à prendre de

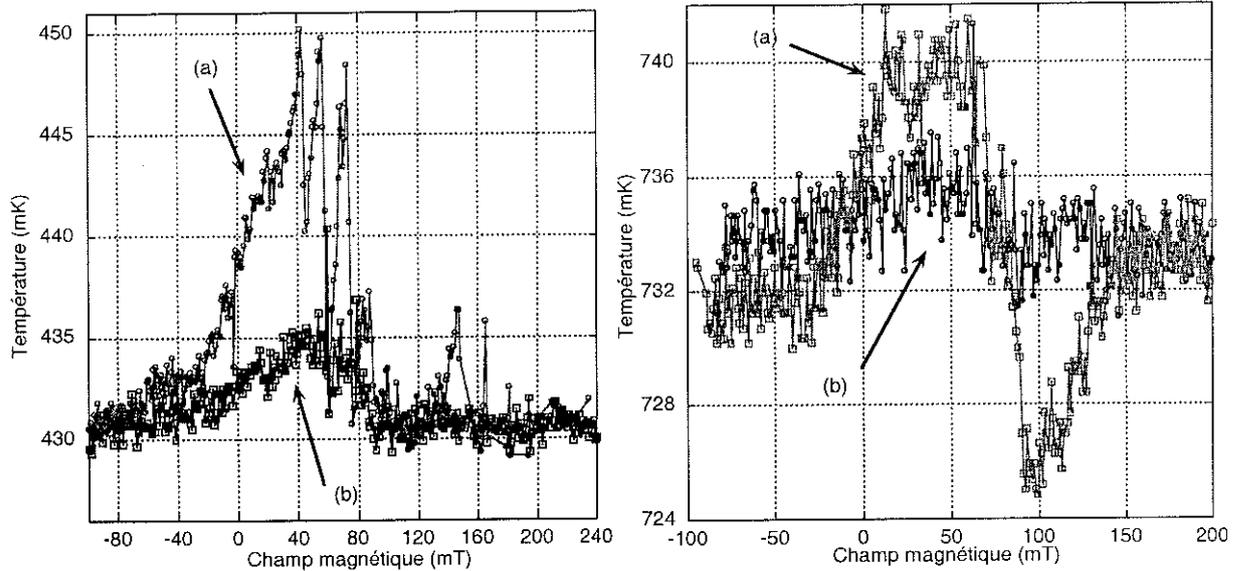


FIG. 5.2 – Température du porte-échantillon en fonction d'une rampe de champ magnétique. Dans chacune des figures à droite et à gauche, les deux courbes correspondent à des séquences différentes : (a) pas de champ de 1 mT puis mesure de la température; (b) pas de champ de 1 mT, mesure de la température. 3 s d'attente. La mesure de température dure environ 0.5 s.

l'importance et devenir gênants pour certaines applications. Ainsi, le CuNi est connu pour avoir une forte remontée en T^{-2} à basses températures [155] dans les courbes de chaleur spécifique, ce qui lui fait couramment préférer le tungstène-platine pour cette utilisation [156]. Cette anomalie peut être très gênante, notamment car elle risque de masquer une remontée de même dépendance due aux interactions hyperfines. Néanmoins, elle n'arrive que vers 0.3 K et le CuNi pourrait alors être utilisé jusqu'à cette température.

Malheureusement, nos mesures sont faites sous champ magnétique et cela nous interdit l'usage du CuNi pour des températures inférieures à 1 K. En effet, les particules de nickel sont magnétiques et nous allons être sensibles au retournement de leur aimantation au voisinage de $H = 0$. Ce phénomène est non seulement visible sur les courbes de chaleur spécifique mais crée aussi un échauffement. Les figures (5.2) montrent le résultat de mesures de la température du porte-échantillon en fonction d'une rampe de champ magnétique. Ces mesures sont très intéressantes dans le cas des aimants moléculaires car elles sont l'analogie des mesures de courbes d'hystérésis dans le cas thermique. De par la faible chaleur spécifique du porte-échantillon, on peut accéder à l'énergie dégagée par le retournement de l'aimantation¹. On règle la température du bain à une température fixe – 400 mK à gauche et 700 mK à droite –. On envoie un courant alternatif faible – ici $0.1 \mu\text{A}$ à 408.1 Hz dans le thermomètre et on mesure la tension grâce à une détection synchrone. La température est ensuite déterminée via la courbe d'étalonnage $R(T)$. Deux séquences de mesure différentes ont été utilisées sur les courbes de la figure (5.2) : (a) on fait un pas de champ puis on procède à la mesure de la température du porte-échantillon; (b) on fait

1. Il faut pour cela connaître la chaleur spécifique du porte-échantillon et on l'aura mesurée au préalable.

un pas de champ, on procède à la mesure de la température puis on attend 3 s. Le champ varie ici des valeurs négatives vers les valeurs positives par pas de 1 mT. Une mesure dure environ 0.5 s. On voit clairement sur les courbes de la figure (5.2) un échauffement de la membrane quand le champ magnétique change de sens. Cet échauffement est dû au retournement de l'aimantation des atomes de nickel contenus dans le CuNi. La différence entre les courbes (a) et (b) provient d'un temps d'attente placé *après* la mesure. Dans le cas (a), les moments profitent de l'échauffement local produit par les moments qui se sont déjà retournés – dans un processus sans doute thermiquement activé – tandis que dans le cas (b), on a attendu un temps assez long pour que la plus grande part de l'énergie libérée s'échappe dans le bain. On voit alors un échauffement plus grand dans le cas (a) que dans le cas (b). On remarque dans la figure de droite un phénomène de refroidissement après l'échauffement que nous n'avons pas cherché à expliquer.

Ces anomalies produisent un échauffement qui est assez important, 20 mK à 400 mK pour un porte-échantillon vide. Cette élévation de température augmente quand la température de régulation diminue car l'énergie dissipée reste la même tandis que la chaleur spécifique de la membrane décroît. Ce phénomène est, de plus, visible dans les courbes de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique où sa signature augmente quand la température décroît. Le CuNi ne peut donc pas être utilisé dans cette gamme de température. Nous avons cherché un autre matériau qui soit facilement "usinable" par des techniques de salle blanche, dont l'impédance soit constante et assez importante dans la gamme de températures, et qui ne comporte pas d'impureté magnétique. Notre choix s'est porté sur les métaux nobles. On se trouve pour des températures inférieures à 1 K dans l'impédance résiduelle qui ne varie plus avec la température. De plus, ils ne présentent pas de remontée en T^{-2} à basse température. Parmi eux, nous avons préféré le cuivre qui a l'avantage de se déposer facilement soit par pulvérisation, soit par évaporation, et de se graver chimiquement par le même moyen que le CuNi. Le seul désavantage de ces métaux nobles est que leur impédance résiduelle est faible. Afin d'obtenir une impédance assez forte, nous avons diminué l'épaisseur déposée à 1000 \AA^2 , les autres dimensions restant inchangées.

Nous obtenons alors un chauffage dont l'impédance caractéristique est de 100Ω . Ce chauffage est insensible au champ magnétique. Son impédance résiduelle est atteinte dès 8 K et peut-être plus haut – nous ne l'avons pas mesurée à des températures supérieures

2. Diminuer encore cette épaisseur peut conduire à des problèmes aux passages de marche des prises de courant et tension en NbTi/Pt.

5.2.2 Thermomètre

La qualité de la mesure de chaleur spécifique dépend de la sensibilité et du bruit intrinsèque du thermomètre qui est l'élément le plus important. Celui-ci doit avoir différentes caractéristiques que nous rappelons ici

- Une sensibilité la plus grande possible. Celle-ci est quantifiée par le rapport $\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$ qui doit être le plus grand possible.
- Une impédance la plus faible possible, à la fois pour être loin de l'impédance d'entrée du préamplificateur utilisé, 100 M Ω et pour diminuer le bruit thermique.
- Une dépendance la plus faible possible en champ magnétique.
- Une reproductibilité après plusieurs cycles thermiques.
- Le meilleur couplage thermique possible avec le substrat et la plus faible résistance d'interface avec les couches minces de connexion.

5.2.2.1 Régime de conductivité

5.2.2.1.1 Principe de la conductivité dans le NbN : Le nitrure de niobium que nous déposons a pour formule NbN_x, avec *x* le taux d'azote. Cette composition est importante car elle va déterminer les caractéristiques physiques du thermomètre. D'après les résultats de mesures de caractérisation, R. Cabanel et collaborateurs [157, 158] ont déterminé que les couches étaient hétérogènes, composées de petits cristaux $\sim 50\text{-}100 \text{ \AA}$ de δNbN . δNbN est une phase cubique à faces centrées de type NaCl du composé NbN_y pur, pour *y* compris entre 0.88 et 0.91 [159]. Ces cristaux sont entourés d'une phase amorphe. Celle-ci peut être essentiellement de l'oxyde pour les échantillons de résistivité élevée – 10 m Ω .cm – ou un mélange hétérogène d'azote, de niobium et de vide pour les échantillons de résistivité plus faible – $\approx 1 \text{ m}\Omega$.cm –. Suivant la concentration de ces cristaux, ils vont être plus ou moins isolés les uns des autres par des barrières amorphes. Cela va conditionner le mécanisme de conduction : on peut s'attendre à ce qu'interviennent la percolation mais aussi l'effet tunnel activé thermiquement entre les états localisés sur les particules conductrices.

Cabanel et collaborateurs ont étudié expérimentalement la résistivité des couches déposées en fonction de la température entre l'ambiante et 1 K [158]. Ils ont distingué trois régimes suivant la résistivité à l'ambiante ρ_{300} .

- $\rho_{300} > 10 \text{ m}\Omega$.cm. Dans ce régime de haute résistivité, les zones de forte conductivité sont toutes isolées les unes des autres. Le composé est isolant à $T = 0 \text{ K}$. Au dessus, l'agitation thermique permet aux électrons de passer d'un site à l'autre par saut au dessus de la barrière d'énergie qui les sépare. Cette conduction par sauts activés thermiquement porte le nom de conduction par "hopping". Le comportement en

température est alors donné par

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.1)$$

conformément aux théories de Mott et d'Ambegaokar-Halperin-Langer. On pourra trouver une revue de ces théories et les références correspondantes ainsi qu'une discussion sur la validité des paramètres physiques que l'on peut extraire de T_0 et σ_0 dans [158].

- $1 \text{ m}\Omega.\text{cm} < \rho_{300} < 10 \text{ m}\Omega.\text{cm}$. On se trouve dans un régime intermédiaire. La conductivité suit une loi linéaire en T à haute température : $T > T^*$ avec $T^* = 10$ à 80 K . Dans ce régime, les zones à forte conductivité ne sont plus isolées les unes des autres mais il existe des ponts qui les relient et permettent une percolation sur l'ensemble de la couche.

Ce régime est intermédiaire dans l'évolution de la conductivité dirigée par la taille des barrières qui séparent les cristaux de δNbN . Pour les échantillons les moins résistifs, ces barrières restent minces sur l'ensemble de la couche. Quand la concentration d'isolant augmente, certaines barrières deviennent importantes et commencent à isoler les zones de forte conductivité en éliminant les ponts. C'est le régime où l'on se trouve ici. Ensuite, les zones de forte conductivité sont toutes isolées les unes des autres et on atteint le régime de conduction par "hopping".

A plus basse température, $T < T^*$, Cabanel et collaborateurs ont obtenu une déviation de la loi linéaire. La résistivité varie alors en

$$\sigma = \sigma_0 T^p \quad (5.2)$$

avec $p = 0.86$ et $p = 0.75$ pour des échantillons de résistivité $\rho_{300\text{K}} = 1 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ et $\rho_{300\text{K}} = 3 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ et pour des températures inférieures respectivement à 11 K et 27 K . Cette variation a été prédite par Abrahams et collaborateurs dans un régime dominé par les phénomènes inélastiques électron-électron - l'électron subit plusieurs chocs inélastiques avant de sentir l'effet de la localisation -. On pourra trouver une revue de leur théorie dans [158].

- $\rho_{300} < 1 \text{ m}\Omega.\text{cm}$. Une transition supraconductrice est observée.

5.2.2.1.2 Régime de conductivité de nos thermomètres : L'évaluation³ de la résistivité des couches que nous avons déposées sur nos porte-échantillon nous donne des valeurs de l'ordre du $\text{m}\Omega.\text{cm}$. Celles-ci augmentent avec le RR . Ce RR est défini comme le rapport des résistances à 77 K et à la température ambiante et nous allons y revenir dans la suite. Conformément à ce qui a été dit au paragraphe précédent, on doit se trouver dans le

³ Ce n'est qu'une évaluation car l'épaisseur déposée n'est pas connue exactement et ne peut pas être mesurée sur la membrane.

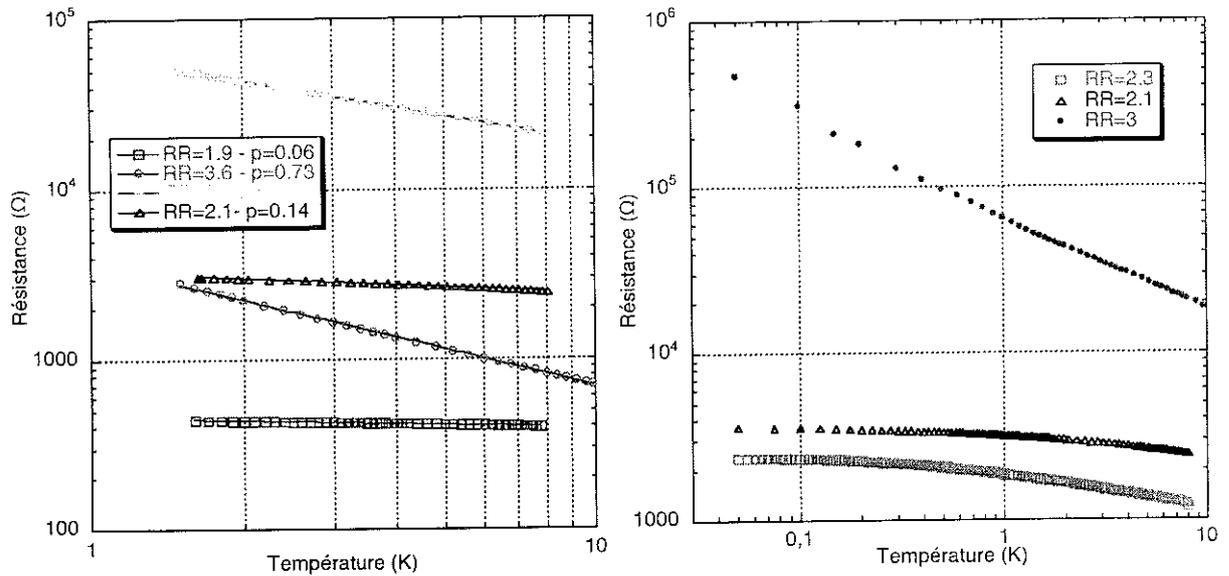


FIG. 5.3 – Caractéristiques de thermomètres de NbN ayant des $RR = R_{300}/R_{77}$ différents. A gauche on n'a représenté que la caractéristique "hautes températures" de 1.5 K à 10 K pour laquelle une loi en puissance $R = R_0 T^p$ est très bien vérifiée – ligne continue sur le graphe –. Les valeurs de p sont données pour chaque RR . A droite, on a représenté pour trois thermomètres la caractéristique complète en incluant la zone "basses températures" pour laquelle la loi en puissance n'est plus vérifiée.

régime de percolation dominé par les interactions inélastiques. La conductivité doit alors suivre une loi de puissance, et la résistivité aussi.

C'est ce que l'on vérifie sur les courbes de gauche de la figure (5.3). On a tracé en échelle logarithmique les caractéristiques de thermomètres possédant des RR différents. On voit que la loi de puissance est parfaitement vérifiée sur toute la gamme de 1.5 K à 10 K. La valeur de l'exposant p augmente avec le RR de façon importante. Ceci est contraire aux deux valeurs que reportent Cabanel et collaborateurs mais conforme à toutes les observations que nous avons pu faire dans ce régime de conductivité : plus le rapport RR est grand plus la caractéristique $R(T)$ du thermomètre est pentue, et donc plus p est grand. De plus, la résistivité a toujours été observée croissante avec le RR . Les courbes de la figure (5.3) ne permettent pas d'observer cela car les paramètres géométriques des différents thermomètres montrés ici ne sont pas les mêmes.

Quand la température diminue, cette loi de puissance n'est plus vérifiée comme le montrent les courbes de droite de (5.3). Les caractéristiques des thermomètres de plus faible RR montrent une saturation nette tandis que celles de plus fort RR semblent ne pas en montrer. Pourtant, si l'on regarde plus attentivement cette courbe, on remarque qu'elle aussi s'incurve et on peut penser que la saturation arrive à plus basse température. Les valeurs de résistivité que nous avons évaluées sont très proches de la limite du régime supraconducteur observée par Cabanel et collaborateurs. La transition intervient par couplage Josephson entre grains pour des températures beaucoup plus basses que la température critique du NbN pur. On peut penser que nous allons vers une transition supraconductrice

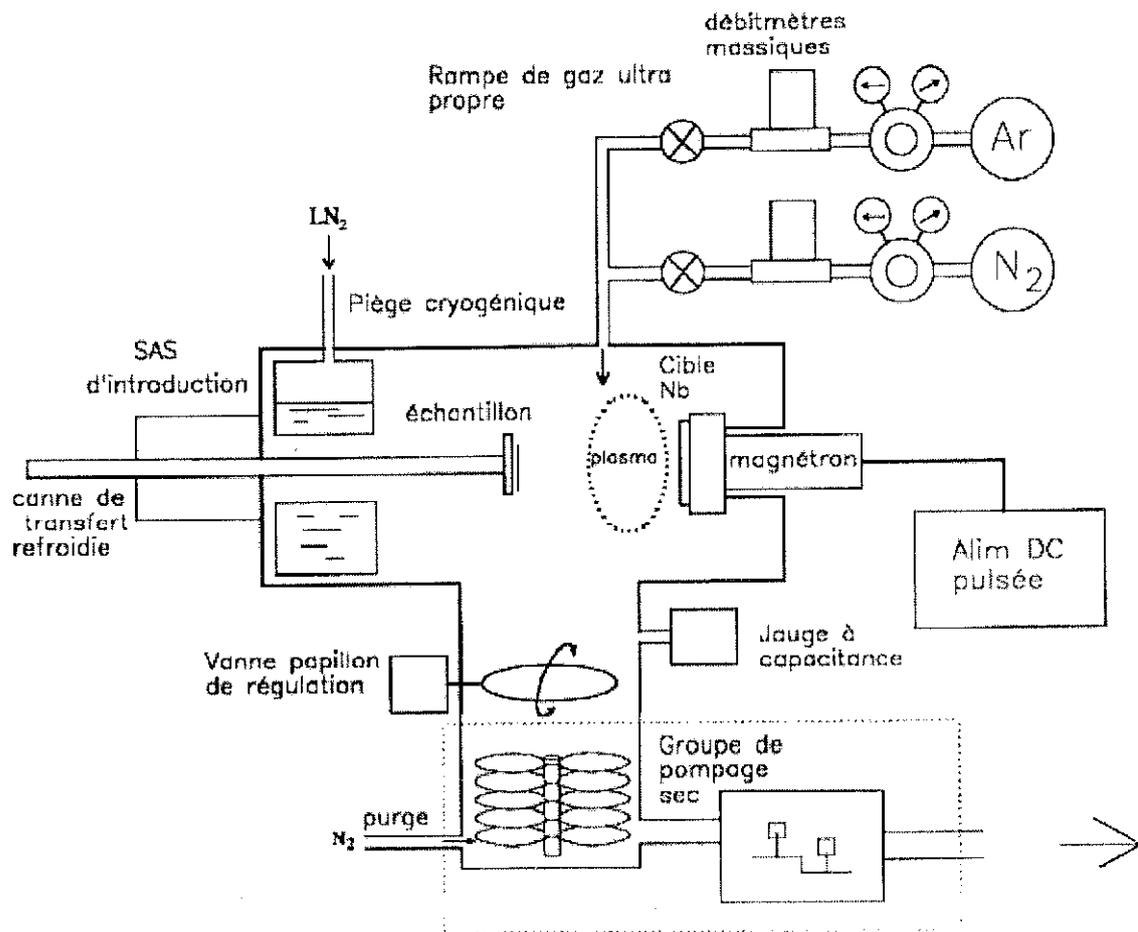


FIG. 5.4 - Schéma du bâti de dépôt de NbN (réalisé par E. André).

quand la température décroît et que ceci explique la saturation observée.

La loi de résistance en puissance de la température suivie par nos couches de NbN les rendent intéressantes pour l'utilisation comme thermomètres. De plus, elles sont peu sensibles au champ magnétique comme le prouve la figure (2.4) page 26 de [160]. Le bon contact thermique avec la membrane ainsi que la meilleure résistance de contact possible avec les connexions sont assurés par le dépôt en couches minces sur le porte-échantillon.

5.2.2.2 Dépôt du NbN

5.2.2.2.1 Principe et paramètres du dépôt : Nous avons effectué nos dépôts par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible de niobium dans une atmosphère d'azote et d'argon. Cette étape se déroule dans un bâti construit au CRTBT dont la figure (5.4) représente la dernière évolution. De nombreux paramètres influent sur les caractéristiques de la couche de NbN obtenue :

- Les pressions partielles d'azote et d'argon dans le bâti. Celles-ci sont contrôlées en

régime permanent par le flux des gaz dans l'enceinte dont la pression est régulée. Les paramètres qui interviennent sont donc :

- les débits massiques des deux gaz Ar et N₂,
- la pression de consigne dans le bâti;
- La puissance délivrée par l'alimentation DC pulsée. Les courant et tension sont alors fixés par l'impédance du plasma.
- La fréquence et la durée des pulses si l'on utilise cette option de l'alimentation.
- La distance entre l'extrémité de la canne de transfert et la cible de niobium. Elle fixe la position de l'échantillon dans le bâti.
- La température de l'échantillon au cours du dépôt.
- La durée du dépôt.

5.2.2.2 Contrôle du dépôt-Influence des paramètres : Nous avons choisi comme contrôle de nos dépôts la grandeur définie comme le rapport des résistivités entre 77 K et l'ambiante. Outre que ce rapport a déjà été utilisé par Cabanel [158] et Fominaya [160] pour caractériser leurs couches et que l'on a ainsi des points de repère, il est très facilement et très rapidement mesurable. On peut ainsi connaître l'évolution des propriétés du NbN en fonction des différents paramètres.

Les explications que l'on peut donner des phénomènes observés sont toujours reliées à l'influence de la composition en azote sur le RR . On cherche alors comment cette composition varie avec les paramètres. Néanmoins, des études antérieures ont montré que les couches de NbN contenaient de l'oxygène [158]. Cette présence d'oxygène est très importante car Cabanel et collaborateurs ont montré que le RR était beaucoup plus fortement dépendant du rapport des concentrations $[O]/[N]$ que de celui $[Nb]/[N]$. En utilisant un spectromètre de masse, nous avons suivi les pressions partielles des différents gaz au cours du dépôt. Il n'y a pas de pollution par l'oxygène. Néanmoins, une oxydation des couches à la sortie du bâti est possible [158]. Une étude approfondie nécessiterait une caractérisation des couches. Le temps nous a manqué pour un tel travail. Dans le cas où c'est possible, nous nous limiterons à des explications simples faisant intervenir la composition en azote. Le reste du temps nous nous contenterons des observations, celles-ci ayant été très utiles dans la recherche des paramètres de dépôt.

Lorsqu'on augmente la puissance délivrée par l'alimentation DC, le RR diminue. Ceci est dû à une augmentation de la vitesse de dépôt : Les atomes de niobium pulvérisés ont moins de temps pour réagir avec l'atmosphère d'azote lorsque le dépôt se fait vite. La couche est alors moins dopée en azote les îlots de δ NbN sont de moins en moins isolés car le nombre de ponts entre augmente. L'influence de la température sur la conduction devient alors de plus en plus faible. La pente de la caractéristique $R(T)$ diminue ainsi que

ainsi que le RR^4 . Nous avons fixé la puissance à 200 W en DC non pulsée.

Plus le rapport des pressions partielles P_{Argon}/P_{Azote} est fort, plus le RR diminue. Cela est attendu. En effet, plus le pourcentage d'azote diminue, moins le NbN_x va être dopé. On retrouve alors l'explication du paragraphe précédent. La seconde observation que l'on peut faire est que plus la pression augmente, de 1 à 4 10^{-2} mbar, plus le RR augmente. L'explication semble assez compliquée dans ce cas. En effet, une augmentation de la pression modifie la tension entre la cible et la masse. Comme nous imposons la puissance, cela modifie aussi l'intensité. Or, l'influence de la tension et de l'intensité sur les caractéristiques du dépôt a été notée par Cabanel. Il faut donc chercher une explication faisant intervenir ces deux grandeurs ainsi que l'effet direct de la pression qui augmente la densité de réactifs tout en diminuant le libre parcours moyen. Enfin, l'augmentation la pression entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt – dans notre gamme de vitesses –. Nous nous sommes limités à l'observation du comportement du RR , utile pour trouver les bonnes conditions de dépôt.

Le dernier paramètre introduit dans la partie précédente est la température de l'échantillon. Celle-ci est très importante mais elle ne peut malheureusement pas être mesurée lors du dépôt. On peut, par contre, essayer de la garder constante lors de tous les dépôts. Pour cela, la canne de transfert est refroidie à l'eau. Reste que le contact thermique entre l'échantillon et la canne doit être le meilleur possible. Comme nous l'avons déjà évoqué, nous utilisons des saphirs comme substrats pour faire des tests avant de déposer sur un porte-échantillon. Des essais ont été fait en métallisant le côté de ces saphirs qui est en contact avec la canne et de le tenir pressé sur la canne lors du dépôt. Cette démarche semble efficace pour la reproductibilité des mesures. Néanmoins, le porte-échantillon sur lequel nous déposons est constitué par la membrane de silicium suspendue. Il est hors de question de la métalliser ou de la plaquer contre la canne. Or, nous cherchons à ce que les résultats obtenus avec les saphirs soient transposables pour la canne et cela n'est pas possible si un des substrats est très bien thermalisé et pas l'autre. Nous avons donc choisi la même solution pour les saphirs d'essai et la membrane : nous les collons tous les deux sur la canne de transfert à l'aide de graisse Apiezon. Comme nous allons le voir dans la suite, les résultats que nous obtenons ainsi sont bons.

5.2.2.2.3 Dérive du RR : L'objectif est d'obtenir un dépôt dont les caractéristiques ne dépendent que des paramètres que nous contrôlons : puissance de la source, débits massiques, pression, position de la canne. Une fois ces grandeurs fixées, le RR doit être fixe et toujours le même. Cela permettrait le dépôt rapide de thermomètres aux caractéristiques

4. Dans une certaine gamme de vitesses, différente de celle que nous avons utilisée, on observe une augmentation du RR avec la vitesse. L'explication que nous donnons est donc valable dans nos conditions de dépôt mais n'est pas générale.

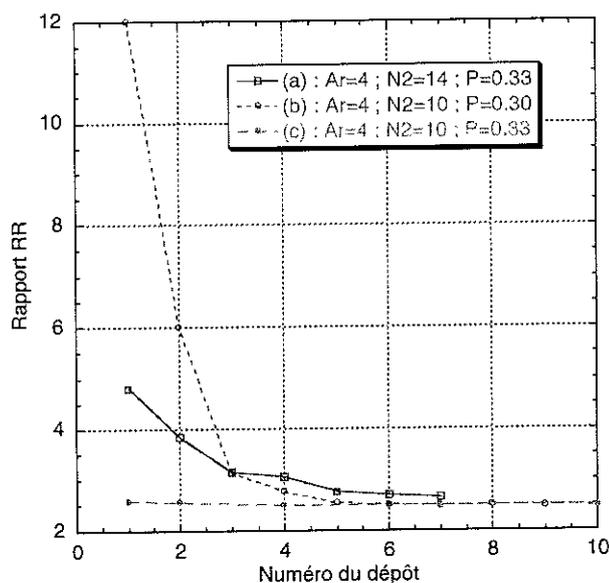


FIG. 5.5 – Evolution du RR en fonction du numéro du dépôt lors de 3 séries de dépôts. Les flux d'argon et d'azote sont donnés en unité standard $\text{sccm} - \text{cm}^3$ par minute sous 1atmosphère – et la pression de consigne en 10^{-1}mbar . (a) et (b) ont été réalisés sans réaliser l'étape "d'initialisation du bâti" – voir le texte – tandis qu'elle a été faite pour (c).

totalelement contrôlées.

Pour cela, les dépôts doivent être reproductibles. Cela n'est malheureusement pas le cas. Nous avons reporté dans la figure (5.5) l'évolution du RR en fonction du numéro du dépôt pour trois séries différentes. Chacun des dépôts dure cinq minutes et s'effectue après une attente de quatre minutes cache⁵ fermé afin que la cible se "décape". La durée totale de chaque dépôt dépend du temps mis pour atteindre la pression limite et varie entre 45 minutes et 1h30.

Les courbes (a) et (b) présentent une dérive. Celle-ci est différente pour (a) et (b) de même que la première valeur de chacune des séries. Quand le nombre de dépôts augmente, le RR tend finalement vers une limite pour laquelle les paramètres sont stabilisés. On peut alors procéder au dépôt sur le porte-échantillon. Néanmoins, cela n'est pas satisfaisant. On doit en effet réaliser de nombreux essais avant d'être sûr que les paramètres ne fluctuent plus. Cela prend près de 11 heures en continu – environ 10 dépôts – pour deux membranes. De plus, le changement de paramètres dans le but d'obtenir deux thermomètres différents rajoute encore du temps car on doit contrôler une fois de plus la stabilisation des paramètres. Enfin, cette dérive semble affecter le plasma lui-même car, la puissance de la source étant fixée, on voit dériver les valeurs de la tension et de l'intensité, preuve que l'impédance du plasma dérive aussi.

5. Ce cache mobile se trouve devant la cible et permet de la décapier sans déposer sur le substrat.

RR	100mK	500mK	1K	2K	4K
(a) 2.1	0.25	0.1	$8.5 \cdot 10^{-2}$	5.2^{-2}	3.6^{-2}
(b) 3.0	8.3	1.2	0.63	0.24	0.13
(c) 3.6				0.36	0.17

TAB. 5.1 – Sensibilité du thermomètre : $\rho^{-1}d\rho/dT$ exprimé en K^{-1} en fonction de la température pour trois RR différents. (a) et (b) ont la même géométrie tandis que celle de (c) est différente – longueur plus faible, voir texte –.

5.2.2.2.4 *Amélioration de la dérive* : L'amélioration de la reproductibilité s'est faite en deux étapes. Tout d'abord, la garde qui entoure le magnétron a été enlevée. L'utilité de cette garde est d'empêcher que du NbN se dépose sur toute la paroi de la chambre. Or, il a été observé que la puissance dissipée chauffe cette garde qui n'est que mal thermalisée sur la température ambiante. Cet échauffement peut entraîner une dilatation du plasma autour de la cible et diminuer le rendement. Cet effet dépendant de la température de la garde évolue dans le temps et peut être source de non-reproductibilité.

Nous avons pensé que la dérive en fonction du temps des caractéristiques du dépôt était due au bâti qui évoluait au cours de la série. Ainsi, le NbN_x ne se dépose pas uniquement sur l'échantillon mais aussi sur les parois de la cavité. Cette couche étant réactive, elle peut désorber de l'azote ou au contraire en adsorber, modifiant ainsi les conditions du dépôt. Pour vérifier cette hypothèse et remédier au problème, nous avons commencé la série en attendant 40 minutes dans les conditions d'un dépôt, plasma allumé. Au cours de ces 40 minutes, nous avons observé la dérive puis la stabilisation des tension et intensité. Après cette étape "d'initialisation du bâti", nous avons fait une série de dépôts dont l'évolution des RR est montrée par la courbe (c) de la figure (5.5). Nous voyons que la dérive a disparu. Cela nous a permis d'effectuer rapidement 5 dépôts.

Ces résultats sont très encourageants car ce processus semble apporter la reproductibilité dans les dépôts de NbN. Il reste encore des vérifications à faire comme, par exemple, le changement des paramètres au cours de la série afin de voir si la stabilité demeure, ou l'obtention de RR totalement différents afin de vérifier qu'il n'existe pas d'instabilités autour de certaines valeurs de RR . Ces travaux sont en cours actuellement. Enfin, le thermomètre subit en fin de protocole un recuit à 150 degrés C pendant 15h pour assurer une stabilité lors des cyclages thermiques qu'il devra subir. Nous avons noté que ce recuit a tendance à diminuer le RR mais cela reste à préciser par une étude systématique.

5.2.2.2.5 *Paramètres choisis - Thermomètres obtenus* : Nous cherchons à obtenir un thermomètre ayant la plus grande pente et la plus faible impédance possible. On rend la caractéristique plus pentue en augmentant le RR . Ceci est illustré par les valeurs de la table (5.1). Les thermomètres (a) et (b) ont la même géométrie tandis que celle de (c) a été

modifiée de façon à diminuer la longueur. La sensibilité augmente quand la température baisse. Ceci est normal puisque la pente devient de plus en plus grande. Ainsi avec une loi $R = R_0 T^p$ suivie dans la zone haute température, on obtient $\rho^{-1} d\rho/dT = p/T$. Quand le RR passe de 2.1 à 3, le gain en sensibilité est énorme. Reste que dès qu'on augmente le dopage, la résistivité augmente elle aussi. On peut visualiser cela sur les caractéristiques de thermomètres ayant la même géométrie – courbes de $RR = 1.9 - 2.1 - 3$ de la figure de gauche de (5.3) –. Ainsi, si on s'intéresse au thermomètre (b) de la table (5.1) – son RR est de 3.0 –, dont la caractéristique est représentée sur la figure de droite de (5.3), on s'aperçoit que son impédance devient beaucoup trop forte à basse température – $5.10^5 \Omega$ à 500 mK. Cela pose plusieurs problèmes :

- l'impédance devient trop grande devant les impédances d'entrée des préamplificateurs;
- la puissance dissipée dans le thermomètre RI^2 chauffe la membrane construite pour être isolée et de faible capacité calorifique. Il faut alors, afin d'éviter l'échauffement, employer à basse température de très faibles courants – typiquement inférieurs à 1 nA à 100 mK –.

Afin de limiter ce problème, nous avons changé les paramètres géométriques du thermomètre. La première idée est d'augmenter l'épaisseur mais on a alors des problèmes d'adhérence de la couche. Nous avons finalement rapproché les prises de tensions et courants afin de diminuer la longueur. Nous avons donc deux types de thermomètres dont les dimensions sont – longueur * largeur * épaisseur –

$$2.08 \text{ mm} * 0.165 \text{ mm} * 2000 \text{ \AA}$$

et

$$68 \text{ \mu m} * 0.165 \text{ mm} * 2000 \text{ \AA}$$

Le résultat de ce changement peut être visualisé avec la courbe de $RR=3.64$ de la figure de gauche de (5.3) qui est aussi la caractéristique (c) du tableau (5.1). La sensibilité a donc augmenté tandis que la valeur d'impédance reste dans des valeurs acceptables. Malheureusement, nous n'avons pas eu le temps de tester ce porte-échantillon à plus basse température.

Avant cette modification, nous avons principalement utilisé des thermomètres ayant un RR autour de 2.5. Ils peuvent en effet être utilisés à basse température tout en gardant une sensibilité correcte à haute température. Ces thermomètres sont obtenus avec une pression dans la cavité de $3.3.10^{-2}$ mbar, une puissance DC de 200 W et des flux d'argon et d'azote respectivement de 4 et 10 en unités sccm⁶. Le dépôt est effectué pendant 5 minutes. Si on

6. sccm : standard centimètre cube par minute, soit $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ sous 1 atmosphère.

désire des thermomètres spécifiques pour chacune des zones de température, on prendra les dimensions modifiées du thermomètre avec un RR de 3.5 à 4 à haute température et un RR de 2.5 à 3 pour les basses températures.

5.3 Réalisation d'une cellule

Le protocole de fabrication des porte-échantillons a été donné par F. Fominaya [160]. Certaines étapes ont dû être modifiées et d'autres nécessitent des précisions pour le bon déroulement de la fabrication. Nous ne reprenons ici que les étapes modifiées qu'on numérote de la même façon que dans [160] auquel on se référera pour l'ensemble du processus.

De manière générale :

- On évitera d'utiliser le RBS, celui-ci ayant tendance à laisser des traces sur les surfaces. Si son emploi semble indispensable, son rinçage devra se faire en commençant par de l'eau courante pour finir avec de l'eau DI⁷ en grande quantité. Le RBS ne se rince en effet que très mal avec de l'eau DI.
 - Hormis le cas du RBS, tous les rinçages se font sous le jet d'eau DI.
1. Caractéristiques du silicium : inchangée.
 2. Découpe du silicium : inchangée.
 3. Ouverture du nitrure en face arrière : inchangée.
 4. Gravure RIE nitrure en face arrière : inchangée.
 5. Fabrication de la membrane : attaque anisotrope du silicium par la potasse.
 - On fera attention à la vitesse d'attaque du silicium. Celle-ci est beaucoup plus rapide pour du silicium P que pour du silicium P^+ . De plus, elle dépend de l'âge de la solution de KOH et peut varier énormément entre $80\mu\text{m/h}$ et $20\mu\text{m/h}$ suivant que la solution soit jeune ou vieille.
 - Le nettoyage avant l'amincissement est très important car des taches qui resteraient pourraient servir de masque pour le SF_6 .
 - L'épaisseur est mesurée par interférométrie laser au Laboratoire d'Etude des Matériaux Diélectriques. Sa connaissance précise est utile pour les calculs de chaleur spécifique et fuites thermiques ainsi que pour d'éventuels amincissements futurs. Dans le cas du silicium P , cette mesure est difficile à réaliser car elle dépend de l'endroit de la membrane que sonde le laser. La gravure est en effet beaucoup plus efficace au centre que sur les bords dans ce cas.

7. Eau DI : eau déionisée.

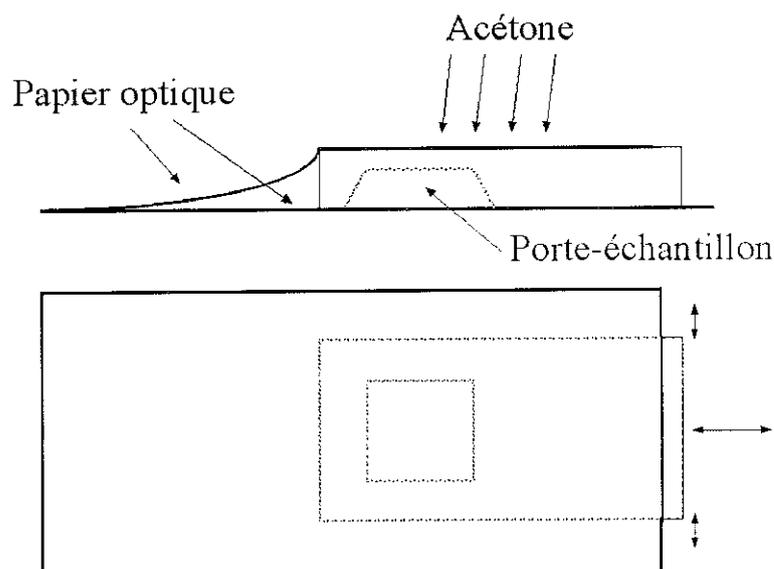


FIG. 5.6 – Principe du nettoyage de la membrane après la gravure ionique de l'étape 6 : on place le porte-échantillon entre deux feuilles de papier optique. On imbibe le papier du dessus avec de l'acétone de façon à ce qu'il soit plaqué. On fait ensuite bouger délicatement la membrane dans les 2 directions comme indiqué par les flèches. L'action mécanique et l'acétone permettent le nettoyage. L'emploi d'un autre papier que le papier optique peut rayer définitivement la membrane et endommager les contacts.

6. Fabrication des contacts : dépôt et gravure NbTi/Pt

Cette étape est une de celles qui posent le plus de problèmes. Il est en effet difficile d'obtenir à la fin de cette étape une membrane propre.

- Le dépôt de NbTi doit être réalisé avec beaucoup de soin en contrôlant la propriété de la cible – la décaper auparavant – et en attendant un très bon vide. La température critique du NbTi donnée pour 8 à 9K peut en effet descendre jusqu'à 3K suivant les conditions de dépôt. Cela pose alors beaucoup de problèmes dans les mesures de chaleur spécifique en fonction de la température.
- La gravure ionique du platine ne doit pas brûler la résine. Pour cela on prendra soin de relier électriquement la canne au bâti afin d'expulser les charges accumulées et de faire la gravure en plusieurs étapes, typiquement 3 séances de 1 minute séparées par une attente de 1 minute canne retournée pour protéger l'échantillon.
- On enlève la résine directement après la gravure ionique. Le retrait et le nettoyage qui suit sont très importants et délicats. Ainsi, la résine qui reste souvent brûlée sur les plots de platine peut se dissoudre dans la solution d'acide pour se redéposer sur la membrane au cours de l'étape suivante. On évitera la RIE plasma O_2 qui brûle encore plus la résine. On peut laisser le porte-échantillon pendant 1 à 2 heures dans une solution d'acétone à 60 degrés C, puis rincer ensuite à l'éthanol – une RIE plasma O_2 est alors possible –. Mais cela ne suffit que rarement. On préférera la méthode décrite par la figure (5.6) en prenant soin

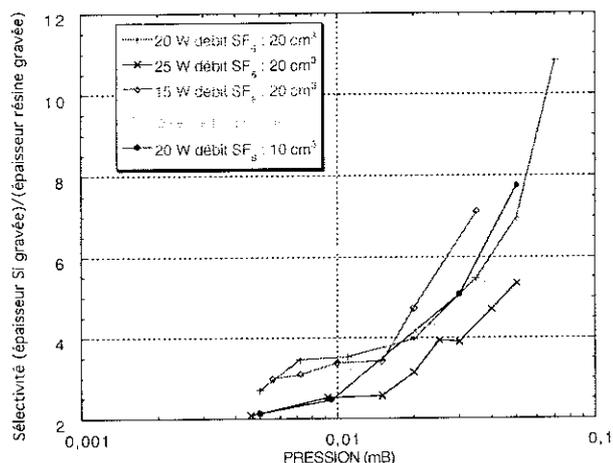


FIG. 5.7 – Courbes donnant la sélectivité d'attaque du silicium par rapport à la résine en fonction de la pression dans le bâti de RIE pour différentes puissances de la source et différents débits de SF₆.

de ne l'employer qu'avec du papier optique. On rince ensuite avec de l'éthanol et on finit par une RIE plasma O₂.

- Après l'attaque de NbTi par la solution d'acide on rince abondamment avec de l'eau DI sous jet et on contrôle avec soin la propreté au microscope. Il peut apparaître des pellicules qui semblent être des redépôts – celles-ci sont moins importantes si l'étape précédente est correctement réalisée –. Si tel est le cas, on pourra employer la même méthode de nettoyage (5.6).

7. Fabrication des éléments chauffants : dépôt et gravure de CuNi ou Cu

Dans un but d'utilisation à basse température on préférera un dépôt de cuivre, réalisé soit par évaporation soit par pulvérisation magnétron. La gravure se fait de la même façon que celle du CuNi. On peut remarquer que si la gravure s'est mal déroulée et qu'on veut tout enlever afin de recommencer l'étape, un rinçage abondant à l'eau DI devra parfois être suivi d'une très légère gravure RIE SF₆ du nitrure. En effet, le CuNi ou cuivre redéposé ensuite a toujours du mal à adhérer pour des causes non déterminées.

8. Fabrication des thermomètres : Dépôt NbN et lift off

Choix des paramètres suivant le dopage désiré en fonction de la gamme de températures.

9. Structuration de la membrane : gravure RIE SF₆ du silicium

En augmentant la pression dans le bâti de RIE, on diminue la vitesse d'attaque mais on augmente la sélectivité comme on peut le voir sur les courbes (5.7). Cela permet d'utiliser la résine S1818 jusqu'à des épaisseurs de membrane de 15 μm si la pression est égale à 0.1 mbar. C'est ce qu'on fait en utilisant le programme *Struc01* – on ne met pas la plaque de silicium dans le bâti –.

5.4 Gamme de travail - Cannes utilisées

5.4.1 Cryostat hélium pompé

Le cryostat que nous avons utilisé est décrit dans [125]. Il permet d'atteindre une température de 1.5 K. L'échantillon est installé sur un disque porteur. Les connexions électriques sont réalisées entre le porte-échantillon et les relais sur le disque avec des fils d'aluminium soudés à la microsouduse. Ce disque est ensuite placé sur une canne de mesure. Le contact électrique est réalisé en plaquant les relais du disque sur des lames courbées en ressort. La canne ainsi que le disque porteur ont été décrits dans [160] et on s'y référera. On notera simplement que la canne est équipée d'un thermomètre en germanium étalonné de 1.5 K à 30 K, d'un thermomètre en NbN pour les mesures sous champ ainsi que d'un chauffage placé sur un bloc en cuivre servant d'inertie thermique. Tous les thermomètres de basses températures sont étalonnés à chaque descente en température avec le thermomètre en germanium. Les mesures peuvent être réalisées sous champ magnétique jusqu'à 5 T.

5.4.2 Réfrigérateur à dilution

Dans le but d'effectuer des mesures de chaleur spécifique à plus basse température, nous avons adapté la technique de mesure pour l'utiliser dans un réfrigérateur à dilution. Celui-ci est décrit dans [162]. Il permet d'atteindre une température de 25 mK et de faire des mesures jusqu'à un champ magnétique de 700 mT. Il est équipé d'un thermomètre en germanium étalonné jusqu'à 47 mK, et d'un thermomètre en carbone pour les températures inférieures. Tous les deux ainsi qu'un élément chauffant sont placés sur un porte-échantillon relié à la boîte à mélange par une fuite thermique. Nous avons rajouté sur ce porte-échantillon un thermomètre en NbN pour des mesures sous champ magnétique. Tous les thermomètres en NbN – canne et membrane – sont étalonnés à basse température à l'aide du thermomètre en germanium. Nous allons décrire quelques modifications que nous avons dû apporter.

5.4.2.1 Support orientable

Le disque porteur dont nous avons déjà parlé au paragraphe précédent et qui est décrit dans [160] présente de nombreux avantages : une fois la membrane placée dessus et connectée par les fils d'aluminium micro-soudés, on peut faire les mesures avec la membrane vide, puis placer l'échantillon et faire des mesures (membrane+échantillon) sans déconnecter les fils. Ce disque permet, en outre, un maniement plus aisé et moins risqué de la membrane. On a donc cherché à garder ce disque porteur. Une autre volonté était de pouvoir faire tourner ce disque porteur pour permettre, si besoin, des mesures en fonction de l'angle. Cela n'est pas possible dans la canne à hélium pompé où seules deux directions, parallèle

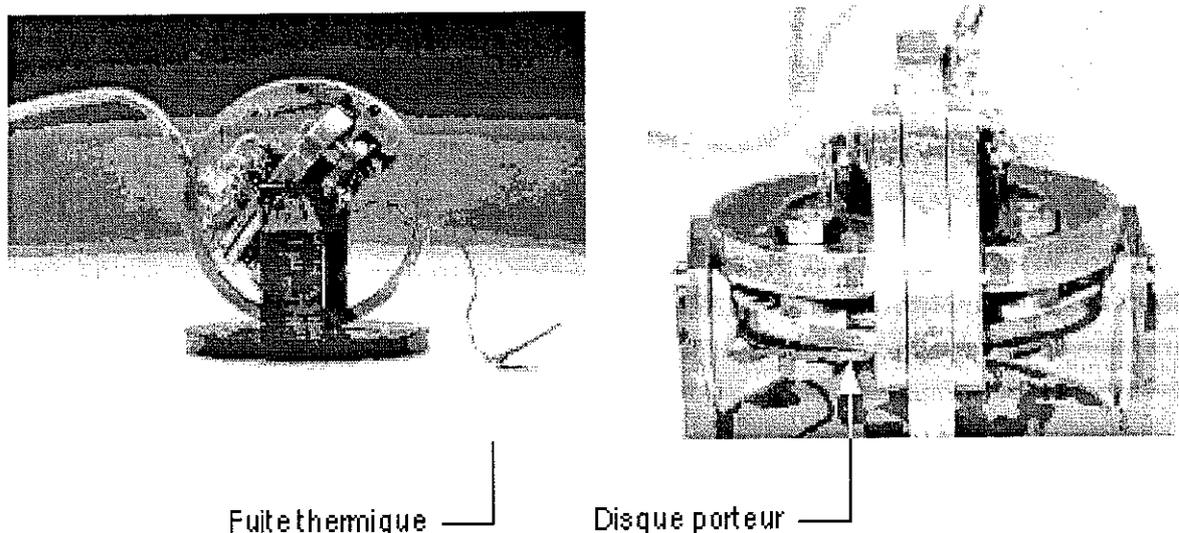


FIG. 5.8 – Porte-disque de la dilution. Il permet une rotation continue du disque porteur, et donc de la membrane, avec une précision de 0.5 degré.

ou orthogonale au champ, sont autorisées. Nous avons donc construit un nouveau support pour la dilution. Celui-ci est représenté figure (5.8). La connexion électrique entre le disque porteur et ce support est assurée par la même méthode que dans la canne à hélium pompé : on plaque les relais du disque sur des lames en bronze-béryllium tordues en forme de ressort. Ce support est monté sur le porte-échantillon relié à la boîte à mélange que nous avons évoqué au paragraphe précédent. La thermalisation de ce support est assurée par le plaquage des deux surfaces de cuivre, celle du support et celle du porte-échantillon sur laquelle a été rajouté un disque d'or. Celle entre le disque porteur et le support est assurée par les vis de blocage de l'orientation ainsi que par la fuite thermique visible sur la photographie. Ce support permet une orientation quelconque du disque suivant l'axe représenté sur (5.8). La rotation s'opère à température ambiante : on desserre les vis de blocage puis on fait tourner le support du disque en choisissant l'angle grâce à un vernier qui permet une précision de 0.5 degré. Les vis sont ensuite bloquées puis le système est refroidit.

5.4.2.2 Courants de Foucault

Comme nous l'avons vu au chapitre 4, le temps caractéristique du phénomène physique étudié doit être de l'ordre de grandeur de la fréquence de mesure afin d'accéder à la dynamique. Or, d'après ce qui a été dit sur l'effet tunnel d'aimantation dans Fe_8 , le temps de relaxation décroît avec la température. Nous reviendrons sur cela mais nous pouvons déjà dire que c'est la raison pour laquelle nous n'avons pas fait de mesures de chaleur spécifique sur le Fe_8 à très basse température. Une mesure qui est possible et apporte beaucoup d'informations sur la dynamique du système est l'enregistrement de la température de

l'échantillon quand on applique une rampe de champ⁸.

La bobine dont nous disposons ne baigne pas dans l'hélium mais se trouve dans le calorimètre. Pour assurer sa thermalisation et l'homogénéité de la température, son mandrin est réalisé en cuivre et elle est reliée thermiquement à la boîte à mélange. Or, un conducteur placé dans un champ magnétique dépendant du temps est le siège de courants de Foucault. L'énergie de ces courants est dissipée par effet Joule et provoque un échauffement de tout le mandrin – ainsi que de l'ensemble des pièces en cuivre (porte-échantillon + support), mais celui-ci ayant une masse négligeable devant celle du mandrin, on peut penser que la majorité de l'effet a lieu dans ce dernier –. Cette chaleur dégagée doit être absorbée par la boîte à mélange. Sa puissance frigorifique varie à peu près en T^2 entre 40 mK et 200 mK, valant environ $4 \mu\text{W}$ et $100 \mu\text{W}$ à ces deux températures respectivement [162]. La puissance dissipée est directement proportionnelle à la rampe de champ magnétique. Ainsi, avec une vitesse de $1 \text{ mT}\cdot\text{s}^{-1}$, on voit déjà apparaître à 400 mK un effet d'échauffement dès que la gamme de champ explorée devient de l'ordre de 300 mT. L'énergie dissipée augmente avec l'étendue de l'exploration en champ et la "réserve de froid" de la boîte à mélange finit par disparaître. La dilution n'arrive plus alors à réguler à la température de consigne et il faut interrompre la rampe de façon à ce que le refroidissement ait lieu. Un échauffement si important avec des vitesses aussi faibles interdit toute étude de dynamique approfondie et notamment à plus basse température.

Afin de réduire cet effet et même de l'éliminer, il faudrait soit mettre la bobine dans l'hélium, ce qui est prévu avec une bobine plus grosse, soit feuilletter le mandrin afin d'éliminer les courants de Foucault tout en assurant la thermalisation; la solution d'un mandrin en araldite ayant été écartée pour des problèmes de thermalisation. On peut alors imaginer faire cette opération sur le reste des pièces en cuivre (porte-échantillon + support) possible siège de courants de Foucault. Avant d'arriver à cette étape, nous avons choisi d'essayer une méthode plus simple : thermaliser la bobine sur la boîte à 1 K et non plus sur la boîte à mélange. Cela permet d'avoir plus de puissance de refroidissement. En contrepartie, on apporte du rayonnement à 1 K sur l'échantillon et la boîte à mélange. Un rapide calcul, en considérant pour la bobine un cylindre de diamètre intérieur 38 mm et de longueur 86 mm et une émissivité $\epsilon = 1$, donne la puissance rayonnée :

$$Q_R = \epsilon \sigma S T^4 = 5.10^{-10} \text{ W} \quad (5.3)$$

avec S la surface et $\sigma = 5.7 \cdot 10^{-12} \text{ Wcm}^{-2}\text{K}^{-4}$ la constante de Stephan. Dans le cas le plus défavorable, en considérant l'écart de température égal à 1 K et une émissivité du porte-échantillon de 1, la température limite de la boîte à mélange n'est pas modifiée – voir la figure 15 de la puissance frigorifique en fonction de la température de [162] –.

8. Nous avons vu cela précédemment avec les problèmes que pose le CuNi pour de telles mesures à basse température (figure (5.2)).

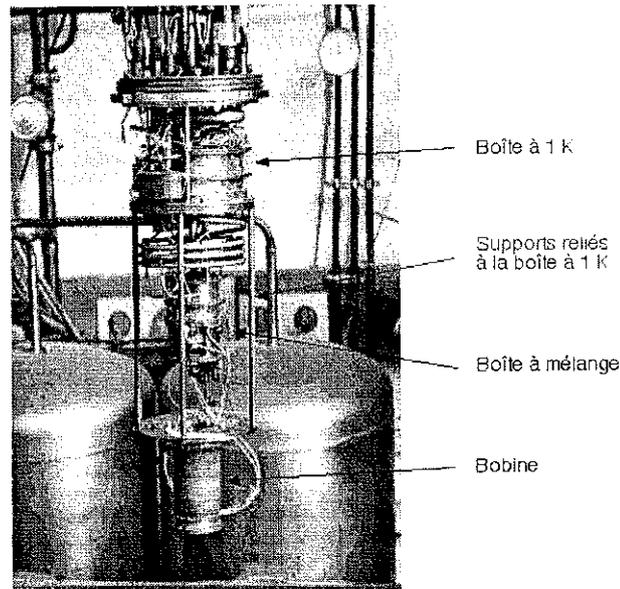


FIG. 5.9 – Support de la bobine relié à l'étage de la boîte à 1K. Il est réalisé par 4 tiges de cuivre.

Nous avons donc relié la bobine à l'étage de la boîte à 1 K avec 4 tiges de cuivre comme montré sur la photographie (5.9). La difficulté est alors de centrer le support du porte-disque à l'intérieur de la bobine afin qu'il ne la touche pas. Les performances sont améliorées et l'échauffement à 400 mK arrive moins vite avec une vitesse de champ de 1 mT.s^{-1} . C'est une preuve que le mandrin est bien le siège de courants de Foucault et que la modification que nous avons faite est utile. Cet échauffement demeure néanmoins assez important pour gêner les expériences prévues. Ceci est sans doute dû à des courants de Foucault qui prennent naissance dans le porte-échantillon et le support lui même. Les solutions évoquées plus haut doivent donc être envisagées. Si un champ inférieur à 100 mT suffit, une petite bobine se plaçant directement autour du porte disque existe. Dans ce cas, les courants de Foucault n'apparaîtront que dans celui-ci.

5.5 Electronique et automatisisation

5.5.1 Principe de la mesure

Le principe est d'envoyer une puissance calorifique à la fréquence ω et de mesurer l'amplitude et le déphasage de l'oscillation de température résultante. Pour cela, on alimente le chauffage de la membrane avec une source de courant à la fréquence $\omega/2$ et on polarise le thermomètre avec une source de courant continu. On récupère la tension à la fréquence ω sur le thermomètre grâce à une détection synchrone. L'amplitude de l'oscillation de température s'obtient avec la variation de résistance du thermomètre et sa courbe d'étalonnage. Les faibles courants envoyés nécessitent d'avoir des sources très stables sans bruit. L'amplitude de tension récupérée implique alors l'utilisation d'un préamplificateurs bas-bruit

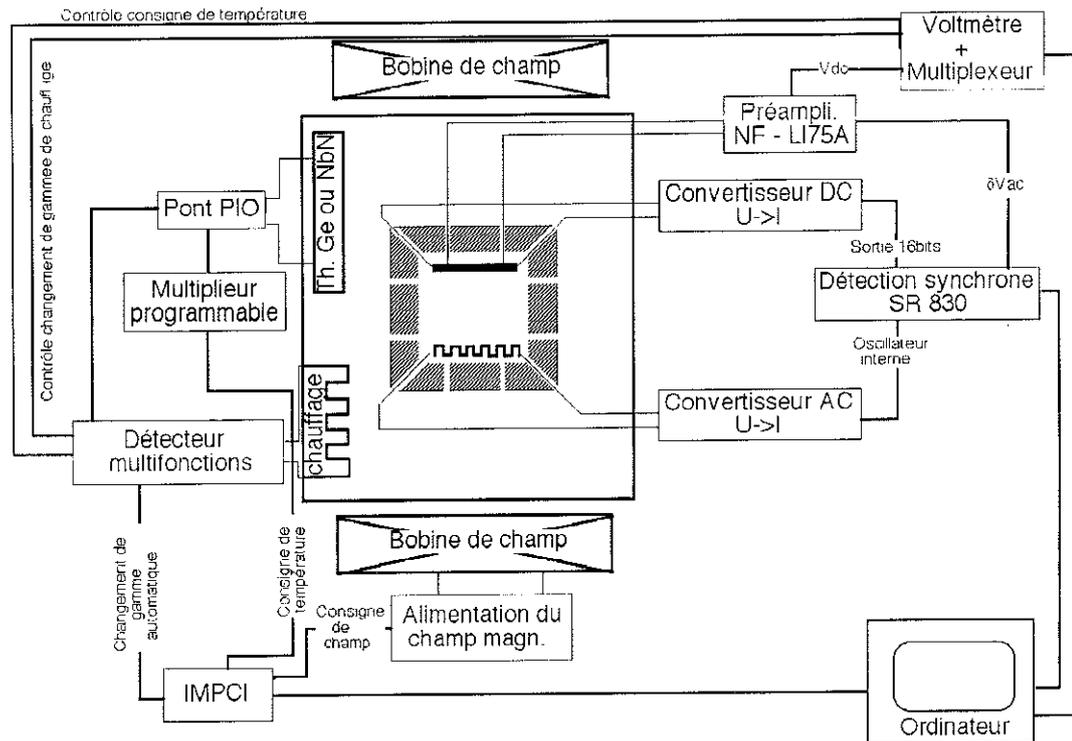


FIG. 5.10 – Circuit électronique dans le cas du cryostat à hélium pompé.

qu'on place en sortie du cryostat. Dans le cas de la dilution, les courants utilisés sont encore plus petits que dans le cas de la canne à 1.5 K pour éviter tout échauffement de la membrane. Les signaux qu'on détecte ont nécessité l'utilisation d'un autre préamplificateur réalisé au laboratoire, qui a un bruit d'entrée plus faible que les appareils commerciaux.

5.5.2 Cryostat à Hélium pompé

Le schéma électronique est représenté figure (5.10). Les courants typiques sont de $0.1 \mu\text{A}$ à $1 \mu\text{A}$ pour le thermomètre et de 2 à $10 \mu\text{A}$ pour le chauffage. La fréquence de travail varie entre 5 et 50 Hz dans le cas d'un porte-échantillon en silicium P^+ et de 600 à 3500 Hz si le silicium est P . Nous avons utilisé comme sources bas-bruit deux convertisseurs tension/courant fabriqués au laboratoire par le service électronique. La fréquence de coupure du convertisseur AC a été trouvée aux alentours de 5000Hz. Les tensions stables de pilotage sont fournies par la détection synchrone SR830. Les masses des convertisseurs peuvent être choisies flottantes ou référencées.

La mesure de l'amplitude de la composante alternative se fait par la détection synchrone après passage par le préamplificateur NF LI-75A. Celui-ci permet d'amplifier les signaux en sortie du cryostat et de ne pas transporter de trop faibles amplitudes par les câbles. Il fixe le bruit d'entrée de la chaîne de mesure. Celui-ci est très faible à haute fréquence – inférieur à $1 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ vers 1 kHz – mais remonte à plus basse fréquence – 4 à $5 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ vers

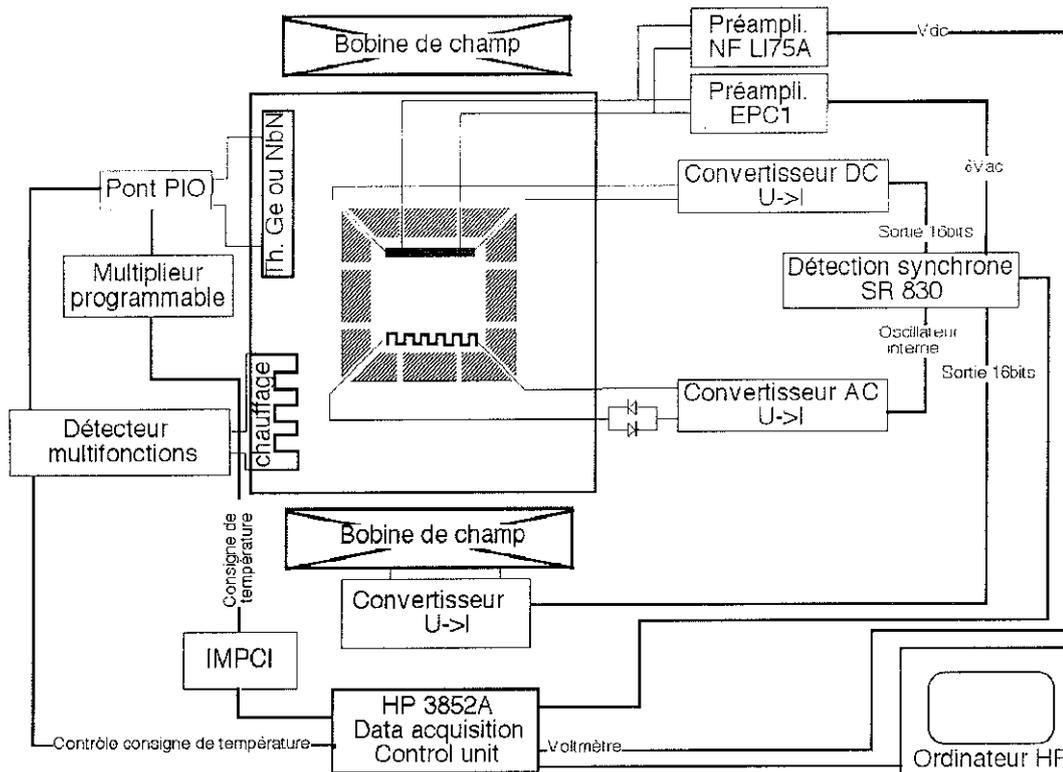


FIG. 5.11 – Circuit électronique dans le cas du réfrigérateur à dilution.

1 Hz –. Un autre avantage de l'utilisation du préamplificateur est de couper des boucles de masse.

La mesure de l'amplitude continue se fait pas le voltmètre PREMA 2000 équipé d'une carte de multiplexage qui lui permet d'avoir 10 voies indépendantes de mesure. L'impédance d'entrée est de $1\text{ G}\Omega$ sur les deux plus petits calibres et $10\text{ M}\Omega$ sur les autres.

Nous avons modifié la régulation du bain de façon à avoir un changement automatique de la gamme de chauffage. Cela permet l'automatisation des mesures en fonction de la température. Le courant de la bobine de champ magnétique est délivré par une alimentation bipolaire 150 A. Celle-ci est entièrement pilotée par l'ordinateur. La résolution en champ magnétique est de 3 mT. Le contrôle par l'ordinateur des appareils – détection synchrone, voltmètre – se fait par câbles GPIB, celui des autres appareils par liaison série.

5.5.3 Réfrigérateur à dilution

Le schéma électronique est représenté figure (5.11). Il comporte deux principales différences avec celui du cryostat à hélium pompé.

Nous avons utilisé deux préamplificateurs. Comme nous l'avons dit précédemment, le bruit du NF LI-75A augmente quand on diminue la fréquence. Or, quand la température décroît, la fréquence caractéristique de l'effet physique qui nous intéresse diminue ainsi que

la fréquence du domaine adiabatique. De plus, la membrane est thermiquement mal couplée au bain thermique et sa chaleur spécifique est faible. Ainsi, de très faibles puissances vont être suffisantes pour produire son échauffement. Ceci va nous obliger à travailler avec de très faibles courants et donc de très faibles signaux. Nous avons donc utilisé le préamplificateur EPC1 construit au laboratoire par le service électronique. Son bruit d'entrée est beaucoup moins important que celui des appareils commerciaux : inférieur au nV/\sqrt{Hz} à 1 Hz. Il possède de plus un filtre passe-bande qui permet de réduire la plage de fréquence et donc le bruit. Son facteur d'amplification peut être choisi égal à 100 ou 1000. Il ne permet pas d'amplifier des tensions continues. Nous avons donc gardé le préamplificateur NF LI-75A pour cet usage. Les deux sont montés en dérivation sans que leurs courants de fuite ne se gênent.

Le pilotage de la dilution – contrôle de la température et du champ magnétique – est assuré par une unité de contrôle HP 3852A. Celle-ci est reliée par une connexion GPIB à une unité centrale HP qui permet la programmation sous BASIC. L'unité de contrôle possède un voltmètre que nous avons relié à la sortie du NF LI-75A afin de lire la tension continue qui nous donne la température. Une détection synchrone lui est reliée par connexion GPIB. Elle permet la lecture de la composante alternative ainsi que le pilotage des convertisseurs U- \rightarrow I du thermomètre et du chauffage ainsi que de la bobine de champ magnétique. Celle-ci permet d'atteindre un champ maximal de 700mT.

Le contrôle automatique de la gamme de chauffage de la régulation n'a pas été installé ici. Enfin, deux diodes tête-bêche ont été soudées sur une des amenées de courant vers le chauffage. Elles permettent d'éliminer d'éventuel courants parasites dûs à des tensions thermoélectriques. Le courant de chauffage n'est pas affecté car on se trouve loin de la compliance de la source.

Une modification de ce schéma est en cours, avec notamment le pilotage de tous les appareils, dont l'unité de contrôle qui est gardée, par un ordinateur Macintosh G3. Cela permettra une beaucoup plus grande souplesse – programmation de différents cycles de mesures, sauvegarde de tous les paramètres, interface graphique accessible au cours de la mesure, ... –.

5.6 Caractéristiques

5.6.1 Echauffement - Fuite thermique

La figure (5.12) montre l'auto-échauffement du thermomètre à basse température. Ce cas est le plus défavorable puisque l'impédance est très forte. Ainsi, un courant de 20 nA devient trop important pour descendre en dessous de 300 mK. Il faut utiliser des courants

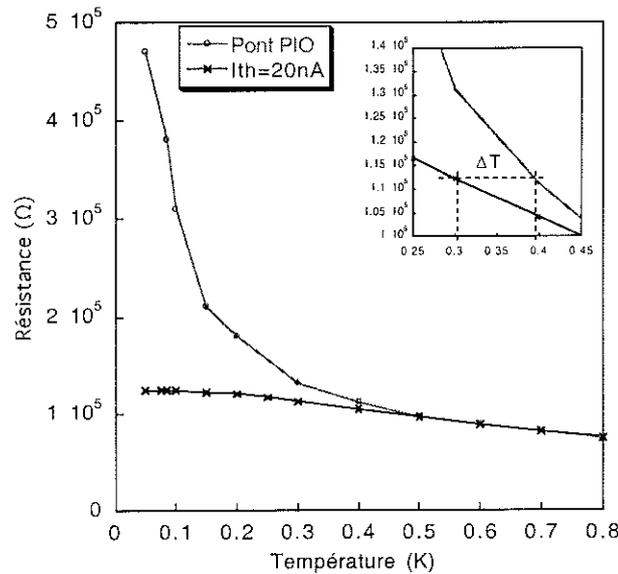


FIG. 5.12 – Auto-échauffement de la membrane. Les cercles vides représentent la courbe d'étalonnage mesurée avec le pont de mesure. Le courant d'injection est ajusté en fonction de la température. Il est au minimum de 40pA . Les croix représentent la courbe réalisée avec un courant constant de 20nA . L'encart représente le calcul de la fuite thermique (voir texte).

aussi faibles que 40 pA à 50 mK – utilisation d'un pont de mesure – pour procéder à l'étalonnage. Or, pour procéder à une mesure de chaleur spécifique, il faut également alimenter le chauffage, ce qui élève la température continue. Si on cherche à mesurer à basse température, il va falloir décroître l'amplitude de ces courants de façon à ne pas trop chauffer. Mais le signal deviendra alors trop faible pour être mesuré. Pour un thermomètre d'impédance moins forte – typiquement quelques $k\Omega$ –, ce problème demeure mais de façon moins critique. Les températures les plus basses autorisées par la dilution ne sont néanmoins pas accessibles sur la membrane et 100 mK apparaît comme une limite difficilement franchissable avec cette technique.

Cet échauffement est dû à la faible chaleur spécifique de la membrane ainsi qu'à la faible conductivité thermique des 12 bras qui la relie au reste de la plaque de silicium. Une évaluation de la conductance K_B a été faite autour de 4 K [160]. Elle montre que la contribution principale provient des 300 \AA de platine déposés pour les connexions du thermomètre et du chauffage. La conductance calculée à partir de la conductivité du platine est alors de 10^{-6} W.K^{-1} . Quand la température décroît, la contribution du silicium doit chuter en T^3 tandis que celle du platine seulement en T . On s'attend donc aux alentours de 300 mK à trouver une conductance de 10^{-8} à 10^{-7} W.K^{-1} . Nous pouvons l'évaluer grâce à la courbe (5.12). Si on se place à une température de consigne de 300 mK comme représenté dans l'encart, la température de la membrane est en fait 400 mK . On peut alors déterminer K_B par la loi de Fourier

$$K_B = \frac{P}{\Delta T} = \frac{RI^2}{\Delta T} = \frac{10^5 * (20 \cdot 10^{-9})^2}{0.1} = 4 \cdot 10^{-10}\text{ W.K}^{-1} \quad (5.4)$$

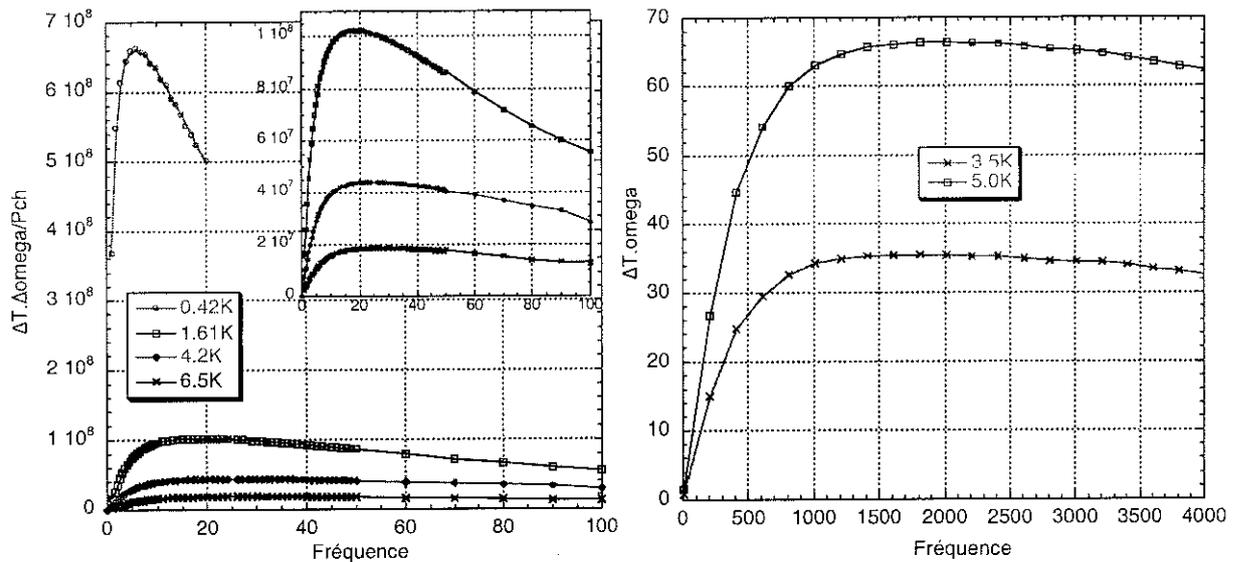


FIG. 5.13 – Plateaux adiabatiques. A gauche pour une membrane de silicium P^+ . On a divisé par la puissance de chauffage afin de mettre les courbes à l'échelle. Quand T décroît, le plateau se translate vers les faibles fréquences. A droite pour une membrane de silicium P .

Cette conductance est très nettement inférieure, de plus d'un ordre de grandeur, à celle qu'on attendait en extrapolant les calculs à 4 K. Cette différence provient sans doute en partie d'une plus faible conductivité thermique du platine présent en couche mince et non massif. Néanmoins, cela ne suffit pas à expliquer une telle différence. Le point à retenir est la diminution de la conductance avec la température ainsi que celle de la chaleur spécifique de la membrane qui vont accentuer nos problèmes d'échauffement. Pour aller plus loin, on peut remarquer que l'étude de cette conductance en fonction de la température, en diminuant la taille des bras de manière à observer des limites dans la conductivité thermique, est un sujet d'étude très intéressant. Ainsi, Schwab et collaborateurs [163] ont observé sur une membrane de géométrie similaire mais de taille beaucoup plus petite – l'épaisseur est de 60nm et la largeur des bras est inférieure à 200nm – l'existence du quantum de conductance thermique.

5.6.2 Fréquence de travail

Le moyen le plus simple de déterminer les conditions d'adiabaticité (4.17) est de tracer expérimentalement $\Delta T \omega$ en fonction de ω . Cette courbe doit présenter un plateau pour lequel $\Delta T \omega$ devient indépendant de la fréquence. On se trouve alors dans les conditions d'adiabaticité dans lesquelles toute la membrane vibre en phase et toute la puissance dissipée dans le chauffage sert à l'élévation de température du porte-échantillon et de l'échantillon. Ce plateau peut être vu comme le "cross over" entre un régime où une partie de la puissance ne va pas dans l'échantillon – c'est le régime basse fréquence – et un régime où l'oscillation de température décroît exponentiellement à cause de l'effet de peau

– c'est le régime haute fréquences. Dans les deux cas, la chaleur spécifique mesurée est trop grande et $\Delta T \omega$ trop petit. On peut remarquer qu'un pseudo-plateau est atteint si les deux régimes se rencontrent même en dehors de toute condition d'adiabaticité. Cela peut arriver par exemple, dans le cas où la conductance thermique interne de la membrane n'est pas très grande devant celle des bras. Un moyen simple de discriminer ce cas est d'observer le déphasage entre l'excitation P_{ch} et la réponse T_{ac} . Celui-ci est égal à $-\pi/2$ dans les conditions d'adiabaticité.

Nous avons choisi de montrer ici les courbes de plateaux car elles nous semblent plus marquantes que les courbes de déphasage. Les plateaux correspondent à des conditions d'adiabaticité. La figure de gauche de (5.13) représente les courbes mesurées à différentes températures pour une membrane de silicium P^+ . ΔT étant directement proportionnelle à la puissance de chauffage, nous avons divisé par celle-ci afin de faire figurer sur le même graphe différentes températures. L'encart donne un grossissement des courbes. Ces courbes sont tracées en fonction de la fréquence du courant – la fréquence moitié de T_{ac} –. On observe que la fréquence de travail se situe autour de 10-20 Hz et qu'elle décroît avec la température. A droite est représentée la même courbe pour du silicium P . Nous n'avons pas fait de mesures avec ce type de membrane dans le réfrigérateur à dilution. La dépendance en température dans la gamme du cryostat à hélium pompé est faible. Pour cela, nous ne représentons que deux températures différentes. La fréquence de travail est ici beaucoup plus grande et se situe aux alentours de 1500 Hz. Comme nous l'avons déjà mentionné, la présence de dopant limite le libre parcours moyen des phonons et ainsi la conductivité thermique. La fréquence de travail est alors plus faible. Si on cherche à calculer a priori la position des plateaux, un tel raisonnement est insuffisant et il faut prendre en compte la couche de platine des amenées de courant.

Quand on augmente la fréquence des couplages capacitifs entre chauffage et thermomètre apparaissent. Ce phénomène est négligeable dans le cas du silicium P^+ mais peut devenir important dans le cas du silicium P . Enfin, les fréquences du courant multiples de 25 Hz doivent être évitées.

On remarque sur chacune des courbes que le domaine d'adiabaticité n'est pas très étendu. On ne pourra pas faire de véritable spectroscopie thermique – voir la fin du chapitre 4 –. De plus, le déplacement du plateau en fonction de la température va obliger à faire des corrections pour la mesure de la chaleur spécifique en fonction de la température. Ainsi, dans le cas où aucun phénomène physique dynamique n'intervient, on pourra simplement faire varier la fréquence de manière à être toujours dans les conditions d'adiabaticité. Dans le cas contraire, il faudra soit diminuer la gamme de températures sur laquelle se fait la mesure, soit apporter des corrections a posteriori.

Enfin, la présence de l'échantillon modifie le plateau. Outre sa de chaleur spécifique,

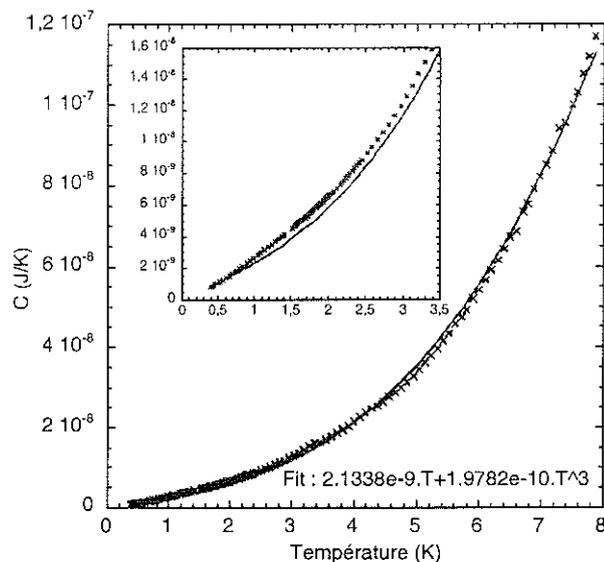


FIG. 5.14 – Chaleur spécifique en fonction de la température d'une membrane vide en silicium dopé. Le trait continu représente l'ajustement avec une loi en $\alpha T + \beta T^3$ prenant en compte un terme de phonon et un terme électronique.

sa conductivité interne ainsi que son lien thermique avec la membrane interviennent. En règle générale, on observe un léger déplacement du plateau vers les basses fréquences.

5.6.3 Chaleur spécifique du porte-échantillon

Le porte-échantillon (membrane+chauffage+thermomètre) peut être mesuré à vide. Il constitue, avec éventuellement la graisse Apiezon utilisée pour coller le monocristal, les addenda. Sa mesure peut se faire en modifiant la fréquence de mesure de façon à toujours se trouver dans les conditions d'adiabaticité, puisqu'aucun phénomène physique n'a lieu dans le porte-échantillon aux fréquences de mesure. On a représenté figure (5.14) la courbe de chaleur spécifique en fonction de la température d'une membrane vide de silicium P^+ . Cette membrane a une épaisseur relativement importante de $11.2 \mu\text{m}$. Celle-ci peut facilement être diminuée de moitié et les valeurs de chaleur spécifique de même. La courbe en continue représente l'ajustement avec une loi prenant en compte un terme de phonons et un terme électronique. On voit avec l'encart que cette loi n'est pas bien suivie et notamment aux alentours de 2 K. Cela peut être dû à la présence d'une couche d'hélium adsorbée. Celle-ci cause de petits décalages sur la valeur absolue de la capacité calorifique lors de cycles thermiques. On trouvera une discussion de ce phénomène dans [160]. La différence entre la courbe expérimentale et l'ajustement n'est pas gênante. On cherche en effet ici à avoir une courbe d'étalonnage de la membrane vide afin de la soustraire aux mesures avec échantillon. De plus, nous sommes plus intéressés par les variations de la chaleur spécifique que par sa valeur absolue.

La contribution de la couche isolante de nitrure augmente quand la température dé-

croît. Ainsi, la chaleur spécifique du nitrure varie en T avec un coefficient plus de 50 fois plus important que celui du silicium dopé – [164] chap.4 p56 –. Quand la température décroît, le terme en T^3 du silicium diminue et il ne reste que ces termes linéaires. La différence d'épaisseur, $10\mu m$ pour le silicium et 600 \AA pour le Si_3N_4 assure néanmoins d'avoir une contribution du nitrure négligeable. Cela est rassurant car un amincissement supplémentaire de la couche de nitrure n'est pas envisageable. Celle-ci se détériore au cours de l'utilisation du dispositif si bien que l'isolation électrique entre le chauffage et le thermomètre devient imparfaite. Ce phénomène d'usure deviendrait critique avec une épaisseur de nitrure moindre.

La chaleur spécifique du silicium P est moindre, et le terme linéaire en T n'existe pas. De plus, l'utilisation de ce matériau ne nécessite pas l'emploi d'une couche isolante de nitrure. On peut donc espérer des chaleurs spécifiques du porte-échantillon très faibles à basse température – plusieurs ordres de grandeur inférieures à celle d'une membrane en silicium P^+ –. Si le fait de travailler à haute fréquence n'est pas gênant et qu'une chaleur spécifique très faible des addenda est recherchée, le silicium P doit être préféré.

Enfin, il est possible de mesurer la chaleur spécifique du porte-échantillon en fonction d'un champ magnétique appliqué. On peut alors observer de très faibles variations sans être gêné par le terme de phonons. Une résolution $\Delta C/C < 10^{-3}$ est atteinte qui correspond à des variations de chaleur spécifique de l'ordre du pJ/K à 2 K. On pourra se reporter à [160] pour un exemple de mesure à 4.55 K de la membrane vide qui permet de voir le splitting de la bande de conduction électronique du chauffage et des fils en une bande spin-up et une bande spin-down.

5.6.4 Conclusion : performances/limitations

Les avantages du dispositif que nous venons de décrire sont nombreux. Les premiers sont indépendants du porte-échantillon :

- + La gamme de températures accessible est grande puisqu'elle va de 100mK à 20K.
- + On peut faire des mesures sous un champ magnétique. Sa direction est soit orthogonale soit parallèle au plan de la membrane dans le cas du cryostat à hélium pompé. Dans le cas du réfrigérateur à dilution, un angle d'inclinaison quelconque peut être choisi avec une précision de 0.5 degré.
- + Le principe de la mesure de chaleur spécifique alternative permet l'établissement d'un régime permanent l'utilisation d'une détection synchrone pour moyennner le signal. Le déroulement d'une expérience est alors assez simple et l'obtention d'une courbe peut être rapide – elle reste limitée par les temps de thermalisation –.
- + Cette technique permet la mesure d'une chaleur spécifique dépendante de la fréquence. Outre la statique, la dynamique du système est alors accessible. C'est elle

qui nous a intéressés dans le travail présenté ici.

Mais les plus importants avantages découlent des performances du porte-échantillon

- + La faible chaleur spécifique de la membrane – figure (5.14) – autorise la mesure d'échantillons de très faible masse. Ceux-ci peuvent être des monocristaux d'une masse aussi faible qu'un microgramme ou moins, ou de couches minces déposées.
- + La grande surface de la membrane et le bon état de surface du silicium qui la compose permettent en effet de faire croître directement des couches minces sur le porte-échantillon. Outre la diminution des addenda, cela permet d'assurer un très bon contact thermique entre la membrane et l'échantillon. Des mesures ont déjà été réalisées de cette façon – sur des films supraconducteurs ainsi que des super-réseaux [160].
- + La très faible chaleur spécifique de la membrane ainsi que la position de l'échantillon au niveau du thermomètre – voir chapitre suivant – permettent de mesurer très précisément la température du monocristal. Celle-ci est en effet différente de celle de consigne.
- + Cette mesure de la température peut se faire en fonction d'une rampe de champ magnétique. On a donc une mesure originale de la dynamique d'un système magnétique. Elle permet par exemple de mesurer l'énergie dégagée par un processus de retournement d'aimantation.
- + La très grande résolution de la mesure – $\Delta C/C < 10^{-3}$ – qui permet de détecter des variations de l'ordre du pJ/K autour de 2 K. Mais cette résolution concerne aussi l'exploration en température. Ainsi, le rapport de l'amplitude de l'oscillation de température sur la température continue, T_{ac}/T_{dc} , varie de 10^{-2} à 10^{-3} . Cela permet la mesure d'anomalies très fines.

Cependant des limitations existent. Certaines peuvent être gommées, et ce travail est en cours; d'autres, liées à la technique et au porte-échantillon vont demeurer. Ces limitations apparaissent surtout à basse température et certaines nous ont empêchés de procéder aux expériences que nous souhaitons :

- Si la magnétorésistance des thermomètres de NbN est négligeables jusqu'à 1 K, elle peut, en revanche, s'avérer gênante à plus basse température.
- La présence des courants de Foucault gêne, nous l'avons vu, la mesure en fonction d'une rampe de champ. Le travail pour améliorer ce point est en cours.
- L'échauffement de la membrane avec les courants de polarisation rend difficile la mesure à très basse température. Une possibilité pour résoudre ce problème serait peut-être d'utiliser un thermomètre à bruit. Celui-ci n'impliquerait plus l'existence de courants de polarisation. Resterait néanmoins l'échauffement continu produit par

le chauffage.

- Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, l'intérêt d'une spectroscopie thermique est grand. Pour ce faire, la plage de fréquences de mesure doit couvrir au moins quelques décades. Or, comme le prouve la figure (5.13), ceci n'est pas le cas. Augmenter la plage vers les basses fréquences semble possible en isolant encore plus la membrane, mais on retrouve alors la limitation précédente. Par contre, l'extension vers les hautes fréquences sera toujours limitée par la conductivité thermique de l'échantillon à moins de changer de méthode de mesure pour, par exemple, la méthode 3ω . Une discussion de cette limitation a été faite à la fin du chapitre 4.
- Enfin, on peut noter que la fabrication du porte-échantillon est longue et délicate. Ils sont, de plus très fragiles. On peut néanmoins remarquer que la durée du processus a été énormément réduite au cours des 3 années. Dans les meilleures conditions bâties de dépôt disponibles, salle blanche accessible, . . . -, on peut espérer réaliser un jeu de 6 membranes – un wafer comporte 8 plaquettes de $10*15\text{mm}$ et au moins deux seront perdues – en 15 jours ce qui reste raisonnable.

6

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX - INTERPRÉTATION

Nous nous sommes intéressés au régime thermiquement activé de l'effet tunnel d'aimantation, c'est à dire à l'influence des phonons sur le processus d'effet tunnel. Cette étude a été faite à travers des mesures de chaleur spécifique sur différents monocristaux de Fe_8 . Celles-ci ont été réalisées dans un cryostat à hélium pompé pour des températures supérieures à 1.4 K. Elles ont été complétées par des mesures de dégagement de chaleur réalisées à plus basse température.

Les monocristaux de Fe_8 utilisés sont très petits; la détermination des deux paramètres importants que sont l'angle que fait son axe de facile aimantation avec le champ magnétique – il va nous donner les champs longitudinaux et transverses que subit l'échantillon – ainsi que sa masse est difficile. Ces paramètres peuvent être obtenus à partir des différentes mesures, mais il est indispensable de pouvoir les vérifier afin de juger de la validité des calculs entrepris. La connaissance de ces paramètres va nous permettre d'expliquer qualitativement les mesures de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique pour différentes fréquences et températures, ainsi que celles en fonction de la température. Nous présenterons ensuite un modèle semi-quantitatif qui permet la description du comportement en terme de réduction d'une barrière effective d'énergie. Celui-ci présente des limites que nous discuterons et qui seront étudiées dans le traitement quantitatif du chapitre suivant.

Deux anomalies présentes dans nos mesures restent cependant inexplicables si l'on considère le Fe_8 comme un système de spin $S = 10$ décrit par l'hamiltonien (3.6). De plus, une observation plus attentive de nos courbes semble indiquer la présence d'autres anomalies. Afin d'étudier leur origine, nous avons procédé à des mesures de dégagement de chaleur à plus basse température. Elles permettent de dire que ces anomalies semblent être dues à des transitions ayant lieu vers le sommet de la barrière.

Enfin, une rapide interprétation des mesures en terme de couplage magnétocalorique sera donnée.

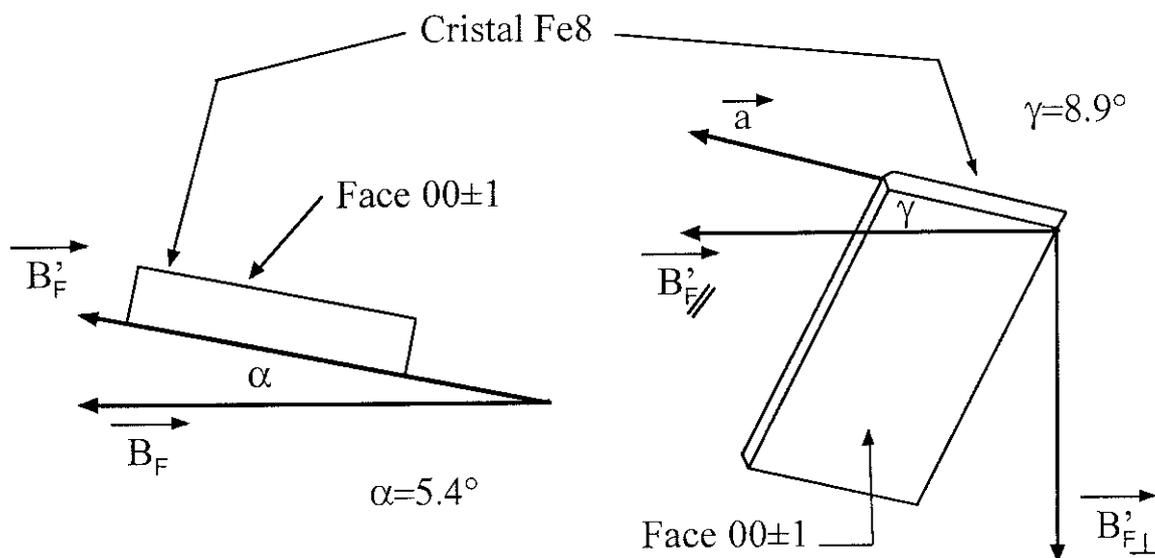


FIG. 6.1 - Position des axes de facile et difficile aimantation d'un monocristal de Fe_8 . \mathbf{a} est un axe cristallographique, \mathbf{B}_F est la projection de l'axe facile sur le plan cristallographique 00 ± 1 . L'angle entre les deux vecteurs est $\alpha = 5.4$ degrés.

6.1 Conditions de mesure

6.1.1 Axes magnétiques d'un monocristal

Les monocristaux de Fe_8 se présentent sous forme de petites plaquettes. Leur plus grande face est assez proche d'un parallélogramme tandis que leur tranche n'est pas droite mais présente un biseau comme schématisé sur la figure (6.1). Ces deux caractéristiques permettent de trouver leur orientation dans un champ magnétique. La figure (6.1) représente un tel monocristal. La première remarque que l'on peut faire est que le plan 00 ± 1 ne contient pas l'axe facile. Ainsi, on ne pourra jamais être parfaitement aligné en orientant le champ suivant ce plan. L'angle entre cet axe facile \mathbf{B}_F et sa projection \mathbf{B}'_F dans ce plan est $\alpha = 5.4$ degrés. Il faut ensuite déterminer la position de \mathbf{B}'_F dans ce plan. On s'aide pour cela de l'axe cristallographique \mathbf{a} . Celui-ci se trouve en repérant la tranche présentant le biseau de telle manière à avoir une situation comme représentée sur la figure. Ensuite, \mathbf{B}'_F se trouve en faisant une rotation de \mathbf{a} de γ . Il est bien sûr hors de question de trouver précisément γ au moment de l'orientation. Par contre, une fois l'orientation faite, on peut faire une photographie du cristal, optique ou au moyen d'un MEB suivant la dimension, et trouver alors l'angle entre le champ magnétique et l'axe de facile aimantation. C'est ce que nous avons fait car l'orientation précise du cristal est difficile à réaliser à cause de la petite taille des cristaux et de la technique de positionnement utilisée. L'axe difficile \mathbf{B}_D est orthogonal à l'axe facile \mathbf{B}_F . L'angle avec sa projection \mathbf{B}'_D dans le plan 00 ± 1 est égal

à $\alpha = 5.4$ degrés. L'axe moyen est presque perpendiculaire à ce plan 00 ± 1 puisque l'angle qu'il fait avec lui est égal à 84.6 degrés.

6.1.2 Echantillon - Orientation

6.1.2.1 Collage de l'échantillon

Le processus de collage de monocristaux a été décrit dans [160] et nous allons en rappeler les principales caractéristiques utiles à la discussion. Cette étape se déroule sous la binoculaire de la microsoudieuse. On fait fondre un peu de graisse Apiezon afin de la rendre liquide. On y trempe le fil de la microsoudieuse et on prend l'échantillon avec la pointe du fil. On le dépose ensuite sur la membrane en le pressant un peu avec le fil, le bris de la membrane lors de cette étape étant évité par l'emploi d'un support spécifique pour l'ensemble porte-échantillon/disque porteur. L'orientation du cristal se fait en essayant de le faire tourner au moyen du fil de la microsoudieuse en le tirant et le poussant. Le jugement de l'angle se fait sous la binoculaire sans mesure et on comprend alors qu'une parfaite orientation soit impossible à obtenir. En refroidissant, la graisse se solidifie et le cristal est collé.

On peut remarquer que ce problème d'orientation ne se posait pas avec un autre aimant moléculaire : Mn_{12} . De nombreuses équipes ont orienté ces échantillons en les soumettant à un fort champ magnétique pendant plusieurs heures. Ainsi, pour observer l'effet tunnel résonant, Friedman et collaborateurs [24] ont mélangé de la poudre de Mn_{12} avec du Stycast 1266 et l'ont soumis à 5.5 T à 300 K. A une telle température, le composé est paramagnétique. L'orientation est néanmoins faisable dans le cas du Mn_{12} grâce à la forme de bâtonnet des cristaux. Cela ne semble plus possible avec les cristaux de Fe_8 qui ont une forme de plaquette. Certains groupes rapportent néanmoins avoir utilisé une telle technique avec succès comme [165]. Ceci semble étrange et a été critiqué [166]. N'ayant aucune confiance dans cette technique, nous avons préféré orienter nos échantillons comme expliqué précédemment.

Le monocristal est placé en face arrière de la membrane à la verticale du thermomètre, comme représenté sur la photographie de gauche de la figure (6.2). Cette position permet une mesure de la température réelle de l'échantillon. On peut remarquer la différence de taille entre le porte-échantillon et le cristal. Malgré cela, la mesure de ce dernier est assez facile grâce à la faible chaleur spécifique du silicium monocristallin à basse température.

6.1.2.2 Orientation de l'échantillon

L'angle θ entre l'axe facile et le champ magnétique H est un paramètre important. Il fixe la position des champs de résonance - $H \cos \theta$ - et, le splitting tunnel étant très sensible

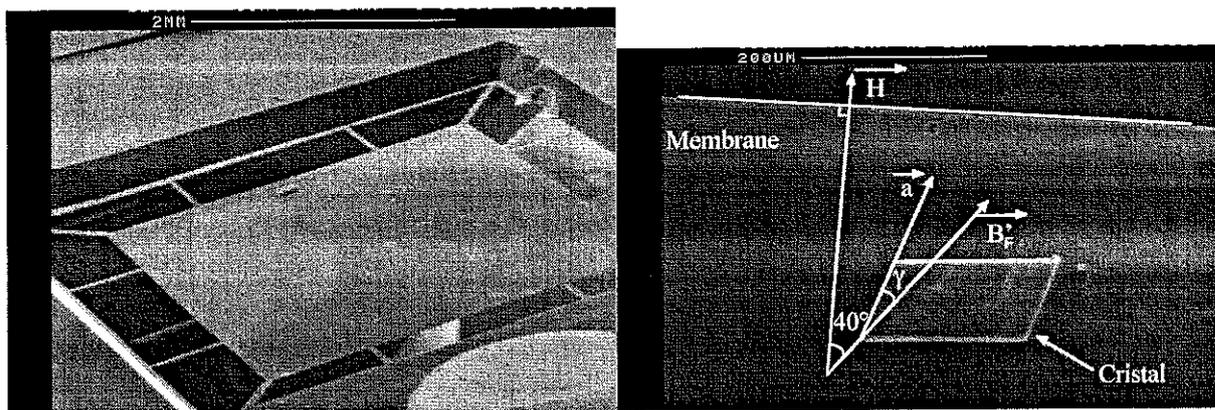


FIG. 6.2 – Photographies électroniques à deux grandissements différents. Celle de gauche montre la position de l'échantillon à la verticale du thermomètre. Celle de droite donne l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique. Pour ce monocristal, que nous nommerons Fe_8^g dans la suite, l'angle est de 40 degrés.

à l'intensité du champ magnétique transverse, il influe aussi sur la probabilité tunnel. Comme nous allons le voir dans la suite, il peut être déterminé à partir des courbes de chaleur spécifique. Une évaluation grossière de cet angle peut aussi se faire à partir de photographies électroniques prises au MEB. Cela permet de juger de la validité de la détermination. Cette étape est importante. Ainsi, comme nous allons le voir dans la suite, nous observons sur nos mesures des anomalies pour des champs hors résonance. Mais pour être sûr que ces champs sont hors résonance, il faut être sûr de l'orientation du cristal.

La photographie de droite de la figure (6.2) montre le principe de mesure de l'angle d'orientation entre le champ magnétique et la projection de l'axe facile dans le plan 00 ± 1 . Le cristal étant collé sur la membrane et le champ magnétique ne pouvant être que parallèle ou orthogonal au plan de la membrane – dans le cas du cryostat à hélium pompé –, il y a toujours l'angle $\alpha = 5.4$ degrés à prendre en compte. Avec la photographie, on mesure cet angle comme représenté sur la figure (6.2) grâce à un rapporteur. Nous avons trouvé pour ce monocristal, que nous nommerons Fe_8^g dans la suite, 40 degrés.

6.1.2.3 Masse de l'échantillon

Un autre paramètre important est la masse de l'échantillon. Non seulement elle permet de revenir à la grandeur massique mais elle intervient aussi dans les calculs. Ainsi, toutes les grandeurs que l'on calculera dans la suite sont des grandeurs molaires. Il nous faut donc connaître la masse pour revenir aux courbes mesurées afin de comparer simulation et expérience. La mesure directe de cette masse – de l'ordre de 10 à $0.3 \mu\text{g}$ – est impossible. Elle est obtenue par le calcul mais doit être vérifiée par ailleurs, même de façon grossière, de façon à juger de la validité du calcul. Cela est possible par la mesure des dimensions du cristal et la connaissance de la densité du Fe_8 : $\rho = 1.92 \text{ g.cm}^{-3}$. Les photographies de la figure (6.3) permettent la mesure des dimensions de Fe_8^g . Celle de la hauteur est entachée

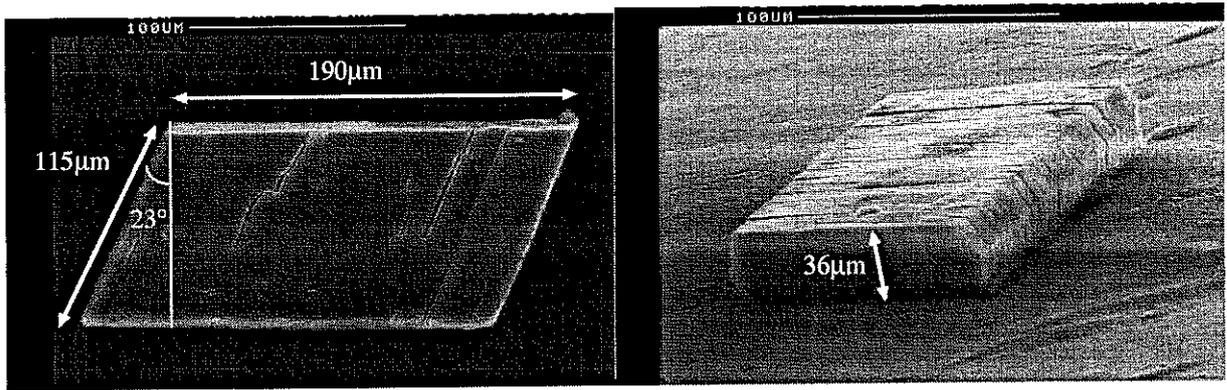


FIG. 6.3 – Photographies électroniques du cristal Fe_8 . Celle de gauche est prise orthogonalement au plan 00 ± 1 et donne la largeur et la longueur du crystal. Celle de droite est prise avec une inclinaison de 73 degrés et permet l'évaluation de l'épaisseur.

de plus d'incertitudes car la photographie n'est pas prise orthogonalement à la tranche. On trouve alors pour le Fe_8^a une masse de $1.4 \mu\text{g}$

6.1.3 Fréquence de travail

Les mesures de chaleur spécifique présentées dans ce chapitre pour des températures de 1.5 K à 10 K ont été réalisées dans le cryostat à hélium pompé. Le réfrigérateur à dilution a été surtout utilisé pour mesurer la température en fonction d'une rampe de champ magnétique comme nous le verrons dans la suite. Il n'a que peu servi aux mesures de chaleur spécifique car le temps de relaxation de l'aimantation dans Fe_8 décroît quasiment exponentiellement avec la température – jusqu'à la température de passage au régime quantique pur : 360 mK à champ transverse nul –. La fréquence du phénomène physique devient alors très éloignée de la fréquence de travail donnée par le plateau adiabatique.

Les courbes de la figure (6.4) présentent un exemple de courbes de plateau adiabatique réalisées pour un même échantillon de Fe_8 . La grandeur ici en abscisse est la fréquence du courant qui passe dans le chauffage. C'est donc la moitié de la fréquence de l'oscillation de température. On remarque que la position du plateau se déplace vers les basses fréquences quand la température décroît. Cette dépendance en température est faible si l'on reste dans la gamme de température 1.5 K-10 K mais devient importante quand la température descend en dessous de 1.5 K. Elle doit néanmoins être corrigée dans toute la gamme si l'on veut faire des mesures de chaleur spécifique en fonction de la température. Enfin, cette dépendance faible, très loin d'être exponentielle, explique le désaccord qui apparaît entre le taux de transition dans le Fe_8 et la fréquence de travail quand la température diminue.

La position du plateau ne varie que très peu avec le champ magnétique comme en témoigne la figure (6.5). La variation de l'amplitude de la courbe est normale. Elle est due à la variation de la chaleur spécifique avec le champ magnétique.

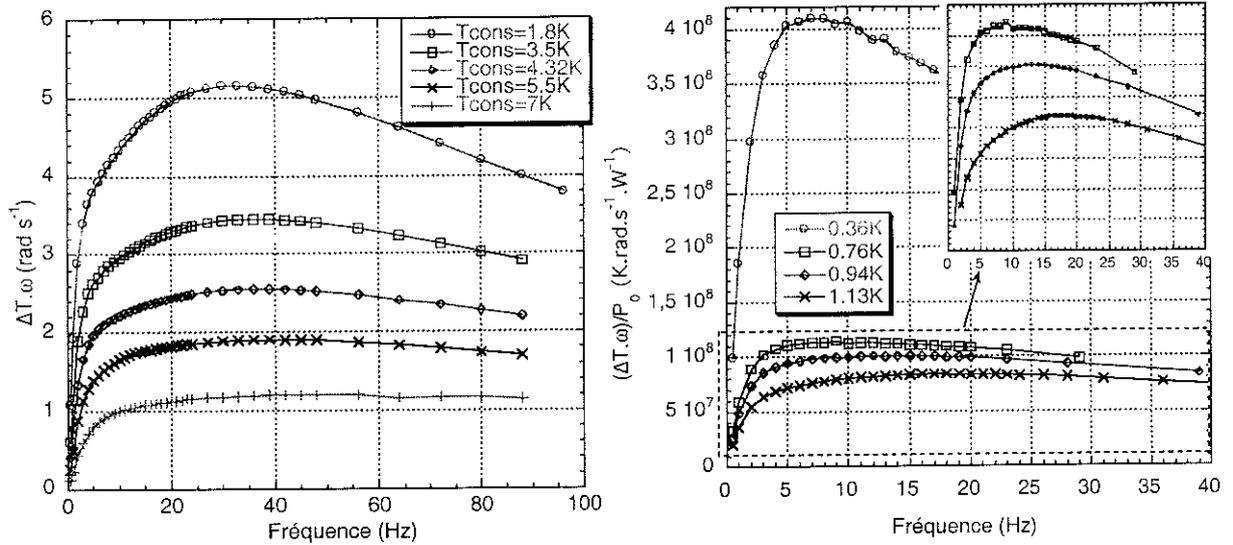


FIG. 6.4 – Plateaux adiabatiques pour le même monocristal de Fe_8 et des températures différentes. Les courbes de gauche ont été réalisées avec la même puissance de chauffage – on a donc pu tracer directement $\Delta T\omega$ – mais pas les courbes de droite. On a donc tracé $(\Delta T\omega)/P_0$ afin de pouvoir les comparer. Les températures des courbes de gauche sont des températures de consigne de la ligne de base tandis que celles de droite sont mesurées. L'insert montre un grandissement de la zone entourée.

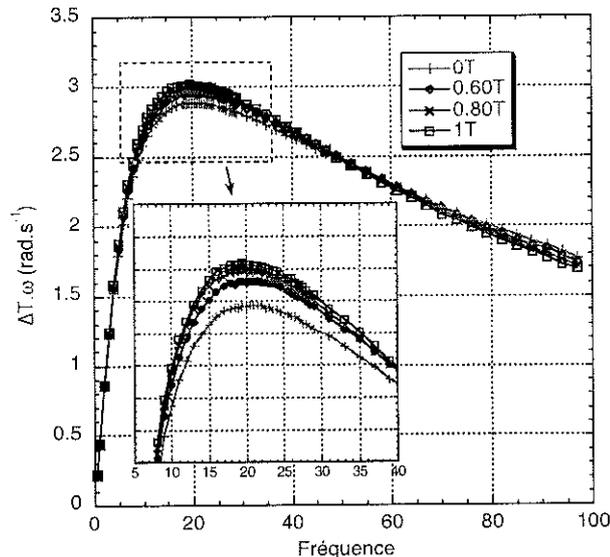


FIG. 6.5 – Plateaux adiabatiques pour différents champs magnétiques. L'amplitude des courbes est différente car la chaleur spécifique varie mais la position du plateau est fixe. L'insert montre un grandissement de la zone entourée.

Pour conclure ce paragraphe, on peut noter que les porte-échantillons utilisés ici sont en silicium P^+ ce qui explique que la fréquence de travail se situe autour de 10-20 Hz. C'est donc un domaine différent de celui qui a été étudié par Fominaya et collaborateurs [167].

6.2 Chaleur spécifique en fonction du champ magnétique

Deux mesures différentes de chaleur spécifique peuvent être réalisées : à l'équilibre et hors-équilibre. Dans le premier cas, on attend l'équilibre thermique après chaque changement de champ. On mesure donc une fonction de réponse linéaire à une excitation, et la courbe obtenue doit être indépendante de l'histoire de l'échantillon. On contrôle ceci en regardant si la courbe obtenue est symétrique. Dans le second cas, on procède à la mesure en appliquant une rampe de champ magnétique. La courbe n'est alors plus symétrique. Les mesures présentées dans cette partie sont faites à l'équilibre.

Leur principe est simple : après avoir changé le champ magnétique, on alimente le chauffage avec le courant alternatif et on attend que le signal de la détection synchrone se stabilise. Le temps typique d'attente est de une minute pour des températures supérieures à 1.5 K. C'est suffisant pour que l'équilibre thermique se soit réalisé. On mesure alors l'amplitude de l'oscillation de température ainsi que son déphasage par rapport à l'excitation – le courant dans le chauffage –. Ce déphasage peut avoir de nombreuses autres origines que celle thermique de l'échantillon. Ainsi, le circuit électrique de mesure peut donner une contribution. Néanmoins, les composantes autres que celle de l'échantillon sont insensibles au champ magnétique. On peut alors mesurer les variations de ce déphasage. Il faudra trouver l'origine si l'on veut calculer la partie réelle et la partie imaginaire¹ de la chaleur spécifique complexe.

6.2.1 Mesures pour différentes fréquences

La figure (6.6) montre des mesures de chaleur spécifique en fonction d'un champ magnétique appliqué. Elles ont été réalisées sur le même échantillon de Fe_8^g , à la même température $T = 1.94$ K mais pour différentes fréquences d'oscillation de température. Toutes ces courbes ont été translatées pour avoir la même valeur à champ nul, en prenant pour référence celle à 16.64 Hz.

La première remarque sur ces courbes est la remontée de la chaleur spécifique à fort champ – positif et négatif – quand la fréquence augmente. On la voit apparaître sur les

1. La mesure du déphasage n'a pas contre pas été réalisée pour les courbes de chaleur spécifique en fonction de la température. Les constantes diélectriques intervenant dans la partie électrique de ce déphasage variant avec la température, il devient très difficile de séparer les différents apports.

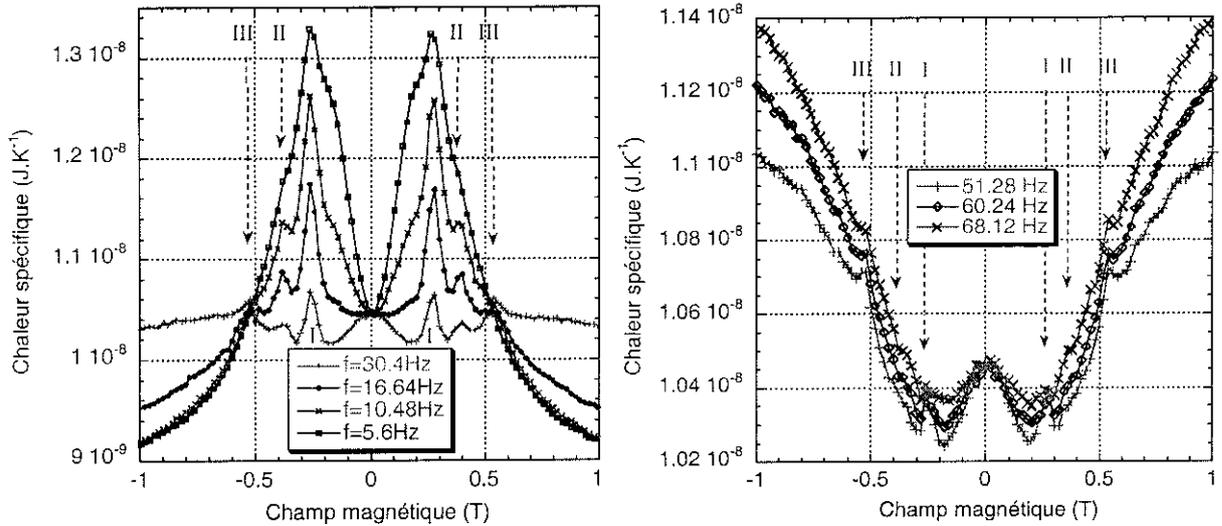


FIG. 6.6 – Mesures de chaleur spécifique pour différentes fréquences. La température de mesure est de 1.94 K. Les remontées pour les fortes amplitudes de champ des courbes de droite sont dues à la sortie du plateau adiabatique. Les fréquences indiquées sont celles de l'oscillation de température.

courbes de gauche et elle devient très marquée sur celles de droite. Cette déformation est due à une sortie des conditions de quasi-adiabaticité. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, des corrections sont possibles si la fréquence de travail est inférieure à celles du plateau adiabatique. Par contre, si elle est supérieure, cela n'est pas possible et on ne pourra pas accéder à des renseignements quantitatifs. Mais l'observation d'anomalies et de leur évolution est possible.

En oubliant donc ces déformations à fort champ magnétique, on remarque sur nos mesures des anomalies symétriques par rapport à $H = 0$. Elles sont nommées *I*, *II* et *III* sur la figure (6.6). Leur position est : $I \rightarrow 0.27$ T, $II \rightarrow 0.39$ T et $III \rightarrow 0.53$ T. Ces anomalies ont une très faible amplitude à forte fréquence. Le pic *II* est ainsi presque invisible à 68.12 Hz tandis que les deux autres sont très petits. Quand la fréquence diminue, *II* apparaît et l'amplitude de *I* et *III* augmente de plus en plus. Ces trois anomalies sont ainsi parfaitement visibles et découplées à 16.64 Hz. Puis, quand la fréquence diminue encore, ces trois anomalies se fondent dans un très large pic dont la position est indépendante de la fréquence quand on diminue encore celle-ci.

La première idée est de dire que ces anomalies correspondent toutes aux champs de résonance. Si une telle analyse était exacte, cela signifierait que l'anomalie correspondant à la première résonance est absente. En effet, cette première résonance se trouve à un champ longitudinal autour de 0.2 T, la seconde autour de 0.4 T et aucun angle ne permet de revenir à 0.27 T et 0.39 T. De plus, même en acceptant le fait que la première résonance soit invisible, ces valeurs de champs ne correspondent pas exactement à des champs de résonance quel que soit l'angle utilisé. Par contre, si l'on identifie *I* à la première résonance, *III* se trouve bien à la seconde résonance. Cela nous donne un échantillon orienté

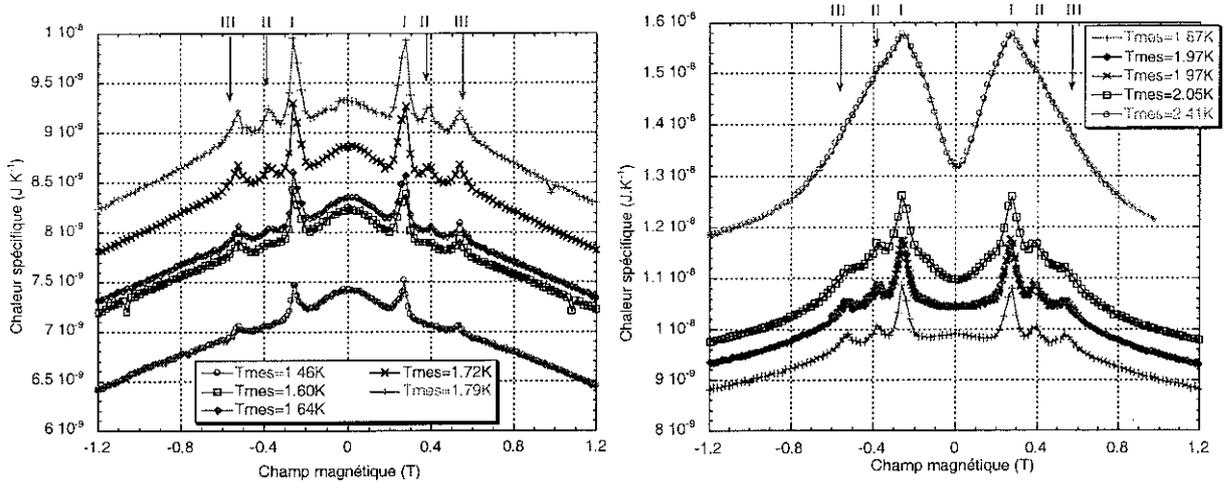


FIG. 6.7 – Mesures de chaleur spécifique pour différentes températures. La fréquence de l'oscillation de température est la même pour toutes les courbes : 16.64 Hz. Les températures indiquées de l'échantillon sont mesurées.

avec un angle entre son axe facile et le champ magnétique de 40 degrés. Cet échantillon est Fe_8^a présenté dans la partie 6.1.2.2. Or, la détermination faite de l'angle à partir des photographies MEB est justement de 40 degrés. Cette analyse semble donc correcte mais elle implique l'apparition d'une anomalie supplémentaire qui ne correspond pas à un effet tunnel résonant.

6.2.2 Mesures pour différentes températures

La figure (6.7) montre des mesures de chaleur spécifique réalisées pour différentes températures et une même fréquence de l'oscillation de température égale à 16.64 Hz. Elles ont été réalisées sur le même échantillon Fe_8^a que celui utilisé pour les mesures présentées figure (6.6) mais cette fois-ci dans les conditions d'adiabaticité. On pourra ainsi faire une étude quantitative. On remarque d'ailleurs que n'apparaissent plus les déformations de la courbe à fort champ magnétique.

On retrouve sur ces courbes les anomalies *I*, *II* et *III*. L'amplitude de celles-ci est très faible à basse température et à 1.44 K, *II* n'existe pas. Quand on augmente la température, *II* apparaît et les trois grandissent. Ensuite, elles se fondent toutes dans une large anomalie qui n'a plus de structure quand la température augmente encore comme le montre la figure (6.13). Celle-ci se déplace vers les forts champs magnétiques quand la température continue de s'élever. Ces anomalies sont aux mêmes champs que celles des courbes de la figure (6.6) ce qui est rassurant car l'échantillon est le même. Avant de passer à une interprétation qualitative des anomalies que nous avons reconnues être aux champs de résonance, nous allons chercher à savoir si *II* est bien dû au Fe_8 . Pour cela, nous avons mesuré un autre échantillon orienté différemment afin de savoir si cette anomalie se déplaçait comme les autres avec le cosinus de l'angle entre le champ magnétique et l'axe facile d'aimantation.

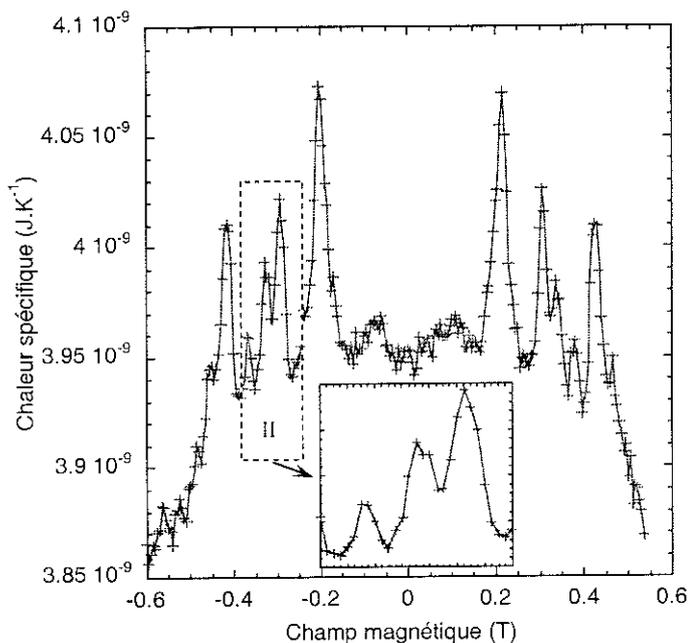


FIG. 6.8 – Mesure de chaleur spécifique réalisée à 2.14 K avec une fréquence de l'oscillation de température égale à 42 Hz. L'angle entre le champ magnétique et l'axe de facile aimantation est de 15 degrés. Le grossissement du pic II en insert montre que celui-ci est en fait composé de trois anomalies distinctes.

Une courbe de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique est représentée sur la figure (6.8). La mesure a été réalisée à 2.14 K et la fréquence de l'oscillation de température est de 42 Hz. Le pas en champ magnétique a été pris beaucoup plus faible que pour les courbes de la figure (6.7) afin de voir les détails des anomalies observées. Afin de juger de leur validité, on contrôle que la structure de ces pics est bien symétrique par rapport au champ magnétique. C'est bien le cas ici et le grossissement montre que le pic II a en fait une riche sous-structure puisque 3 pics le composent réellement. De plus, il s'est bien déplacé avec le cosinus de l'angle entre l'axe facile et la champ que nous estimons ici à 15 degrés grâce à la position des première et seconde résonances, respectivement à $\pm 0.21 T$ et $\pm 0.42 T$. Cette anomalie est donc bien reliée au champ longitudinal appliqué à l'échantillon et est bien due à l'échantillon.

6.2.3 Interprétation qualitative

Avant de chercher l'origine de cette nouvelle anomalie, nous allons nous intéresser à celles qui apparaissent aux champs de résonance afin d'en donner une première interprétation qualitative. Pour cela, nous allons revenir à l'image simple des niveaux d'énergie répartis sur une parabole².

Pour se retourner, l'aimantation de la molécule a deux possibilités : retournement par activation thermique au dessus de la barrière – le temps caractéristique est $\tau_{thermique}$ –

2. Nous avons vu dans les parties 3.1.3.4 et 3.1.3.5 les limites de cette vision.

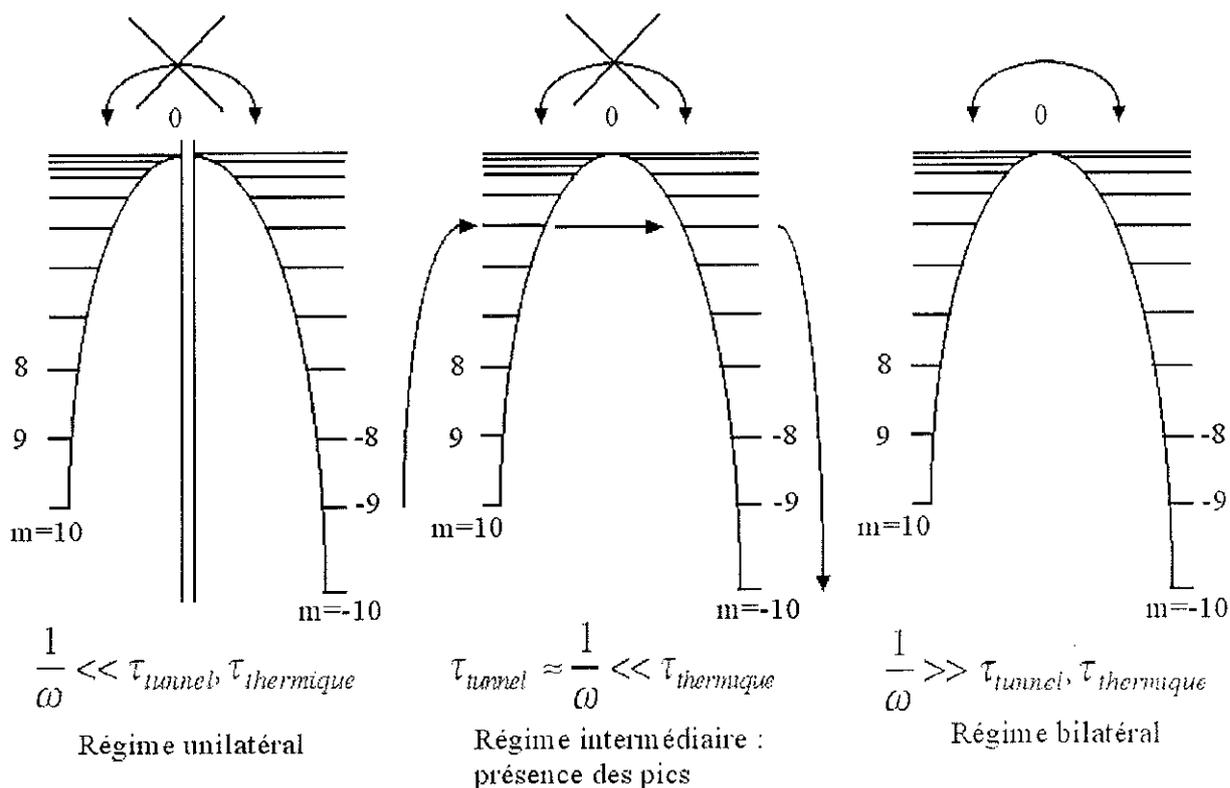


FIG. 6.9 – Interprétation qualitative de l'effet tunnel avec la représentation en parabole des énergies. Dans le régime unilatéral, aucune transition entre puits n'a le temps de se faire. Dans le régime bilatéral, elles se font toutes, tandis qu'entre les deux, une transition n'est possible qu'aux champs de résonance, par effet tunnel.

, ou retournement à travers la barrière par effet tunnel – le temps caractéristique est τ_{tunnel} . On va comparer ces temps avec la période de l'oscillation de température. Quand celle-ci est très petite devant $\tau_{\text{thermique}}$ et τ_{tunnel} , le spin n'a pas assez de temps pour se retourner, l'oscillation est trop rapide. L'aimantation ne peut pas alors se renverser et le système apparaît comme composé de deux puits séparés et isolés l'un de l'autre. Les transitions intra-puits très rapides – de l'ordre de 10^{-7} s – ont lieu mais pas celles inter-puits. On nommera ce régime le régime unilatéral. Dans l'autre limite où la période est très grande devant les deux temps de transition, on laisse au cours d'une période tout le temps nécessaire au système pour effectuer toutes les transitions possibles y compris inter-puits. Le système apparaît comme un système de 21 états d'énergie sans barrière. C'est le régime thermodynamique ou bilatéral. La chaleur spécifique de ce régime est une anomalie Schottky généralisée prenant en compte les 21 états. Entre ces deux limites, la période de l'oscillation de température est très petite devant $\tau_{\text{thermique}}$ et les transitions d'un puits à l'autre ne peuvent pas se faire en général. Néanmoins, il existe des valeurs particulières du champ magnétique, les champs de résonance, pour lesquelles deux états de part et d'autre de la barrière ont la même énergie au splitting tunnel près. L'effet tunnel à travers la barrière d'énergie est alors possible. Le temps caractéristique de ce phénomène τ_{tunnel} est du même ordre de grandeur que la période de l'oscillation de température et le

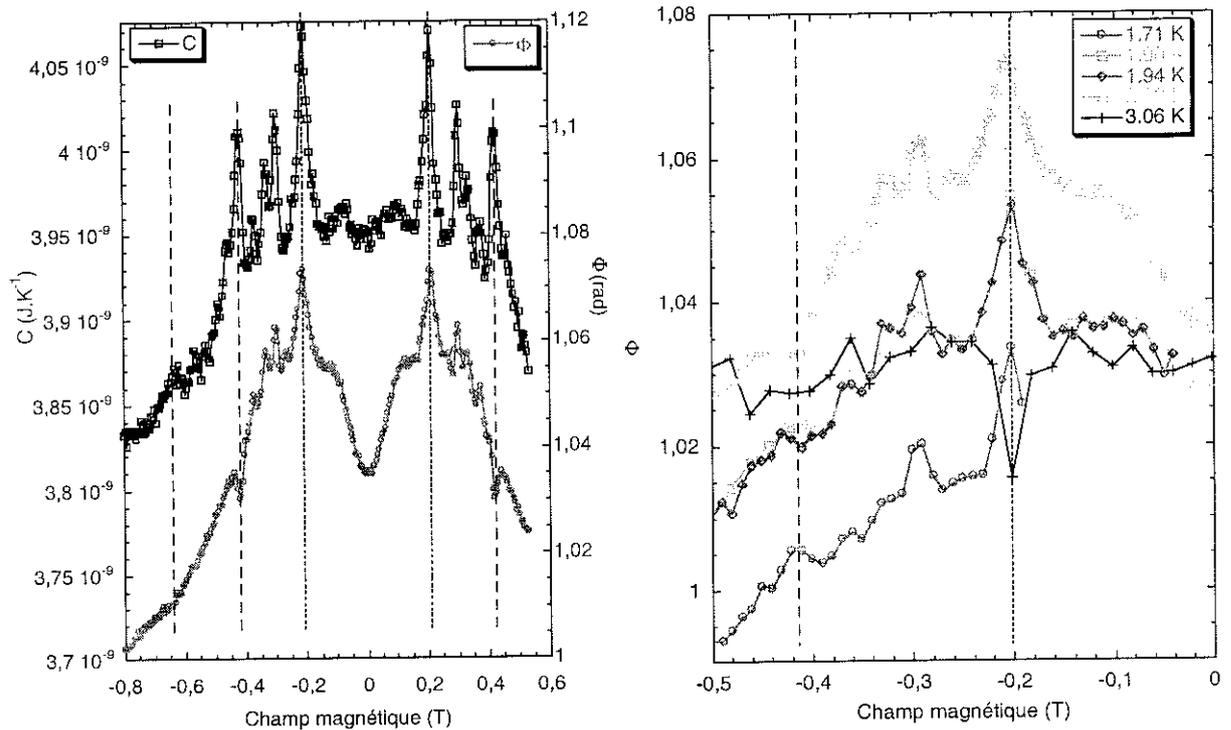


FIG. 6.10 – Mesures de déphasage réalisées à 2.09 K sur le même échantillon avec la même fréquence de l'oscillation de température 42 Hz. A gauche on a tracé la norme de la chaleur spécifique pour comparaison. A droite, on a fait un grossissement sur la zone des anomalies afin de comparer le comportement pour différentes températures.

retournement peut avoir lieu. Le système a donc, pour ces valeurs du champ magnétique, une excitation supplémentaire possible, et on obtient un pic dans la chaleur spécifique. Cette interprétation est résumée sur la figure (6.9).

Dans une telle explication, les pics observés sont dus à une nouvelle excitation accessible au système. Celle-ci n'est possible qu'aux champs de résonance par effet tunnel à travers la barrière. On voit ainsi que l'explication des anomalies supplémentaires ne peut pas être cherchée dans cette voie.

6.2.4 Mesures du déphasage

La chaleur spécifique alternative peut être, comme nous l'avons discuté au cours du chapitre 4, définie comme une fonction de réponse à l'image d'autres grandeurs mesurées expérimentalement comme la susceptibilité alternative. C'est donc une grandeur à deux composantes: les parties réelle et imaginaire ou la norme et la phase. L'extraction des parties réelle et imaginaire nécessite de connaître l'origine du déphasage. Or, celle-ci dépendant de la température et de la fréquence à travers la composante électrique, semble difficile à trouver de prime abord. Par contre, on peut mesurer la variation de ce déphasage Φ en fonction du champ magnétique.

C'est ce que montre la figure (6.10). Toutes ces mesures ont été effectuées sur le même échantillon ayant un angle de 15 degrés entre son axe facile et le champ magnétique appliqué, et à la même fréquence de l'oscillation de température de 42 Hz. On a représenté à gauche sur le même graphique la chaleur spécifique en norme et la variation du déphasage pour une température mesurée de l'échantillon de 2.09 K. On remarque plusieurs choses : tout d'abord, la variation du déphasage est très faible puisque l'amplitude totale n'est que de 0.07 rad soit 4 degrés. Ensuite, si l'on ne s'intéresse qu'aux anomalies correspondant aux résonances, on observe que si le pic vers ± 0.2 T est bien reproduit dans le déphasage – traits pointillés serrés –, celui à ± 0.4 T est remplacé par un creux – trait en pointillés larges –. Celui à -0.6 T que l'on ne devine que sur la courbe de déphasage semble être lui aussi un creux. On a représenté sur la figure de droite la variation de ce comportement en fonction de la température en gardant toujours la même fréquence de travail. On observe tout d'abord que l'ordonnée à l'origine de ce déphasage varie de façon non-monotone avec la température. Si elles apparaissent les unes en dessus des autres à mesure que la température augmente, il n'en est pas de même pour celle à 3.06 K. Cela n'est qu'un détail sans importance simplement dû à la périodicité de la phase qui est déterminée expérimentalement en faisant l'arctan du rapport des parties imaginaire sur réelle mesurées. Ce qui est plus intéressant est le comportement des anomalies dans la phase. On a gardé les mêmes traits pointillés que dans le graphique de gauche. On voit que l'anomalie vers ± 0.4 T passe de creux à pic quand la température décroît tandis que celle vers ± 0.2 T qui était un pic se voit remplacée par un creux à plus haute température. Pour cette température, l'anomalie à ± 0.4 T a quasiment disparu conformément au fait que l'on se rapproche pour ce champ du régime thermodynamique – cf figure (6.7) –.

La partie imaginaire χ'' de la susceptibilité magnétique présente en général des pics mais peut aussi présenter des creux comme celles de Gomes et al. sur le Fe_3 [93]. De plus, comme on le verra dans la suite dans les parties consacrées aux interprétations semi-quantitative et quantitative, ce comportement se retrouve dans les courbes calculées. On peut en donner une interprétation physique. On travaille ici à fréquence fixe et on se place à un champ de résonance. Si le temps caractéristique de passage d'un puits à l'autre est très rapide, on aura une perte de retard de la réponse, c'est à dire une chute dans le déphasage. Par contre, si le temps caractéristique est lent devant la période de l'oscillation de température, on aura une excitation supplémentaire qui "prend du temps à l'oscillation" donc la retarde un peu plus. En résumé, on s'attend donc à un creux quand $\omega\tau < 1$ et à un pic quand $\omega\tau > 1$. Comme on l'a vu, τ décroît quand la température augmente. On s'attend donc à voir un passage de creux à pic quand on décroît la température. C'est bien ce qu'on observe sur la figure (6.10). Les mesures de la variation du déphasage en fonction du champ magnétique permettent donc, non seulement de voir une signature de l'effet tunnel résonant, mais aussi d'accéder directement à des informations sur la dynamique de l'échantillon : savoir si on a $\omega\tau < 1$ ou $\omega\tau > 1$. Nous avons essayé par ce biais de trouver

le temps de transition par le passage du creux au pic mais ceci n'est pas concluant : le critère de passage est difficile à définir proprement et nous ne disposons pas d'une plage de fréquences assez grande pour avoir, à température fixée, $\omega\tau = 1$.

Une dernière remarque est que la mesure du déphasage semble plus sensible que celle de la norme de la chaleur spécifique. Ainsi, des pics continuent à être visibles dans les premières quand les secondes montrent un comportement très proche de bilatéral, ou unilatéral. Néanmoins, toutes les études quantitatives que nous avons faites l'ont été sur la norme de la chaleur spécifique pour des raisons que nous allons voir dans la suite.

6.3 Chaleur spécifique en fonction de la température

Le processus de la mesure est semblable à celui employé pour les courbes en fonction du champ magnétique : on fait des pas de température et on attend après chaque pas que le système se thermalise de façon à faire la mesure à l'équilibre. On contrôle ceci en comparant les mesures faites pour une température croissante ou décroissante. Elles doivent être identiques.

6.3.1 Correction au plateau adiabatique

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 6.1.3, la fréquence de travail varie avec la température et ce d'autant plus que cette dernière décroît. Des corrections sont a priori possibles si l'on se situe à plus basse fréquence que le plateau car, dans ce domaine, une partie de la puissance de chauffage que l'on envoie est perdue dans le bain. Il suffit donc de connaître la partie qui va dans l'échantillon et, par une simple opération de proportionnalité, on retrouve la bonne valeur absolue de la chaleur spécifique – cf chapitre 4 –. Ce coefficient de proportionnalité est directement donné par les courbes de plateau. Il suffit de prendre le coefficient multiplicatif qui permet de passer de la valeur de C à la fréquence considérée à celle sur le plateau. Il faut néanmoins nuancer ce propos dans le cas où la chaleur spécifique dépend très sensiblement de la fréquence et que l'on se trouve loin du plateau. Ainsi, quand on trace $\Delta T\omega$ en fonction de la fréquence, la valeur en ordonnée dépend bien sûr des conditions d'adiabaticité mais aussi de la valeur de la chaleur spécifique de l'échantillon. Quand on procède à la simple opération de multiplication décrite ci-dessus, on sous-entend que la valeur de C est la même à ces deux fréquences. Cela n'est valable que si l'on a une indépendance vis à vis de la fréquence ou que la dépendance est faible et que l'on est proche du plateau. Mais cela devient totalement faux dans les autres cas. Le paragraphe précédent vient de nous montrer que le phénomène physique qui nous intéresse est dynamique et que le temps caractéristique varie très fortement avec la température – par exemple exponentiellement dans le cas d'une activation thermique

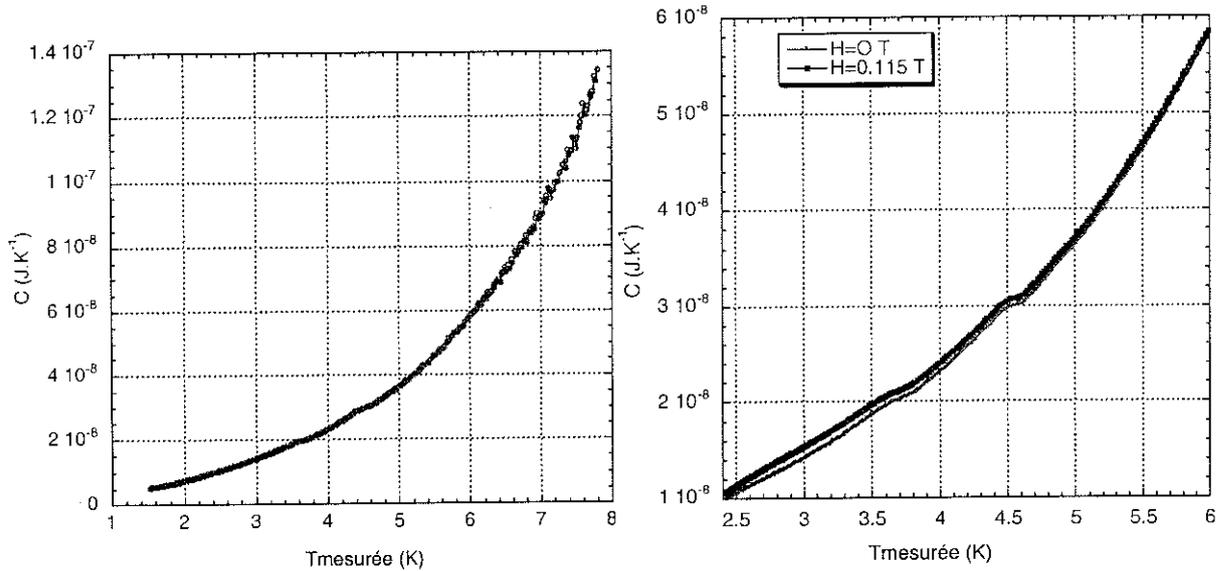


FIG. 6.11 – Mesures de chaleur spécifique en fonction de la température. A gauche est représentée une mesure effectuée à champ nul tandis qu'à droite se trouvent deux mesures effectuées à deux champs différents. Les anomalies qui sont visibles sur les courbes de droite sont dues au porte-échantillon.

– Il s'en suit que la chaleur spécifique est très sensible à la fréquence dans les gammes de températures et de fréquences qui nous intéressent. Une correction des courbes en fonction de la température paraît donc difficile à mettre en oeuvre aux basses températures pour lesquelles le déplacement du plateau est grand. Nous allons montrer dans ce paragraphe les mesures faites dans la même gamme de températures que celles en fonction du champ magnétique du paragraphe précédent. Le déplacement du plateau dans cette gamme est très faible et on peut procéder à des corrections.

6.3.2 Mesures "brutes"

On a représenté figure (6.11) le résultat de mesures de chaleur spécifique en fonction de la température. A gauche se trouve le résultat d'une mesure à champ appliqué nul tandis que l'on a représenté à droite ceux pour des champs de 0 T et 0.115 T. Les anomalies qui sont bien visibles sur les courbes de droite sont dues à des transitions du NbTi dans le porte-échantillon.

La chaleur spécifique que l'on mesure est la somme de différentes contributions

$$\begin{aligned} C_{mes} &= C_{porte\text{-}échantillon} + C_{graisse} + C_{échantillon} \\ &= C_{porte\text{-}échantillon} + C_{graisse} + C_{ph.} + C_{magn.} \end{aligned}$$

avec

- $C_{porte\text{-}échantillon}$ est la chaleur spécifique du porte-échantillon : membrane – éléments électriques. Elle est mesurée.

- $C_{graisse}$ est la chaleur spécifique de la graisse Apiezon utilisée. On peut estimer la masse que l'on a employée et soustraire cette contribution en fonction de la température : soit en faisant l'hypothèse d'une loi en T^3 , soit en prenant les valeurs de la chaleur spécifique de la graisse en fonction de la température dans la littérature.
- $C_{ph.}$, la chaleur spécifique des phonons, nous permet de connaître la température de Debye du Fe_8 en ajustant la mesure à une loi en T^3 . On peut trouver une mesure de cette température de Debye dans [93, 94]. Nous n'avons pas effectué une telle estimation car nous avons jugé notre plage de températures - 1.5 K à 8 K - trop faible pour qu'un ajustement par une loi en T^3 soit digne de confiance.
- $C_{magn.}$ est la chaleur spécifique magnétique de l'échantillon. C'est elle qui nous a intéressés le plus ici car elle nous donne la dépendance en température de l'effet tunnel dans le régime thermiquement activé - on la comparera dans le chapitre suivant aux résultats de calculs -. Nous allons voir dans la partie suivante comment s'obtient cette contribution.

6.3.3 Chaleur spécifique magnétique

A champ magnétique nul, le système constitué par les 21 états magnétiques est parfaitement symétrique par rapport à la barrière d'énergie. La chaleur spécifique est la même que l'on considère l'ensemble des 21 états sans barrière d'énergie - chaleur spécifique de ce régime bilatéral : C_{bil} -, un système de deux puits isolés sans transfert - chaleur spécifique de ce régime unilatéral : C_{uni} - ou le même système de deux puits auquel on rajoute la possibilité d'excitations à travers la barrière : $C(H = 0, \omega)$. Si l'on veut s'en convaincre par le calcul, on peut prendre les expressions de C_{bil} (A.42) et C_{uni} (A.41) données par le calcul de l'annexe A.2

$$C_{uni} = \frac{1}{z_0} k_B \beta_0^2 \left[\sum_m E_m^2 \exp(-\beta_0 E_m) \right] - k_B \beta_0^2 \left[\frac{z_0^+ [U^+(T_0)]^2 + z_0^- [U^-(T_0)]^2}{z_0} \right] \quad (6.1)$$

$$C_{bil} = \frac{1}{z_0} k_B \beta_0^2 \left[\sum_m E_m^2 \exp(-\beta_0 E_m) \right] + k_B \beta_0^2 [U(T_0)]^2 \quad (6.2)$$

avec z_0 , z_0^+ , z_0^- , U_0^+ , U_0^- , U_0 définis dans l'annexe A.2.

A champ magnétique nul, $U_0^+ = U_0^- = U_0$, si bien qu'avec $z_0^+ + z_0^- = z_0$, on trouve bien $C_{bil} = C_{uni}$. L'expression (A.43) donnant la chaleur spécifique en fonction de la fréquence prouve alors que $C_{bil} = C_{uni} = C(\omega)$ quelle que soit la pulsation ω .

En appelant $C_{add.} = C_{porte-échantillon} + C_{graisse}$ la chaleur spécifique des addenda, on a

$$\begin{aligned} C_{mes}(H, T) &= C_{add.}(H, T) + C_{ph.}(H, T) + C_{magn.}(H, T) \\ &\approx C_{add.}(T) + C_{ph.}(T) + C_{magn.}(H, T) \end{aligned}$$

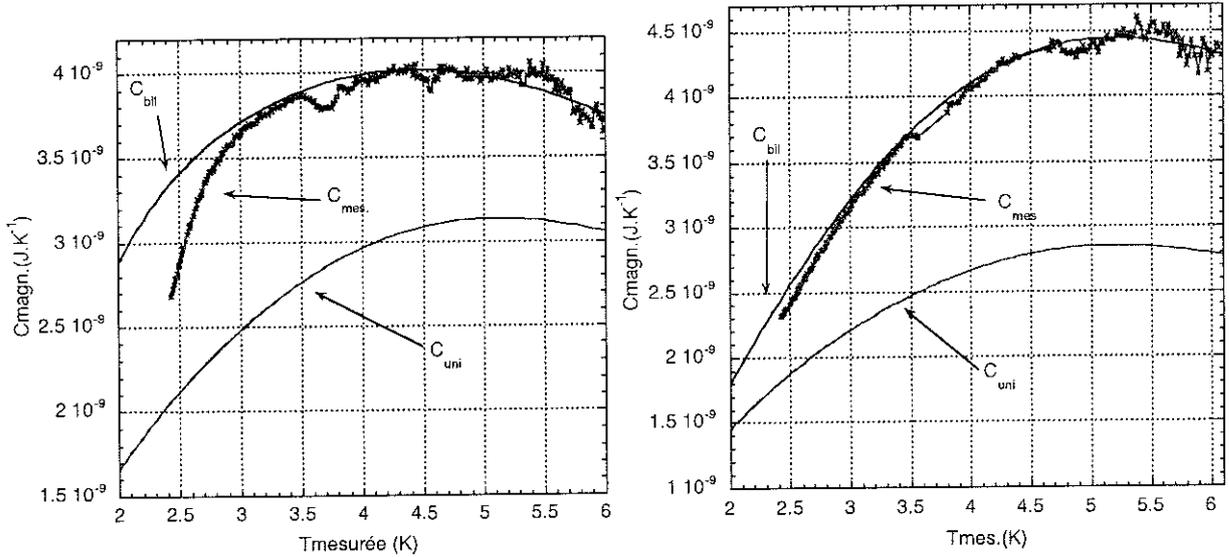


FIG. 6.12 – Chaleur spécifique magnétique à deux champs magnétiques appliqués différents : 0.215 T à gauche et 0.424 T à droite. Les anomalies sur la courbe de gauche vers 3.7 K et 4.5 K sont dues au porte-échantillon. Elles ont été ôtées de la courbe de droite. On a représenté sur ces deux graphes les chaleurs spécifiques unilatérale et bilatérale calculées. L'angle entre l'axe facile de l'échantillon et le champ magnétique est de 15 degrés.

En négligeant la dépendance en fonction du champ magnétique de la chaleur spécifique du thermomètre et du chauffage placés sur le porte-échantillon. De plus,

$$C_{mes}(0, T) = C_{add.}(T) + C_{ph.}(T) + \underbrace{C_{magn.}(0, T)}_{C_{bil}(0, T) = C_{uni}(0, T)}$$

On en déduit alors l'expression de la chaleur spécifique mesurée

$$C_{magn.}(H, T) = C_{mes}(H, T) - C_{mes}(0, T) + C_{bil}(0, T) \quad (6.3)$$

On a utilisé cette formule (6.3) afin de calculer les chaleurs spécifiques magnétiques à différents champs. Un exemple de résultats que nous avons obtenus est représenté figure (6.12). La courbe de gauche provient de mesures sous un champ appliqué de 0.215 T tandis que pour celle de droite, le champ est de 0.424 T. Les anomalies qui apparaissent sur la courbe de gauche pour 3.7 K et 4.5 K sont dues au porte-échantillon, elles ont été ôtées de celle de droite. Nous avons représenté sur chacune de ces courbes les chaleurs spécifiques unilatérale et bilatérale calculées. La façon dont est fait ce calcul sera expliquée dans les deux parties suivantes.

Le comportement de ces courbes est conforme à l'explication donnée dans le paragraphe 6.2.3. Nous travaillons ici à une fréquence fixée de l'oscillation de température de 42 Hz. Quand la température est haute – supérieure à 3.5 K par exemple pour ces courbes –, le temps de transition d'un puits à l'autre est très rapide et beaucoup plus rapide que la période de l'oscillation. Le système se trouve alors dans le régime thermodynamique

ou bilatéral³. A l'inverse, on tend à basse température à rejoindre le régime unilatéral – régime non atteint ici –. Le système passe entre ces deux régimes pour une température intermédiaire. Cette température, visualisée ici par un point d'inflexion dans la courbe, n'est autre que la température de blocage. On remarque qu'entre les deux courbes de la figure (6.3), cette température de blocage a varié. Ceci est normal car elle dépend de la fréquence de travail et du temps de transition d'un puits à l'autre. Or, ce temps dépend, comme on l'a vu, du fait que l'on soit ou non à un champ de résonance. Ces deux mesures, réalisées aux première et seconde résonances, nous montrent qu'il peut changer entre deux résonances. Nous allons revoir ce point dans la suite.

L'expression (6.3), qui nous sert à calculer nos courbes de chaleur spécifique magnétique en fonction de la température, repose sur l'hypothèse que les molécules subissent un champ nul quand on applique un champ nul – c'est ce qui nous permet de soustraire la partie magnétique en l'identifiant à la chaleur spécifique bilatérale –. Ceci n'est pas vrai car, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, les molécules sont soumises aux champs dipolaires et hyperfins. Ainsi, le champ interne n'est pas nul si bien que la température de blocage associée à ce champ⁴ doit être visible. C'est ce qu'ont observé Gomes et collaborateurs [93, 94]. Nous n'avons pas, pour notre part, observé un tel comportement à champ nul, comme le prouve la courbe de gauche de la figure (6.11). Notre traitement revient à négliger l'influence de cette distribution de champs, principalement dipolaires, dont nous avons estimé la largeur à 30mT – cf chapitre suivant –. D'après l'explication précédente, nous voyons que notre traitement est qualitativement correct. Nous verrons dans le chapitre suivant l'aspect quantitatif.

6.4 Différents régimes

6.4.1 Régime unilatéral

Dans ce régime, la période de l'oscillation de température est très petite devant les temps de transition d'un puits à l'autre qu'ils soient thermique ou tunnel. Les deux puits se trouvent donc isolés l'un de l'autre et la chaleur spécifique est la somme de la chaleur spécifique de chacun des deux puits. Quand le champ magnétique augmente, le terme Zeeman de séparation des niveaux augmente si bien qu'il est de plus en plus difficile, à température donnée, d'exciter un spin dans un état d'énergie plus haute. La chaleur spécifique est donc décroissante en fonction du champ magnétique. On peut trouver facilement une expression simple de la chaleur spécifique qui décrit qualitativement ce comportement.

3. La chaleur spécifique augmente avec la température et l'amplitude de l'oscillation de température que l'on mesure, diminue. Ceci explique le bruit qui augmente avec la température sur ces courbes.

4. Plus rigoureusement, la température de blocage résultante de la distribution des champs internes autour de $H = 0$, dans le cas où l'échantillon est dans son état démagnétisé, ce qui est le cas ici.

Pour cela, on fait l'hypothèse qu'à basse température – autour de 2K dans notre cas – seuls les états de plus basse énergie, c'est à dire $S_z = \pm 10$ et $S_z = \pm 9$ sont occupés. On a alors seulement l'écart d'énergie entre ces deux niveaux à prendre en compte. Celui-ci étant directement proportionnel au champ magnétique, on a l'expression de la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique :

$$\begin{aligned} C_{uni} &\approx k_B \beta^2 \frac{(\Delta^0 + 2g\mu_B SH)^2 \exp(-\beta(\Delta^0 + 2g\mu_B SH))}{(1 + \exp(-\beta(\Delta^0 + 2g\mu_B SH)))} \\ &\approx k_B \beta^2 (\Delta^0 + 2g\mu_B SH)^2 \exp(-\beta(\Delta^0 + 2g\mu_B SH)) \end{aligned} \quad (6.4)$$

avec Δ^0 l'écart entre $S_z = 10$ et $S_z = 9$ à champ nul.

La valeur de C_{uni} en fonction du champ magnétique et de la température est indispensable pour la suite de nos calculs – voir l'expression (A.43) de la chaleur spécifique en fonction de la fréquence dans l'annexe A.2 –. Nous avons donc calculé cette valeur sans faire d'approximation grâce à la formule (A.41). La difficulté numérique de ce calcul est de déterminer à quel puits appartient un état considéré. Ainsi, comme le montre la figure (3.4), les états sont de plus en plus mélangés quand on se rapproche du haut de la barrière, et il devient impossible de définir un puits d'appartenance. On voit cela clairement dès l'état $|3\rangle$ sur la figure (3.4).

Nous avons procédé comme suit pour calculer cette chaleur spécifique unilatérale :

- Obtention des valeurs propres et vecteurs propres associés par diagonalisation de l'hamiltonien de spin pour une valeur donnée du champ magnétique.
- Test des composantes du vecteur propre de l'hamiltonien sur la base des vecteurs propres de S_z :
 - Si une composante est prédominante, on range l'état dans le puits qui correspond à cette composante.
 - Si aucune composante ne semble prédominante – cas des états de haute énergie –, on range cet état dans les deux puits à la fois.
- Calcul de la valeur de C_{uni} par la formule (A.41).

Un exemple de résultat de ce calcul est fourni dans la figure (6.12) pour une dépendance en température, et dans la figure (6.14) pour une dépendance en champ magnétique. On voit bien sur cette dernière, le comportement discuté qualitativement au début de ce paragraphe.

6.4.2 Régime bilatéral

Dans ce régime, la période de l'oscillation de température est beaucoup plus grande que les temps de transition thermique et tunnel d'un puits à l'autre. Le système a donc assez

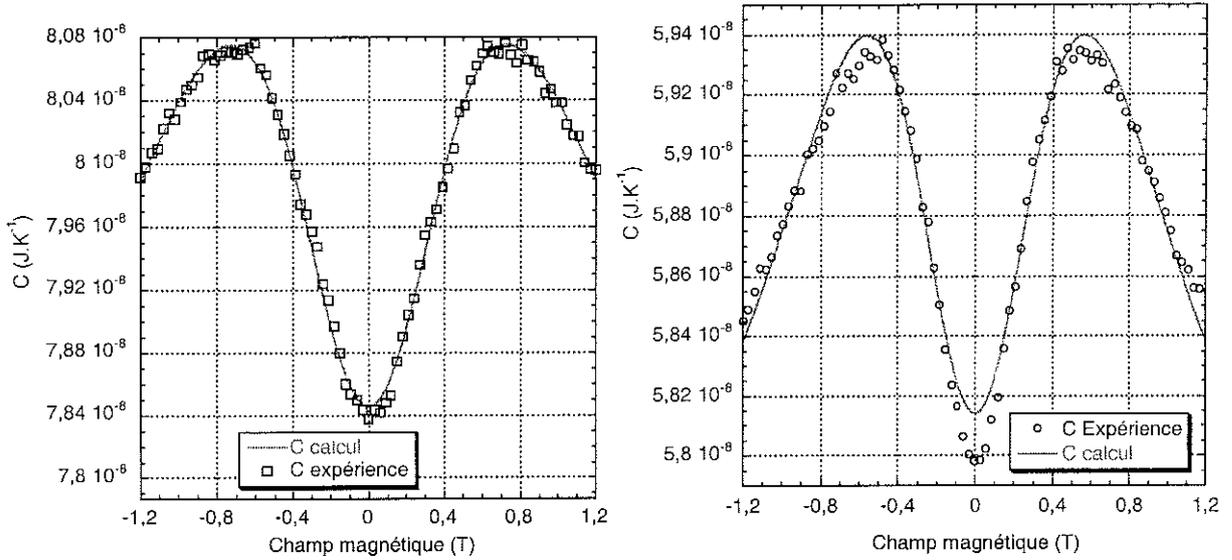


FIG. 6.13 – Chaleur spécifique en fonction du champ magnétique. Les deux courbes montrent des mesures réalisées sur le même échantillon Fe_2^+ . La courbe de gauche a été réalisée à 6.09 K et celle de droite à 4.99 K. La fréquence est la même : 69 Hz. La courbe en traits continus représente le calcul de la chaleur spécifique thermodynamique. La masse et l'angle entre l'axe facile de l'échantillon et le champ magnétique, déterminés par l'ajustement, sont de $1.1\mu g$ et 40 degrés.

de temps pour effectuer toutes les transitions qu'il désire. Ce régime n'est autre que le régime thermodynamique pour lequel la notion de barrière d'énergie disparaît. La chaleur spécifique de ce régime est plus grande que celle du régime unilatéral puisque les deux puits sont accessibles. La courbe à 2.41 K de la figure (6.7) se rapproche de ce régime mais comporte encore de petites structures visibles. La figure (6.13) à gauche montre une courbe expérimentale correspondant à ce régime. Cette courbe n'est rien d'autre qu'une anomalie Schottky – cf 4.1.2.3 – généralisée au cas où l'on n'a plus 2 mais 21 niveaux. On peut comprendre qualitativement ce large maximum en ne considérant que les deux états les plus peuplés ± 10 . On a alors un maximum pour un champ magnétique H tel que $H \approx (k_B T)/(g\mu_B S)$ comme cela a été discuté dans le paragraphe 4.1.2.3.

Néanmoins, si l'on veut décrire quantitativement nos mesures, cette démarche n'est pas suffisante et il faut utiliser les 21 états d'énergie avec la formule de la chaleur spécifique thermodynamique

$$C_{bil} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\sum_m E_m \exp(-\beta E_m)}{\sum_m \exp(-\beta E_m)} \right] \quad (6.5)$$

où les 21 énergies E_m sont les valeurs propres de l'hamiltonien de spin calculées numériquement par diagonalisation exacte.

Nous avons comparé les résultats donnés par cette formule avec nos mesures. Une fois ces 21 énergies calculées indépendamment de nos mesures, seuls restent 3 paramètres pour l'ajustement : l'angle entre l'axe de facile aimantation et le champ magnétique qui va donner la position des anomalies, la masse de l'échantillon qui va donner l'amplitude de

la courbe et la chaleur spécifique indépendante du champ magnétique qui est la somme de la chaleur spécifique du porte-échantillon et des phonons. Cette dernière qui translate la courbe n'est pas directement comparable à d'autres résultats si bien que l'on ne peut pas juger de la validité du terme. Par contre, les valeurs de l'angle et de la masse peuvent être comparées à celles estimées par les photographies MEB – cf 6.1.2.2 et 6.1.2.3 – ainsi que par le calcul numérique développé dans le chapitre suivant, ou tout simplement pour l'angle, à la valeur déduite de la position des pics signatures de l'effet tunnel d'aimantation – cf 6.2.2 –. L'accord entre ces différentes méthodes est toujours excellent pour l'angle. La masse que l'on obtient ici est plus faible. Ceci est sans doute dû au fait que nous avons employé une fréquence supérieure à celle du plateau. Nous n'avons donc pas dû sonder tout l'échantillon ce qui implique que l'on trouve une masse plus faible. Un exemple d'ajustement est donné par la courbe de gauche de la figure (6.13) pour laquelle on voit que l'accord est excellent. La description de ce régime par ce moyen est donc très bonne. Elle permet de plus l'obtention de l'angle d'orientation de l'échantillon et la masse – dans le cas où on se situe bien sur le plateau adiabatique –. La courbe de droite de la même figure montre que l'ajustement n'est plus aussi bon quand on diminue la température tout en gardant la fréquence constante. Cela peut être expliqué par le fait que l'on quitte le régime purement thermodynamique pour se diriger vers le régime où apparaissent les pics de l'effet tunnel.

6.4.3 Régime intermédiaire - Temps de transition

6.4.3.1 Temps de transition

Entre les deux limites que nous venons de décrire se trouve le régime intermédiaire pour lequel apparaissent les pics signature de l'effet tunnel. Il correspond comme nous l'avons vu précédemment à une situation où les deux puits sont isolés sauf quand l'effet tunnel est possible aux champs de résonance. On a alors la période de l'oscillation de température qui est du même ordre de grandeur que τ_{tunnel} et le retournement peut avoir lieu.

L'effet tunnel est un processus dynamique et c'est l'étude de ce régime qui va nous permettre d'accéder à cette dynamique. Celle-ci est décrite par le temps de transition tunnel d'un puits à l'autre. $\tau(H)$ peut être calculé à partir de nos mesures. Le calcul⁵ présenté dans l'annexe A.2 donne l'expression de la chaleur spécifique alternative en fonction de ce temps de transition (A.43). En inversant cette formule, on a l'expression de $\tau(H)$:

$$\tau(H) = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{C_{mes.}^2 - C_{bil}^2}{C_{uni.}^2 - C_{mes.}^2}} \quad (6.6)$$

5. Il est basé sur l'hypothèse que l'on a un seul temps de transition d'un puits à l'autre et que la chaleur spécifique alternative est considérée comme une fonction de réponse.

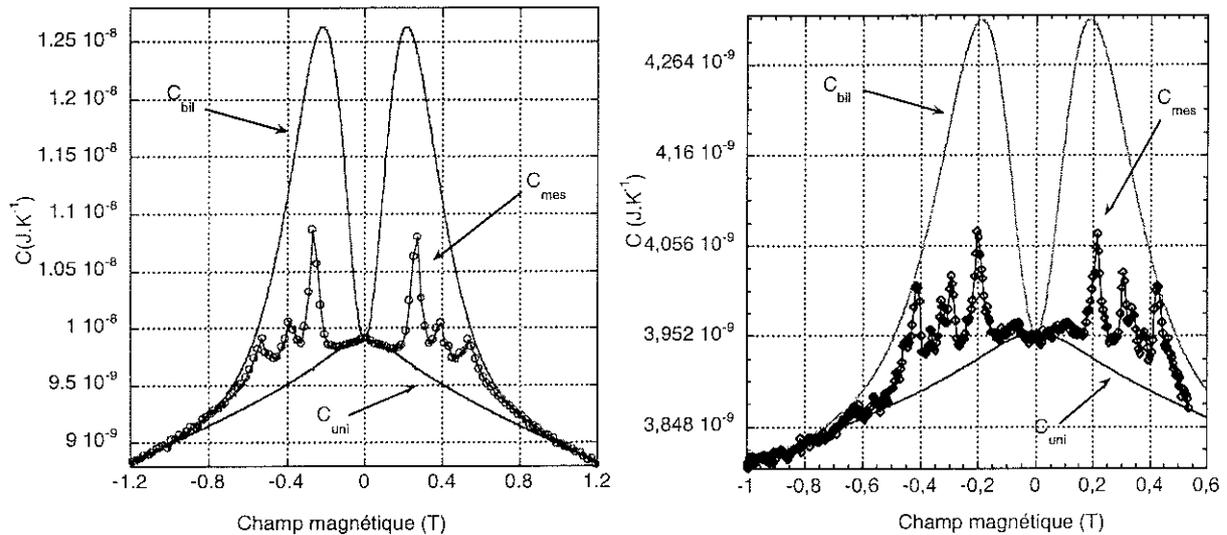


FIG. 6.14 – Chaleurs spécifiques mesurées pour deux échantillons différents de Fe_8 . A gauche pour une température de 1.88 K et à droite 2.09 K. Ces courbes sont bien inscrites entre les courbes calculées de chaleur spécifique unilatérale et bilatérale.

où C_{mes} est la chaleur spécifique magnétique mesurée. Cette formule ne donne un temps de transition réel que si la courbe expérimentale se trouve entre les courbes unilatérale et bilatérale. Ceci est normal car dans le cas intermédiaire seules quelques excitations entre puits sont autorisées : celles reliées à l'effet tunnel aux champs de résonance; tandis qu'elles le sont toutes dans le cas bilatéral, y compris celle entre les deux puits. Avant d'appliquer la formule, il faut donc s'assurer que ce positionnement des courbes est réalisé. La figure (6.14) en donne un exemple de vérification. Les courbes $C_{uni}(H)$ et $C_{bil}(H)$ calculées – cf paragraphes précédents – sont ensuite multipliées par le nombre de moles et translatées de la contribution indépendante du champ magnétique. Ce qui nous permet de dire que le positionnement est correct est que les courbes C_{uni} , C_{bil} et C_{mes} sont confondues à haut champ.

En utilisant ces courbes ainsi que la formule (6.6), on peut calculer le temps de transition en fonction du champ magnétique. Un exemple de résultat que l'on obtient est donné dans la figure (6.15). Cette courbe a été obtenue à partir de mesures effectuées à 2.15 K sur un échantillon présentant un angle de 15 degrés entre l'axe facile et le champ magnétique. La zone autour de $H = 0$ est à oublier car le taux de transition n'est pas défini alors, comme nous l'avons vu précédemment du fait que $C_{uni}(H = 0) = C_{bil}(H = 0) = C_{mes}(\omega, H = 0)$ quel que soit ω . En dehors des champs de résonance, l'effet tunnel n'est pas possible et le retournement de l'aimantation qui ne peut se faire que de façon thermique par dessus la barrière, est lent devant la période d'oscillation de température. Quand le champ magnétique augmente, on a une réduction classique de cette barrière d'énergie [168] qui explique l'allure globalement décroissante de $\tau(H)$. Quand le champ magnétique égale un champ de résonance, un nouveau canal de retournement est possible à travers la barrière

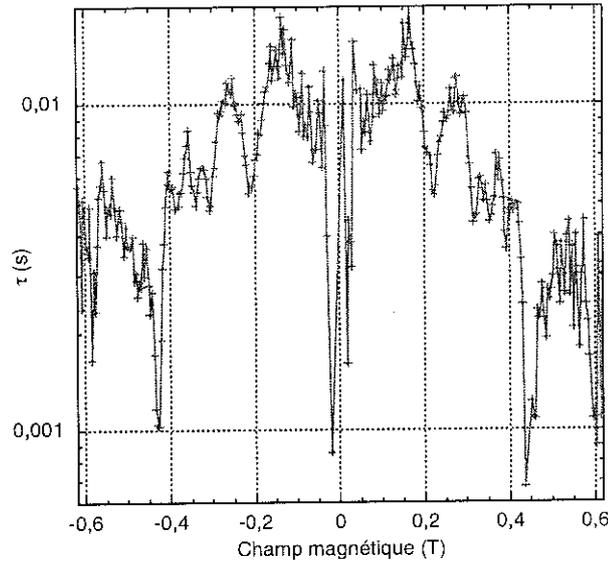


FIG. 6.15 – τ expérimental obtenu à partir des mesures de chaleur spécifique effectuées à 2.15 K. La zone autour de $H = 0$ est un artefact car τ n'y est pas défini.

de potentiel. $\tau(H)$ subit donc une brusque décroissance que l'on observe sur la courbe. τ devenant de l'ordre de $1/\omega$, une nouvelle excitation est possible pour le système, et un pic apparaît dans la chaleur spécifique. On remarque dans ce traitement que le pic *II* apparaît aussi comme une brusque décroissance du temps de relaxation – on voit sur la figure (6.15) la sous-structure de *II* que l'on avait déjà vue dans (6.8) –. Mais, une fois de plus, une explication analogue à celle donnée pour les anomalies aux champs de résonance est impossible dans le cadre du multiplet $S = 10$.

Une fois le temps de transition déterminé en fonction du champ magnétique, différentes études peuvent être faites :

- Comparer ces $\tau(H)$ à d'autres obtenus par des techniques différentes, comme la mesure de susceptibilité alternative sous champ. Malheureusement, les études du régime thermiquement activé de l'effet tunnel dans Fe_8 sont très peu nombreuses dans la littérature⁶, et aucune ne fait état de mesures de ce taux de transition en fonction du champ magnétique.
- Calculer $\tau(H)$ et le comparer à nos mesures afin d'avoir une description quantitative du régime thermiquement activé. Nous avons employé deux méthodes :
 - Calcul semi-quantitatif. Il a pour but la description simple du régime en terme d'activation thermique et de réduction de la barrière effective d'énergie. Nous développons celui-ci dans le paragraphe suivant.
 - Calcul numérique complet basé sur l'interaction spin/phonon traité en pertur-

6. On trouvera les études en chaleur spécifique de Gomes et collaborateurs [93, 94], celle sur l'effet magnéto-calorique de Torres et collaborateurs [169], celle en susceptibilité magnétique de Zhang et collaborateurs [171] et, tout récemment, celle de Mettes et collaborateurs [170].

bation par la règle d'or de Fermi. Il nous permet de décrire non seulement la position mais aussi la largeur des pics. Ce calcul ainsi que les résultats seront développés dans le chapitre suivant.

6.4.3.2 Retour sur le déphasage

Le calcul présenté dans l'annexe A.2 donne aussi l'expression du déphasage en fonction du taux de transition et des chaleurs spécifiques unilatérale et bilatérale (A.44) :

$$\tan \phi = \frac{(C_{bil} - C_{uni}) \omega \tau}{C_{bil} + \omega^2 \tau^2 C_{uni}} \quad (6.7)$$

Une façon de juger la cohérence de la démarche peut être de calculer $\tau(H)$ en utilisant les courbes de la norme de la chaleur spécifique – paragraphe précédent –, puis de recalculer le déphasage par (6.7) afin de voir si l'on retrouve le résultat expérimental. Un exemple de résultat est montré sur la figure (6.16). Afin de mettre les courbes à la même ordonnée, on a retranché à la courbe expérimentale 0.992 radian. Si on reproduit bien les pics et les creux, l'amplitude de la courbe, elle, n'est pas du tout reproduite puisque l'on a un facteur 3 à 4 entre l'expérience et le calcul. De plus, si l'on s'intéresse à l'amplitude relative des anomalies, celle recalculée est toujours beaucoup plus importante que celle mesurée. Il semble donc qu'il y ait un problème, soit avec la mesure du déphasage, soit avec le modèle développé dans l'annexe (A.2).

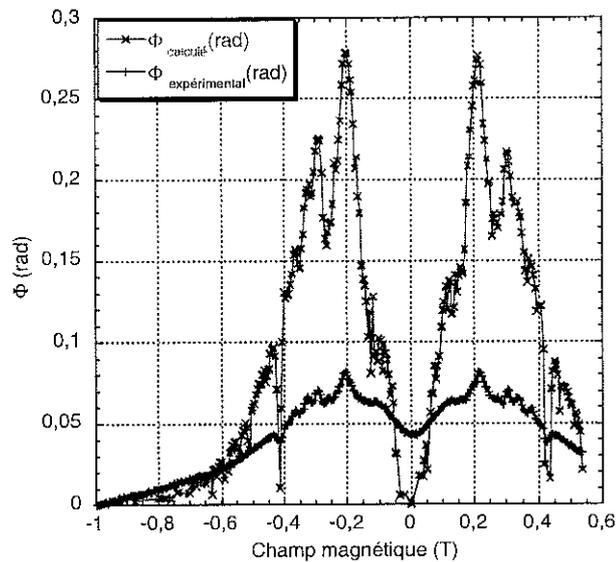


FIG. 6.16 – Comparaison entre les variations du déphasage mesurées expérimentalement et celles recalculées en utilisant $\tau(H)$ et la formule (6.7). Afin de mettre les deux graphes à une ordonnée proche, on a oté à $\Phi_{expérimental}$ 0.992 radian.

La courbe recalculée a un déphasage nul à champ nul, ainsi qu'à forts champs pour lesquelles on a vu que les courbes des chaleurs spécifiques mesurée, bilatérale et unilatérale

se rejoignent – cf figure (6.14) –. C’est en effet bien ce que donne la formule (6.7) quand on fait $C_{uni} = C_{bil}$. Ce comportement peut se comprendre. Ainsi, quand on se trouve dans le régime bilatéral, on passe aussi bien d’un puits à l’autre qu’entre tous les niveaux d’un même puits. Toutes ces transitions sont très rapides de telle manière qu’aucun déphasage n’apparaît. On a donc pour cette limite $\Phi = 0$. De même, quand on est dans le régime unitatéral, les transitions d’un puits à l’autre sont interdites et il ne reste que celles intra-puits. Les vitesses de celles-ci sont de l’ordre de grandeur du préfacteur de la loi d’Arrhénius et sont très rapides. Il n’y a donc pas de déphasage qui apparaît dans cette limite non plus, de telle manière que l’on a ici aussi $\Phi = 0$. La courbe mesurée, au contraire, ne donne pas la même valeur de déphasage à champ nul ou à fort champ. De plus, elle ne semble pas saturer à fort champ mais plutôt continuer à décroître. Hormis le fait que cela nous enlève une possibilité de retrouver l’ordonnée à l’origine facilement – il aurait en effet suffit d’enlever la valeur $\Phi(H = 0)$ à toute la courbe – cela soulève des questions sur la validité de la mesure du déphasage. Le résultat des mesures de déphasage est une fois de plus la somme des contribution de l’échantillon et des addenda. Or, la courbe de déphasage du porte-échantillon à vide présente une décroissance à hauts champs qui est sans doute responsable de la non saturation dans cette zone. Ainsi, comme la composante de l’échantillon sature, on ne voit plus que celle des addenda. Ce problème ne se pose pas avec la norme car on n’a pas de semblable saturation. Le point que nous n’arrivons pas à expliquer est la différence des amplitudes de variation. Nous avons donc préféré nous servir de la norme pour nos études quantitatives. La mesure du déphasage reste cependant très intéressante pour les raisons évoquées ci-dessus.

Une dernière remarque est que, du fait de la très faible amplitude des variations expérimentales de Φ et de la valeur nulle à champ magnétique nul, la partie réelle de la chaleur spécifique $|C| \cos \Phi \approx |C|$ tandis que la partie imaginaire $|C| \sin \Phi \approx |C| \Phi$. Les variations relatives de Φ étant plus grandes que celles de $|C|$, on retrouve avec la phase le comportement de la partie imaginaire de la chaleur spécifique.

6.5 *Interprétation semi-quantitative*

L’interprétation que nous allons donner ici “oublie” de nombreux paramètres quantitatifs comme l’interaction spin/phonon ou la largeur de la distribution des champs dipolaires. Ceux-ci vont être inclus dans le modèle décrit dans le chapitre suivant. Nous développons néanmoins ici cette analyse semi-quantitative car, même si elle présente de nombreuses limites que nous allons voir, elle permet une description physique simple du régime thermiquement activé.

6.5.1 Objectif

Le but ici est de décrire le régime activé thermiquement en terme de barrière effective d'énergie U_{eff} . Cette barrière se trouve réduite aux champs de résonance. On l'introduit dans la loi d'Arrhénius de manière à obtenir le temps de transition d'un puits à l'autre. L'idée physique est que la réduction de la barrière d'énergie a lieu quand un "canal" de passage est accessible au spin sous la barrière. La compétition entre l'activation thermique, qui devient de plus en plus lente quand l'énergie du niveau augmente, et l'effet tunnel, qui devient lui de plus en plus rapide car le spitting tunnel augmente, fixe l'énergie du niveau de "départ". Sales et collaborateurs [110] ont fait une telle étude pour expliquer des courbes de chaleur spécifique dépendante du temps obtenues sur du Mn_{12} . Ils utilisent une barrière d'énergie effective phénoménologique, déduite de mesures de relaxation à champ fixe, présentée dans [172] :

$$U_{eff} = DS^2 \left(1 - \frac{H}{H_a}\right)^2 - b \left(1 - \left|\sin \pi \frac{H}{H_n}\right|\right)^2 \quad (6.8)$$

où H_n fixe la valeur du champ à laquelle apparaît la première résonance, D est la constante d'anisotropie axiale et b , à travers $DS_z^2 - b$, fixe le niveau auquel se fait le tunneling. Cette même expression a été utilisée pour le Fe_8 dans [169]. Dans ce cas, les constantes prises sont : $D=0.27$ K, $b=4$ K, $H_a=4.6$ T. Le préfacteur de l'exponentielle de la loi d'Arrhénius n'est pas donné pour le Fe_8 mais a été trouvé égal à $6.6 \cdot 10^{-6}$ s pour Mn_{12} .

Nous n'avons pas cherché à déterminer une telle expression phénoménologique de la barrière effective d'énergie. Nous avons plutôt voulu visualiser les "canaux" de passage du spin à travers la barrière, et l'évolution de ceux-ci avec le champ magnétique. Une façon simple de déterminer la barrière effective U_{eff} et le préfacteur τ_0 dans une loi d'Arrhénius

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_{eff}}{k_B T}\right), \quad (6.9)$$

est de tracer $\ln \tau$ en fonction de $1/T$, et de prendre le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine de la droite qui s'ajuste le mieux à la courbe. Dans le cas où c'est $U_{eff}(H)$ qui nous intéresse, il faudrait faire des mesures de chaleur spécifique en fonction de la température pour un champ magnétique H_0 appliqué, en déduire $\tau(T)$ pour ce champ, puis $U_{eff}(H_0)$ et refaire toute l'opération avec de nombreuses valeurs rapprochées de H de manière à obtenir la courbe $U_{eff}(H)$. Ceci étant beaucoup trop long expérimentalement, nous avons choisi une autre méthode.

6.5.2 Principe

Les valeurs de $U_{eff}(H)$ et de τ_0 sont inconnues. Ce dernier paramètre dépend, a priori, du champ magnétique. Nous avons fait l'hypothèse que l'effet tunnel aux champs de résonance est entièrement contenu dans la réduction de la barrière, si bien que nous allons

travailler en considérant τ_0 constant. Ceci n'est qu'une approximation dont nous allons voir les limites dans les résultats du calcul.

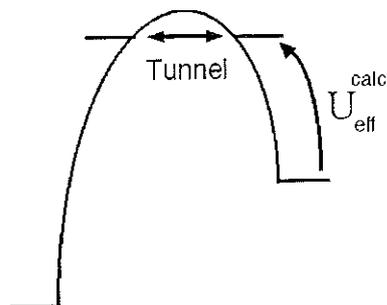


FIG. 6.17 – Explication de la définition de la barrière effective dans la calcul semi-quantitatif.

L'idée est de travailler avec les valeurs propres de l'hamiltonien de spin qui sont les énergies des états de $S = 10$. Celles-ci sont représentées figure (3.5). On va chercher lequel de ces états est "utilisé" dans le passage par dessous la barrière. Pour cela, nous partons du tableau des valeurs expérimentales du taux de transition, déterminées précédemment, $\tau(H)$. Nous faisons l'hypothèse d'une valeur de départ de τ_0 et, par la formule (3.5), nous en déduisons $U_{eff}(H)$. Après avoir rangé les valeurs propres en deux puits comme nous l'avons expliqué précédemment en 6.4.1, on compare $U_{eff}(H)$ à $U_{eff}^{calc}(H)$ calculées en soustrayant aux énergies du puits le plus haut la valeur du fondamental de ce puits comme montré sur la figure (6.17).

On prend alors les $U_{eff}^{calc}(H)$ les plus proches de $U_{eff}(H)$ et on calcule l'écart type entre les deux tableaux. Ensuite, on change légèrement τ_0 et on refait tout le processus. On compare les deux écarts types. Si le second est meilleur, on continue de changer τ_0 dans le même sens – augmentation ou diminution –. Si ça n'est pas mieux, on change de sens. On s'arrête sur un critère pour la valeur de l'écart type. On obtient ainsi τ_0 et $U_{eff}^{calc}(H)$. On peut alors recalculer $C_{calc}(H)$ et $C_{calc}(T)$ et les comparer aux résultats expérimentaux.

6.5.3 Résultats

6.5.3.1 Dépendance en champ magnétique

Un exemple de comparaison entre les résultats que donne le calcul présenté précédemment et l'expérience est donné figure (6.18) : à gauche pour la dépendance en champ magnétique du temps de transition et à droite pour celle de la chaleur spécifique. Ces courbes ont été obtenues avec $\tau_0 = 4.5 \cdot 10^{-7}$ s, ce qui semble en bon accord avec les résultats précédemment obtenus à champ nul. Ainsi, hormis Zhang [171] et collaborateurs qui trouvent un τ_0 deux ordres de grandeur différent : $6.5 \cdot 10^{-9}$ s, les deux autres valeurs disponibles dans la littérature, celle de Ohm [30] et celle de Mettes et collaborateurs [170] sont respectivement $\tau_0 \approx 10^{-7}$ et $\tau_0 \approx 2 \cdot 10^{-7}$ s.

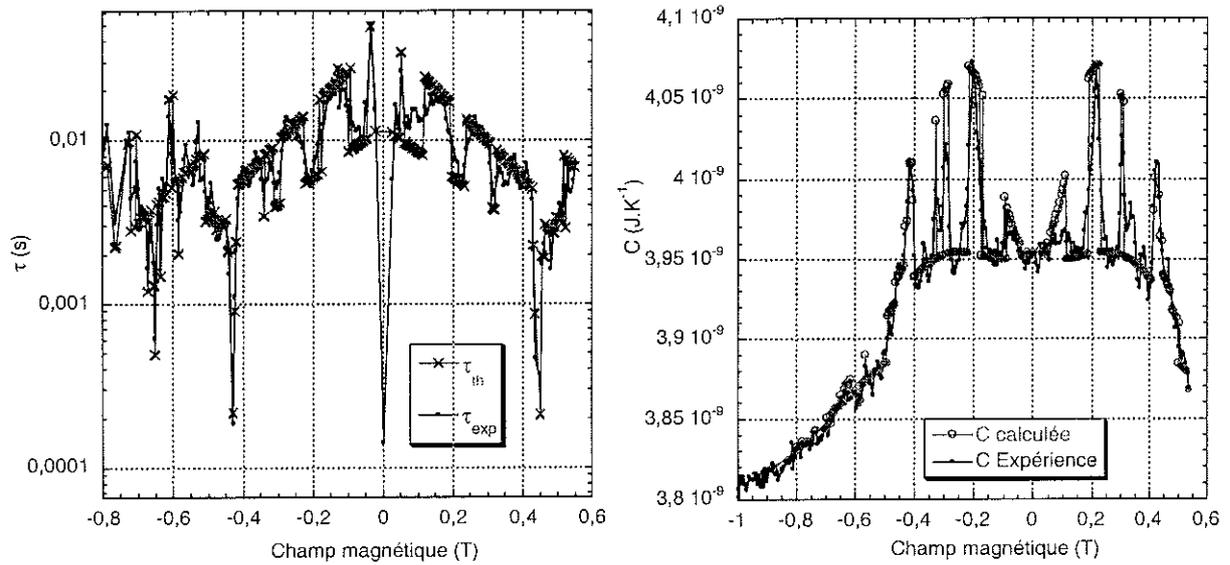


FIG. 6.18 – Comparaison entre les courbes mesurées et calculées par la méthode semi-quantitative : à gauche pour le taux de transition entre les puits et à droite pour la chaleur spécifique. La température mesurée, introduite dans le calcul, est de 2.09 K.

On retranscrit bien la hauteur et la position des pics⁷ de chaleur spécifique correspondant aux champs de résonance. Par contre, il n'en est pas de même pour le pic *II* où la hauteur n'est pas reproduite. Certes, il semble que la position le soit mais, comme on va le voir dans la suite, il n'en est rien. De même, l'allure générale de la courbe est bien décrite, hormis au voisinage de $H = 0$. Dans cette zone, les différences entre la courbe mesurée, C_{uni} et C_{bil} sont très faibles si bien que l'erreur dans la détermination de τ peut être très importante. Elle se reporte sur la valeur de l'énergie de barrière et ensuite sur la courbe de chaleur spécifique calculée.

Cette étude nous permet de visualiser les niveaux d'énergie impliqués dans l'effet tunnel qui donne naissance aux pics dans la courbe $C(H)$, comme le montre la figure (6.19). Les lignes continues du graphe du haut représentent les énergies propres du système obtenues par diagonalisation numérique de l'hamiltonien de spin (3.6). Les ronds représentent le niveau d'énergie de départ du spin qui se retourne par effet tunnel. La figure du dessous montre la comparaison entre la courbe de chaleur spécifique expérimentale et celle obtenue par le calcul faisant intervenir la barrière effective d'énergie, définie par les états d'énergie du graphe du haut. Les lignes en pointillés marquent la position des champs de résonance et les flèches celle du pic *II*. On remarque que, si les pics des champs de résonance correspondent bien à un effet tunnel sur un anti-croisement des niveaux, il n'en est pas du tout de même pour le pic *II*. Ainsi, les flèches nous montrent qu'il n'y a en fait aucune possibilité de retournement par effet tunnel⁸ aux champs où apparaissent ces pics.

7. La position des pics correspond à celles des anti-croisements qui ne dépendent que de l'angle.

8. Etant trop loin d'un anti-croisement, le recouvrement des deux fonctions d'ondes de spin des deux côtés de la barrière est extrêmement faible et la probabilité de retournement est quasiment nulle.

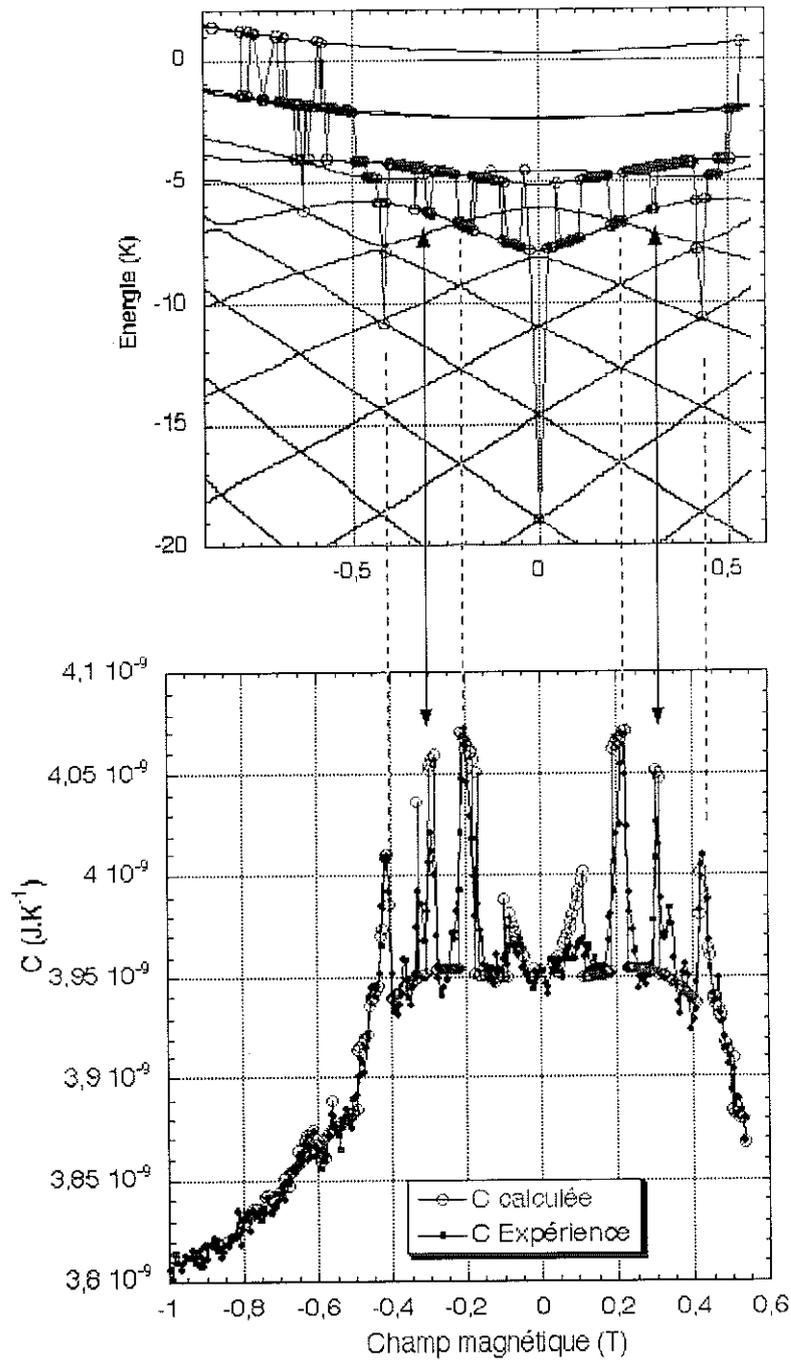


FIG. 6.19 – Visualisation des “canaux” de passage du spin. Le graphe du haut représente les niveaux d’énergie par lesquels le spin passe par effet tunnel. Les lignes continues donnent les énergies propres du système en fonction du champ magnétique tandis que les cercles noirs montrent l’état de départ du tunneling à travers la barrière. Le graphe du bas représente la comparaison entre chaleur spécifique calculée et mesurée. Les traits pointillés marquent la position des champs de résonance et les flèches celle du pic II.

Cette étude semble validée par le point suivant : si on choisit le même τ_0 , on obtient le même diagramme d'énergie – au bruit de l'expérience près –, quelle que soit la température de travail – dans une gamme de températures restreinte à celle pour laquelle des pics sont observés –. Ceci est rassurant car les “canaux” de passage trouvés ne sont pas propres à une température. Ils ne le sont pas non plus à un échantillon. Les diagrammes ne sont néanmoins pas totalement similaires pour deux échantillons différents comme le montre la figure (6.20), notamment aux résonances. Cela peut s'expliquer par la différence entre les angles d'orientation des deux échantillons qui donne des champs transverses différents. Or, le splitting tunnel augmente avec le champ transverse et on s'attend à trouver les énergies des niveaux de tunneling plus faibles. C'est bien ce que l'on observe sur la figure (6.20).

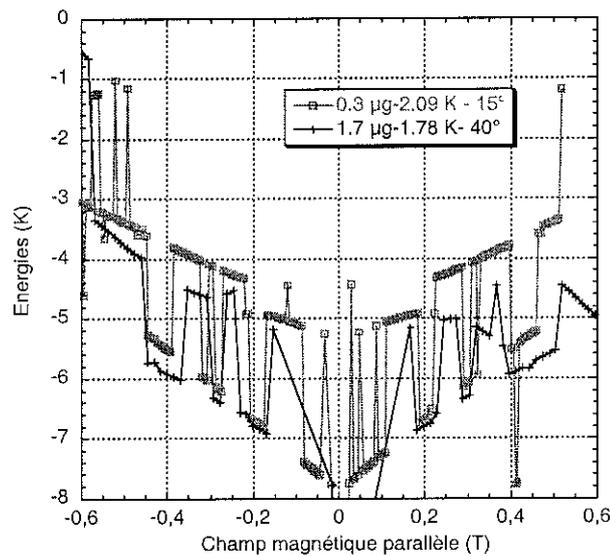


FIG. 6.20 – Comparaison des énergies des canaux d'effet tunnel entre deux échantillons différents.

Il faut remarquer toutefois, et ceci est une des faiblesses de cette étude, que les diagrammes changent énormément avec τ_0 sans que la chaleur spécifique qu'on recalcule soit outrageusement fautive. Il semble exister plusieurs points de convergence pour notre recherche du τ_0 suivant les conditions initiales. On choisit finalement “à l'oeil” quelle courbe nous semble la meilleure et cela reste subjectif. On trouve finalement avec le meilleur choix $\tau_0 = 4.5 \cdot 10^{-7}$ s. que la première résonance – pour un angle de 15 degrés – a lieu entre les niveaux $\pm 5 \rightarrow \mp 4$ et la seconde entre les niveaux $\pm 7 \rightarrow \mp 5$. La seule comparaison que l'on puisse trouver est celle de Mettes et collaborateurs [170] qui trouvent à champ nul un passage entre les niveaux $\pm 5 \rightarrow \mp 5$. Cela semble cohérent avec nos résultats.

6.5.3.2 Dépendance en température

Une fois que l'on a déterminé τ_0 , les niveaux d'énergie ne doivent plus dépendre de la température comme nous venons de le voir. On peut donc se servir d'eux afin de recalculer la chaleur spécifique en fonction de la température, toute la dépendance étant

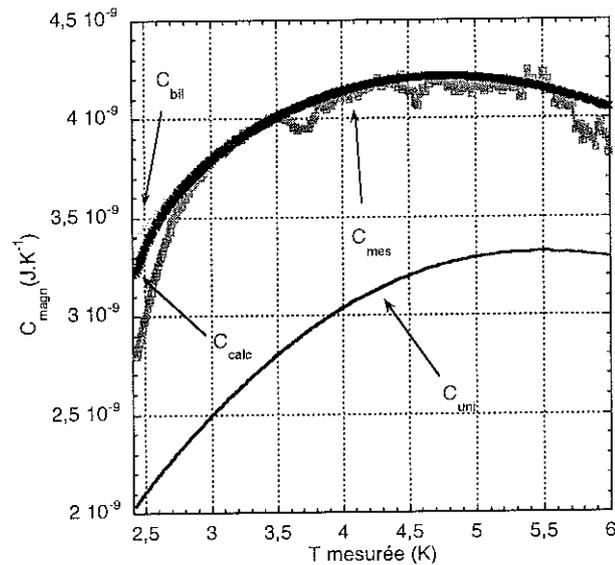


FIG. 6.21 – Comparaison entre les dépendances en température des chaleurs spécifiques calculée et mesurée. On a représenté aussi sur cette figure les chaleurs spécifiques unilatérale et bilatérale.

contenue dans le terme d'Arrhénius. La figure (6.21) montre un exemple de comparaison entre les courbes mesurée et calculée. Les autres résultats que nous avons obtenus sont similaires. On voit que, si le comportement qualitatif est reproduit⁹ les deux courbes sont quantitativement différentes. Cela est dû aux limites de ce modèle semi-quantitatif.

6.5.4 Limites du modèle

Comme nous l'avons annoncé en début de cette partie, ce modèle permet une description simple du régime thermiquement activé mais présente en contrepartie des limites que nous allons voir ici.

- La première limite est, comme nous l'avons vu, le choix de τ_0 . Ainsi même si celui-ci est en bon accord avec des résultats antérieurs et permet une bonne description du régime thermiquement activé, son choix est assez subjectif. La seule façon de voir si la loi d'Arrhénius est bien vérifiée et d'en déduire la valeur de τ_0 , serait de mesurer $\tau(T)$ pour de nombreux H . Comme nous l'avons vu, cela est trop lourd expérimentalement. De plus, nous avons fait l'hypothèse de τ_0 indépendant de H alors que, si l'effet tunnel est compris dans ce préfacteur – l'activation thermique étant entièrement incluse dans le terme exponentiel –, ce dernier peut être différent selon que l'on se trouve, ou non à un champ de résonance.
- Si la position des anomalies ainsi que leur hauteur sont bien définies, il n'en est pas de même pour leur largeur. De même, la courbe de τ calculée apparaît très "anguleuse" en comparaison avec l'expérience. Cela s'explique par le fait que l'on n'a

9. On observe bien la température de blocage entre un régime bilatéral et un régime unilatéral

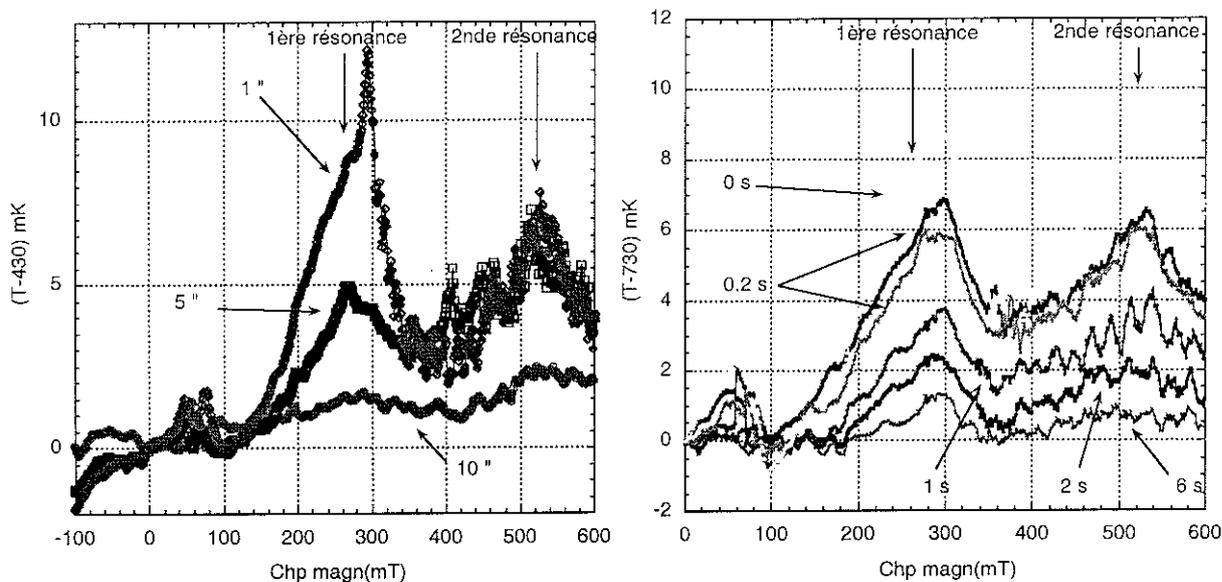


FIG. 6.22 – Mesures de la température de l'échantillon pendant une rampe de champ magnétique. On fait un pas de champ magnétique de 1 mT, on mesure la température, puis on attend une durée spécifiée dans la légende avant de recharger le champ. On voit des dégagements de chaleur aux champs de résonance.

pas pris en compte les causes d'élargissement que sont les phonons et la distribution de champs dipolaires. De même, la largeur intrinsèque de la raie qui est donnée par le recouvrement des fonctions d'onde qui est plus ou moins grand selon que l'on est proche ou loin de l'anti-croisement n'est pas non plus prise en compte.

- Enfin, cette étude qui se contente d'une description en terme d'énergie de barrière ne permet pas de revenir à l'origine physique de phénomène : quels sont les moteurs de l'effet tunnel, pourquoi l'effet tunnel se fait-il par certains niveaux et pas par d'autres, ...

L'énoncé de ces limites prouve qu'une étude plus fine doit être faite. Celle-ci est l'objet du chapitre suivant. Il ne faut néanmoins pas oublier que même si ce modèle est très simple et rudimentaire, il permet une vision semi-quantitative du régime thermiquement activé, avec, notamment la visualisation des "canaux" de passage du spin, c'est à dire les niveaux d'énergie par lesquels le spin se retourne par effet tunnel sous la barrière.

6.6 Pics supplémentaires - Dégagement de chaleur

Nous nous sommes jusqu'à présent intéressés aux anomalies qui apparaissent aux champs de résonance. Or, le pic II ne correspond pas à cette situation. De plus, si on regarde plus attentivement la courbe du déphasage mesuré de la figure (6.16), il semble qu'une anomalie existe entre $H = 0$ et la première résonance. On observe cela aussi sur les courbes à 1.95 K et 2.01 K de la figure (6.7). Nous avons cherché à savoir si ces anomalies avaient la même origine que celles des champs de résonance. Nous avons procédé pour cela à des mesures

de dégagement de chaleur. Celles-ci nous ont permis, en outre, d'avoir plus d'informations sur les pics connus.

6.6.1 Principe de la mesure

Le principe des mesures a été présenté dans le paragraphe traitant du choix du chauffage 5.2.1, nous le rappelons ici brièvement. Nous réglons la ligne de base à une température donnée. Nous envoyons un courant alternatif de faible intensité dans le thermomètre -- $0.1 \mu\text{A}$ et 408.1 Hz --. La variation de la résistance du thermomètre est mesurée par celle de la tension à ses bornes grâce à une détection synchrone. On suit ainsi l'évolution de la température du thermomètre quand on applique une rampe de champ magnétique. L'échantillon est préparé tout le temps dans le même état : on refroidit l'échantillon doucement sous -100 mT de 4 K jusqu'à la température de mesure de manière à ce qu'il soit dans un état non-aimanté. Nous avons vu dans le paragraphe 6.1.2 que l'échantillon était placé en face arrière de la membrane à la verticale du thermomètre. Cette position, plus le fait que la chaleur spécifique de l'échantillon est, aux températures considérées, au moins un ordre de grandeur supérieure à celle de la membrane nous permet de mesurer la vraie température de l'échantillon. Nous n'utilisons pas une rampe continue de champ magnétique mais une successions de pas de 1 mT entre lesquels nous attendons une durée variable. Ces durées sont indiquées sur les courbes de la figure (6.22). On peut recalculer grâce à elle la vitesse de la rampe.

6.6.2 Résultats

6.6.2.1 Dégagements de chaleur

La figure (6.22) donne deux exemples de mesures réalisées pour différentes vitesses et deux températures de la ligne de base : à gauche 400 mK et à droite 700 mK . Ces mesures ont été réalisées sur l'échantillon Fe_8^g . La première chose que l'on peut remarquer est que l'on a des dégagements de chaleur aux champs de résonances ainsi qu'autour de $H = 0$. Si les premiers n'apparaissent pas dans des mesures similaires sur un porte-échantillon vide et sont donc reliés à l'échantillon, les derniers sont dûs au CuNi utilisé comme chauffage -- cf paragraphe 5.2.1 --.

Quand un spin se retourne aux deux premiers champs de résonance, le bilan d'énergie n'est pas nul comme le montre la figure (6.23). Une quantité ΔE est libérée qui correspond à la différence des énergies entre le fondamental $S_z = \pm 10$ et le premier $S_z = \pm 9$ ou second état excité $S_z = \pm 8$. Cette énergie produit un échauffement local dans le cristal. Aux températures considérées, autour de 400 et 700 mK , la conductivité thermique du Fe_8 est faible. L'énergie ne s'évacue pas et l'élévation de température peut servir aux spins voisins

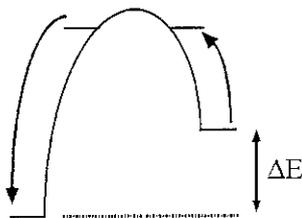


FIG. 6.23 – *Principe du dégagement de chaleur. Quand un spin se retourne, on récupère au bilan une énergie ΔE .*

qui se retournent plus facilement. C'est ce que l'on observe ici. En effet, le dégagement de chaleur augmente avec la diminution du temps d'attente. Celui-ci se trouvant après la mesure, on ne peut pas dire que c'est simplement une fuite dans le bain thermique qui a plus le temps de se faire avant que l'on ne mesure la température. La seule explication est que quand le temps d'attente diminue, l'échauffement local aide les molécules environnantes à retourner leur spin, augmentant le dégagement de chaleur. Ce processus peut s'emballer, donnant naissance à un phénomène d'avalanche observé sur Mn_{12} pour la première fois par Paulsen et collaborateurs – cf leur article dans [3] ainsi que [173] – puis étudié sur le même composé successivement par Fominaya et collaborateurs [111, 160] puis del Barco et collaborateurs [172]. Nous n'observons pas un tel phénomène ici. Ceci est sans doute dû à une vitesse trop faible du champ magnétique.

La comparaison entre les courbes de gauche et de droite de la figure (6.22) montre que l'échauffement est plus important pour la plus basse température. Ceci est dû à deux phénomènes : la conductivité thermique décroît avec la température si bien que l'énergie dissipée par le retournement d'un spin a plus de temps pour "servir" aux spins voisins à basse température; la chaleur spécifique décroît avec la température, si bien qu'en prenant le même dégagement d'énergie aux deux températures, l'élévation de température résultante sera plus importante à 400 mK qu'à 700 mK.

6.6.2.2 *Largeur anormale des anomalies*

Si l'on compare ces courbes avec les mesures de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique présentées figure (6.7)¹⁰, on s'aperçoit que la largeur des pics est ici beaucoup plus grande. De plus, le maximum du dégagement est décalé vers les hauts champs par rapport à la valeur des champs de résonance. Ce dernier point peut s'expliquer en considérant que plus on se rapproche du champ de résonance par la gauche, plus le nombre de spins qui se retournent est grand. Ceci, non seulement parce qu'on se rapproche de l'anti-croisement pour lequel la probabilité est maximale, mais aussi parce que l'on a une température de l'échantillon de plus en plus importante. Quand on dépasse la résonance, on a un phénomène de retard pendant lequel la chaleur accumulée permet encore à des

10. Ces différentes mesures ont été réalisées sur le même échantillon de Fe_8

spins de se retourner, ce qui augmente l'énergie dissipée. Mais la probabilité d'effet tunnel diminuant, ce phénomène commence à baisser d'intensité et la température décroît. Une autre raison qui peut expliquer que les pics soient plus larges vers les hauts champs est que si l'on stoppait la rampe de champ et que l'on mesurait la température, on enregistrerait une décroissance exponentielle dont le temps caractéristique est le rapport $(C_{\text{porte-échantillon}} + C_{\text{échantillon}})/K_{\text{bras de Si}}$.

Reste néanmoins que ces pics sont plus larges aussi vers les bas champs. Nous avons pensé que ceci était dû à un échauffement continu du porte-échantillon par les courants de Foucault quand la vitesse augmente; mais ça n'a pas été vu sur le porte-échantillon vide et, de plus, ne peut pas expliquer que la température commence à augmenter aussi abruptement dès 150 mT – courbes à 700 mK –. Une autre idée est de dire que l'on est loin d'une résonance et que la seule possibilité qu'a un spin pour se retourner est de passer par dessus la barrière. Dans le cas où cela arrive, un dégagement d'énergie a lieu car la barrière est dissymétrique. Quand on se rapproche de la résonance, ce phénomène s'amplifie et le dégagement de chaleur augmente de plus en plus. Reste que cette explication repose sur la possibilité pour un spin d'initier le processus en passant pas dessus la barrière. Le temps caractéristique d'un tel phénomène, donné par Boltzman avec un préfacteur $\tau_0 = 10^{-7}$ s est extrêmement long: $\tau_0 \exp(25/7) \approx 10^8$ s. Cela rend cette explication peu plausible. L'hypothèse que cette largeur soit due à de l'effet tunnel assisté thermiquement ne nous semble pas bonne non plus. Elle est intéressante car ce phénomène n'a pour l'instant pas été observé sur le Fe_8 ¹¹. Néanmoins, la probabilité d'un tel phénomène est très faible. Elle est le produit de la probabilité tunnel et de la probabilité d'avoir un phonon d'énergie égale à la différence de celle des deux états $|+9\rangle$ et $|-10\rangle$ pour la première résonance. Or, si l'on se place vers 200 mT avec un angle de 40 degrés, les états sont localisés de chaque côté de la barrière. Le recouvrement de leur fonction d'onde est donc quasiment nul et de même la probabilité.

On peut avancer l'explication que les "ailes" de la distribution de champs dipolaires s'étendent assez loin, permettant à des spins de se retourner et ainsi d'enclencher le processus. Il s'entretient ensuite avec l'échauffement produit. Ainsi, nous commençons la mesure avec un échantillon non-saturé. La distribution des champs dipolaires est alors assez large – autour de 30 mT –. 100 mT avant la résonance, le nombre de spin en résonance est très faible – $2 \cdot 10^{-5}$ fois plus faible qu'à la résonance –. Néanmoins, certains spins peuvent se retourner. Il y a alors un dégagement de chaleur qui peut servir aux voisins. Ceux-ci en se retournant à leur tour produisent un échauffement plus important et le phénomène s'amplifie. Cela explique la montée très rapide du signal de température même loin à gauche de la résonance. Cette explication, bien que très qualitative nous semble assez plausible.

11. Il a été rapporté sur le Mn_{12} en employant un champ magnétique transverse fort [174] de façon à avoir le splitting tunnel de l'ordre de la température.

Une analyse plus poussée de ces courbes doit néanmoins faire intervenir aussi l'évolution temporelle des distributions de champs hyperfins et dipolaires – ces mesures sont en effet l'analogie des mesures d'aimantation –. Or, l'étude du régime basse température de l'effet tunnel a été déjà amplement réalisé – cf chapitre 3 –. Nous n'avons pas cherché à aller plus loin dans l'explication de ces courbes.

6.6.2.3 Pics supplémentaires

Nous ne voyons sur les courbes de la figure (6.22) aucune signature des anomalies supplémentaires, que ce soit le pic *II* ou celui situé entre $H = 0$ et la première résonance. Ceci est à rapprocher des courbes de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique pour différentes températures montrées figure (6.7). Sur celles-ci, le pic *II* est absent de la courbe à la plus basse température – 1.44 K –. Il apparaît ensuite et grandit avec l'augmentation de température. De même, les anomalies autour de $H = 0$ ne sont visibles que pour des températures supérieures à 2.0 K. Ces valeurs dépendent évidemment de la fréquence de travail. Néanmoins, le fait que ces anomalies disparaissent quand la température décroît est lui général et indépendant de la fréquence. Il semble donc que ces anomalies soient dues à des transitions ayant lieu vers le sommet de la barrière d'énergie.

On a vu dans le paragraphe 3.1.2.2 que l'énergie du premier multiplet excité était très dépendante de la force des couplages. Ainsi, il peut se trouver soit 30 K au dessus de $S=10$, il est alors "invisible" à des expériences se déroulant autour de 2 K, soit seulement 3.4 K au dessus de $S=10$. Dans ce dernier cas, ainsi que dans ceux où cette énergie est inférieure à 20 K, il est clair qu'il doit être pris en compte dans la description du régime activé thermiquement. Dans ce cas, il doit y avoir un fort mixage entre les états de haute énergie de $S = 10$ et ceux de basse énergie de $S = 9$ et la description en terme de multiplet $S = 10$ pur n'est pas valable. L'hamiltonien basé sur le multiplet $S = 10$ ne serait alors qu'un hamiltonien effectif, montrant ses limites dès que la température s'élève. A basse température, il permet une bonne description des phénomènes étudiés. Nous allons revenir sur cette discussion au cours du chapitre suivant.

6.7 Effet magnétocalorique

Le terme d'effet magnétocalorique désigne l'échauffement réversible accompagnant le processus de mise en ordre des moments magnétiques d'une substance para- ou ferromagnétique [175]. Nous n'avons pas ici de phénomène de mise en ordre des spins. Néanmoins, ce terme d'effet magnétocalorique désigne de façon plus générale le couplage entre les grandeurs magnétiques et les grandeurs thermodynamiques que sont la température et l'entropie. Nous pouvons dans ce cadre interpréter les anomalies de chaleur spécifique.

De façon schématique on peut considérer qu'une partie de l'énergie que l'on envoie sur l'échantillon va servir à élever sa température via les excitations phononiques tandis qu'une autre partie va exciter le système magnétique. Si, pour certaines valeurs du champ magnétique – les champs de résonance –, des excitations supplémentaires sont possibles dans le système magnétique, l'élévation de température due aux phonons va être moins importante. On aura donc un pic dans les mesures de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique¹².

Une étude de l'effet magnétocalorique dépendant du temps a déjà été publiée dans la littérature [169]. Les auteurs trouvent une grande variation de l'entropie magnétique à la température de blocage. Ils en déduisent que les aimants moléculaires présentent de grandes potentialités dans l'utilisation en tant que réfrigérants magnétiques. Comme nous l'avons vu précédemment, l'effet magnétocalorique est généralement relié à une mise en ordre des spins que nous n'avons pas ici. Nous n'avons pas trouvé d'argument physique qui permette d'expliquer la présence d'un pic dans les courbes d'entropie en fonction de la température. De plus, disposant de courbes de chaleur spécifique magnétique mesurées en fonction de la température – cf figure (6.12 – ainsi que d'autres calculées – cf chapitre suivant –, nous avons obtenu les courbes d'entropie en calculant numériquement $S_H(T) = \int_0^H C(H)/T dT$. Nous n'obtenons en aucun cas de pics dans l'entropie. D'autres mesures de l'effet magnétique sur ce composé semblent donc être intéressantes à faire afin de confirmer l'un ou l'autre des résultats. Pour cela, on mesure la réponse thermique d'un échantillon à une sollicitation de champ magnétique et on obtient la dérivée de l'aimantation par rapport à la température à travers les relations de Maxwell – on trouvera la description d'une technique expérimentale dans [125] –. La variation d'entropie est alors donnée par $\Delta S = \int_0^H (\partial M(H, T)/\partial T)_H dH$.

12. On peut remarquer que ceci revient simplement à dire que l'élévation de température est d'autant moins importante que le nombre d'excitations possibles dans le système est grand. Cela n'est rien d'autre que la définition de la chaleur spécifique qui sonde toutes les excitations possibles du système.

TRAITEMENT QUANTITATIF

L'aspect dynamique de nos mesures nous a permis d'étudier l'effet tunnel d'aimantation. En considérant les niveaux d'énergie répartis de part et d'autre d'une barrière, les courbes obtenues ont pu être expliquées qualitativement. Les anomalies étant la signature du passage par effet tunnel. Le "canal" de passage a été déterminé en fonction du champ magnétique grâce à un modèle semi-quantitatif simple. Reste qu'une étude plus quantitative reste à faire, basée sur un modèle microscopique, qui pourrait nous permettre de simuler totalement nos courbes. Grâce à celle-ci, les paramètres importants que sont l'allure générale des courbes et la position des anomalies ainsi que leur hauteur et largeur pourraient être étudiés afin d'en connaître l'origine. C'est cette étude que présente ce chapitre.

Comme nous l'avons vu, le spin se retourne par effet tunnel entre deux niveaux excités. Nous avons choisi de décrire ce phénomène à travers l'interaction spin/phonon. D'autres études ont déjà été publiées sur le régime thermiquement activé, principalement à propos de Mn_{12} . Nous reviendrons sur celle-ci avant de commencer afin de voir les analogies et différences entre ces approches et la notre. Le modèle que nous utilisons s'appuie sur l'utilisation des vecteurs propres de l'hamiltonien de spin pour lesquels le calcul des taux de transition des équations maîtresses ne se factorise pas. Nous avons procédé à des hypothèses pour simplifier ce calcul et obtenir finalement le temps de relaxation du spin.

La comparaison entre les résultats calculés et mesurés montre qu'un élargissement supplémentaire dû à une distribution de champs est nécessaire. L'accord est alors excellent et permet de conclure sur la description de ce régime dans le cadre du multiplet $S = 10$. Néanmoins, un examen plus attentif souligne l'existence d'anomalies supplémentaires. La possibilité qu'elles soient dues à des transitions dans $S = 9$ a des conséquences importantes – elle remettrait en cause la description du Fe_8 en terme de $S = 10$ même même pour des températures proches de 2 K – et est discutée.

7.1 Etudes antérieures

Le premier calcul du temps de relaxation de l'aimantation dans Mn_{12} a été fait par Villain et collaborateurs [176]. Dans cette étude, la relaxation est décrite par un phénomène de Orbach généralisé où les taux de transition d'un état $|m\rangle$ à un état $|q\rangle$ sont calculés en utilisant la règle d'or de Fermi. Malheureusement, l'effet tunnel n'est pas considéré. Plus tard, Politi et collaborateurs [177, 178] ont pris en compte cet effet mais seulement à champ nul. Ils ont calculé le taux de transition provenant d'un effet tunnel assisté thermiquement et ont obtenu $\tau^{-1} \sim H^3$ en contradiction avec le comportement expérimental non-monotone, et notamment la présence d'un maximum du temps de relaxation autour de 0.2 T. Cette étude a été étendue ensuite en incluant les interactions avec les champs hyperfins longitudinaux [69]. Si l'obtention d'un minimum du temps de relaxation à champ nul est possible, le comportement en fonction du champ magnétique n'est pas décrit. A la même époque, Garanin et Chudnovsky ont étudié l'effet des phonons sur l'effet tunnel mais en prenant l'hamiltonien de spin le plus simple – anisotropie longitudinale et terme Zeeman – et en basant leur étude sur un calcul en perturbation pour les faibles champs transverses H_x . Tous ces modèles sont en contradiction quantitative ou qualitative avec les expériences.

Plus récemment, Fort et collaborateurs [179] ont repris les traitements [69, 176, 177] en incluant l'effet tunnel sur le haut de la barrière. Pour ce faire, un terme de transition incohérent a été incorporé aux équations maîtresses traitées dans la base des états propres de S_z

$$\frac{dN_m}{dt} = \sum_{p=1}^2 N_{m-p} \gamma_{m-p}^m + \sum_{p=1}^2 N_{m+p} \gamma_{m+p}^m - N_m \sum_{p=1}^2 (\gamma_m^{m-p} + \gamma_m^{m+p}) + (N_{-m} - N_m) \Gamma_m \quad (7.1)$$

où γ_m^q est le taux de transition de l'état $|m\rangle$ à l'état $|p\rangle$ dû à l'interaction spin-phonon. Il est calculé avec l'hamiltonien spin-phonon traité en perturbation en utilisant la règle d'or de Fermi et inclue les transitions $\delta m = \pm 1$ et $\delta m = \pm 2$. Γ_m est le taux de relaxation tunnel entre les états $|m\rangle$ et $| - m \rangle$. Il est exprimé en deux étapes : calcul en perturbation du splitting tunnel dû à l'hamiltonien de spin [11, 12], puis prise en compte de l'interaction spin-phonon à travers le temps de vie des niveaux excités $|m\rangle$ et $| - m \rangle$ [180]. Les auteurs se sont concentrés sur la région autour de $H = 0$ pour laquelle l'accord entre leur calcul et les expériences est très bon. Ils remarquent qu'une étude générale doit prendre en compte les champs dipolaires et hyperfins, notamment pour expliquer l'existence d'un champ magnétique transverse qui donne naissance au pic de la première résonance interdit par les règles de sélection.

Luis et collaborateurs ont considéré à la fois l'existence d'un champ transverse, d'origine dipolaire et hyperfine, ainsi que du terme transverse d'ordre 4 dans l'hamiltonien de spin

[181, 182]. Après avoir remarqué que ce n'est que l'action conjuguée de ces deux termes qui peut expliquer l'existence et l'amplitude de l'effet tunnel résonant observé, ils ont calculé le temps de relaxation de l'aimantation. Pour ce faire, ils ont utilisé les équations maîtresses standards dont les termes dynamiques sont calculés, via la règle d'or de Fermi, à partir de l'interaction spin-phonon de la même façon que dans le paragraphe précédent. La forme de l'interaction spin-phonon est cependant choisie ici la plus simple possible – expression hermitique invariante par renversement du temps – $(S_x S_z + S_z S_x)$. Enfin, ils ont fait la moyenne des résultats obtenus sur une distribution gaussienne de champs dipolaires et hyperfins. Une grande différence entre ce traitement et celui rappelé dans le paragraphe précédent et qu'ici ce sont les états propres de l'hamiltonien de spin qui sont utilisés dans le jeu d'équations maîtresses, et non les états propres de S_z . Il s'en suit que l'on n'a pas à rajouter à la main de terme d'effet tunnel incohérent dans ces équations maîtresses puisque celui-ci est déjà inclus. Il correspond au recouvrement des fonctions d'onde. Ce modèle leur a permis d'obtenir une bonne description qualitative des courbes d'hystérésis ainsi que de celles de susceptibilité alternative. Ils ont utilisé ce modèle pour analyser quantitativement les expériences de chaleur spécifique de Fominaya et collaborateurs [111]. L'accord est là aussi très bon [183].

Récemment, Leuenberger et Loss ont présenté une nouvelle théorie de la relaxation magnétique dans Mn_{12} [184, 187]. Celle-ci reprend l'étude de Fort et collaborateurs mais avec trois différences principales : 1) l'hamiltonien d'interaction spin-phonon considéré est le plus général en accord avec la symétrie du cristal ; 2) les transitions dues à un champ magnétique transverse sont incluses – l'origine de ce champ transverse est attribuée à une mauvaise orientation de 1 degré en accord avec [188] – ; 3) le champ longitudinal n'est pas restreint autour de $H = 0$ ce qui leur permet d'obtenir une description de toutes les résonances. Ils ont calculé le temps de relaxation numériquement et analytiquement. Pour ce faire, ils ont calculé le taux de transition d'un chemin particulier et ils ont appliqué les règles de Kirchhoff. Cela leur permet de conclure que, près d'une résonance, il n'y a pas un chemin prédominant, mais plusieurs de poids comparables. Ils insistent dans leur étude sur le nombre réduit de paramètres qu'ils utilisent. Ils calculent en effet indépendamment les constantes de l'hamiltonien d'interaction spin-phonon. Néanmoins, même si les valeurs qu'ils obtiennent pour ces constantes semblent correctes, elles sont en accord avec [43], la méthode pour les obtenir ne l'est pas comme l'a fait remarquer premièrement J. Villain ainsi que d'autres¹ – on pourra lire le commentaire de leur article par Garanin et Chudnovsky ainsi que la réponse [185, 186] –. Ils ne prennent pas en compte d'effet de distribution de champs dans leur calcul en se basant sur les résultats de mesures sur des échantillons dilués [189] ainsi que sur une étude par Friedmann du profil des raies de

1. Leur calcul de la première constante est basé sur le fait que les phonons ne produisent qu'une rotation rigide des molécules. Ils oublient les interactions liées à des déformations des molécules qui vont faire intervenir d'autres paramètres.

résonance [188]. Leur théorie, basée uniquement sur l'effet des phonons, leur permet de retrouver les formes presque parfaitement lorentziennes qu'obtient ce dernier. Néanmoins, la procédure pour y arriver soulève des questions. En effet, ils coupent leurs lorentziennes calculées, qui sont trop grandes et trop étroites, à la valeur voulue.

Cette opération a été critiquée par Tupitsyn et Barbara [36] qui reprochent à cette étude, ainsi qu'à celles de Fort [179] d'avoir oublié le terme relatif à la largeur intrinsèque dans l'expression du taux de transition par effet tunnel introduit dans les équation maîtresses. De plus, ils soulignent que même si les phonons dominant le mécanisme de relaxation pour des températures supérieures à 2 K, l'influence des couplages dipolaires et hyperfins ne peut pas être négligée comme en témoignent les relaxations non exponentielles obtenues [190, 191]. Ils donnent dans [36] une description qualitative du régime thermiquement activé en incluant le couplage avec l'environnement.

En même temps que Leuenberger et Loss, Pohjola et Schoeller ont publié leur travaux sur le régime thermiquement activé de Mn_{12} [192, 193]. Ils se sont consacrés à l'étude de l'effet d'un champ magnétique transverse. Celui-ci couplant les états, ils ont suivi la même démarche que Luis et collaborateurs [181] et utilisé la base des vecteurs propres de l'hamiltonien de spin. Ils trouvent des oscillations dans le taux de relaxation en fonction d'un champ magnétique appliqué suivant l'axe difficile de la molécule, et attribuent ce phénomène à des interférences de la phase géométrique de Berry comme observées sur le Fe_8 [42]. De plus, ils obtiennent sur leurs calculs des pics satellites autour des résonance de la même manière que Leuenberger et Loss [184, 187]. Ceux-ci sont dûs aux termes d'ordre 4 qui décalent légèrement le champ de résonance pour les différents niveaux.

7.2 Modèle

7.2.1 Interaction spin-phonon

Les vibrations du réseaux ont des répercussions sur les molécules. Celles-ci peuvent subir des rotations solides ou des déformations. Il s'en suit que le spin associé à ces molécules est lui aussi modifié. Cet effet est appelé l'interaction spin-phonon. Pour comprendre comment l'hamiltonien décrivant cette interaction peut s'obtenir, on peut prendre l'exemple de l'effet d'une rotation donné dans [69] :

Considérons qu'en l'absence de phonons le système est décrit par l'hamiltonien d'anisotropie $\mathcal{H}_{an} = -AS_z^2$. L'effet des phonons est d'induire une rotation solide, remplaçant l'axe facile z par un axe local Z . On doit alors remplacer S_z par

$$S_Z = S_z + \omega_{zx}S_x + \omega_{zy}S_y$$

où l'on a introduit l'opérateur local de rotation

$$\omega_{\alpha\beta} = 1/2(\partial_\alpha u_\beta - \partial_\beta u_\alpha)$$

avec u le déplacement local. La substitution donne alors l'hamiltonien d'interaction au premier ordre

$$\mathcal{H}_{sp-ph} = -A\omega_{xz}\{S_x, S_z\} - A\omega_{yz}\{S_y, S_z\}$$

C'est cette méthode qu'ont utilisée Leuenberger et Loss pour obtenir les coefficients de l'hamiltonien d'interaction en fonction de ceux de l'hamiltonien de spin – voir paragraphe précédent –. Une étude complète doit prendre en considération non seulement les rotations mais aussi toutes les contraintes résultantes. Nous n'avons pas cherché à faire une telle étude. Nous avons préféré chercher les constantes qui reproduisent au mieux nos courbes expérimentales et discuter ensuite de leurs valeurs. Nous avons utilisé l'hamiltonien de couplage le plus général autorisé par la symétrie de Fe_8 [187]

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{sp-ph} = & g_1\epsilon_{xx}S_x^2 + g_2\epsilon_{yy}S_y^2 + 1/2(g_3\epsilon_{xy}\{S_x, S_y\} + g_4\epsilon_{xz}\{S_x, S_z\} \\ & + g_5\epsilon_{yz}\{S_y, S_z\} + g_6\omega_{xy}\{S_x, S_y\} + g_7\omega_{xz}\{S_x, S_z\} + g_8\omega_{yz}\{S_y, S_z\}) \end{aligned} \quad (7.2)$$

7.2.2 Principes du calcul

7.2.2.1 Paramètres et étapes

- **Champs dipolaires et hyperfins** : Nous ne prenons pas en compte pour l'instant les interactions dipolaires et hyperfines. Nous reviendrons sur leur effet dans la partie (7.4.3). De même, nous ne rajoutons pas “à la main” de terme transverse pour expliquer la présence des pics de la seconde résonance. En effet, les angles que nous avons déterminés entre l'axe de facile aimantation et le champ magnétique pour les différents échantillons suffisent à ce terme transverse, via le terme Zeeman.
 - **Base utilisée** Nous utilisons les vecteurs propres de l'hamiltonien de spin (3.6) – $|m^* \rangle$ – et non pas de S_z – $|m \rangle$ –. La première raison est donnée par la discussion du paragraphe 3.1.3.4. On a vu en effet que les termes transverses sont forts dans l'hamiltonien de Fe_8 si bien que les états propres du système sont des mélanges des états $|m \rangle$. De plus, le but est de décrire les courbes que nous obtenons expérimentalement. Or, comme nous l'avons vu au cours du chapitre précédent, les monocristaux étudiés ne sont pas parfaitement alignés avec le champ magnétique. La présence d'un angle pouvant être important – au maximum dans nos mesures égal à 40 degrés – amplifie le mélange des états $|m \rangle$ à travers le terme Zeeman.
- L'avantage de traiter le problème dans la base $|m \rangle$ est que l'on peut espérer faire

une étude analytique. C'est ce qu'on fait Villain, Fort, Leuenberger et collaborateurs. Pour une étude purement numérique, l'emploi de cette base ne se justifie pas et on peut utiliser les états $|m^* \rangle$.

Le dernier avantage est que l'on n'a pas à rentrer à la main de terme supplémentaire dans les équations maîtresses pour décrire le phénomène d'effet tunnel. Celui-ci est inclus dans le recouvrement des fonctions d'onde. Cela permet de ne pas avoir le problème d'absence ou non du terme de largeur intrinsèque discuté par Tupistyn et Barbara et rappelé dans le paragraphe précédent.

- **Equation maîtresses** La dynamique du système est décrite par le jeu d'équations maîtresses

$$\frac{dP_{i^*}}{dt} = - \sum_{j^*} \gamma_{i^*}^{j^*} P_{i^*} + \sum_{j^*} \gamma_{j^*}^{i^*} P_{j^*}, \quad (7.3)$$

où la somme est étendue sur tous les états. Dans cette expression, P_{i^*} désigne la population de l'état $|i^* \rangle$ et $\gamma_{i^*}^{j^*}$ est le taux de transition de l'état $|i^* \rangle$ à l'état $|j^* \rangle$.

- **Taux de transition :** $\gamma_{i^*}^{j^*}$ se calcule en traitant l'hamiltonien spin-phonon en perturbation avec la règle d'or de Fermi. Ce calcul est décrit dans la partie suivante.
- **Calcul du temps de relaxation** Une fois que l'on a calculé les taux de transition et écrit les équations maîtresses, la dynamique du système est décrite. On peut chercher à intégrer ces équations, puis à revenir à la base $|m \rangle$. Mais on peut procéder de façon beaucoup plus simple aussi. D'après l'étude que nous avons faite dans l'annexe (A.2), la connaissance du temps de relaxation d'un puits à l'autre est suffisante pour décrire le système et recalculer les courbes de chaleur spécifique dépendante de la fréquence. Ceci car l'expression (A.43) est calculée sous l'hypothèse que l'équilibre à l'intérieur de chacun des puits s'établit très vite devant le temps de mesure et le temps de relaxation.

C'est le même argument que nous allons utiliser ici. On réécrit (7.3) sous la forme

$$\frac{d\mathcal{P}}{dt} = \Gamma \mathcal{P} \quad (7.4)$$

avec

$$\mathcal{P} = [P_{0^*} \ P_{1^*} \ \cdots \ P_{(n-1)^*}] \quad (7.5)$$

et

$$\Gamma = \begin{bmatrix} -\sum_{j^* \neq 1^*} \gamma_{1^*}^{j^*} & \gamma_{2^*}^{1^*} & \gamma_{3^*}^{2^*} & \cdots & \gamma_{n^*}^{1^*} \\ \gamma_{1^*}^{2^*} & -\sum_{j^* \neq 2^*} \gamma_{2^*}^{j^*} & \gamma_{3^*}^{2^*} & \cdots & \gamma_{n^*}^{2^*} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \gamma_{1^*}^{n^*} & \gamma_{2^*}^{n^*} & \cdots & \gamma_{(n-1)^*}^{n^*} & -\sum_{j^* \neq n^*} \gamma_{n^*}^{j^*} \end{bmatrix} \quad (7.6)$$

Si l'on diagonalise numériquement Γ , on va obtenir les valeurs propres Γ_i . $-[1/\Gamma_i]$ représente le tableau des temps de transition du problème. Tous sauf deux de ceux-ci

sont reliés à des transitions à l'intérieur d'un même puits. Ils sont donc directement reliés à l'interaction spin-phonon sans lien avec l'effet tunnel. Ils participent à la mise à l'équilibre de chacun des puits individuellement et on s'attend à ce que ces temps soient très rapides. D'un autre côté, les équations (7.3) doivent aussi décrire l'équilibre. Une des valeurs propres doit donc être nulle et $(-1/\Gamma_{i_0}) \rightarrow \infty$. Le dernier temps représente le temps de transition d'un puits à l'autre. C'est lui qui nous intéresse et que l'on garde. Numériquement, la valeur propre correspondant à l'équilibre n'est pas parfaitement nulle si bien que $(-1/\Gamma_{i_{eq}})$ n'est pas infini. Il est cependant supérieur à 10^6 et on l'élimine facilement numériquement pour ne garder que la seconde plus grande valeur de $(-1/\Gamma_i)$. On vérifie que celle-ci est toujours au moins un ordre de grandeur supérieure aux autres. Pour résumer,

$$\tau = \max_{i \neq eq} \left\{ -\frac{1}{\text{v.p.}(\Gamma)} \right\} \quad (7.7)$$

- **Calcul de C** : Une fois obtenu τ , on peut calculer la norme et le déphasage de la chaleur spécifique en utilisant les expressions (A.43) et (A.44) que ce soit en fonction de la température ou du champ magnétique.

7.2.2.2 Précautions

Nous appliquons l'interaction spin-phonon en perturbation sur les états propres de l'hamiltonien. Il faut pour cela que le temps de vie de ces états soit très grand devant le temps caractéristique de cette interaction, de façon à considérer ces états comme stationnaires. Cela est vrai si

$$\Delta E_{p^*,q^*} \gg \frac{\hbar}{\tau_0} \quad (7.8)$$

où τ_0 est le temps caractéristique d'une interaction spin-phonon, $\Delta E_{p^*,q^*}$ la différence d'énergie entre n'importe quels états propres $|p^* \rangle$ et $|q^* \rangle$. Cette relation implique que l'élargissement homogène dû à l'interaction spin-phonon est beaucoup plus petit que la différence d'énergie entre n'importe quels niveaux d'énergie – qu'il y ait effet tunnel ou non –. Or, $\Delta E_{p^*,q^*}$ est supérieure à la différence des états non-perturbés. L'inégalité (7.8) est donc vérifiée dès que

$$g\mu_B |H_z - nH_1| \gg \frac{\hbar}{\tau_0} \quad (7.9)$$

où $H_1 = D/(g\mu_B)$ représente le champ de résonance non perturbé le plus proche de H_z .

Nous voulons que, dans notre traitement numérique, l'inégalité (7.8) ne soit pas violée. Pour cela, nous avons interdit au champ appliqué de s'approcher trop près de la résonance :

$$|H_z - H_{\text{réson.}}| \gg \frac{\hbar}{\tau_0 g\mu_B} \quad (7.10)$$

Avec $\tau_0 \sim 10^{-7}$ s – préfacteur de la loi d'Arrhénius –, on trouve

$$|H_z - H_{\text{réson.}}| \gg 10^{-4} \text{T} \quad (7.11)$$

Nous avons interdit au champ de s'approcher à moins de 10 mT des champs de résonance.

7.3 Calcul des probabilités de transition

On part de l'hamiltonien spin-phonon (7.2) que l'on réécrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{sp-ph} = & g_1 \epsilon_{xx} S_x^2 + g_2 \epsilon_{yy} S_y^2 + 1/2 (g_3 \epsilon_{xy} \{S_x, S_y\} + g_4 \epsilon_{xz} \{S_x, S_z\} \\ & + g_5 \epsilon_{yz} \{S_y, S_z\} + g_6 \omega_{xy} \{S_x, S_y\} + g_7 \omega_{xz} \{S_x, S_z\} + g_8 \omega_{yz} \{S_y, S_z\}) \end{aligned}$$

avec respectivement les parties symétriques et antisymétriques du tenseur des contraintes

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial \beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial \alpha} \right) \quad (7.12)$$

$$\omega_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial \beta} - \frac{\partial u_\beta}{\partial \alpha} \right) \quad (7.13)$$

où $\alpha, \beta = x, y, z$ et \mathbf{u} est le vecteur du déplacement local. Les composantes du spin peuvent se réécrire :

$$S_x = \frac{1}{2} (S_+ + S_-) \quad (7.14)$$

$$S_y = \frac{1}{2i} (S_+ - S_-) \quad (7.15)$$

avec $i^2 = -1$. On a alors

$$\{S_x, S_y\} = \frac{1}{2i} (S_+^2 - S_-^2) \quad (7.16)$$

Nous passons à la représentation de Fourier. Si \mathbf{q} est un vecteur d'onde de phonon, on peut réécrire le vecteur déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ comme suit :

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{u}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}} \quad (7.17)$$

On a alors les expressions (7.12) et (7.13) qui se réécrivent

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{i}{2\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} (q_\alpha u_{\mathbf{q}\beta} + q_\beta u_{\mathbf{q}\alpha}) \quad (7.18)$$

$$\omega_{\alpha\beta} = \frac{i}{2\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} (q_\alpha u_{\mathbf{q}\beta} - q_\beta u_{\mathbf{q}\alpha}) \quad (7.19)$$

En remplaçant les formules (7.14), (7.15), (7.16), (7.18) et (7.19) dans (7.2), on obtient

$$\mathcal{H}_{sp-ph} = \frac{i}{\sqrt{N}} \sum_{j,\mathbf{q}} \left[\frac{1}{4} g_1 q_x u_{\mathbf{q}x} (S_+^2 + S_-^2 + S_+ S_- + S_- S_+) \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4} g_2 q_y u_{\mathbf{q}y} (S_+^2 + S_-^2 - S_+ S_- - S_- S_+) \\
& - \frac{i}{8} g_3 (q_x u_{\mathbf{q}y} + q_y u_{\mathbf{q}x}) (S_+^2 - S_-^2) + \frac{1}{8} g_4 (q_x u_{\mathbf{q}z} + q_z u_{\mathbf{q}x}) (\{S_+, S_z\} + \{S_-, S_z\}) \\
& - \frac{i}{8} g_5 (q_y u_{\mathbf{q}z} + q_z u_{\mathbf{q}y}) (\{S_+, S_z\} - \{S_-, S_z\}) - \frac{i}{8} g_6 (q_x u_{\mathbf{q}y} - q_y u_{\mathbf{q}x}) (S_+^2 - S_-^2) \\
& + \frac{1}{8} g_7 (q_x u_{\mathbf{q}z} - q_z u_{\mathbf{q}x}) (\{S_+, S_z\} + \{S_-, S_z\}) \\
& - \frac{i}{8} g_8 (q_y u_{\mathbf{q}z} - q_z u_{\mathbf{q}y}) (\{S_+, S_z\} - \{S_-, S_z\}) \Big] e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} \tag{7.20}
\end{aligned}$$

où \mathbf{R}_j sont les positions des molécules de Fe_8 .

On écrit ensuite le vecteur déplacement en fonction des opérateurs de phonon

$$\mathbf{u}_{\mathbf{q}} = \sum_{\sigma} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{\sigma\mathbf{q}}}} (\mathbf{c}_{\mathbf{q}\sigma}^+ + \mathbf{c}_{\mathbf{q}\sigma}) \tag{7.21}$$

où M est la masse par cellule unité et $\sigma = 1, 2, 3$ représente les trois branches acoustiques de phonon.

On va maintenant chercher à calculer les probabilités de transition. Pour cela, nous allons utiliser les relations suivantes

$$\begin{aligned}
c_{\mathbf{q}} |n_{\mathbf{q}} \rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{q}}} |n_{\mathbf{q}} - 1 \rangle \\
c_{\mathbf{q}}^+ |n_{\mathbf{q}} \rangle &= \sqrt{n_{\mathbf{q}} + 1} |n_{\mathbf{q}} + 1 \rangle
\end{aligned} \tag{7.22}$$

et calculer la probabilité de transition $\gamma_{m^*}^{p^*}$ d'un état $|m^* \rangle$ à un état $|p^* \rangle$ en utilisant la règle d'or de Fermi

$$\gamma_{m^*}^{p^*} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\sigma\mathbf{q}'} |\langle n_{\sigma\mathbf{q}'} \pm 1, p^* | \mathcal{H}_{sp-ph} | n_{\sigma\mathbf{q}'}, m^* \rangle|^2 \delta(E_{m^*} - E_{p^*} \mp \hbar\omega_{\mathbf{q}'}) \tag{7.23}$$

Suivant que $E_{m^*} > (<) E_{p^*}$ signe du haut (du bas). On ne considère maintenant que la molécule de Fe_8 placée en $\mathbf{R}_j = \mathbf{0}$. Afin d'alléger les notations, on oublie pour l'instant la sommation sur les trois branches acoustiques de phonons². On obtient alors

$$\begin{aligned}
\gamma_{m^*}^{p^*} &= \sum_{\mathbf{q}} \frac{\pi}{2MN\omega_{\mathbf{q}}} \left| \frac{g_1}{4} q_x \langle n_{\mathbf{q}x} \pm 1 | c_{\mathbf{q}x}^+ + c_{\mathbf{q}x} | n_{\mathbf{q}x} \rangle \langle p^* | S_+^2 + S_-^2 + S_+ S_- + S_- S_+ | m^* \rangle \right. \\
&+ \frac{g_2}{4} q_y \langle n_{\mathbf{q}y} \pm 1 | c_{\mathbf{q}y}^+ + c_{\mathbf{q}y} | n_{\mathbf{q}y} \rangle \langle p^* | S_+^2 + S_-^2 - S_+ S_- - S_- S_+ | m^* \rangle \\
&\left. - \frac{i g_3}{8} (q_x \langle n_{\mathbf{q}y} \pm 1 | c_{\mathbf{q}y}^+ + c_{\mathbf{q}y} | n_{\mathbf{q}y} \rangle + q_y \langle n_{\mathbf{q}x} \pm 1 | c_{\mathbf{q}x}^+ + c_{\mathbf{q}x} | n_{\mathbf{q}x} \rangle) \right.
\end{aligned}$$

2. Nous ne considérons pas ici les degrés de liberté internes de la molécule. Nous avons donc le même cas de figure qu'avec un seul atome par maille, soit trois branches acoustiques de phonons.

$$\begin{aligned}
& \langle p^* | S_+^2 - S_-^2 | m^* \rangle \\
& + \frac{g_4}{8} (q_x \langle n_{qz} \pm 1 | c_{qz}^+ + c_{qz} | n_{qz} \rangle + q_z \langle n_{qx} \pm 1 | c_{qx}^+ + c_{qx} | n_{qx} \rangle) \\
& \langle p^* | \{S_+, S_z\} + \{S_-, S_z\} | m^* \rangle \\
& - \frac{ig_5}{8} (q_{qy} \langle n_{qz} \pm 1 | c_{qz}^+ + c_{qz} | n_{qz} \rangle + q_z \langle n_{qy} \pm 1 | c_{qy}^+ + c_{qy} | n_{qy} \rangle) \\
& \langle p^* | \{S_+, S_z\} - \{S_-, S_z\} | m^* \rangle \\
& - \frac{ig_6}{8} (q_x \langle n_{qy} \pm 1 | c_{qy}^+ + c_{qy} | n_{qy} \rangle - q_y \langle n_{qx} \pm 1 | c_{qx}^+ + c_{qx} | n_{qx} \rangle) \\
& \langle p^* | S_+^2 - S_-^2 | m^* \rangle \\
& + \frac{g_7}{8} (q_x \langle n_{qz} \pm 1 | c_{qz}^+ + c_{qz} | n_{qz} \rangle - q_z \langle n_{qx} \pm 1 | c_{qx}^+ + c_{qx} | n_{qx} \rangle) \\
& \langle p^* | \{S_+, S_z\} + \{S_-, S_z\} | m^* \rangle \\
& - \frac{ig_8}{8} (q_y \langle n_{qz} \pm 1 | c_{qz}^+ + c_{qz} | n_{qz} \rangle - q_z \langle n_{qy} \pm 1 | c_{qy}^+ + c_{qy} | n_{qy} \rangle) \\
& \langle p^* | \{S_+, S_z\} - \{S_-, S_z\} | m^* \rangle^2 \delta(E_{m^*} - E_{p^*} \mp \hbar\omega_q) \tag{7.24}
\end{aligned}$$

Le problème qui se présente à ce niveau est que $|m^* \rangle$ et $|p^* \rangle$ ne sont pas des états propres de S_z si bien qu'aucune simplification n'est possible dans le terme de spin. Or, ces simplifications étaient indispensables pour ensuite factoriser l'expression des taux de transition $\gamma_m^{m\pm 2}$ et $\gamma_m^{m\pm 1}$ et calculer ensuite la contribution des phonons comme dans [187]. Si l'on développe l'expression (7.24), on obtient des termes de la forme

$$\begin{aligned}
& \langle p^* | S_+ | m^* \rangle \langle p^* | S_- | m^* \rangle \\
& \langle p^* | S_+ | m^* \rangle \langle p^* | S_-^2 | m^* \rangle \\
& \langle p^* | S_+ | m^* \rangle \langle p^* | S_+^2 | m^* \rangle \\
& \langle p^* | S_- | m^* \rangle \langle p^* | S_-^2 | m^* \rangle \\
& \langle p^* | S_- | m^* \rangle \langle p^* | S_+^2 | m^* \rangle
\end{aligned} \tag{7.25}$$

à comparer avec les termes prédominants de la forme

$$\langle p^* | S_+ | m^* \rangle^2, \langle p^* | S_- | m^* \rangle^2, \langle p^* | S_+^2 | m^* \rangle^2, \langle p^* | S_-^2 | m^* \rangle^2, \tag{7.26}$$

Pour les états du bas de la barrière, le mélange est faible comme nous l'avons vu dans le paragraphe (3.1.3.4). Il s'en trouve que quels que soient $|m^* \rangle$ et $|p^* \rangle$, (7.25) \ll (7.26). Cela devient de moins en moins vrai à mesure que l'on se rapproche du haut de la barrière.

Les termes (7.26) sont toujours supérieurs aux termes (7.25) mais la relation “ \ll ” entre eux peut ne plus être valable. Nous allons néanmoins faire l’hypothèse que cela est vrai de manière à simplifier l’expression (7.24). De la même façon, suivant les valeurs respectives de $|m^* \rangle$ et $|p^* \rangle$, un seul des termes de (7.26) va dominer. Nous allons donc pouvoir, de même, factoriser ces termes.

Pour la partie concernant les phonons, nous obtenons des expressions de la forme

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{q}} \frac{\pi}{2MN\omega_{\mathbf{q}}} |q_j < n_{\mathbf{q}i} \pm 1| c_{\mathbf{q}i}^+ + c_{\mathbf{q}i} |n_{\mathbf{q}i} \rangle|^2 \delta(E_{m^*} - E_{p^*} \mp \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \frac{\pi}{2MN\omega_{\mathbf{q}}} |q_j|^2 \binom{n_{\mathbf{q}i} + 1}{0} \delta(E_{m^*} - E_{p^*} \mp \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \end{aligned}$$

avec $i = x, y, z$. De plus, $n_{\mathbf{q}i} = n_{\mathbf{q}}$ et sa moyenne thermique $\langle n_{\mathbf{q}} \rangle = 1/(e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{k_B T}} - 1)$. On a alors deux solutions selon les valeurs relatives des énergies E_{m^*} et E_{p^*} :

$$E_{m^*} > E_{p^*} \Rightarrow \sum_{\mathbf{q}} \frac{\pi}{2MN\omega_{\mathbf{q}}} |q_j|^2 \frac{\delta(E_{m^*} - E_{p^*} - \hbar\omega_{\mathbf{q}})}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{k_B T}}} \quad (7.27)$$

$$E_{m^*} < E_{p^*} \Rightarrow \sum_{\mathbf{q}} \frac{\pi}{2MN\omega_{\mathbf{q}}} |q_j|^2 \frac{\delta(E_{m^*} - E_{p^*} + \hbar\omega_{\mathbf{q}})}{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{k_B T}} - 1} \quad (7.28)$$

On reprend maintenant en compte la sommation sur les trois modes de phonon σ et on remplace la somme discrète par une intégrale ($\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \rightarrow \frac{a^3}{(2\pi)^3} \int d^3q$), en introduisant la densité $\rho = M/a^3$. Les expressions (7.27) et (7.28) deviennent pour $E_{m^*} > (<) E_{p^*}$ signe du haut (du bas) :

$$\begin{aligned} & \frac{\pi}{MN} \sum_{\sigma\mathbf{q}} \frac{|q_j|^2}{\omega_{\mathbf{q}\sigma}} \frac{\delta(E_{m^*} - E_{p^*} \mp \hbar\omega_{\mathbf{q}\sigma})}{\pm 1 \mp e^{\mp \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}\sigma}}{k_B T}}} \\ &= \frac{3\pi}{\rho 8\pi^2} \int d^3q \frac{|q_j|^2}{\omega_{\mathbf{q}}} \frac{\delta(E_{m^*} - E_{p^*} \mp \hbar\omega_{\mathbf{q}})}{\pm 1 \mp e^{\mp \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{k_B T}}} \\ &= \frac{3\pi(4\pi\alpha)}{\rho 8\pi^2} \int q^2 dq \frac{q^2}{\omega_{\mathbf{q}}} \frac{\delta(E_{m^*} - E_{p^*} \mp \hbar\omega_{\mathbf{q}})}{\pm 1 \mp e^{\mp \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{k_B T}}} \quad (7.29) \end{aligned}$$

où l’on est passé à des coordonnées sphériques et où $(4\pi\alpha)$ est le résultat de l’intégration des composantes angulaires. Il dépend donc des composantes de \mathbf{q} que l’on avait dans le calcul. Dans les expressions, \pm et \mp sont les signes à prendre dans le cas où $E_{m^*} > E_{p^*}$ pour le signe du haut et $E_{m^*} < E_{p^*}$ pour celui du bas. On peut calculer l’expression (7.29) en faisant l’hypothèse d’une relation de dispersion linéaire $\omega_{\mathbf{q}} = cq$ avec c la vitesse du son dans le milieu, et en utilisant $\epsilon = \hbar\omega_{\mathbf{q}} = \hbar cq$. On obtient alors pour l’expression (7.29)

$$\frac{3\alpha}{2\pi\rho c^5 \hbar^4} \int d\epsilon \epsilon^3 \frac{\delta(E_{m^*} - E_{p^*} \mp \epsilon)}{\pm 1 \mp e^{\mp \frac{\epsilon}{k_B T}}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{3\alpha}{2\pi\rho c^5\hbar^4} \frac{\pm(E_{m^*} - E_{p^*})^3}{\pm 1 \mp e^{\mp \frac{(E_{m^*} - E_{p^*})}{k_B T}}} \\
&= \frac{3\alpha}{2\pi\rho c^5\hbar^4} \frac{(E_{p^*} - E_{m^*})^3}{e^{\frac{(E_{p^*} - E_{m^*})}{k_B T}} - 1}
\end{aligned} \tag{7.30}$$

car les expressions sont identiques que l'on ait $E_{p^*} < E_{m^*}$ ou $E_{p^*} > E_{m^*}$.

On revient maintenant sur la partie de l'expression de $\gamma_{m^*}^{p^*}$ concernant les spins. Nous avons vu précédemment que l'on pouvait factoriser l'expression (7.24). Si l'on regarde cette expression, on voit que quatre termes différents interviennent :

$$\begin{aligned}
\Delta m = +1 &\rightarrow S_+ S_z + S_z S_+ \\
\Delta m = -1 &\rightarrow S_- S_z + S_z S_- \\
\Delta m = +2 &\rightarrow S_+^2 \\
\Delta m = -2 &\rightarrow S_-^2
\end{aligned} \tag{7.31}$$

Nous obtenons donc après factorisation de ce terme de spin et en incluant le terme de phonon précédemment calculé (7.30), l'expression de la probabilité de transition

$$\begin{aligned}
\gamma_{m^*}^{p^*} &= \frac{3}{2\pi\rho c^5\hbar^4} \frac{(E_{p^*} - E_{m^*})^3}{e^{\frac{(E_{p^*} - E_{m^*})}{k_B T}} - 1} \left[g_1^+ |\langle p^* | S_+ S_z + S_z S_+ | m^* \rangle|^2 \right. \\
&+ g_1^- |\langle p^* | S_- S_z + S_z S_- | m^* \rangle|^2 + g_2^+ |\langle p^* | S_+^2 | m^* \rangle|^2 \\
&\left. + g_2^- |\langle p^* | S_-^2 | m^* \rangle|^2 \right]
\end{aligned} \tag{7.32}$$

Afin de calculer numériquement $\gamma_{m^*}^{p^*}$, on diagonalise l'hamiltonien de spin dans la base des vecteurs propres de S_z . Les valeurs propres sont les énergies E_{p^*} et E_{m^*} de la formule (7.32) avec lesquelles on peut calculer le terme de phonons. On fait agir numériquement les opérateurs S_+ , S_- , S_z , S_+^2 ainsi que S_-^2 sur les vecteurs propres $|m^* \rangle$ et $|p^* \rangle$ de façon à calculer le terme de spin. On multiplie ensuite les deux termes et on obtient la probabilité de transition $\gamma_{m^*}^{p^*}$.

7.4 Résultats

7.4.1 Paramètres du calcul

Notre calcul fait intervenir différents paramètres. Les deux premiers sont la vitesse du son dans le matériau Fe_8 ainsi que sa densité. Cette dernière est connue : $\rho = 1920 \text{ kg.m}^{-3}$.

La vitesse du son peut s'obtenir à partir de la température de Debye Θ_D par la formule

$$c = \frac{k_B \Theta_D}{\hbar} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (7.33)$$

où N est le nombre de molécules par cellule unité de volume V . La température de Debye s'obtient par le comportement en T^3 de la chaleur spécifique à basse température (4.7). Comme nous l'avons vu précédemment, nous n'avons pas fait de mesures de chaleur spécifique sur des gammes de températures assez grandes pour pouvoir déterminer Θ_D de façon précise. Nous avons donc utilisé le résultat de Gomes et collaborateurs [93] : $\Theta_D = 33 \pm 1$ K. Ce résultat est cohérent avec celui de Mettes et collaborateurs [170] qui trouvent $\Theta_D \approx 34$ K. Cela donne une vitesse du son $c = 1400$ m.s⁻¹

L'orientation de l'échantillon est définie par les deux angles que nous avons nommés α et γ dans le paragraphe (6.1.2.2). $\alpha = 5.4$ degrés est fixé. La valeur de γ donne la position des pics. Nous prenons la valeur déterminée dans le chapitre précédent. Ces deux paramètres ne sont donc pas libres. La masse de l'échantillon a elle aussi été déterminée grossièrement à partir de photographies prise au MEB – cf partie 6.1.2.3 – et nous l'avons redéterminée à partir des mesures comme expliqué dans le chapitre précédent. Nous utiliserons la même valeurs sauf dans des cas particuliers que nous préciserons. On peut remarquer que la masse est utile pour comparer les courbes de chaleur spécifique calculées et mesurées. Elle est inutile au contraire pour le calcul des temps de relaxation.

Les paramètres libres sont les constantes de l'hamiltonien spin-phonon g_1^+ , g_1^- , g_2^+ et g_2^- . Nous les avons ajusté sans procédure d'optimisation systématique. Les calculs que nous présentons dans la suite sont faits avec

$$g_1^+ = g_1^- = g_2^+ = g_2^- = 0.003 \text{ K}^2 \quad (7.34)$$

Nous pouvons comparer ces valeurs à celles que reportent Leuenberger et Loss dans un article traitant de la théorie de Landau Zener [187]. Les termes comparables sont pour eux : $g_0^2/(48\pi)$, et pour nous $3g_i/2\pi$. Avec $g_0 = 2.3$ K, leur terme est égal à 0.03 K^2 tandis que le notre est égal à 0.00015 k^2 soit 20 fois moins. La raison d'une telle différence reste inconnue. Il faut toutefois remarquer que si nous augmentons nos valeurs de g_i , nous obtiendrons la même allure avec des pics beaucoup plus larges et beaucoup plus grands. C'est ce qu'obtiennent Leuenberger et Loss et c'est ce qui les oblige à tronquer leur lorentziennes.

Ce qui est important pour la suite est de noter qu'une fois ces constantes déterminées, elles sont inchangées pour les différentes températures et champs magnétiques.

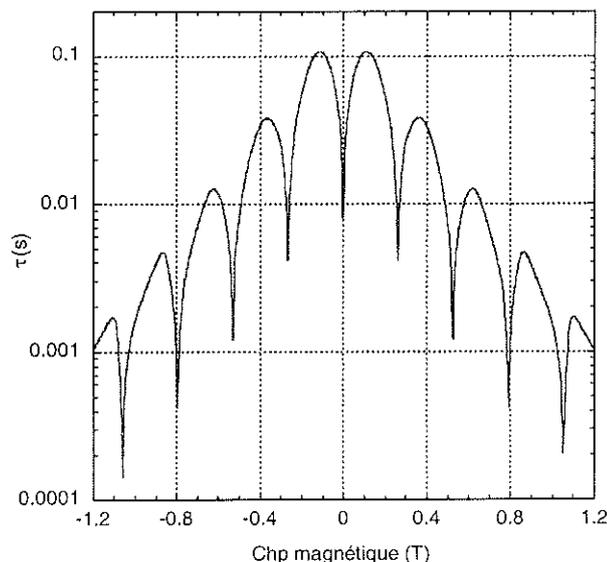


FIG. 7.1 – Temps de relaxation calculé en fonction du champ magnétique pour un angle $\gamma = 40$ degrés et une température de 1.88 K.

7.4.2 Sans élargissement supplémentaire

7.4.2.1 Temps de relaxation

On a représenté sur la figure (7.1) le temps de relaxation calculé en fonction du champ magnétique. L'angle $\gamma = 40$ degrés et la température est égale à 1.88 K. On retrouve sur cette courbe le comportement que l'on avait sur les courbes expérimentales dont un exemple est donné sur la figure (6.15). Ainsi, le temps de relaxation chute brutalement aux champs de résonance. De plus, l'allure générale de la courbe est reproduite ainsi que les valeurs numériques. On remarque néanmoins que les résonances sont ici très fines; beaucoup plus fines que celles que l'on obtient expérimentalement. Nous allons utiliser les variations de τ en fonction du champ magnétique pour calculer la chaleur spécifique. Nous pourrions ainsi directement comparer le résultat des mesures à celui des calculs. Nous reviendrons notamment sur la largeur des résonances.

On peut chercher à voir si la loi d'Arrhénius, ainsi que la non-dépendance en fonction du champ magnétique du préfacteur τ_0 que l'on a utilisées dans la partie 6.5, sont vérifiées dans notre calcul. La figure (7.2) montre des courbes calculées du temps de relaxation en fonction de la température pour différents champs magnétiques. Ces courbes ont été calculées avec un angle entre l'axe facile et le champ magnétique de 15 degrés. Avec un tel angle, 0.115 T et 0.328 T sont hors résonance tandis que 0.215 T et 0.424 T sont des champs de résonance ou très proches de ceux-ci. Les courbes de gauche montrent que la variation avec la température est grande et que le temps de relaxation à 0.424 T est inférieur à celui à 0.115 T. C'est un résultat auquel on pouvait s'attendre pour deux raisons : le fait que dans un cas on soit proche de la résonance et pas dans l'autre ainsi que

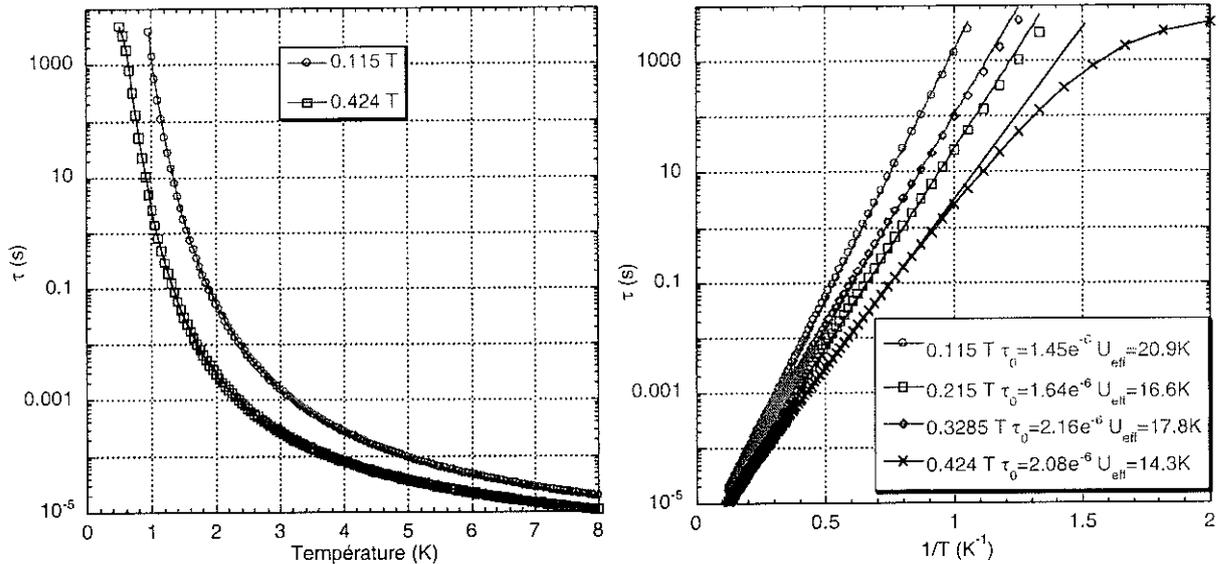


FIG. 7.2 – Temps de transition calculé en fonction de la température pour différents champs. La figure de droite montre le tracé de $\text{Log}(\tau)$ en fonction de $1/T$ et le trait continu représente l'ajustement par une loi d'Arrhénius : $\tau = \tau_0 \exp(-U_{eff}/T)$ dont les paramètres sont donnés dans la légende. Pour la courbe à 0.424 T, l'ajustement a été fait pour des températures supérieures à K pour lesquelles la loi d'Arrhénius est suivie.

la réduction classique de la barrière d'énergie avec le champ appliqué. Afin de savoir si la loi d'Arrhénius est respectée dans la gamme de températures du calcul, nous avons tracé à droite le logarithme du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température. Les traits continus représentent l'ajustement avec une loi d'Arrhénius dont les paramètres sont indiqués dans la légende. Cette loi est bien vérifiée pour des températures supérieures à 1 K. Pour les températures inférieures, on note sur la courbe à 0.424 T l'apparition d'une saturation. Comme 0.424 T est un champ de résonance, on a toujours la possibilité de retourner le spin par effet tunnel sous la barrière même quand la température décroît. Cela donne une borne à la valeur maximale du temps de relaxation. On peut penser que ceci est la raison de cette saturation. Pour la gamme de températures où la loi est vérifiée, le préfacteur τ_0 reste à peu près constant aux erreurs d'ajustement près. Il varie pour les quatre champs différents étudiés de $1.45 \cdot 10^{-6}$ s à $2.1 \cdot 10^{-6}$ s. Ces valeurs sont néanmoins supérieures d'un ordre de grandeur à celles que l'on avait déterminées expérimentalement au cours du chapitre précédent. La raison est sans doute la non prise en compte de l'effet d'une distribution de champs magnétiques. Nous reviendrons sur ce point dans la suite. Les valeurs de U_{eff} nous montrent que l'on a bien une brusque diminution de cette barrière aux champs de résonance – 0.215 T et 0.424 T – ajoutée à une décroissance monotone liée à la diminution classique de la barrière – $U_{eff}^{0.3285\text{T}} < U_{eff}^{0.115\text{T}}$ –.

Nous allons utiliser ces valeurs de τ pour calculer les courbes de chaleur spécifique en fonction de la température et du champ magnétique.

7.4.2.2 Chaleur spécifique en fonction du champ magnétique

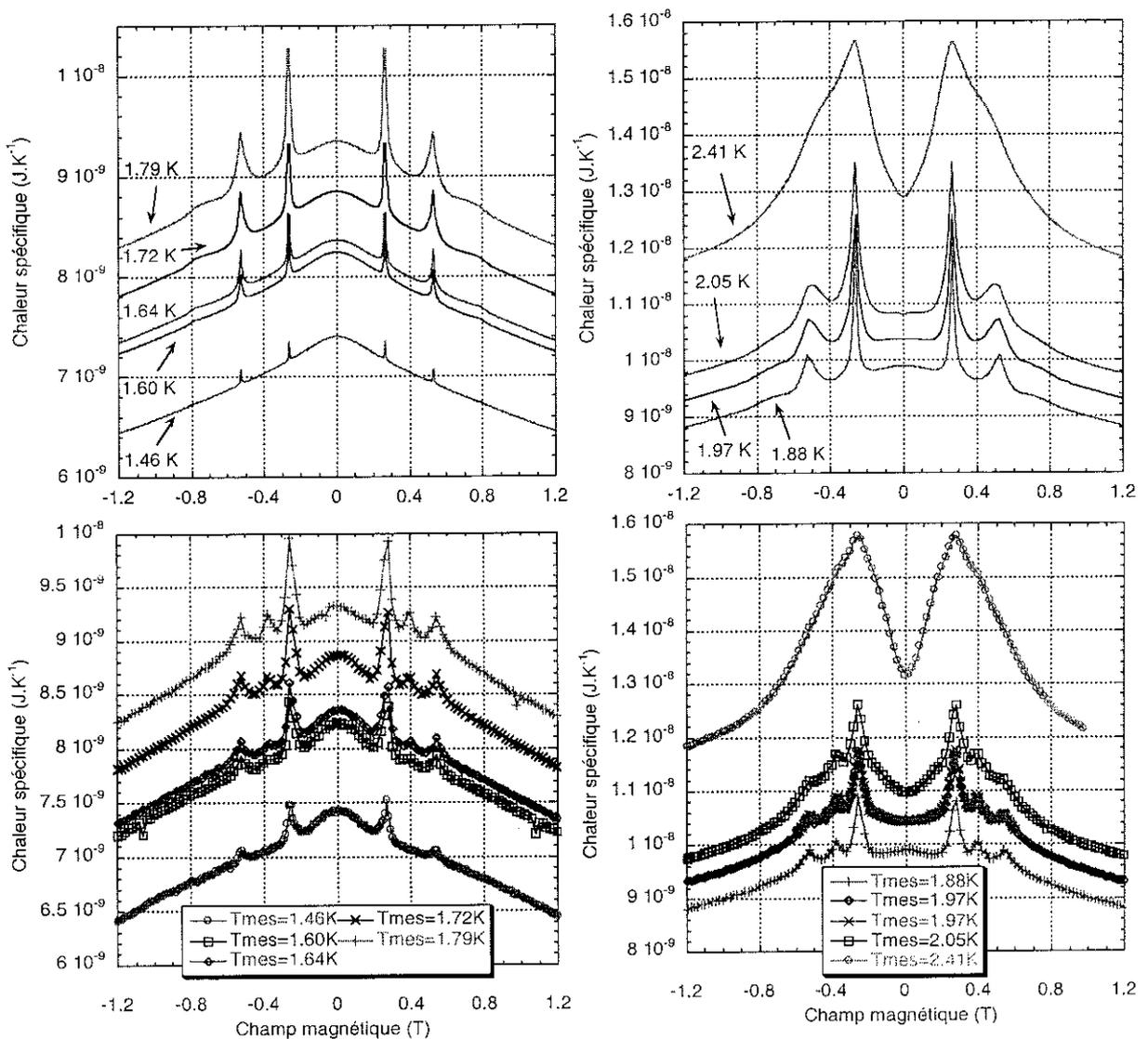


FIG. 7.3 – Comparaison entre les courbes mesurées – en bas – et calculées – en haut – de la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique pour des températures égales aux températures mesurées, une fréquence de 16.64 Hz égale celle expérimentale et un angle de 40 degrés.

On a représenté sur la figure (7.3) les courbes de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique calculées – en haut – et mesurées – en bas –, pour différentes températures. La température que l'on utilise dans le calcul est la température mesurée de l'échantillon, la fréquence est celle de l'oscillation de température expérimentale et l'angle est égal à celui que nous avons déterminé dans le chapitre précédent pour cet échantillon : 15 degrés. Ces courbes ont été décalées d'une valeur de chaleur spécifique indépendante de la température qui est la somme de la contribution des phonons et du porte-échantillon. L'accord qualitatif est excellent entre les deux séries de courbes.

Afin de faire une comparaison plus poussée, nous avons représenté les courbes calculées et mesurées sur un même tracé – cf figure (7.4) – pour deux températures particulières.

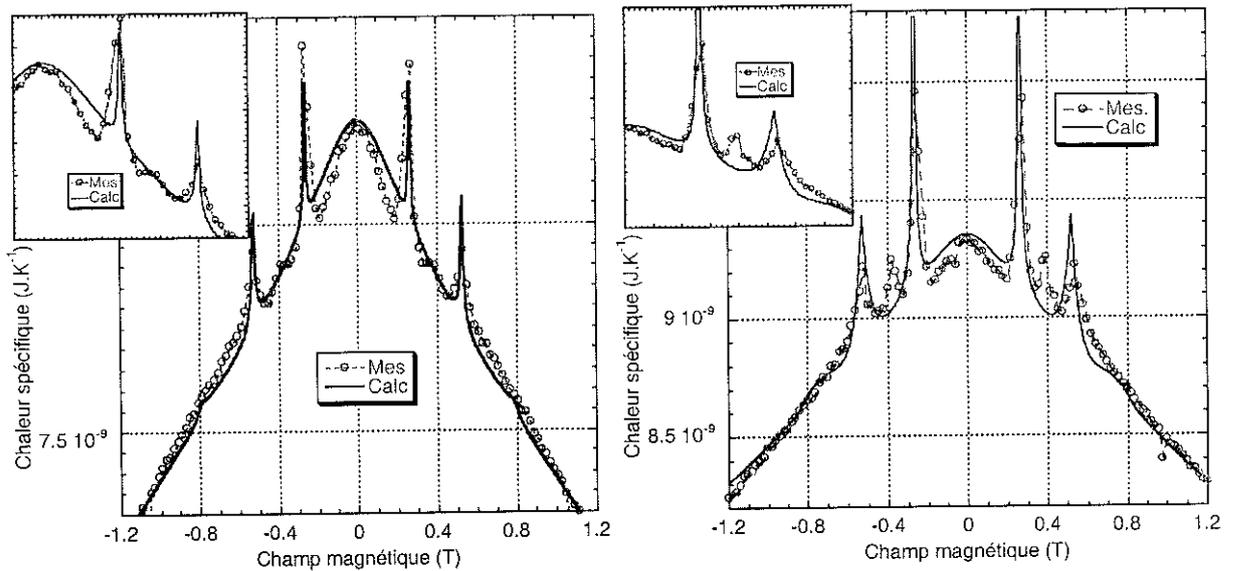


FIG. 7.4 – Comparaison entre les courbes calculées et mesurées de la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique pour deux températures différentes : 1.60 K et 1.79 K. Pour chacune des courbes, on a représenté en insert un grossissement des deux pics.

L'accord général est encore très bon. On remarque néanmoins quelques différences entre les deux courbes. Les pics supplémentaires *II* ne sont pas décrits comme on pouvait s'y attendre. En effet, ce traitement est basé sur l'interaction spin-phonon et l'hamiltonien de spin. La première permet de connaître la dynamique des transitions entre des états $\Delta m = \pm 1$ et $\Delta m = \pm 2$ tandis que la seconde va donner non seulement l'énergie des niveaux mais aussi la probabilité d'effet tunnel à travers le recouvrement des fonctions d'onde. Or, c'est bien cet effet tunnel qui, quand il est autorisé, permet au spin d'avoir des excitations supplémentaires à sa disposition – accès à l'autre puits qui était auparavant interdit pendant le temps de mesure –. La chaleur spécifique étant une mesure de ces excitations, elle présente donc un pic. L'interaction spin-phonon a, bien sûr, une action sur ce pic – élargissement à cause de la durée de vie finie des états due justement aux transitions – mais elle ne peut pas créer de pic. Il est donc normal que le calcul ne puisse montrer de telles anomalies là où l'hamiltonien de spin ne donne pas d'anti-croisement des niveaux d'énergie. Nous allons revenir sur ces anomalies supplémentaires dans la partie suivante ainsi que dans la dernière de ce chapitre.

La seconde chose que l'on remarque est que l'on ne retrouve ni la largeur ni la hauteur des pics. Ainsi, si l'on augmente énormément les paramètres de l'interaction spin-phonon de façon à élargir les pics, ceux-ci deviennent beaucoup plus grands que ceux obtenus par la mesure. Si l'on part du principe que les anomalies ont une forme parfaitement lorentzienne comme l'ont fait Leuenberger et Loss [184, 187] à la suite des travaux de Friedman [188], et que l'on écarte tout élargissement hétérogène dû à une distribution de champ, il est très difficile, voire impossible, de revenir aux largeurs expérimentales. De plus, comme l'ont fait remarquer Barbara et collaborateurs [74], il est possible que l'on

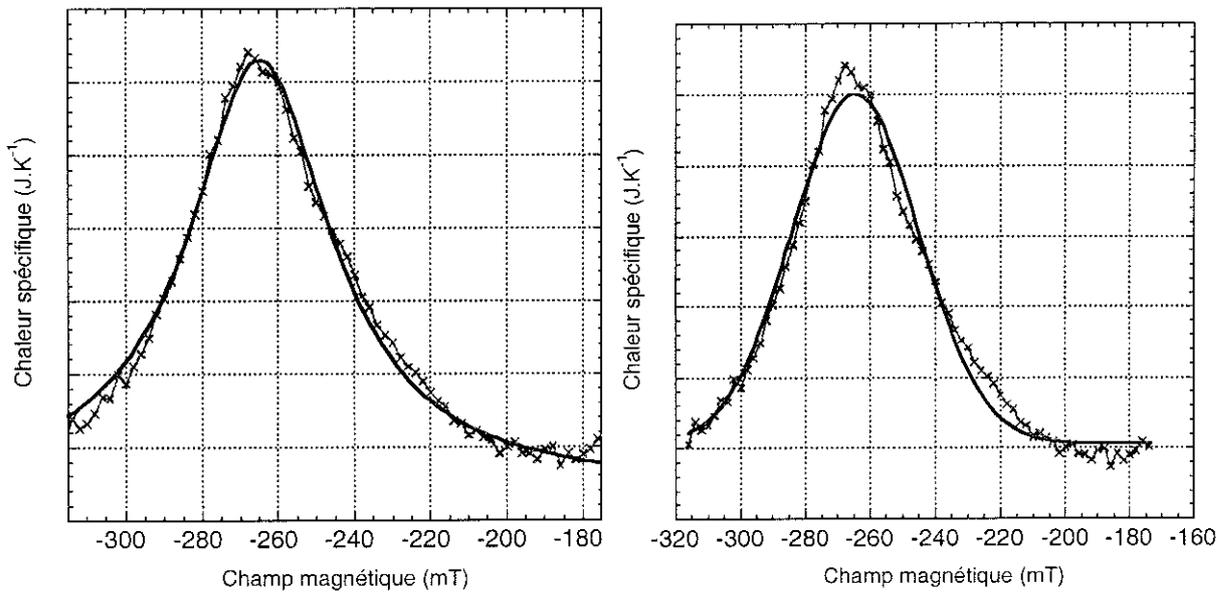


FIG. 7.5 – Comparaison de deux ajustements de l'anomalie de la première résonance avec une lorentzienne ou une gaussienne. La température de la mesure est de 1.5 K et l'angle entre le champ magnétique et l'axe de facile aimantation est de 40 degrés.

ait des distributions non lorentziennes de champs dipolaires et hyperfins qui participent à l'élargissement mais dont la trace soit cachée par la queue de la lorentzienne des autres contributions. Afin de connaître la forme expérimentale de anomalies, nous avons réalisé des mesures en augmentant le nombre de points. Un exemple de résultat est fourni dans la figure (7.5). L'angle entre l'axe de facile aimantation et le champ magnétique est de 40 degrés, la température de l'échantillon est de 1.5 K et l'anomalie représentée est celle relative à la première résonance. Nous voyons que l'ajustement avec une loi lorentzienne semble meilleur que celui avec une gaussienne mais la différence est loin d'être nette. Le résultat semble plutôt être une combinaison des deux qui serait en accord avec la somme d'un élargissement hétérogène dû à la largeur intrinsèque et aux phonons, et d'un élargissement inhomogène dû à une distribution de champs. Nous allons revenir sur ce point dans la partie 7.4.3.

Enfin, les calculs faits sur Mn_{12} rapportaient la présence de pics satellites autour des anomalies principales [184, 187, 192]. Ceux-ci étaient une conséquence directe des termes d'ordre 4 qui décalent les résonances. Le spin ayant plusieurs canaux de passage possibles, décalés en champ magnétique, on observe ces pics satellites. Nous avons procédé à un grossissement autour des deux anomalies principales correspondant aux premières et secondes résonances. Un exemple pour un angle $\gamma = 40$ degrés, une fréquence de 16.64 Hz et une température de 1.9 K est donné sur la figure (7.6). A gauche se trouve le grossissement autour de la première résonance et à droite autour de la seconde. Nous voyons que ces pics satellites sont très étroits: pour chacune des deux résonances, le plus gros a une largeur $\approx 4.10^{-5}$ T et le plus mince $\approx 5.10^{-6}$ T. La position et la hauteur relatives de ces pics

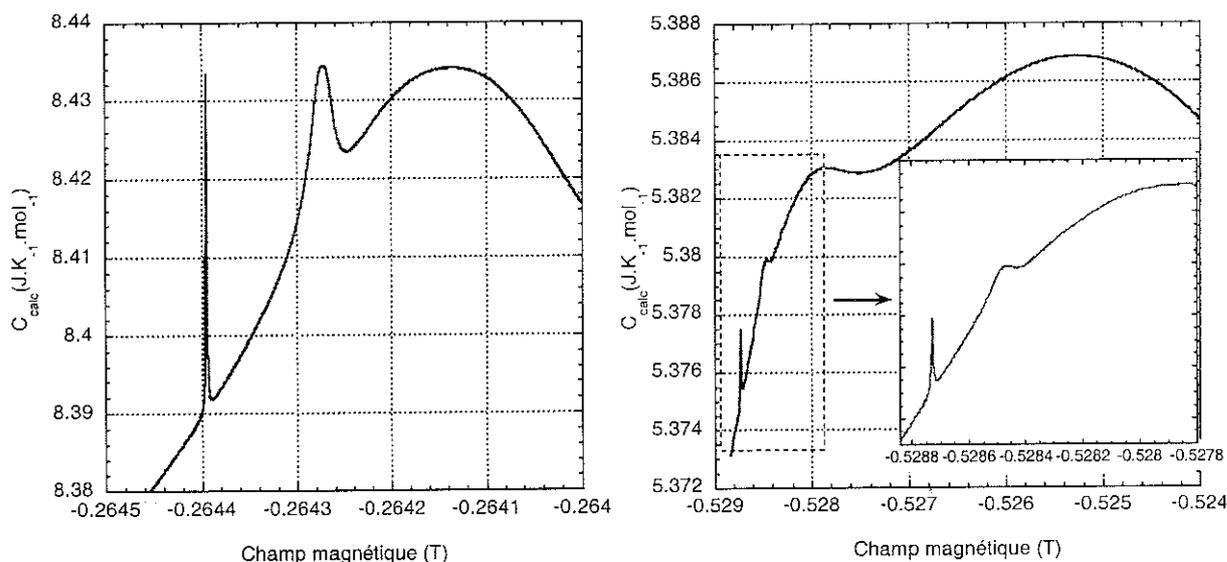


FIG. 7.6 – *Pics satellites des premières – courbe de gauche – et secondes – courbe de droite – résonances pour une température de 1.9 K, une fréquence de l'oscillation de température de 16.64 Hz et un angle de 40 degrés. On a fait un grossissement pour la courbe de droite autour des pics satellites les plus fins – en insert –.*

satellites varient en fonction de l'angle. Ainsi, avec un angle de 1 degré, ils sont plus grands pour les deux résonances, mais pour la seconde, on n'a que deux pics satellites alors que la figure (7.6) montre que l'on en a trois. Vues leur taille et leur position par rapport à l'anomalie la plus importante, ces pics satellites semblent être impossible à voir même avec une grande résolution. Ainsi, la largeur de la distribution des champs dipolaires voir partie suivante – est de 30 mT. Elle englobe donc l'anomalie principale ainsi que les pics satellites et rend leur observation impossible. Une possibilité pourrait être d'appliquer un champ magnétique transverse afin de séparer et d'élargir ces pics comme il a été proposé dans le cas du Mn_{12} . Notre procédure de calcul nous permet de suivre l'évolution de ces pics avec l'application d'un tel champ mais nous n'avons pas fait cette étude car nous ne pouvons pas appliquer expérimentalement deux champs indépendants dans deux directions différentes.

7.4.2.3 Chaleur spécifique en fonction de la température

Nous avons représenté sur la figure (7.7) la comparaison entre la chaleur spécifique calculée et celle mesurée en fonction de la température pour trois différents champs magnétiques appliqués. L'angle entre l'axe facile de l'échantillon et le champ magnétique est de 15 degrés. Les masses utilisées pour extraire la partie magnétique des courbes de chaleur spécifique mesurées – cf paragraphe 6.3.3 –, et ensuite introduite dans les calculs sont de 0.37 μg , 0.35 μg et 0.37 μg respectivement pour les courbes à 0.215 T, 0.424 T et 0.328 T. On peut donc considérer que la masse est gardée constante.

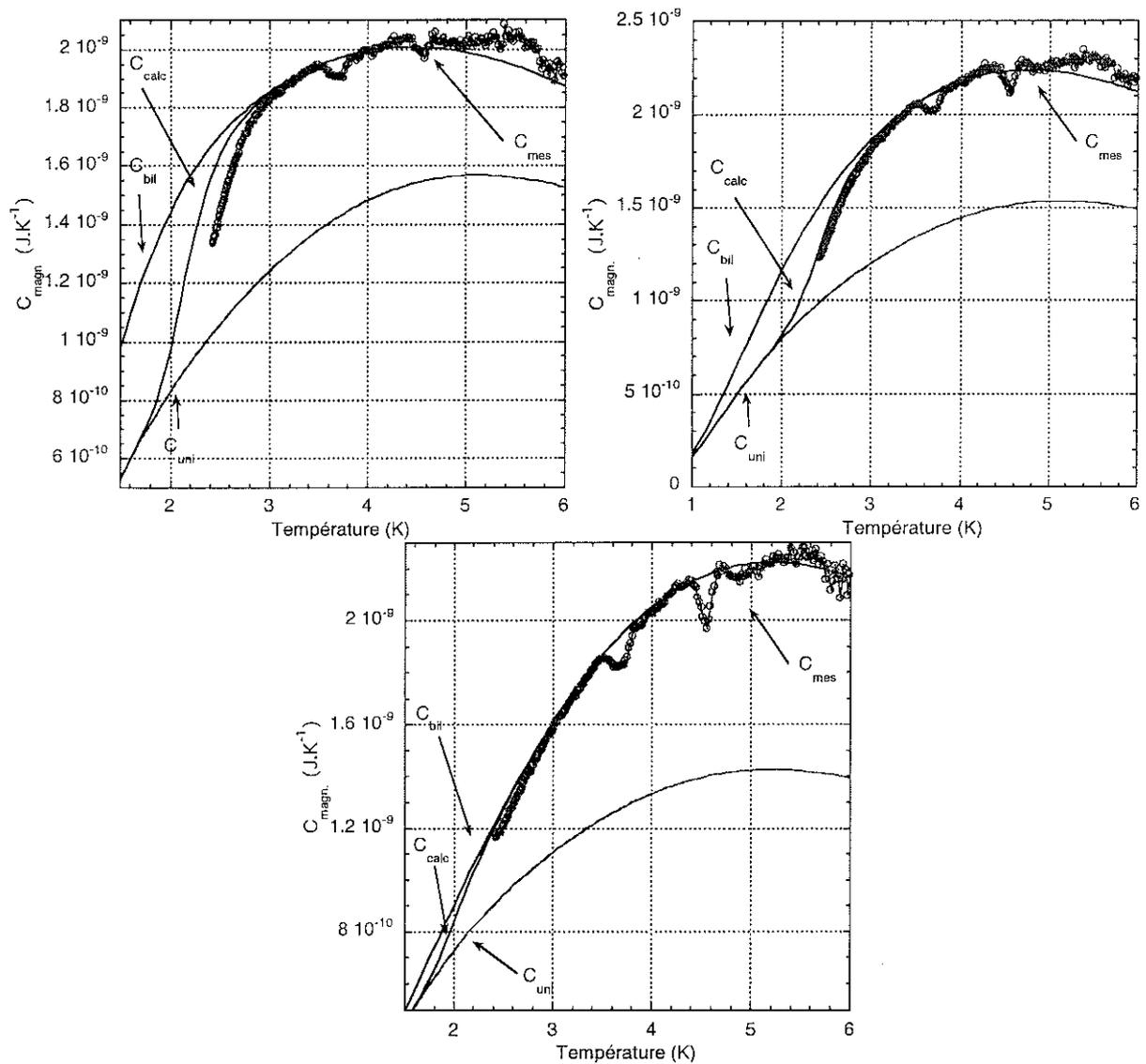


FIG. 7.7 – Comparaison entre la chaleur spécifique magnétique mesurée et celle calculée. Les masses utilisées à la fois dans l'extraction de $C_{\text{magn}}^{\text{exp}}$ et le calcul sont : $0.37 \mu\text{g}$, $0.35 \mu\text{g}$ et $0.37 \mu\text{g}$ pour les courbes à 0.215 T , 0.424 T et 0.328 T respectivement.

L'accord quantitatif entre les courbes calculées et mesurées n'est pas excellent. Ainsi, outre le bruit vers les plus hautes températures, ainsi que les anomalies dans la courbe qui ont déjà été discutées dans le paragraphe 6.3.3, on remarque un décalage entre les courbes qui est le plus marqué pour la courbe à 0.215 T tandis qu'il est assez faible pour celle à 0.328 T . 0.215 T est un champ de résonance et on obtient un pic à ce champ dans les courbes de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique. Or, comme nous l'avons vu, nous n'arrivons pas à retrouver exactement la largeur et la hauteur du pic si on ne prend pas en compte un élargissement supplémentaire dû à une distribution de champs. Le temps de relaxation qui est utilisé ne correspond donc pas exactement à celui expérimental. Ceci explique le décalage des courbes. Celui-ci est beaucoup plus faible pour la courbe à 0.328 T qui ne correspond pas à une résonance. La courbe à 0.424 T correspond, elle, à une

résonance mais, comme on le voit, la chaleur spécifique ne s'écarte que très peu du régime bilatéral pour la gamme de températures sondée si bien que l'on ne voit pas l'effet. Un traitement supplémentaire ici est de faire une moyenne de ces courbes sur une distribution de champs magnétiques. Reste que l'accord qualitatif entre le calcul et l'expérience est lui excellent. On retrouve bien le passage d'un régime bilatéral à un régime unilatéral avec une température de blocage représentée par un point d'inflexion dans la courbe.

7.4.3 Elargissement par une distribution de champs

7.4.3.1 Distribution statique

La comparaison du chapitre précédent entre les courbes de chaleur spécifique calculées et mesurées en fonction du champ magnétique nous a montré qu'il fallait prendre en compte une autre cause d'élargissement : la présence d'une distribution de champs magnétiques. Elle est due aux interactions hyperfines et dipolaires dont nous avons vu l'importance dans la relaxation de l'aimantation ainsi que les caractéristiques dans le chapitre 3. On peut considérer, à la façon de [192], que la différence essentielle entre les interactions dipolaires et hyperfines peut être présentée de la façon suivante : même si l'on arrive à mesurer la réponse d'une seule molécule, elle sera toujours "habillée" par l'élargissement des niveaux et la réduction de l'amplitude de l'effet tunnel dûs aux interactions hyperfines propres à chaque molécule ; les champs dipolaires, d'un autre côté, changent juste l'environnement électromagnétique local de la molécule. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, les champs hyperfins fluctuent très rapidement même à basse température. Or, nous faisons des mesures à champ fixe – nous faisons des pas de champ magnétique – avec des constantes de temps de l'ordre de la minute. Nous faisons donc une moyenne des effets temporels des champs hyperfins et nous perdons le caractère dépendant du temps de cette distribution. Nous pouvons ainsi la traiter dans notre cas comme une distribution statique.

Nous avons vu aussi dans le chapitre 3, l'importance de la dynamique de la distribution des champs dipolaires. C'est elle qui donne, par exemple, les relaxations non exponentielles. Cette dépendance en fonction du temps de la distribution est due expérimentalement à la relaxation de l'aimantation : l'échantillon est tout d'abord aimanté et, quand la direction du champ est brusquement modifiée, la distribution dipolaire se trouve loin de l'équilibre et commence rapidement à relaxer. Si l'on veut la décrire correctement, il est nécessaire de résoudre $M(t)$ de façon auto-cohérente. Les mesures que nous faisons sont différentes : nous sondons le système à l'équilibre avec une petite perturbation de chaleur qui ne perturbe pas cet équilibre – cadre de la réponse linéaire –. Ainsi, l'influence de la dynamique dipolaire n'intervient plus. Nous pouvons donc traiter cette distribution comme statique.

En toute rigueur, la distribution dipolaire dépend de la valeur du champ appliqué. En

effet, celui-ci modifie l'aimantation de l'échantillon. Nous n'avons pas pris cela en compte³. Nous avons simplement utilisé une distribution gaussienne de largeur 30 mT et 25 mT suivant l'échantillon. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles de la littérature dont celles de Wernsdorfer et collaborateurs [72]. Les courbes $C(H)$ et $\tau(H)$ ont été convoluées avec la distribution. La convolution a été faite en calculant numériquement la transformée de Fourier inverse du produit des transformées de Fourier.

On peut remarquer que nous n'avons pris en compte que l'aspect longitudinal de la distribution et non pas l'aspect transverse qui intervient aussi. Le premier est important car il met des molécules, qui n'y étaient pas, en résonance. Il a donc un gros impact sur les courbes. Le second, par contre modifie légèrement le splitting que voient les molécules – la largeur de la distribution n'est que de 30 mT –. Il est donc négligeable devant le premier.

7.4.3.2 Chaleur spécifique en fonction du champ magnétique

7.4.3.2.1 Comparaison expérience-calcul

Nous avons représenté sur la figure (7.8) la comparaison entre les courbes expérimentales et calculées. Ces dernières ont été convoluées avec une distribution de champ gaussienne de largeur 30 mT. Les courbes expérimentales ont toutes été mesurées sur le même échantillon Fe_8^a . L'angle entre son axe facile et le champ est de 40 degrés. La fréquence de l'oscillation de température est de 16.64 Hz et la température de l'échantillon a été mesurée et est écrite sur les différentes figures. Ces paramètres sont ceux que nous avons utilisés dans le calcul.

L'accord entre l'expérience et le calcul est excellent. Non seulement la forme de la courbe, mais aussi la hauteur et la largeur des pics de résonance sont parfaitement reproduites pour les températures 1.79 K, 1.97 K, 2.05 K et 2.41K ainsi que pour toutes les températures entre 1.70 K et 2.41 K que nous n'avons pas représentées ici. A plus basse température, on voit apparaître une différence dans la hauteur des anomalies. Celle-ci est la plus importante pour 1.46 K. A fréquence fixée, la chaleur spécifique calculée passe peu à peu dans le régime unilatéral quand décroît la température. L'amplitude des pics diminue et ils finissent par disparaître. C'est cette diminution qui est différente expérimentalement comme si l'on arrivait moins vite dans le régime unilatéral. Gomez et collaborateurs [94] ont remarqué que la prise en compte des champs dipolaires et hyperfins était obligatoire pour décrire leurs courbes de chaleur spécifique en fonction de la température en dessous de la température de blocage. Ils observent que le régime unilatéral n'est pas atteint car il y a toujours une proportion finie de spins qui peuvent se retourner par effet tunnel. Ils justifient cela par le modèle de Prokofe'v et Stamp [64] dans lequel une relaxation rapide en racine carrée du temps se déroule aux temps courts. Celle-ci étant due, comme nous

³ Il faudrait recalculer la distribution pour chaque champ puis faire une moyenne de la courbe sur cette distribution.

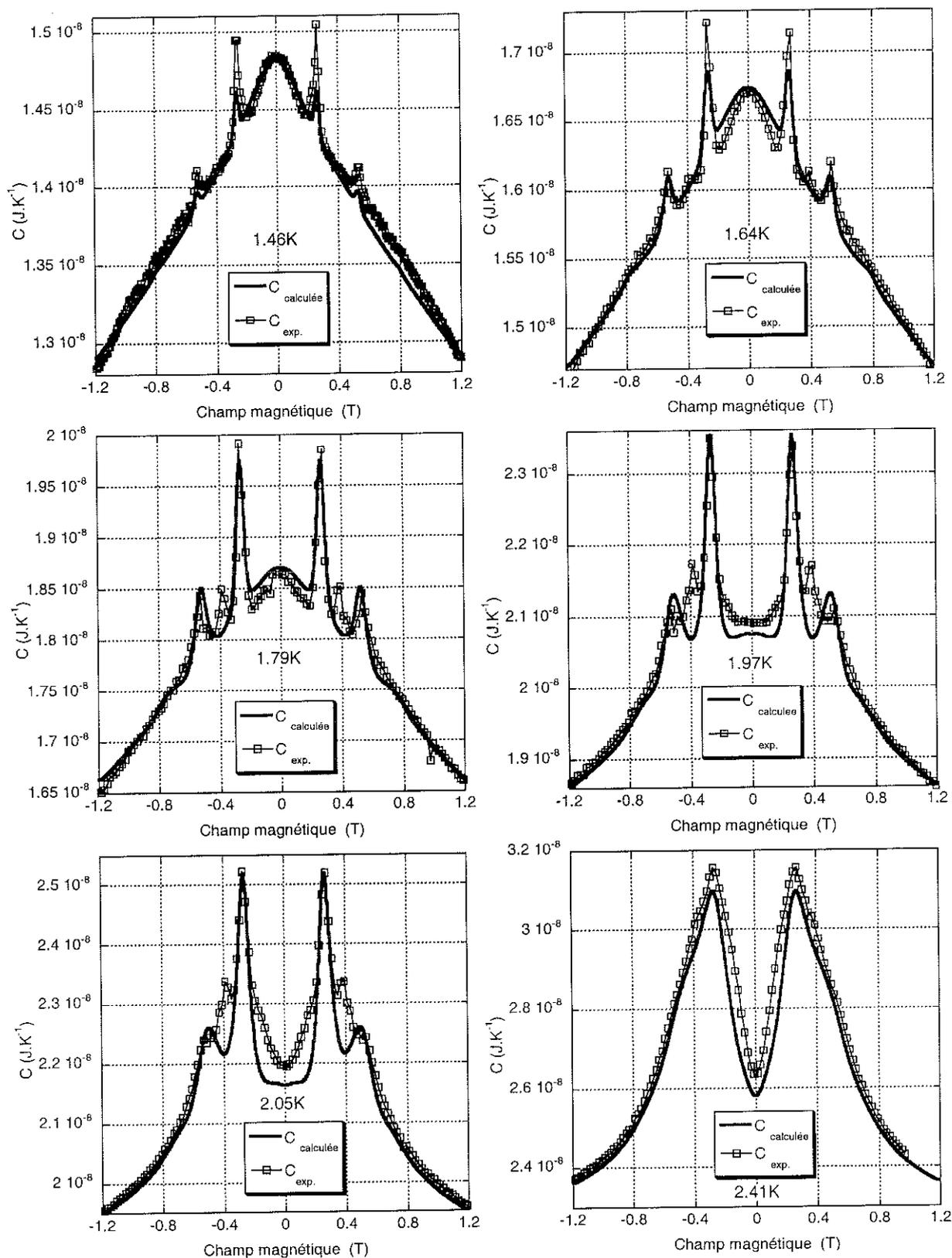


FIG. 7.8 – Comparaison entre la chaleur spécifique magnétique mesurée et celle calculée puis convoluée avec une distribution gaussienne de champs de largeur 30 mT. Les courbes ont été mesurées à différentes températures utilisées ensuite dans le calcul. Elles sont indiquées sur chacun des graphes. La fréquence de l'oscillation de température est de 16.64 Hz, l'angle de 40 degrés, la masse – identique pour tous les calculs – de $1.72 \mu\text{g}$.

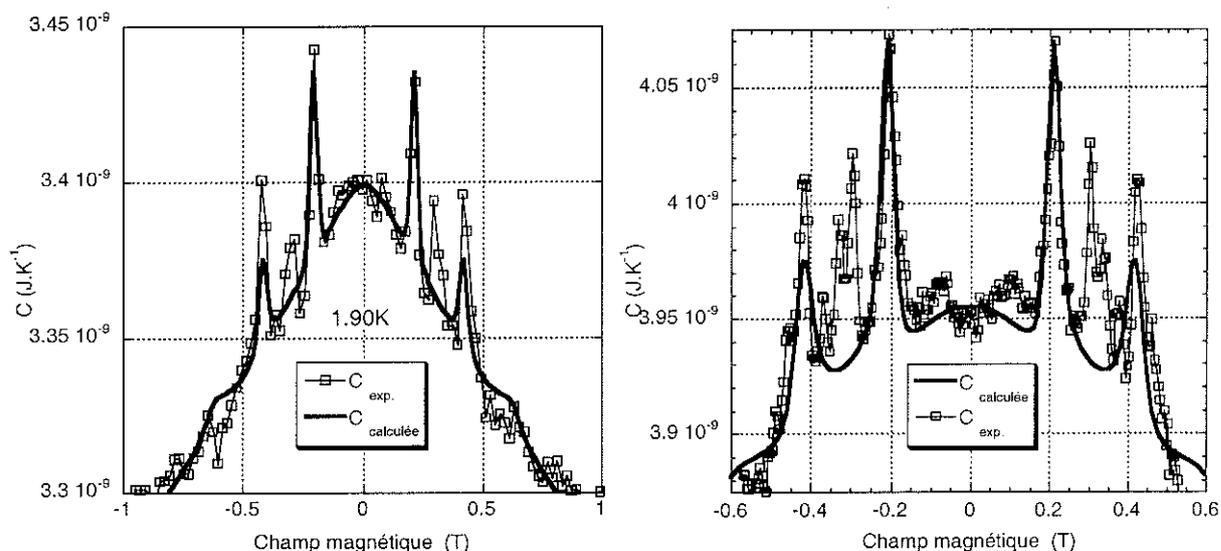


FIG. 7.9 – Comparaison entre la chaleur spécifique magnétique mesurée et celle calculée puis convoluée avec une distribution de champs gaussienne de largeur 20 mT. Les courbes ont été mesurées à 1.90 K et 2.09 K. La fréquence de l'oscillation de température est de 42 Hz, l'angle de 15 degrés, les masses calculées de 0.2 μg et 0.23 μg pour 1.90 K et 2.09 K.

l'avons vu au cours du chapitre 3, aux fluctuations rapides du champ hyperfin qui mettent les molécules en résonance. Mais cet effet se passe dans des expériences de relaxation d'aimantation quand le système magnétique se trouve hors équilibre et qu'il rejoint l'équilibre. Ce n'est pas le cas ici. De plus, les effets longitudinaux sont inclus dans la convolution par une distribution gaussienne. Ils élargissent les résonances, permettant aux spins de se retourner en dehors de la largeur intrinsèque très petite, mais ne peuvent pas augmenter la hauteur de l'anomalie. Celle-ci est directement reliée à la valeur du temps de relaxation de l'aimantation. Un champ transverse un peu plus important pourrait augmenter un peu le splitting tunnel et faire que le temps de relaxation augmente. Mais je ne pense pas que ce soit avec la distribution de champs transverses négligée dans le paragraphe précédent que l'on arrive à cela. Ce point reste donc à éclaircir.

Nous avons recalculé aussi les courbes de chaleur spécifique pour d'autres échantillons. Un exemple est donné dans la figure (7.9) pour deux températures mesurées différentes de 1.90 K et 2.09 K. La fréquence de l'oscillation de température est de 42 Hz. Les masses calculées sont de 0.20 μg pour 1.90 K et 0.23 μg pour 2.09 K. Cette différence s'explique peut-être par le fait que l'on n'était pas exactement dans les conditions d'adiabaticité vis à vis de la conduction thermique interne du Fe_8 . Quand on décroît la température à fréquence fixe, on sonde une plus petite partie de l'échantillon. Cela explique la masse plus faible obtenue. Ces courbes ont été convoluées avec une distribution gaussienne de champs de largeur 20 mT⁴. Nous voyons une fois de plus que l'accord entre les courbes

4. Il est normal de trouver une largeur différente de la précédente, les échantillons n'ayant pas la même forme.

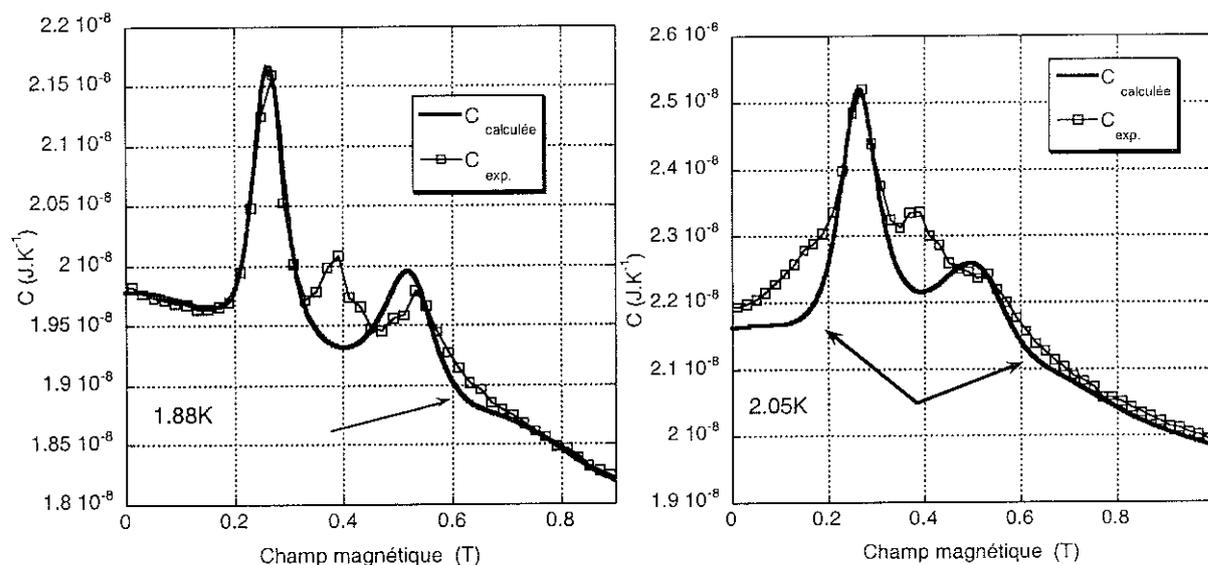


FIG. 7.10 – Apparition de nouvelles anomalies par la différence entre les courbes calculées et mesurées. Elles sont représentées ici par des flèches.

est excellent notamment pour le pic de la première résonance pour lequel la hauteur ainsi que la largeur sont parfaitement reproduits. Par contre, si la largeur des pics de la seconde résonance sont bien décrits, il n'en est pas de même de la hauteur. L'origine de ce pic vient du terme d'anisotropie d'ordre deux mais aussi et surtout de la présence d'un terme de champ transverse. Ainsi, ce pic est interdit par les règles $\Delta m = \pm 2$ qu'imposent des termes d'anisotropie S_+^2 et S_-^2 . Il semble qu'il y ait un terme de champ magnétique transverse supplémentaire que nous n'avons pas pris en compte. Celui-ci pourrait expliquer les différences observées aux températures basses pour l'échantillon décrit précédemment. L'origine d'un tel terme reste néanmoins inconnue.

7.4.3.2.2 Nouvelles anomalies : Si l'on regarde plus attentivement les courbes à plus haute température, on voit apparaître, en dehors de celui noté II la possible existence d'autres pics. Cela est représenté par des flèches dans la figure (7.10) pour deux températures différentes. Afin de mieux voir ces différences, nous avons soustrait la courbe expérimentale de celle calculée et convoluée pour les quatre plus hautes températures de la figure (7.8) pour lesquelles on voit ces différences. Le résultat est reporté sur la figure (7.11).

On voit clairement apparaître trois pics symétriques par rapport au champ magnétique, situés à ± 0.14 T, ± 0.39 T, ± 0.60 T. Ils ne sont donc pas positionnés à H_0 , $3H_0$ et $5H_0$. Les parties négatives vers ± 0.3 T et ± 0.5 T sont dues à des différences entre le calcul et l'expérience pour les pics de la première et de la seconde résonance. Hormis la courbe à 2.41 K pour laquelle le régime bilatéral est presque atteint et où le comportement des différentes anomalies commencent à disparaître dans les deux grosses bosses, on voit que

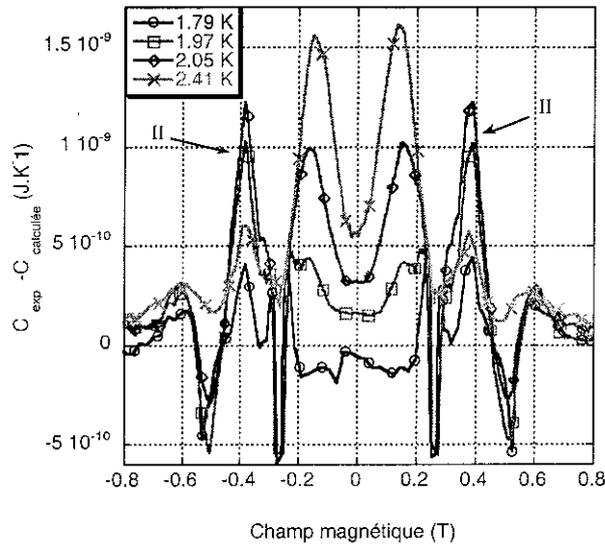


FIG. 7.11 – Différence entre la courbe mesurée et la courbe calculée puis convoluée pour quatre températures différentes. Les courbes sont repérées par des signes qui n'ont rien à voir avec les points.

ces pics augmentent en taille avec la température de la même façon que les pics des premières et secondes résonances. Nous allons revenir sur ces anomalies dans la dernière partie.

Pour conclure ce paragraphe, on peut remarquer que la figure (7.11) confirme la validité du calcul. Ainsi, hormis ces pics bien visibles, la différence entre les courbes est très faible.

7.5 Intervention de $S=9$??

L'étude du paragraphe précédent vient de prouver que, outre les anomalies supplémentaires que nous avons nommées *II*, il apparaît, par différence entre les courbes calculées et les courbes expérimentales de nouveaux pics bien visibles. La question est de savoir d'où ils proviennent. Nous avons vu au cours du chapitre 6, et plus particulièrement du paragraphe 6.6.2.3 qu'ils étaient bien dûs à l'échantillon et semblaient provenir d'évènements se déroulant vers le haut de la barrière. Très récemment, Mettes et collaborateurs [170] ont reporté l'observation de telles anomalies supplémentaires situées à 0.15 T et 0.35 T mais leur explication semble peu convaincante. Ils expliquent la présence du maximum à 0.15 T par le fait que l'anomalie Schottky joue le rôle d'enveloppe de la courbe et qu'elle a son maximum à 0.14 T. Or, le maximum de l'anomalie Schottky se déplace en champ magnétique quand la température change. Si cette explication était correcte, on devrait voir une translation du maximum, ce que ne nous montre pas la figure (7.11). De plus la forme des courbes à 1.97 K et 2.05 K de la figure (7.8) ne donne pas du tout l'impression que ce qui arrive autour de $H = 0$ est dû à l'influence de l'enveloppe de la courbe du régime bilatéral. Ils expliquent ensuite le maximum à 0.35 T par le fait que l'énergie classique d'activation est réduite suffisamment pour que l'on atteigne l'état d'équilibre. Dans

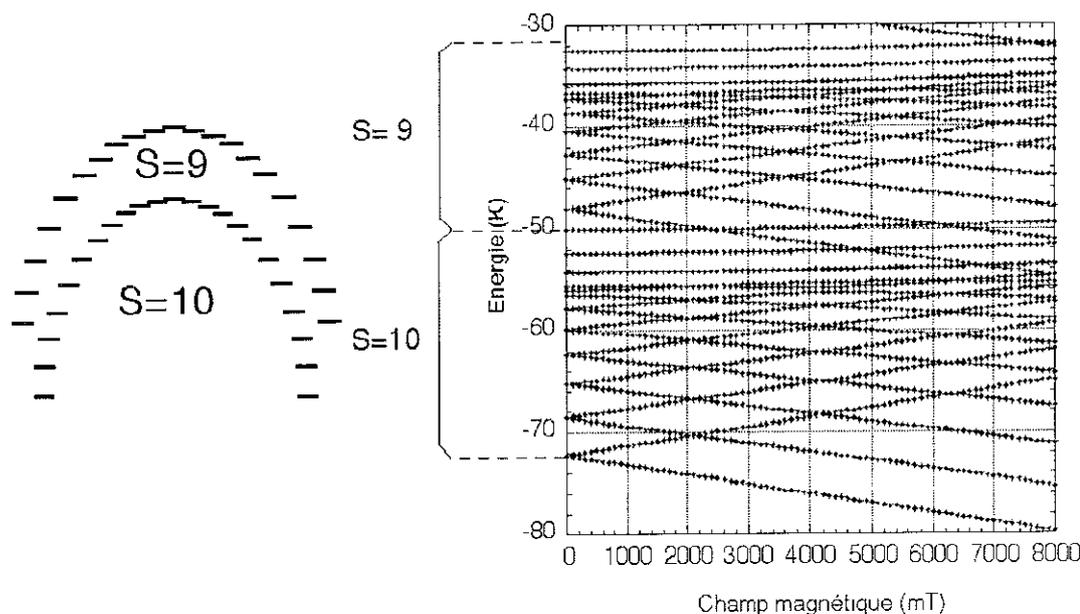


FIG. 7.12 – Schéma des niveaux d'énergie des multiplets $S = 9$ et $S = 10$ pour un choix arbitraire des constantes de couplage. Nous avons schématisé à gauche une allure parabolique de ces niveaux. Calcul réalisé par R. Sessoli.

ce cas, on a du mal à comprendre pourquoi on a un pic. En effet, quand le champ magnétique augmente encore, l'énergie d'activation doit encore diminuer et l'état d'équilibre s'atteindre rapidement. De plus, les courbes de la figure (6.14) nous montrent que l'état d'équilibre, représenté par la courbe bilatérale, n'est pas atteint par le pic en question. Enfin, les deux explication avancées sont prises en compte dans le calcul numérique que nous venons de présenter. On devrait donc les observer sur les courbes calculées ce qui n'est pas le cas. Une dernière remarque que l'on peut faire est que les positions auxquelles Mettes et collaborateurs observent ces pics ainsi que celui de la première résonance : 0.15 T, 0.25 T, 0.35 T, ne correspondent pas aux positions auxquelles nous les observons : 0.14 T, 0.27 T et 0.39 T, notamment pour le premier pic $-0.35/0.39 \approx 0.25/0.27 \neq 0.14/0.15$. Nous n'avons pour le moment pas d'explication à cette différence.

Notre idée est que ces anomalies supplémentaires sont peut-être dues à des transitions à l'intérieur d'un multiplet excité. Dans le paragraphe 3.1.2.2, nous avons vu que le premier état excité était $S = 9$ et que sa position calculée dépendait énormément de la force des couplages antiferromagnétiques. Ainsi, la différence d'énergie entre le fondamental et le premier état excité varie de 42 K à 3.4 K seulement, suivant la valeur que l'on donne aux constantes de couplage. Or, si $S = 9$ se trouve proche en énergie de $S = 10$, on peut très bien imaginer sonder des transitions dans ce multiplet qui donnent des pics dans nos courbes de chaleur spécifique. La figure (7.12) représente l'allure des niveaux d'énergie des multiplets $S = 10$ et $S = 9$ ⁵ qui donne ($S = 9$) 24 K au dessus de $S = 10$.

5. Ce calcul a été réalisé par R. Sessoli. Elle a pris en considération 2 spins $S = 5$. Aucune symétrie n'a été introduite. Si on en introduit, seulement les états de même symétrie peuvent être mélangés.

A gauche est schématisé une allure parabolique des deux multiplets. Nous avons dans $S = 9$ des anti-croisements analogues à ceux de $S = 10$ qui peuvent donner des transitions et donc des pics dans les courbes de chaleur spécifique. Comme nous l'avons vu dans la paragraphe (7.12), la détermination des constantes et le calcul des états d'énergie se fait par ajustement de mesures de susceptibilité magnétique à champ nul. La dépendance en champ magnétique est ensuite rajoutée "à la main" si bien que la position des anti-croisements dans la figure (7.12) ne repose sur aucune justification et peut être obtenue comme on le désire. D'autres mesures manquent pour avoir les vraies positions et les comparer avec celles de nos anomalies. L'interprétation en terme de transitions dans $S = 9$ semble corroborée par des mesures de susceptibilité alternative à 7 K et 10 kH qui donnent des pics non régulièrement espacés et dont la séparation moyenne semble plus proche de 0.14 T que de 0.22 T [36].

Le problème dans cette vision est que la présence d'un mutiplet $S = 9$ proche de $S = 10$ n'apparaît pas dans les mesures de RPE [31] pour des températures allant jusqu'à 20 K. Ces mesures ne pouvant déceler des transitions entre deux multiplets de S différents – la règle de sélection $\Delta S = 0$ doit être remplie –, on peut penser que les pics sont dûs à de telles transitions. Or, cette règle de sélection n'est pas valable pour les expériences de diffraction inélastique de neutrons et celles-ci n'ont pas plus mis en évidence de transitions entre multiplets ou à l'intérieur d'un multiplet excité [39], et ceci pour des températures jusqu'à 10 K. Certes la technique de mesure est différente. Ainsi, à champ nul et à 1.3 K, les expériences de neutrons ne voient que la transition $\pm 10 \leftrightarrow \pm 9$, alors qu'à la même température, et avec une fréquence de travail suffisamment basse, on est dans le régime thermodynamique pour les mesures de chaleur spécifique. Cela ne veut pas dire que l'on "voit" tous les niveaux de la même façon car le terme de Boltzmann pondère les probabilités d'occupation. Néanmoins, on voit les deux puits comme en l'absence de barrière et même sans être aux champs de résonance. Cela veut dire que des excitations d'un puits à l'autre sont possibles. Celles-là ne pouvant se faire par effet tunnel hors des champs de résonance, les spins doivent donc transiter par les niveaux proches du sommet de la barrière. De même, l'étude semi-quantitative du chapitre précédent paragraphe 6.5, a montré qu'en dehors des résonances, la transition se fait par le haut de la barrière et qu'aux champs de résonance, on transite à travers la barrière certes, mais néanmoins à des niveaux assez hauts en énergie : environ 15 K au dessus de la barrière pour la première résonance. A ces températures autour de 2 K, aucun signal venant d'états aussi hauts en énergie ne peut être détecté par des expériences de style RPE ou neutrons. Reste que cette même étude prévoit que si les anomalies supplémentaires sont dues à des transitions, celle-ci doivent avoir lieu vers le sommet de la barrière soit environ 22 K au dessus du fondamental. On s'attendrait donc à en voir des indices dans les mesures de RPE à 20 K, or, rien n'apparaît. Ce point reste donc à éclaircir.

Cette présence d'un multiplet $S = 9$ proche de $S = 10$ est importante. Outre le fait que sa contribution serait indispensable à prendre en compte pour la description du régime thermiquement activé comme le prouve nos mesures, il pourrait aussi avoir un effet sur les paramètres de l'hamiltonien de spin individuel. Ainsi, on peut imaginer que l'on ait alors des couplages entre les états de basse énergie de $S = 9$ et ceux de haute énergie de $S = 10$. Cela signifierait que l'on n'a pas un état $S = 10$ pur. Dans ce cas, la description du mélange résultant devient beaucoup plus compliqué. On peut remarquer pour appuyer cette possibilité, que l'ajustement d'un spectre EPR mesuré avec un calcul basé sur l'hamiltonien de spin individuel $S = 10$ est impossible à obtenir parfaitement : on ne peut pas décrire à la fois la position des groupes de pics et la distance entre eux à l'intérieur des groupes. Un tel mélange est attendu par Barra et collaborateurs [31].

D'autres difficultés apparaissent à ce stade. Ainsi, les pics RPE expérimentaux sont anormalement larges. Cela est la signature d'une petite distribution du paramètre d'anisotropie axiale D [31]. Cette explication a été reprise quantitativement par Park et collaborateurs [194] qui ont reproduit les largeurs de raie en utilisant une distribution de D mais aussi du facteur de Landé g ainsi que les interactions dipolaires. Ils ont utilisé des distributions gaussiennes. Les aimants moléculaires sont le résultat de synthèses chimiques et on peut s'attendre à obtenir des D et g différents mais répartis de manière discrète plutôt que continue si cette distribution est le résultat de la chimie. Dans ce cas, on peut se demander si les larges pics observés ne sont pas la somme de petits pics non résolubles avec la résolution expérimentale. Une autre possibilité est que cette distribution soit le résultat de défauts dans le cristal. Garanin et Chudnovsky ont récemment développé un modèle d'effet tunnel induit par des dislocations [195, 196] dans le cas de Mn_{12} . Une concentration plausible de dislocations peut créer, dans leur modèle, l'anisotropie transverse qui est la source principale d'effet tunnel pour le Mn_{12} . Park et collaborateurs soulignent que leur estimation quantitative de la dispersion des valeurs des D peut former la base de ce modèle. De leur côté, Garanin et Chudnovsky ont aussi reproduit les largeurs de raies des expériences de RPE sur le Mn_{12} [197]. Ils soulignent à ce propos que des dislocations non corrélées produisent une forme gaussienne des résonances, tandis que des dislocations liées en paires produisent une forme lorentzienne.

Ce modèle peut donc rendre compte de la largeur des pics RPE. Il ne peut néanmoins absolument pas expliquer les anomalies supplémentaires que nous obtenons. Celles-ci sont bien visibles comme en témoigne la figure (7.12) et ne sont pas un artefact de mesure. Elles sont reproduites pour deux échantillons d'orientations différentes et viennent d'être observé par un autre groupe [170]. Nous pensons qu'elles sont dues à des transitions dans le multiplet excité $S = 9$. Si cela était confirmé, cela impliquerait que le modèle du spin géant $S = 10$ n'est plus valable même à basse température avec les conséquences évoquées ci-dessus. Reste que ces anomalies n'ont pour l'instant été observées que dans

des expériences de chaleur spécifique. Ils serait intéressant de faire des expériences de susceptibilité alternative sur des monocristaux de Fe_8 à haute température de manière à voir si on les observe aussi.

8

CONCLUSION

L'objectif principal du travail présenté ici était d'étudier le régime thermiquement activé de l'effet tunnel d'aimantation, soit l'influence des phonons sur le processus d'effet tunnel. Nous avons choisi d'effectuer cette étude sur l'aimant moléculaire Fe_8 pour lequel l'existence d'un effet tunnel d'aimantation a été clairement démontré. Le processus considéré étant dynamique, nous utilisons une technique expérimentale originale : la mesure de la chaleur spécifique dépendante de la fréquence. La signification de celle-ci soulevant encore de nombreuses questions, nous avons été amenés à donner une interprétation de ce genre d'expériences qui en souligne les grandes potentialités. Nous avons alors construit puis adapté et optimisé un calorimètre de haute résolution à membrane en silicium afin d'effectuer des mesures sur des échantillons de moins d'un microgramme, dans une gamme de températures de 25 mK à 10 K sous champ magnétique.

Dans le cas de phénomènes statiques, ou très rapides devant la période de l'oscillation de température, les mesures calorimétriques effectuées par la méthode alternative donnent la chaleur spécifique de l'échantillon. En envoyant une puissance thermique alternative et en mesurant l'oscillation de température qui en résulte, on sonde, à pression constante, la pente de l'enthalpie en fonction de la température et donc la chaleur spécifique. Là se situe la différence avec les autres méthodes plus classiques – méthode adiabatique, du pulse de chaleur, de relaxation ... – car on ne mesure pas l'enthalpie. Dans le cas de comportements réguliers ou de transitions autres que celles du premier ordre, toutes ces techniques sont équivalentes, mais la grande résolution de la méthode alternative liée à la possibilité d'utiliser des techniques de détection synchrone en font une méthode privilégiée. Dans le cas d'une transition du premier ordre, la chaleur latente n'est pas accessible. Néanmoins, comme nous le montrons à la fin du chapitre 4, les calorimètres conçus pour la méthode alternative peuvent aussi être utilisés pour la méthode de relaxation et permettent ainsi d'accéder à toutes les informations.

Dans le cas de phénomènes dynamiques, la méthode alternative permet la mesure de la chaleur spécifique dépendante de la fréquence. Le modèle simple que nous présentons dans le chapitre 4 montre que cette grandeur donne accès facilement à la dynamique dans le cas où le temps caractéristique du phénomène physique est du même ordre de grandeur que la période de l'oscillation. Cette information s'obtient à travers l'analyse des anomalies dans

la norme et la phase ou dans les parties imaginaire et réelle. L'existence d'une chaleur spécifique complexe soulève alors de nombreuses interrogations car elle ne peut pas être considérée comme la fonction de réponse d'un champ perturbant l'hamiltonien décrivant le système. Elle est néanmoins parfaitement définie en terme de fonction de réponse dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire. Dans le cas isobare, elle est reliée à la fonction de corrélation temporelle de l'enthalpie. Le bilan de chaleur sur une période de l'oscillation de température est nul, si bien qu'il est impossible de décrire le terme imaginaire de la chaleur spécifique dépendante de la fréquence en terme de dissipation de l'énergie comme on le fait avec les fonctions de réponse plus classiques. Cette partie imaginaire est proportionnelle à la dissipation de l'énergie libre.

La chaleur spécifique dépendante de la fréquence permet donc l'étude de la dynamique de tout système. En faisant varier la fréquence, on peut procéder à de la spectroscopie thermique qui s'annonce très riche car elle allie les avantages de la chaleur spécifique (accès à toute les excitations d'un système) à celle d'une fonction de réponse (étude de la dynamique d'un système). Pour cela, il faut pouvoir sonder plusieurs décades de fréquences ce qui n'est a priori pas possible, la gamme de fréquences étant limitée par les conditions d'adiabaticité. Nous donnons à la fin du chapitre 4 différentes possibilités pour contourner cette difficulté : correction numérique dans le cas où l'on désire travailler à plus basse fréquence; modification du dispositif expérimental en isolant mieux l'échantillon de manière à descendre à plus basse fréquence, la zone haute fréquence restant limitée par la conduction interne de l'échantillon lui-même; utilisation d'une autre méthode dans des cas particuliers, la méthode 3ω .

Nous avons construit un calorimètre de haute résolution à membrane suspendue pour effectuer des mesures de chaleur spécifique dépendante de la fréquence. Celui-ci a été optimisé pour une utilisation dans la gamme de température accessible par un cryostat à hélium pompé et adapté pour une utilisation à plus basse température. Pour cela, une étude du thermomètre en NbN a notamment été effectuée. Elle débouche sur une meilleure reproductibilité des dépôts et un contrôle de la composition en azote de la couche qui permet de choisir la pente du thermomètre et son impédance suivant la gamme de température dans laquelle on désire travailler. Enfin, un support d'échantillon a été construit pour le réfrigérateur à dilution qui permet la mesure sous champ en fonction d'un angle d'orientation avec une précision de 0.5 degrés. Ce dispositif nous permet au final la mesure de la chaleur spécifique dépendante de la fréquence de 100 mK à 20 K sous champ magnétique. Nous pouvons mesurer des échantillons de très faible masse comme des couches minces ou des super-réseaux, qui peuvent directement être déposés sur la membrane grâce à son bon état de surface, ou des monocristaux de moins d'un microgramme. Ceci est possible grâce à la très faible chaleur spécifique de notre porte-échantillon, typiquement $1 \text{ nJ} \cdot \text{K}$ à 2 K. En positionnant le monocristal au niveau du thermomètre, nous pouvons alors

mesurer précisément sa température. En enregistrant celle-ci en fonction d'une rampe de champ magnétique, nous obtenons une mesure originale de la dynamique d'un système magnétique et nous pouvons, par exemple, mesurer l'énergie dégagée par un retournement d'aimantation. Enfin, la très grande résolution de la mesure – $\Delta C/C = 10^{-3}$ à 10^{-4} – nous permet l'étude d'anomalies de quelques pJ/K seulement à 2 K.

Nous avons étudié le régime thermiquement activé de l'effet tunnel d'aimantation par des mesures de chaleur spécifique dépendante de la fréquence sur des monocristaux de Fe_8 dont la masse est aussi faible que $0.3 \mu\text{g}$. Les mesures en fonction du champ magnétique pour différentes fréquences montrent des signatures claires de l'effet tunnel résonant. Nous expliquons ces pics par de nouvelles excitations accessibles au système dès que l'effet tunnel est autorisé aux champs magnétiques correspondant à un anti-croisement des niveaux. Ces excitations sont possibles dès que le temps caractéristique de l'effet tunnel est du même ordre de grandeur que la période de l'oscillation de température. Si celle-ci est trop rapide, aucune transition entre les puits n'est autorisée tandis que si elle est trop lente, toutes les transitions sont autorisées et on se trouve dans le régime thermodynamique. Nous décrivons parfaitement ce régime par une anomalie Schottky généralisée à 21 états. Nous déterminons précisément l'angle entre l'axe de facile aimantation et le champ magnétique ainsi que la masse de l'échantillon par ajustement entre le calcul et les courbes expérimentales. Nous validons l'interprétation en comparant ces deux paramètres avec les valeurs déterminées à partir de photographies électroniques prises au MEB. Le passage entre les deux comportements limites par le régime où apparaissent les pics est caractérisé par une température de blocage que nous visualisons par un point d'inflexion sur les courbes de chaleur spécifique en fonction de la température. Nous avons développé un modèle semi-quantitatif, basé sur une description en terme de barrière effective d'énergie et de loi d'Arrhénius, qui nous permet de décrire simplement le régime thermiquement activé en trouvant les "canaux" de passage du spin. Nous mettons clairement en évidence de nouvelles excitations et nous montrons, grâce à des mesures de dégagement de chaleur, qu'elles sont sans doute dues à des transitions vers le sommet de la barrière.

Nous avons développé un modèle quantitatif décrivant le régime thermiquement activé. Il est basé sur une description de Fe_8 en multiplet $S = 10$. La dynamique du système est décrite par un jeu d'équations maîtresses dont les taux de transition sont calculés à partir de l'hamiltonien d'interaction spin-phonon traité en perturbation avec la règle d'or de Fermi. Nous prenons l'hamiltonien le plus général autorisé par la symétrie du système. Nous utilisons les états propres de l'hamiltonien de spin ce qui nous permet de calculer le temps de relaxation et la chaleur spécifique dépendante de la fréquence en fonction d'un angle d'orientation. Nous calculons numériquement le temps de transition d'un puits à l'autre ainsi que la chaleur spécifique en fonction de la température, du champ magnétique et de la fréquence. Cette analyse, réalisée pour la première fois sur le Fe_8 , nous permet

d'affirmer qu'un élargissement supplémentaire des résonances est indispensable, contrairement à ce qui avait été publié dans la littérature pour le Mn_{12} . Cet élargissement est dû à une distribution de champ et la largeur que nous obtenons est exactement conforme à celles publiées dans la littérature pour de plus basses températures. L'accord entre notre calcul et nos résultats expérimentaux est très satisfaisant puisque nous décrivons à la fois la forme globale des courbes de chaleur spécifique en fonction du champ magnétique pour différentes températures, mais aussi la hauteur et la largeur des anomalies correspondant aux champs d'anti-croisement. Notre traitement numérique nous permet en outre de mettre en évidence l'existence de pics satellites sur ces anomalies. Toutefois, ceux-ci ne sont pas observables dans la configuration de notre expérience car ils sont trop fins et trop proches du pic principal de telle manière qu'ils disparaissent à cause de l'élargissement supplémentaire. Ils doivent être néanmoins observables en appliquant un plus fort champ magnétique transverse. Enfin, quand on retire aux résultats expérimentaux la courbe calculée, on met en évidence de nouvelles excitations qui ne peuvent pas être décrites dans le cadre du multiplet $S = 10$. Une explication probable est qu'elles sont dues à des transitions dans le premier multiplet excité $S = 9$. Cette hypothèse est importante car $S = 9$ serait alors proche en énergie du fondamental et celui-ci ne serait pas alors un multiplet $S = 10$ pur, ses états de haute énergie se couplant avec ceux de basse énergie de $S = 9$. Cela pourrait expliquer les difficultés à reproduire les spectres RPE expérimentaux ou la période des oscillations du splitting tunnel en fonction d'un champ magnétique transverse.

Ce travail ouvre en outre de nombreuses perspectives. Ainsi, notre calorimètre permet l'étude d'autres phénomènes magnétiques comme l'effet tunnel d'aimantation thermiquement assisté que nous avons commencée sur un autre aimant moléculaire, le V_{15} , mais aussi de façon plus générale l'étude thermique de tout phénomène mésoscopique – chaleur spécifique de courants permanents par exemple –, domaine riche et encore inexploré. En ce qui concerne l'étude du régime thermiquement activé dans Fe_8 , d'autres expériences doivent être réalisées comme des mesures de susceptibilité alternative dans ce régime, ou des expériences de spectroscopie de neutrons, de façon à sonder la configuration des états de plus haute énergie et valider ou non notre hypothèse sur l'influence du premier multiplet excité. De plus, une étude théorique valable à toutes températures et prenant en compte à la fois l'effet des phonons et celle d'une distribution dynamique de champs reste encore à réaliser. Enfin, on peut noter que la cohérence quantique n'a pas été encore clairement observée dans des systèmes magnétiques et la question de savoir si cet effet tunnel d'aimantation est cohérent ou incohérent reste un défi expérimental.

ANNEXES

A.1 Calcul de la chaleur spécifique du modèle simple

On considère les deux niveaux représentés chapitre 4 figure (4.9). La population du niveau haut p_h est donnée à l'équilibre par

$$p_{h_{eq}} = \frac{e^{-\Delta/T}}{1 + e^{-\Delta/T}} \quad (\text{A.1})$$

A tout temps t , le système est à la température $T(t)$ donnée par (4.21) et (4.22). (A.1) a donc une valeur bien définie et la population de l'état haut au temps t tend à égaler cette valeur. Dans le cas le plus simple, on peut prendre une loi linéaire

$$\frac{\partial p_{h(t)}}{\partial t} = -\frac{1}{\tau} (p_{h(t)} - p_{h_{eq}}) \quad (\text{A.2})$$

On va donc chercher la forme de $p_{h_{eq}}(t)$ en fonction du temps et trouver $p_{h(t)}$ par cette équation (A.2).

En remplaçant (4.21) et (4.22) dans (A.1), on obtient

$$p_{h_{eq}}(t) = p_{h_0} + \delta p_{h_0} \cos \omega t \quad (\text{A.3})$$

avec

$$p_{h_0} = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta}{T_0}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta}{T_0}\right)} \quad (\text{A.4})$$

et

$$\delta p_{h_0} = \left(\frac{dp_{h_{eq}}}{dT}\right)_{T=T_0} \delta T_0 = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta}{T_0}\right)}{\left(1 + \exp\left(-\frac{\Delta}{T_0}\right)\right)^2} \frac{\Delta}{T_0^2} \delta T_0 \quad (\text{A.5})$$

On cherche l'expression de $p_{h(t)}$. Pour cela, on remplace (A.3) dans (A.2) et on cherche une solution de la forme $p_h(t) = p_{h_0} + \Re e(A \exp(i(\omega t - \alpha)))$. On trouve alors facilement

$$p_h(t) = p_{h_0} + \frac{\delta p_{h_0}}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \cos(\omega t - \alpha) \quad (\text{A.6})$$

$$\tan \alpha = \omega \tau \quad (\text{A.7})$$

avec p_{h_0} et δp_{h_0} donnés respectivement par (A.4) et (A.5). On va chercher maintenant l'expression de l'énergie libre afin de la dériver ensuite par rapport à la température. Si l'on appelle $p_b(t)$ la population de l'état du bas à t , on a $p_h(t) = 1 - p_b(t)$. E_b , et E_h représentent les énergies des niveaux bas et haut.

$$\begin{aligned} U(t) &= p_h(t)E_h + p_b(t)E_b = p_h(t)E_h + (1 - p_h(t))E_b = p_h(t)\Delta + E_b \\ &= E_b + \Delta p_{h_0} + \underbrace{\Delta \frac{\delta p_{h_0}}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}}_{\delta U_0} \cos(\omega t - \alpha) \text{ en utilisant (A.6)} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

On a alors la chaleur spécifique donnée par (4.26) : $Mc(\omega) = \delta U_0 / \delta T_0$. Soit

$$Mc(\omega) = C(\omega) = \frac{\delta U_0}{\delta T_0} = \frac{\exp\left(\frac{\Delta}{T_0}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{\Delta}{T_0}\right)\right)^2} \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \frac{\Delta^2}{T_0^2} \quad (\text{A.9})$$

$$\tan \alpha = \omega \tau \quad (\text{A.10})$$

Mais on peut aussi exprimer le résultat en fonction des parties réelle et imaginaire. Pour cela, on peut remarquer qu'avec (A.10), on a

$$\cos \alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad (\text{A.11})$$

$$\sin \alpha = \frac{\omega \tau}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad (\text{A.12})$$

et qu'en utilisant alors ces équation (A.11) et (A.12) dans (A.9), on obtient les expressions des parties réelle $C'(\omega)$ et imaginaire $C''(\omega)$.

$$C' = \frac{\exp\left(\frac{\Delta}{T_0}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{\Delta}{T_0}\right)\right)^2} \frac{\Delta^2}{T_0^2} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} = C_{thermo} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{A.13})$$

$$C'' = \frac{\exp\left(\frac{\Delta}{T_0}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{\Delta}{T_0}\right)\right)^2} \frac{\Delta^2}{T_0^2} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = C_{thermo} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{A.14})$$

avec C_{thermo} qui est la chaleur spécifique thermodynamique donnée par

$$C_{thermo} = \frac{\exp\left(\frac{\Delta}{T_0}\right)}{\left(1 + \exp\left(\frac{\Delta}{T_0}\right)\right)^2} \frac{\Delta^2}{T_0^2} \quad (\text{A.15})$$

A.2 Calcul de $C(\omega)$ dans le cas d'un double puits

Nous allons présenter ici le calcul donnant l'expression de $C(\omega)$ en fonction du temps de transition entre les deux puits τ . Ce calcul a été développé par J. Villain et on le retrouvera dans [112].

Nous considérons ici le cas d'un système où une barrière de potentiel sépare les états physiques en deux puits. Le principe du calcul est de considérer que l'équilibre thermique dans chacun des puits s'établit très vite – son temps caractéristique peut être donné par le préfacteur de la loi d'Arrhénus, soit 10^{-7} s – tandis que l'équilibre thermique entre chacun des puits ne s'établit lui que lentement avec un temps τ . En réalité, si l'on prend le cas du Fe_8 , ce double puits n'est qu'un élément microscopique d'un ensemble macroscopique de nombreux doubles puits. Néanmoins, nous considérons dans la suite ce double puit comme système. Nous désignons par “+” et “-” les deux puits. Le système a la probabilité $p^+(t)$ d'être dans le puits + au temps t et $p^-(t)$ d'être dans le puits -. Nous avons évidemment $p^+(t) + p^-(t) = 1$. Quand le champ magnétique varie, un état peut passer d'un puits à l'autre. Nous introduisons la fonction ψ_m qui va nous permettre de savoir à quel puits appartient un état. Ainsi, $\psi_m = 1$ si l'état $|m\rangle$ appartient au puits + et $\psi_m = -1$ si il appartient au puits -. Il s'en suit que la fonction $(1 + \psi_m)/2$ est égal à 1 si l'état $|m\rangle$ appartient au puits + et 0 si il appartient au puits - tandis que la fonction $(1 - \psi_m)/2$ est égale à 0 si l'état $|m\rangle$ appartient au puits + et 1 si il appartient au puits -. Le problème du calcul numérique est, comme nous l'avons mentionné dans la description du régime unilaléral, de savoir à quel puits appartient un état $|m\rangle$. Pour se fixer les idées, on peut remarquer que dans le cas où les termes transverses de l'hamiltonien ne sont pas trop forts, on peut choisir comme fonction

$$\psi_m = \begin{cases} m/|m| & \text{pour } m \neq 0 \\ 0 & \text{pour } m = 0 \end{cases} \quad (\text{A.16})$$

Cette définition n'est valable qu'à champ nul mais peut aussi être utilisée pour des champs finis si la température est assez basse pour que la population des états $|m\rangle$, avec m faible, soit négligeable.

Le but est de calculer la chaleur spécifique via la formule (4.26) où M est la masse de l'échantillon et U_ω la composante de Fourier à la pulsation ω de l'énergie du système au temps t . On cherche donc à calculer cette énergie

$$U(t) = \sum_{-S}^{+S} p_m(t) E_m \quad (\text{A.17})$$

avec p_m la probabilité d'occupation de l'état $|m\rangle$ au temps t . On peut remarquer ici que $|m\rangle$ n'a aucune raison d'être un état propre de S_z . Dans le cas qui nous intéresse, nous allons prendre pour ces états les vecteurs propres de l'hamiltonien de spin, E_m étant alors les valeurs propres. On peut calculer $p^\pm(t)$ en fonction des $p_m(t)$:

$$p^\pm(t) = \sum_m p_m(t) (1 \pm \psi_m) / 2 \quad (\text{A.18})$$

De plus, comme nous l'avons mentionné au début, l'équilibre thermique est établi dans chacun des deux puits. Le rapport des probabilités d'occupation de deux états $|m\rangle$ et $|n\rangle$ à l'intérieur d'un même puits est donc donné par Boltzman

$$\frac{p_m(t)}{p_n(t)} = \exp[-\beta(E_m - E_n)] \quad (\text{A.19})$$

Il s'en suit que l'on peut obtenir l'expression de la probabilité d'occupation d'un niveau à t :

$$p_m(t) = \left[\frac{1 + \psi_m p^+(t)}{2} \frac{1}{z^+} + \frac{1 - \psi_m p^-(t)}{2} \frac{1}{z^-} \right] \exp(-\beta E_m) \quad (\text{A.20})$$

où

$$z^\pm(t) = \sum_m \exp(-\beta E_m) \frac{1 \pm \psi_m}{2} \quad (\text{A.21})$$

est la fonction de partition d'un puits.

Il reste donc à déterminer $p^+(t)$ et $p^-(t)$. Pour cela, on peut remarquer qu'à l'équilibre thermique, cette probabilité est

$$p_{eq}^+ = \frac{\sum_m \exp(-\beta E_m) (1 + \psi_m) / 2}{\sum_m \exp(-\beta E_m)} = \frac{z^+}{z} \quad (\text{A.22})$$

où

$$z = z^+ + z^- \quad (\text{A.23})$$

est la fonction de partition totale.

A tout temps t , l'échantillon a une température bien déterminée $T(t)$ donnée par (4.21) et (4.22). (A.22) a donc une valeur bien définie et $p^+(t)$ tend vers cette valeur. Dans le cas le plus simple, on peut faire l'hypothèse d'une relation linéaire :

$$\frac{\partial}{\partial t} p^+(t) = \frac{1}{\tau} [p^+(t) - p_{eq}^+(t)] \quad (\text{A.24})$$

où τ est le temps de relaxation entre les deux puits déjà introduit précédemment et p_{eq}^+ dépend de t à travers la dépendance de T . On suppose donc dans ce calcul à travers (A.24) que l'on a un seul temps de transition entre les deux puits et un retour de type exponentiel.

On va maintenant introduire la dépendance temporelle dans (A.22). Pour cela, on remplace β par $1/(k_B T)$ avec T donnée par (4.21) et (4.22). On a donc

$$p_{eq}^+(t) = p_0^+ + \delta p_0^+ \cos(\omega t) \quad (\text{A.25})$$

avec p_0^+ la probabilité d'être dans le puits + à $T = T_0$:

$$p_0^+ = \frac{\sum_m \exp(-\beta_0 E_m) (1 + \psi_m) / 2}{\sum_m \exp(-\beta_0 E_m)} \quad (\text{A.26})$$

et δp_0^+ s'obtient par, en choisissant ψ_0 indépendant de T :

$$\begin{aligned} \delta p_0^+ &= \left(\frac{dp_{eq}^+}{dt} \right)_{T=T_0} \delta T_0 = p_0'^+ \delta T_0 \\ &= k_B \beta_0^2 \frac{\sum_m E_m \exp(-\beta_0 E_m) (1 + \psi_m) / 2}{\sum_m \exp(-\beta_0 E_m)} \\ &\quad - k_B \beta_0^2 \frac{\sum_m \exp(-\beta_0 E_m) (1 + \psi_m) / 2}{\sum_m \exp(-\beta_0 E_m)} \frac{\sum_m E_m \exp(-\beta_0 E_m)}{\sum_m \exp(-\beta_0 E_m)} \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Les quantités p_0^- et $p_0'^-$ sont définies de la même façon et sont respectivement égales à $p_0^- = 1 - p_0^+$ et $p_0'^- = -p_0'^+$.

On remplace alors p_0^+ par son expression (A.27) dans (A.24). On cherche alors la solution stationnaire de cette équation différentielle qui nous donne l'expression de $p^+(t)$:

$$p^+(t) = p_0^+(t) + \frac{\delta p_0^+}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \cos(\omega t - \alpha) \quad (\text{A.28})$$

$$\tan \alpha = \omega \tau \quad (\text{A.29})$$

On calcule alors l'expression de l'énergie grâce à (A.17) en remplaçant $p^+(t)$ et $p^-(t)$ par leurs expressions (A.28) dans (A.20).

$$\begin{aligned} U(t) &= p^-(t)U^-[T(t)] + p^+(t)U^+[T(t)] \\ &= p_0^-U^-[T(t)] + p_0^+U^+[T(t)] \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} [\delta p_0^-U^-(T_0) + \delta p_0^+U^+(T_0)] \cos(\omega t - \alpha) \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

Cette relation peut se réécrire

$$U(t) = p_0^-U^-(T_0) + p_0^+U^+(T_0) + \delta U(t) \quad (\text{A.31})$$

avec

$$\begin{aligned} \delta U(t) &= [p_0^-C^-(T_0) + p_0^+C^+(T_0)] \delta T_0 \cos \omega t \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} [\delta p_0^-U^-(T_0) + \delta p_0^+U^+(T_0)] \cos(\omega t - \alpha) \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

où, si ψ_m est indépendant de T ,

$$C^\pm(T) = \frac{1}{k_B T^2} \sum_m E_m^2 \exp(-\beta E_m) \frac{1 \pm \psi_m}{2z^\pm} - \frac{1}{k_B T^2} [U^\pm(T)]^2 \quad (\text{A.33})$$

On remarque que l'on a bien $C^\pm = \partial U^\pm / \partial T$. On peut alors obtenir une forme simple pour $\delta U(t)$

$$\delta U(t) = |C(\omega)| \delta T_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (\text{A.34})$$

avec

$$\tan \phi = \frac{[p_0'^-U^-(T_0) + p_0'^+U^+(T_0)] \frac{\sin \alpha}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}}{p_0^-C^-(T_0) + p_0^+C^+(T_0) + [p_0'^-U^-(T_0) + p_0'^+U^+(T_0)] \frac{\cos \alpha}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}} \quad (\text{A.35})$$

et

$$\begin{aligned} |C(\omega)|^2 &= \left\{ p_0^-C^-(T_0) + p_0^+C^+(T_0) + \frac{p_0'^-U^-(T_0) + p_0'^+U^+(T_0)}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \cos \alpha \right\}^2 \\ &\quad + \frac{[p_0'^-U^-(T_0) + p_0'^+U^+(T_0)]^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \sin^2 \alpha \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

Ces expressions peuvent se simplifier en remarquant qu'avec (A.29), on peut écrire

$$\begin{cases} \cos \alpha = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \sin \alpha = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{cases} \quad (\text{A.37})$$

On a alors la relation simple

$$C^2(\omega) = C_{uni}^2 + [C_{bil}^2 - C_{uni}^2] \cos^2 \alpha \quad (\text{A.38})$$

avec C_{uni} et C_{bil} les chaleurs spécifiques unilatérales et bilatérales dont on a les expressions

$$C_{uni} = p_0^- C^-(T_0) + p_0^+ C^+(T_0) \quad (\text{A.39})$$

$$C_{bil} = p_0^- C^-(T_0) + p_0^+ C^+(T_0) + p_0'^- U^-(T_0) + p_0'^+ U^+(T_0) \quad (\text{A.40})$$

Que l'on peut réécrire aussi

$$C_{uni} = \frac{1}{z_0} k_B \beta_0^2 \left[\sum_m E_m^2 \exp(-\beta_0 E_m) \right] - k_B \beta_0^2 \left[\frac{z_0^+ [U^+(T_0)]^2 + z_0^- [U^-(T_0)]^2}{z_0} \right] \quad (\text{A.41})$$

$$C_{bil} = \frac{1}{z_0} k_B \beta_0^2 \left[\sum_m E_m^2 \exp(-\beta_0 E_m) \right] + k_B \beta_0^2 [U(T_0)]^2 \quad (\text{A.42})$$

On a donc bien $C_{bil} = \partial U(T)/\partial T$. On peut remarquer le terme α est égal à $\pi/2$ dans le régime unilatéral et 0 dans le régime bilatéral alors que le terme de phase ϕ est nul dans ces deux limites.

Enfin, on obtient l'expression de la norme et de la phase de la chaleur spécifique

$$|C(\omega)| = \sqrt{C_{uni}^2 + \frac{C_{bil}^2 - C_{uni}^2}{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad (\text{A.43})$$

$$\tan \phi = \frac{(C_{bil} - C_{uni}) \omega \tau}{C_{bil} + \omega^2 \tau^2 C_{uni}} \quad (\text{A.44})$$

Pour conclure, on peut remarquer que l'on obtient pour l'expression de $|C(\omega)|$ une forme de Debye. Ceci est tout a fait normal car on a considéré que l'équilibre à l'intérieur de chacun des puits se réalisait très vite. Il ne reste donc qu'un seul temps caractéristique, le temps de transition entre les deux puits.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. J. Legget, S. Chakravarty, A. T. Dorsey, P.A. Fisher, A. Garg, W. Zwerger, Dynamics of the dissipative two-state system, *Rev. Modern Phys.*, **59**, (1987) 1.
- [2] A. J. Legget, Quantum mechanics at the macroscopic level, *Chance and Matter*, USMG NATO ASI Les Houches XLVI, (Amsterdam, Netherlands 1987).
- [3] *Quantum Tunneling of the Magnetization*, edited by L. Gunther and B. Barbara, NATO ASI Ser. E, Vol. 301 (Kluwer, Dordrecht, 1995).
- [4] P. C. E. Stamp, E. M. Chudnovsky, B. Barbara, Quantum tunneling of magnetization in solids, *Int. J. Mod. Phys.*, **B6**, (1992) 1355.
- [5] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Hermann, (Paris, France. 1977).
- [6] J.-M. Lévy-Leblond, F. Balibar, *Quantique Rudiments*, Masson, (Paris, France, 1997).
- [7] M. Enz, R. Schilling, Spin Tunneling in the semiclassical limit, *J. Phys. C*, **19**, (1986) 1765.
- [8] M. Enz, R. Schilling, Magnetic field dependence of the tunneling splitting of quantum spins, *J. Phys. C*, **19**, (1986) L711.
- [9] J. L. van Hemmen, A. Süto, Tunneling of quantum spins, *Europhys. Lett.*, **1**, (1986) 481.
- [10] J. L. van Hemmen, A. Süto, Tunneling of quantum spins, *Physica B*, **141**, (1986) 37.
- [11] D. A. Garanin, Spin tunnelling: a perturbative approach, *J. Phys. A*, **24**, (1991) L61.
- [12] F. Hartmann-Boutron, A simple derivation of the tunneling splitting for large quantum spins, *J. Phys. I*, **5**, (1995) 1281.
- [13] E. M. Chudnovsky, J. Tejada, *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment*. Cambridge University Press, (Cambridge, UK, 1998).
- [14] B. Barbara, G. Fillion, D. Gignoux, R. Lemaire, Magnetic aftereffect associated with narrow domain walls in some rare earth based intermetallic compounds, *Solid State Commun.*, **10**, (1972) 1149.
- [15] B. Barbara, W. Wernsdorfer, L. C. Sampaio, J. G. Park, C. Paulsen, M. A. Novak, R. Ferré, D. Mailly, R. Sessoli, A. Caneschi, K. Hasselbach, A. Benoît, L. Thomas, Mesoscopic quantum tunneling of the magnetization, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144**, (1995) 1825.
- [16] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, Magnetic bistability in a metal-ion cluster. **365**, (1993) 141.
- [17] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, Large clusters of metal ions: the transition from molecular to bulk magnets, *Science*, **265**, (1994) 1054.
- [18] A. Chioleron D. Loss. Macroscopic quantum coherence in molecular magnets, *Phys. Rev. Lett.*, **80**. (1998) 169.

- [19] A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, A. Cornia, M. A. Novak, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, The molecular approach to nanoscale magnetism,
- [20] D. Gatteschi, A. Caneschi, R. Sessoli, A. Cornia, Magnetism of large iron-oxa clusters, *Chem. Soc. Review*, (1996) 101. *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, (1999) 182.
- [21] T. Lis, Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate, *Acta Cryst.*, **B36**, (1980) 2042.
- [22] C. Paulsen, J.-G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, A. Caneschi, Novel features in the relaxation times of $Mn_{12}ac$, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144**, (1995) 379.
- [23] M. A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, Magnetic properties of a Mn cluster organic compound, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144**, (1995) 211.
- [24] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, (1996) 3830.
- [25] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, Macroscopic quantum tunneling of magnetization in a single crystal of nanomagnets, *Nature*, **383**, (1996) 145.
- [26] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi, Quantum tunneling of the magnetization in an iron cluster nanomagnet, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, (1997) 4645.
- [27] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, Hydrolysis products of the monomeric amine complex $(C_6H_{15}N_3)_6FeCl_3$: the structure of the octameric iron(III) cation of $\{[(C_6H_{15}N_3)_6Fe_8(\mu_3-O)_2(\mu_2-OH)_{12}]Br_7(H_2O)\}Br \cdot 8H_2O$, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, (1984) 77.
- [28] C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, D. Hanke, Magnetic properties of an octanuclear iron (III) cation, *Inorg. Chem.*, **32**, (1993) 3099.
- [29] A. Caneschi, T. Ohm, C. Paulsen, D. Rovai, C. Sangregorio, R. Sessoli, Quantum tunneling of the magnetic moment in manganese and iron molecular clusters, *J. Magn. Magn. Mater.*, **177-181**, (1998) 1330.
- [30] T. Ohm, Effet tunnel quantique de l'aimantation dans un aimant moléculaire, Fe_8 , *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I*, (1998).
- [31] A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, High frequency EPR spectra of $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]Br_8$, *Chem.-Eur. J.*, **6**, (2000) 1608.
- [32] Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, E. Ressouche, J. Schweizer, E. Lelievre-Berna, Magnetization density in an Iron (III) magnetic cluster. A polarized Neutron investigation, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, (1999) 5342.
- [33] C. Raghu, I. Rudra, D. Sen, S. Ramasesha, Properties of low-lying states in some high-nuclearity Mn, Fe, and V clusters: exact studies of Heisenberg models., *Phys. Rev. B*, **64**, (2001) 064419.
- [34] M. I. Katsnelson, V. V. Dobrovitski, B. N. Harmon, Many-spin interaction and spin excitation in Mn_{12} , *Phys. Rev. B*, **59**, (1999) 13099.
- [35] A. K. Zvezdin, A. I. Popov, Modification of the spin structure of high-molecular-weight magnetic clusters in strong magnetic field, *JETP*, **82(6)**, (1996) 1140.

- [36] I. Tupitsyn, B. Barbara, Quantum tunneling of the magnetization in molecular complexes with large spins. Effect of the environment, In Miller and Drillon, editors, *Magnetoscience - From Molecules to materials*, Wiley VCH Verlag GmbH, 2000, (accessible à *Cond. Mat.* 0002180).
- [37] A. L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, Ch. E. Schulz, R. Sessoli, Superparamagnetic-like behavior in an octanuclear iron cluster, *Europhys. Lett.*, **35**, (1996) 133.
- [38] A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. F. de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, , *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, (1999) 5302.
- [39] R. Caciuffo, G. Amoretti, A. Murani, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, Neutron spectroscopy for the magnetic anisotropy of molecular clusters, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, (1998) 4744.
- [40] G. Amoretti, R. Caciuffo, J. Combet, A. Murani, A. Caneschi, Inelastic neutron scattering below 85 μeV and zero-field splitting parameters in the Fe_8 magnetic cluster, *Phys. Rev. B*, **62**, (2000) 3022.
- [41] A. Mukhin, B. Gorshunov, M. Dressel, C. Sangregorio, D. Gatteschi, Optical spectroscopy of crystal-field transitions in the molecular magnet Fe_8 , *Phys. Rev. B*, **63**, (2001) 214411.
- [42] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters, *Science*, **284**, (1999) 133.
- [43] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, (Dover, New York, 1986).
- [44] C. Zener, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **137**, (1932) 696.
- [45] L. Landau, Zur theorie der energieübertragung, *Phys. Z. Sowjetunion*, **2**, (1932) 46.
- [46] E. C. G. Stückelberg, *Helv. Phys. Acta.*, **5**, (1932) 369.
- [47] W. Wernsdorfer, Classical and quantum magnetization reversal studied in nanometer-sized particles and clusters, *Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, (2000), accessible sur *Cond. Mat.* 01011104.
- [48] I. Chiorescu, Effets quantiques magnétiques dans deux cas limites : molécules à haut spin et à bas spin., *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I*, (2000).
- [49] I. Chiorescu, R. Giraud, A. G. M. Jansen, A. Caneschi, B. Barbara, Phonon-assisted tunneling in the quantum regime of Mn_{12} acetate, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, (2000) 4807.
- [50] J. A. A. J. Perenboom, J. S. Brooks, S. Hill, T. Hathaway, N. S. Dalal, Relaxation of the magnetization of Mn_{12} acetate, *Phys. Rev. B*, **58**, (1998) 330.
- [51] A. D. Kent, Y. Zhong, L. Bokacheva, D. Ruiz, D. N. Hendrickson, M. P. Sarachik, Low-temperature magnetic hysteresis in Mn_{12} acetate single crystals, *Europhys. Lett.*, **49**, (2000) 521.
- [52] L. Bokacheva, A. D. Kent, M. A. Walters, Crossover between thermally assisted and pure quantum tunneling in molecular magnet Mn_{12} -acetate, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, (2000) 4803.
- [53] K. M. Mertes, Y. Zhong, M. P. Sarachik, Y. Paltiel, H. Shtrikman, E. Zeldov, E. Rumberger, D. N. Hendrickson, Transition between thermally assisted relaxation and quantum tunneling in a molecular magnet, *J. Appl. Phys.*, **89**, (2001) 6802.

- [54] J. M. Hernández, X. X. Zhang, F. Luis, J. Bartolomé, J. Tejada, R. Ziolo, Field tuning of thermally activated magnetic quantum tunneling in Mn_{12} -AC molecules, *Europhys. Lett.*, **35**, (1996) 301.
- [55] J. M. Hernández, X. X. Zhang, F. Luis, J. Tejada, J. R. Friedman, M. P. Sarachik, R. Ziolo, Evidence for resonant tunneling of magnetization in Mn_{12} acetate complex, *Phys. Rev. B*, **55**, (1997) 5858.
- [56] F. Luis, J. Bartolomé, J. F. Fernández, J. Tejada, J. M. Hernández, X. X. Zhang, R. Ziolo, Thermally activated and field-tuned tunneling in $Mn_{12}AC$ studied by ac magnetic susceptibility, *Phys. Rev. B*, **55**, (1997) 11448.
- [57] D. Loss, D. P. Vincenzo, G. Grinstein, Suppression of tunneling by interference in half-integer-spin particles, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, (1992) 3232.
- [58] A. Garg, Topologically quenched tunnel splitting in spin systems without Kramer's degeneracy, *Europhys. Lett.*, **22**, (1993) 205.
- [59] A. Garg, Oscillatory tunnel splittings in spin systems: a discrete Wentzel-Kramers-Brillouin approach, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, (1999) 4385.
- [60] J. Villain, A. Fort, Magnetic tunneling told to ignorants by two ignorants, *Euro. Phys. J. B*, **17**, (2000) 69.
- [61] E. M. Chudnovsky, Conservation of angular momentum in the problem of tunneling of the magnetic moment, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, (1994) 3433.
- [62] T. Ohm, C. Sangregorio, C. Paulsen, Local field dynamics in a resonant quantum tunneling system of magnetic molecules, *Eur. Phys. J. B*, **6**, (1998) 195.
- [63] T. Ohm, C. Sangregorio, C. Paulsen, Non-exponential relaxation in a resonant quantum tunneling system of magnetic molecules, *J. Low. Temp. Phys.*, **113**, (1998) 1141.
- [64] N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, Low-temperature quantum relaxation in a system of magnetic nanomolecules, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, (1998) 5794.
- [65] N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, Giant spins and topological decoherence: a Hamiltonian approach, *J. Phys. Cond. Matt.*, **5**, (1993) 663.
- [66] N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, Quantum relaxation of magnetisation in magnetic particles, *J. Low. Temp. Phys.*, **104**, (1996)
- [67] N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, Theory of the spin bath, *Rep. Prog. Phys.*, **63**, (2000) 669.
- [68] I. S. Tupitsyn, N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, Effective Hamiltonian in the problem of a "central spin" coupled to a spin environment, *Int. J. Mod. Phys. B*, **11**, (1997) 2901.
- [69] F. Hartmann-Boutron, P. Politi, J. Villain, Tunneling and magnetic relaxation in mesoscopic molecules, *Int. J. Mod. Phys. B*, **10**, (1996) 2577.
- [70] P. C. E. Stamp, Quantum environments: spins baths, oscillator baths, and application to quantum magnetism, *Tunneling in complex systems*, edited by S. Tomsovic, World Scientific, (1998) 101.
- [71] B. Barbara, I. Chiorescu, R. Giraud, G. M. Jansen, A. Caneschi, Tunneling of mesoscopic spins in molecular crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, (2000) 383.
- [72] W. Wernsdorfer, T. Ohm, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Mailly, C. Paulsen, Observation of the distribution of molecular spin states by resonant quantum tunneling of the magnetization, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, (1999) 3903.

- [73] A. Cuccoli, A. Fort, Z. Rettori, E. Adam, J. Villain, Dipolar interaction and incoherent quantum tunneling: a Monte Carlo study of magnetic relaxation, *Euro. J. Phys. B*, **12**, (1999) 39.
- [74] B. Barbara, L. Thomas, F. Lioni, I. Chiorescu, A. Sulpice, Macroscopic quantum tunneling in molecular magnets, *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, (1999) 167.
- [75] W. Wernsdorfer, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Cornia, V. Villar, C. Paulsen, Effects of nuclear spins on the quantum relaxation of the magnetization for the molecular nanomagnets Fe_8 , *Phys. Rev. Lett.*, **84**, (2000) 2965.
- [76] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Cornia, Nonadiabatic Landau-Zener tunneling in Fe_8 molecular nanomagnets, *Europhys. Lett.*, **50**, (2000) 552.
- [77] M. N. Leuenberger, D. Loss, Incoherent Zener tunneling and its application to molecular magnets, *Phys. Rev. B*, **61**, (2000) 12200.
- [78] D. A. Garanin and E. M. Chudnovsky, Thermally activated resonant magnetization tunneling in molecular magnets: Mn_{12}ac and others, *Phys. Rev. B*, **56**, (1997) 11102.
- [79] D. A. Garanin and E. M. Chudnovsky, First- and second-order transition between quantum and classical regimes for the escape rate of a spin system, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, (1997) 4469.
- [80] D. A. Garanin and E. M. Chudnovsky, Quantum-classical escape-rate transition of a biaxial spin system with a longitudinal field: a perturbative approach, *Phys. Rev. B*, **59**, (1999) 3671.
- [81] D. A. Garanin and E. M. Chudnovsky, Quantum statistical metastability for a finite spin, *Phys. Rev. B*, **63**, (2001) 024418.
- [82] L. Landau et E. Lifchitz, *Physique Statistique* Edition MIR Moscou/Ellipse, (1994).
- [83] R. Burriel, *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism: Structural and Macroscopic Techniques*, edited by F. Palacio, E. Ressouche and J. Schweizer, (Yesa, Spain 1999).
- [84] W. Nernst and F. A. Lindemann, *Berl. Ber.*, (1911) 494.
- [85] P. P. Debye, *Phys. Leipz.*, **39**, (1912) 789.
- [86] E. S. R. Gopal, *Specific heat at low temperature*, Plenum Press, (New York, USA 1966).
- [87] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, (USA 1976).
- [88] G. R. Stewart, Measurement of low-temperature specific heat, *Rev. of Sci. Instrum.*, **54**, (1983) 1.
- [89] J. W. Stout and W. B. Hadley, *J. Chem. Phys.*, **40**, (1964) 55.
- [90] O. V. Lounaslaa, *Phys. Rev.*, **128**, (1962) 1136.
- [91] H. van Kempen, A. R. Miedema, W. J. Huiskamp, *Physica*, **30**, (1964) 229.
- [92] M. A. Novak, A. M. Gomes, R. E. Rapp, Unusual properties of the molecular nanomagnet Mn_{12}ac , *J. Appl. Physics*, **83**, (1998) 6943.
- [93] A. M. Gomes, M. A. Novak, W. C. Nunes, R. E. Rapp, Low temperature specific heat of the molecular cluster Fe_8 : contribution of the local field, *Condensed Matter 9912224* (1999).
- [94] A. M. Gomes, M. A. Novak, W. C. Nunes, R. E. Rapp, Low temperature specific heat of molecular nanomagnets and the contribution of the internal fields, to be published in *J. Magn. Magn. Mater.*

- [95] A. Junod, dans *Physical Properties of HTSC II*, édité par D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1990), p2.
- [96] R. A. Fisher, J. E. Gordon, S. F. Reklis, D. A. Wright, J. P. Emerson, B. F. Woodfield, E. M. Mc Carron, N.E. Philips, Magnetic-field dependence of the low-temperature specific heat of some high-Tc copper-oxide superconductors. Evidence for an $H/\sup 1/2/T$ contribution in the mixed state, *Physica C*, **252**, (1995) 237.
- [97] A. Junod, E. Bonjour, R. Calemczuk, J. Y. Henry, J. Muller, G. Triscone, J. C. Vallier, Specific heat of an $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ single crystal in fields up to 20T, *Physica C*, **211**, (1993) 304.
- [98] S. Murakawa, T. Wakamatsu, M. Nakano, M. Saori, H. Suga, A very low-temperature calorimeter with a $3\text{He}+4\text{He}$ dilution refrigerator. The heat capacity of trans-bis(etylenediamine)-bis(isothiocyanato)nickel(II), *Journal of Chemical Thermodynamics*, **19**, (1987) 1275.
- [99] M. Saint-Paul, Méthode de mesure de chaleur spécifique avec fuite thermique et étude des systèmes Au-Ti, Au-Ti-Fe et Au-V, *Thèse de doctorat de spécialité à l'Université Scientifique et médicale de Grenoble*, (1971).
- [100] J. C. Lasjaunias, B. Picot, A. Ravex, D. Thoulouze, M. Vandorpe, Heat capacity and thermal conductivity measurements down to 25mK on samples of poor thermal diffusivity and small specific heat, *Cryogenics*, (1977) 111.
- [101] A. Ravex, Mesures de faibles capacités calorifiques à très basses températures - propriétés thermiques de la silice amorphe aux très basses températures -., *Thèse de doctorat d'ingénieur à l'Université Scientifique et médicale de Grenoble*, (1976).
- [102] R. Bachmann, F. J. Di Salvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas, R. B. Zubeck, Heat capacity measurements on small samples at low temperatures, *Rev. Sci. Instrum*, **51**, (1972) 205.
- [103] R. L. Greene, C. N. King, R. B. Zubeck, Specific heat of granular aluminium films, *Phys Rev B*, **6**, (1972) 3297.
- [104] D. W. Denlinger, E. N. Abarra, K. Allen, P. W. Rooney, M. T. Messer, S. K. Watson, F. Hellman, Thin film microcalorimeter for heat capacity measurements from 1.5 to 800K, *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, (1994) 946.
- [105] J. C. Lasjaunias, K. Blijaković, P. Monceau, Time-dependent specific heat below 1K in the spin-density-wave state of $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$., *Phys. Rev. B*, **53**, (1996) 7699.
- [106] M. T. Loponen, R. C. Dynes, V. Narayanamurti, J. P. Garno, Observation of time-dependent specific heat in amorphous SiO_2 ., *Phys. Rev. Lett.*, **45**, (1980) 457.
- [107] M. T. Loponen, R. C. Dynes, V. Narayanamurti, J. P. Garno, Measurement of the time-dependent specific heat of amorphous materials., *Phys. Rev. B*, **25**, (1982) 1161.
- [108] P. W. Anderson, B. I. Halperin, C. M. Varma, Anomalous low-temperature thermal properties of glasses and spin glasses, *Philosophical Magazine*, **25**, (1971) 1.
- [109] W. A. Phillips, Tunneling states in amorphous solids, *Jour. Low. Temp. Phys.*, **7**, (1972) 351.

- [110] M. Sales, J. M. Hernandez, J. Tejada, J. L. Martinez, Time-dependent heat capacity of Mn_{12} clusters, *phys. Rev. B*, **60**, (1999) 14557.
- [111] F. Fominaya, J. Villain, Ph. Gandit, J. Chaussy, A. Caneschi, Heat capacity anomalies induced by magnetization quantum tunneling in a Mn_{12} -acetate single crystal, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, (1997) 1126.
- [112] F. Fominaya, J. Villain, T. Fournier, Ph. Gandit, J. Chaussy, A. Fort, A. Caneschi, Magnetic-field-dependent thermodynamics of Mn_{12} -acetate single crystals at low temperatures, *Phys. Rev. B*, **59**, (1999) 519.
- [113] O. M. Corbino, *Phys. Z.*, **12**, (1911) 292.
- [114] E. Gmelin, Classical temperature-modulated calorimetry: a review, *Thermoch. Acta*, **3281**, (1997) 1.
- [115] P. Handler, D. E. Mapother, M. Rayl, AC measurement of the heat capacity of nickel near its critical point, *Phys. Rev. Lett.*, **19**, (1967) 356.
- [116] P. F. Sullivan, G. Seidel, An AC technique for measuring heat capacities, *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, **210**, (1966) 58.
- [117] P. F. Sullivan, G. Seidel, Steady-state, ac-temperature calorimetry, *Phys. Rev.*, **173**, (1968) 679.
- [118] P. F. Sullivan, An AC calorimeter, *Thesis at Brown University, USA*, (1968).
- [119] J. E. Graebner, Modulated-bath calorimetry, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, (1989) 1123.
- [120] N. O. Birge, S. R. Nagel, Specific-heat spectroscopy of the glass transition, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, (1985) 2674.
- [121] N. O. Birge, Specific-heat spectroscopy of glycerol and propylene glycol near the glass transition, *Phys. Rev. B*, **34**, (1986) 1631.
- [122] N. O. Birge, S. R. Nagel, Wide-frequency heat spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.*, **58**, (1987) 1464.
- [123] P. K. Dixon, S. R. Nagel, Frequency-dependent specific heat and thermal conductivity at the glass transition in o-terphenyl mixtures, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, (1988) 341.
- [124] Y. J. Jeong, D. J. Bae, T. W. Kwon, I. K. Moon, Dynamic specific heat near the Curie point of Gd, *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, (1991) 6166.
- [125] Ph. Gandit, Accès expérimental à la dérivée de l'aimantation par rapport à la température., *Thèse d'état de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I*, (1992).
- [126] R. Salmi, Dispositif de mesure de la chaleur spécifique de petits échantillons. Application à l' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$., *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I*, (1993).
- [127] B. Billon, Etude microcalorimétrique et magnétique du diagramme de phase des composés $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et $HgBa_2CuO_{4+\delta}$., *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I*, (1998).
- [128] C. W. Garland, High-resolution AC calorimetry and critical behavior at phase transitions, *Thermochim. Acta*, **88**, (1985) 127.
- [129] J. Thoen, Thermal investigations of phase transitions in thermotropic liquid crystals, *Int. J. Mod. Phys. B*, **9**, (1995) 2157.
- [130] I. Hatta, A. J. Ikushima, Studies of phase transitions by AC calorimetry, *Japanese J. Appl. Phys.*, **20**, (1981) 1995.

- [131] M. Meichle, C. W. Garland, Calorimetric study of the Smectic-A - Smectic-C phase transition in liquid crystals, *Phys. Rev. A*, **27**, (1983) 2624.
- [132] K. Ema, G. Nounesis, C. W. Garland, R. Shashidhar, Calorimetric study of smetic polymorphism in octyloxyphenyl-nitrobenzoyloxy benzoate + decyloxyphenyl-nitrobenzoyloxy benzoate mixtures, *Phys. Rev. A*, **39**, (1989) 2599.
- [133] X. Wien, C. W. Garland, M. D. Wand, Calorimetric study of the Smectic-A-Smectic-C* transition and the nematic-smectic-A-Smectic-C* point., *Phys. Rev. A*, **42**, (1990) 6087.
- [134] K. Ema, H. Yao, I. Kawamura, T. Chan, C. W. Garland, High-resolution calorimetric study of the antiferroelectric liquid crystals methylheptyloxycarbonylphenyl octyloxybiphenyl carboxylate and its octylcarbonylbiphenyl analog, *Phys. Rev. E*, **47**, (1993) 1203.
- [135] H. Yao, T. Chan, C. W. Garland, Smectic-C-Smectic-I critical point in a liquid crystal mixture: Static and dynamic thermal behavior, *Phys. Rev. E*, **51**, (1995) 4585.
- [136] T. Chan, C. W. Garland, H. T. Nguyen, Calorimetric study of chiral liquid crystals with a twist-grain-boundary phase, *Phys. Rev. E*, **52**, (1995) 5000.
- [137] L. Navailles, C. W. Garland, H. T. Nguyen, Calorimetric study of phase transitions involving twist-grain-boundary TGB_A and TGB_C phases, *J. Phys. II France*, **6**, (1996) 1243.
- [138] I. Hatta, Compatibility of differential scanning calorimetry and ac calorimetry, *Jpn. J. Appl. Phys*, **33**, (1994) 686.
- [139] N. Pottier, Physique statistique hors d'équilibre: équation de Boltzmann, réponse linéaire., *Notes de cours du DEA Physique des Solides*, Paris (1998). Accessible au <http://www.lpthe.jussieu.fr/DEA/>
- [140] S. L. Simon, G. B. McKenna, Interpretation of the dynamix heat capacity observed in glass-forming liquids, *J. Chem. Phys.*, **107**, (1997) 8678.
- [141] P. Scheidler, W. Kob, J. Horbach, K. Binder, Frequency dependent specific heat of amorphous silica: a molecular dynamics computer simulation, *Cond. Matt. 9901089*, (1999).
- [142] P. Scheidler, W. Kob, A. Latz, J. Horbach, K. Binder, Frequency-dependent specific heat of viscous silica, *Phys. Rev. B*, **63**, (2001) 104204.
- [143] U. Harbola, S. P. Das, Structural relaxation and frequency dependent specific heat in a supercooled liquid, *Cond. Matt 0103404*, (2001).
- [144] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, Physique Statistique, *Herman, Paris*, (1989).
- [145] J. K. Nielsen, J. C. Dyre, Fluctuation-dissipation theorem for frequency-dependent specific heat, *Phys. Rev. B*, **54**, (1996) 15754.
- [146] J. E. K. Schawe, Investigations of the glass transitions of organic and inorganic substances - DSC and temperature-modulated DSC, *J. Therm. Analysis*, **47**, (1996) 475.
- [147] A. A. Minakov, C. Schick, Advanced AC calorimetry of polycaprolactone in melting region, *Therm. Acta*, **330**, (1999) 109.

- [148] P. Claudy, J. M. Vignon, Temperature-modulated differential scanning calorimetry - Theoretical interpretation, *J. Therm. Analysis and Calorim.*, **59**, (2000) 1.
- [149] A. A. Minakov, Y. V. Bugoslavsky, C. Schick, Improvement of AC calorimetry for simultaneous measurements of heat capacity and thermal conductivity of polymers, *Therm. Acta*, **317**, (1998) 117.
- [150] J. K. Nielsen, Linear response for thermodynamic properties, *Phys. Rev. E*, **60**, (1999) 471.
- [151] Différents articles traitent tous de la TMDSC, *Therm. Acta*, **330**, (1999).
- [152] I. V. Velichkov, On the problem of thermal link resistances in a.c. calorimetry, *Cryogenics*, **32**, (1992) 285.
- [153] O. Riou, P. Gandit, M. Charalambous, J. Chaussy, A very sensitive microcalorimetry technique for measuring specific heat of μg single crystals, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, (1997) 1501.
- [154] F. Fominaya, Th. Fournier, Ph. Gandit, J. Chaussy, Nanocalorimeter for high resolution measurements of low temperature heat capacities of thin films and single crystals, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, (1997) 4191.
- [155] J. C. Ho, H. R. O'Neal, N. E. Phillips, , *Rev. Sci. Instrum.*, **34**, (1963) 782.
- [156] J. C. Ho, N. E. Phillips, Tungsten-platinum alloy for heater wire in calorimetry below 0.1K, *Rev. Sci. Instrum.*, **36**, (1965) 1382.
- [157] R. Cabanel, J. Chaussy, J. Geneste, J. Mazuer, J. C. Villegier, Correlations between sputtering parameters, composition and resistivity of granular NbN films, *Thin Solid Films*, **185**, (1990) 145.
- [158] R. Cabanel, Elaboration, caractérisation et propriétés électroniques de couches minces de nitrure de niobium et d'oxyde de niobium., *Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble*, (1986).
- [159] E. F. Skelton, M. R. Skokan, E. Cukauskas, Structural modifications induced by ion implantation in Nb-N thin-film superconductors, *J. Appl. Cryst.*, **14**, (1981) 51.
- [160] F. Fominaya, Nanocalorimétrie pour l'étude de couches minces et de micro-monocristaux : application a Mn_{12} -acetate, *Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble I*, (1997).
- [161] R. Cabanel, J. C. Joubert, J. Chaussy, J. Mazuer, New sputtered NbN_x films with high nitrogen concentrations : elaboration and properties, *Ex. Abstract VII Int. Conf. of Solid Compounds of Transition elements*, Vienne (1985) P2 A4.
- [162] Ph. Gandit, Réalisation d'un réfrigérateur à dilution et mise au point d'une méthode différentielle appliquée à la mesure de chaleurs spécifiques., *Thèse de docteur ingénieur de l'Université Scientifique et Médicale et de l'Institut National Polytechnique de Grenoble*, (1983).
- [163] K. Schwab, E. A. Henricksen, J. M. Worlock, M. L. Roukes, Measurement of the quantum of thermal conductance, *Nature*, **404**, (2000) 974.
- [164] Ch. Buzzi, Développement de bolomètres monolithiques silicium refroidis à 0.3K pour le satellite FIRST (Far Infrared and Submillimeter Telescope), *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I*, (1999).

- [165] E. del Barco, N. Vernier, J. M. Hernandez, J. Tejada, E. M. Chudnovsky, E. Molins, G. Bellessa, Quantum coherence in Fe_8 molecular magnet, *Europhys. Lett.*, **47**, (1999) 722.
- [166] G. Bellessa, High-spin tunneling in Fe_8 molecular magnet, *Europhys. Lett.*, **52**, (2000) 358.
- [167] F. Fominaya, P. Gandit, G. Gaudin, J. Chaussy, R. Sessoli, C. Sangregorio, Heat capacity anomalies in Fe_8 single crystal, *J. Magn. Magn. Mat.*, **195**, (1999) 253.
- [168] J. R. Friedman, Quantum tunneling and classical barrier reduction for a mesoscopic spin, *Phys. Rev. B*, **57**, (1998) 10291.
- [169] F. Torres, J. M. Hernández, X. Bohigas, J. Tejada, Giant and time-dependent magnetocaloric effect in high-spin molecular magnets, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, (2000) 3248.
- [170] F. L. Mettes, F. Luis, L. J. de Jongh, Observation of quantum relaxation and quantum coherence in mesoscopic molecular magnets, *A paraître dans Phys. Rev. B*.
- [171] X. X. Zhang, J. M. Hernandez, E. del Barco, J. Tejada, A. Roig, E. Molins, K. Wieghardt, Thermally assisted resonant quantum tunneling of magnetization in Fe_8 clusters., *J. Appl. Phys.*, **85**, (1999) 5633.
- [172] E. del Barco, J. M. Hernandez, M. Sales, J. Tejada, H. Rakoto and J. M. Broto, E. M. Chudnovsky, Spin-phonon avalanches in Mn_{12} acetate, *Phys. Rev. B*, **60**, (1999) 11898.
- [173] C. Paulsen, J.-G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, A. Caneschi, Studies of hysteresis in Mn_{12}AC , *J. Magn. Magn. Mat.*, **140-144**, (1995) 1891.
- [174] G. Bellessa, N. Vernier, B. Barbara, D. Gatteschi, Phonon-assisted Tunneling in high-spin molecules: Experimental evidence, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, (1999) 416.
- [175] Magnétisme - I Fondements, *Collection Grenoble Sciences - EDP Sciences*, (2000).
- [176] J. Villain, F. Hartman-Boutron, R. Sessoli, A. Rettori, Magnetic relaxation in big magnetic molecules, *Europhys. Lett.*, **27**, (1994) 159.
- [177] P. Politi, A. Rettori, F. F. Hartman-Boutron, J. Villain, Tunneling in mesoscopic magnetic molecules, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, (1995) 537.
- [178] A. L. Burin, N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, Comment on "Tunneling in mesoscopic magnetic molecules", *Phys. Rev. Lett.*, **76**, (1996) 3040.
- [179] A. Fort, E. Rettori, J. Villain, D. Gatteschi, R. Sessoli, Mixed quantum-thermal relaxation in Mn_{12} acetate molecules, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, (1998) 612.
- [180] J. Villain, A. Würger, A. Fort, A. Rettori, Effet tunnel dans les systèmes magnétiques : de la description microscopique et déterministe à l'équation maîtresse, *J. Phys. I France*, **7**, (1997) 1583.
- [181] F. Luis, J. Bartolomé, J. F. Fernández, Resonant magnetic quantum tunneling through thermally activated states, *Phys. Rev. B*, **57**, (1998) 505.
- [182] J. F. Fernández, J. Bartolomé, F. Luis, Resonant magnetic quantum tunneling through thermally activated states, *J. Appl. Phys.*, **83**, (1998) 6940.
- [183] J. F. Fernández, F. Luis, J. Bartolomé, Time dependent specific heat of a magnetic quantum tunneling system, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, (1998) 5659.
- [184] M. N. Leuenberger, D. Loss, Spin relaxation in Mn_{12} -acetate, *Europhys. Lett.*, **46**, (1999) 692.

- [185] E. M. Chudnovsky, D. A. Garanin, Crystal fields $-AS_z^2$ does not produce one-phonon transition with $\Delta S_z = \pm 2$ (Comment on [184]), *Europhys. Lett.*, **52**, (2000) 245.
- [186] M. N. Leuenberger, D. Loss, Reply to the comment [185], *Europhys. Lett.*, **52**, (2000) 247.
- [187] M. N. Leuenberger, D. Loss, Spin tunneling and phonon-assisted relaxation in Mn_{12} -acetate, *Phys. Rev. B*, **61**, (2000) 1286.
- [188] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, R. Ziolo, Resonant magnetization tunneling in Mn_{12} acetate: the absence of inhomogeneous hyperfine broadening, *Phys. Rev. B*, **58**, (1998) R14729.
- [189] R. Sessoli, Large magnetic anisotropy in high spin clusters; a route to magnetic hysteresis at the molecular level, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **273-274**, (1995) 801.
- [190] L. Thomas, A. Caneschi, B. Barbara, Nonexponential dynamic scaling of the magnetization relaxation in Mn_{12} acetate, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, (1999) 2398.
- [191] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, D. Gatteschi, Nuclear-spin-driven resonant tunneling of magnetization in Mn_{12} acetate., *Europhys. Lett.*, **47**, (1999) 254.
- [192] T. Pohjola, H. Schoeller, Spin dynamics of Mn_{12} -acetate in the thermally activated tunneling regime: ac susceptibility and magnetization relaxation., *Phys. Rev. B*, **62**, (2000) 15026.
- [193] T. Pohjola, H. Schoeller, Thermally activated magnetization tunneling in Mn_{12} -acetate: theory for strong transversal fields, *Physica B*, **284-288**, (2000) 1223.
- [194] K. Park, M. A. Novotny, N. S. Dalal, S. Hill, P. A. Rikvold, Effects of D-strains, g-strains, and dipolar interactions on EPR linewidths of the molecular magnets Fe_8 et Mn_{12} ., *Condensed Matter 0106276* (2001).
- [195] E. M. Chudnovsky, D. A. Garanin, Spin tunneling via dislocations in Mn_{12} acetate crystals, *Condensed Matter 0105195* (2001).
- [196] D. A. Garanin, E. M. Chudnovsky, Dislocation-induced spin tunneling in Mn_{12} acetate, *Condensed Matter 0105518* (2001).
- [197] E. M. Chudnovsky, D. A. Garanin, Tunneling and EPR linewidths due to dislocations in Mn_{12} acetate, *Condensed Matter 0107586* (2001).

Ce travail porte sur l'étude expérimentale et numérique du régime thermiquement activé de l'effet tunnel d'aimantation.

Les aimants moléculaires sont des systèmes très bien caractérisés, formés de molécules magnétiques toutes identiques arrangées régulièrement dans un réseau. L'étude présentée est basée sur des mesures de chaleur spécifique dépendante de la fréquence réalisées sur l'un d'entre eux, le Fe_8 de spin $S = 10$. Une interprétation de telles mesures montre qu'elles donnent accès à la dynamique d'un système avec les avantages de la chaleur spécifique : accès à toutes les excitations. La grandeur mesurée, définie dans le cadre de la réponse linéaire a une signification physique et sa partie imaginaire est reliée à la dissipation d'énergie libre. Un nanocalorimètre à haute résolution a été développé. Sa chaleur spécifique est très faible, typiquement de l'ordre de 1 nJ/K à 2 K et il permet la mesure d'échantillons, couches minces directement déposées sur le porte-échantillon ou monocristaux, de moins de 1 μg avec une résolution $\Delta C/C = 10^{-3}$ à 10^{-4} , dans une gamme de températures de 100 mK à 10 K sous champ magnétique. Les mesures effectuées sur le Fe_8 en fonction de la température et du champ magnétique montrent des signatures claires de l'effet tunnel résonant. Elles permettent d'obtenir le temps de relaxation de l'aimantation d'un puits à l'autre. Un modèle développé sur la base d'une description de Fe_8 en multiplet $S = 10$, de l'interaction spin-phonon et d'un élargissement supplémentaire dû à une distribution de champs magnétiques reproduit les résultats expérimentaux de façon excellente. Il permet de mettre en évidence de nouvelles excitations qui ne peuvent être décrites dans le multiplet $S = 10$ et que nous pensons dues à des transitions dans des multiplets excités.

Mots Clefs : Effet tunnel quantique d'aimantation, Aimants moléculaires, Régime thermiquement activé, Chaleur spécifique dynamique, Nanocalorimétrie, Interaction spin-phonon, Fe_8 .

This thesis deals with the experimental and numerical study of the quantum tunneling of the magnetization in the thermally activated regime.

Molecular magnets are well defined magnetic systems formed of identical molecules arranged within a crystal lattice. Our study is based on frequency dependent specific heat measurements performed on one of these magnets, Fe_8 spin $S = 10$. It is shown that such measurements give access to the dynamic of the system with the advantages of specific heat experiment : coupling to every modes of the system. The measured quantity, defined in the framework of the linear response theory has a physical meaning and its imaginary part is related to the dissipation of free energy. A high resolution nanocalorimeter has been developed. Its specific heat is very small, typically of the order of 1 nJ/K at 2 K. It allows measurements of samples of less than 1 μg , such as thin layers directly deposited on the sample-holder or single crystals with a resolution $\Delta C/C = 10^{-3}$ to 10^{-4} , in a temperature range of 100 mK to 10 K with magnetic field. Measurements performed on Fe_8 as a function of temperature and magnetic field exhibit clear signatures of the resonant tunneling. The relaxation time of the magnetization from one well to the other is extracted from these measurements. A model has been developed on the basis of a description of Fe_8 as a $S = 10$ multiplet, including the spin-phonon interaction and an additional broadening due to a distribution of magnetic fields. The results of this model are in excellent agreement with experimental data. It demonstrates new excitations that cannot be described in the $S = 10$ multiplet, but could be due to transitions in excited multiplet.

Keywords : Magnetization quantum tunneling, Molecular Magnets, Thermally activated regime, Dynamic specific heat, Nanocalorimetry, Spin-phonon interaction. Fe_8 .

