



HAL
open science

Effets quantiques mésoscopiques d'ions de terres rares faiblement couplés

Romain Giraud

► **To cite this version:**

Romain Giraud. Effets quantiques mésoscopiques d'ions de terres rares faiblement couplés. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2002. Français. NNT: . tel-00007452

HAL Id: tel-00007452

<https://theses.hal.science/tel-00007452>

Submitted on 18 Nov 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER — GRENOBLE 1
SCIENCES ET GÉOGRAPHIE

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER

Discipline : physique

présentée et soutenue publiquement

par

Romain GIRAUD

le 28 Octobre 2002

EFFETS QUANTIQUES MESOSCOPIQUES D'IONS DE
TERRES RARES FAIBLEMENT COUPLES

Directeur de thèse :

Bernard BARBARA

COMPOSITION DU JURY :

M. Elie BELORIZKY, président ;
M. Albert FERT, rapporteur ;
Mme. Françoise HIPPERT, rapporteur ;
M. Philippe STAMP, rapporteur ;
M. Jean-Claude VIAL, examinateur ;
M. Wolfgang WERNSDORFER, examinateur ;
M. Bernard BARBARA.

“Les plus petits cadeaux, ceux qui ne valent presque rien et qu’on peut facilement remplacer, chacun en reconnaît la dette, alors que personne ne s’estime en rien redevable du temps qu’on lui accorde, c’est à dire de la seule chose qu’il ne peut pas nous rendre, fût-il le plus reconnaissant des hommes.”

SÉNÈQUE.

A ma famille,
à mes amis,
et à tous ceux qui savent eux aussi
partager leur temps de bon coeur.

Remerciements

Trois années de thèse, après mon stage de DEA, à travailler avec Bernard Barbara. A l'image de nos discussions passionnées dans les trains de France et de Navarre, j'ai pu profiter au quotidien de son immense expérience, qui ne se limite bien sûr pas au magnétisme, partager son enthousiasme sans limite, et voyager ! J'ai ainsi pris un goût certain à m'enrichir de ces rencontres avec des chercheurs de toutes les cultures. Parmi ce qui a le plus compté pour moi, il y a cette grande liberté qu'il a su me laisser, tout en gardant une aussi grande disponibilité. Enfin et surtout, pour parler un peu de l'homme au-delà du chercheur, j'ai pu apprécier ses qualités humaines exceptionnelles, des qualités qu'il partage avec tous les siens. Qu'il trouve en ces quelques lignes l'expression de ma profonde gratitude, pour tout ce qu'il m'apporte et pour son soutien, et toute l'affection que je lui porte.

Je tiens sincèrement à remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse, qui m'ont fait l'honneur d'y participer, à commencer par le président du jury, Elie Belorizky, les rapporteurs Albert Fert, Françoise Hippert et Philippe Stamp, et enfin les examinateurs, Jean-Claude Vial et Wolfgang Wernsdorfer. Que Philippe Stamp, qui a bravé de violentes tempêtes pour venir à la soutenance et passé une nuit inconfortable à Schiphol, soit convaincu de ma très grande reconnaissance.

Pour leur accueil chaleureux et leur bienveillance, je remercie les directeurs du Laboratoire de Magnétisme Louis Néel, Dominique Givord et Claudine Lacroix.

Merci à tous ceux que j'ai pu côtoyer en travaillant, et qui savent rendre le laboratoire si agréable. Irinel Chiorescu, avec qui j'ai partagé mon bureau au début de ma thèse, est un chercheur avec lequel j'aurai grand plaisir à travailler à nouveau dès que l'occasion se présentera. Il m'a guidé dans mes premières 'manips' et m'a transmis toutes ses connaissances, même en informatique (sans lui, j'aurais sans doute rédigé ma thèse sous Word -sic !-), et je lui en suis très reconnaissant. Merci aussi à Wolfgang Wernsdorfer pour ces nuits de manip au micro-SQUID et ses 'astuces' d'expérimentateur chevronné. J'ai aussi beaucoup apprécié nos discussions, même les plus longues ! Au chapitre des remerciements, Eric Eyraud tient une place toute particulière puisqu'il m'a initié aux joies du 'vieux' magnétomètre à SQUID du laboratoire et a toujours su être là en cas de besoin, sa disponibilité étant à la mesure de son savoir-faire et de ses connaissances. Je n'oublie pas les autres ITA, Philippe David, Richard Haettel et Didier Dufeu notamment, mais aussi Annick Liénard, Jean-Claude Genna, Jean-Claude Tissot, Serge Biston et Jean-Claude Cotillard, ainsi que toute l'équipe administrative, Isabelle, Véronique, Sabine et Eliane. Bien

sûr, il y a aussi tous les autres chercheurs du laboratoire avec qui j'ai pu discuter : de magnétisme moléculaire avec Rafik Ballou, de systèmes frustrés avec Benjamin Canal, de RPE et de transport avec Jacques Pierre et Laurent Ranno, d'orientation de cristaux avec les 'cours' improvisés de Rose-Marie Galéra, de magnéto-optique avec Yves Souche, du bateau 'teuf-teuf' avec Pierre Molho, et j'en passe... Je pense aussi à Nora Demsey, Jean-Louis Porteseil, Mehdi Amara, Denis Schmidt, Gérard Fillon, Jean Voiron et Claire Meyer. Je remercie aussi Jean-Christophe Toussaint et Edgar Bonet pour nos discussions, leur bienveillance et leur disponibilité. Avec Dominique Fournier et Julien Michel, ils m'ont aussi aidé à surmonter les difficultés des nouvelles technologies de l'information, et parfois même leurs 'bugs' !

Merci à tous les thésards et post-docs, en particulier ceux qui ont peuplé le laboratoire le week-end pour mieux rompre la solitude des couloirs, de Maged à Christophe, en passant par Raluca et les autres 'franco-roumains' Luana, Gaby, Vasile, Simona et Sorana, mais on rencontrait aussi Anna, Clarisse, Mouna, Alberic, Maxime, Hiro, Hai, Mustafa, Emmanuel, Yan, Marlio et Julio, sans oublier Franck un ancien stagiaire de DEA. Parmi les autochtones de laboratoires voisins, il y avait notamment Vincent et Enno, et tous mes camarades de DEA.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement tous les chercheurs, d'autres laboratoires notamment, qui m'ont ouvert leur porte. Ceux qui m'ont sans doute le plus marqué sont Jean-Claude Vial du Laboratoire de Spectrométrie Physique (que j'ai connu grâce à Joël Cibert et dont j'ai écumé les 'fonds de tiroirs' remplis de monocristaux dilués) notamment pour ses grandes qualités humaines et son sens physique au moins aussi important, ainsi que, pour les mêmes raisons, Catherine Bougerol et Pierre Bordet du Laboratoire de Cristallographie qui m'ont aidé à mieux comprendre le cristal LiYF_4 et à utiliser 'Diamond' pour dessiner les jolies figures de ma thèse. Ma sincère et durable sympathie leur est acquise, et je tiens à leur témoigner ma profonde gratitude. Je remercie aussi chaleureusement Jean-François Cavaignac pour ses conseils éclairés sur la stabilité du noyau des ions de terres rares non Kramers, et Bernard Ferrand qui a su me faire confiance pour de nouveaux projets avec CaWO_4 . Je conserve aussi un très bon souvenir de mon passage au Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses et des discussions avec Louis Jansen, tout comme d'une courte visite à Dominique Mailly au Laboratoire de Microstructures et de Microélectronique. Il y a en plus toute la communauté du magnétisme moléculaire : des physiciens comme Carley Paulsen ou Rodolphe Clérac, des chimistes comme Michel Verdaguer ou Joulia Larionova, ou encore les deux comme Dante Gatteschi.

Nous avons en outre bénéficié de plusieurs collaborations dans le cadre de ce travail. Je remercie ainsi Pascal Lejay pour m'avoir permis d'utiliser sa scie à fil, dont j'ai poussé les limites en taillant des lames de 200 microns d'épaisseur, et j'exprime ma gratitude à Joël et Abdel pour leur aide précieuse et leur sympathie. Pour les cristaux de terres rares dilués, nous avons eu des contacts étroits avec Marie-France Joubert et Jean-Claude Gàcon du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux

Luminescents à Lyon, où j'ai rencontré, un peu par hasard, Irina Razumova. Grâce à elle, j'ai pu établir des liens très forts avec Alexandra Tkachuk, envers qui je serai à jamais profondément reconnaissant. Elle a eu le courage de prendre le risque de faire confiance à un 'jeune loup' et de lire mes longs mails sur le magnétisme mésoscopique. J'espère vraiment qu'un prochain contrat INTAS sur la dynamique quantique des ions Ho^{3+} pourra lui apporter une partie des financements qui manquent cruellement aux laboratoires de l'ex-union soviétique.

Autant le dire, j'ai une affection particulière pour les chercheurs 'russes', et plus particulièrement pour Anatolii Zvezdin et Boris Malkin. Leur sincérité et leur chaleur sont à l'image des très grands physiciens qu'ils sont devenus, et j'ai énormément appris à leur contact. En particulier, faire de la physique avec Anatolii Zvezdin sur les sentiers ensoleillés du Vercors fut un plaisir extraordinaire, et je le remercie de s'être occupé de remplir ma bibliothèque avec quelques tomes des Landau-Lifschitz. Je remercie les chercheurs à qui j'ai écrit de longs mails, sans les connaître, et qui m'ont répondu et entretenu nos discussions, comme Boris Malkin (de la république du Tatarstan!) et Roger Mac Farlane (IBM Almaden). J'ai su profiter de toute leur expérience en spectroscopie, et j'ai pu enrichir mon approche du magnétisme mésoscopique en leur expliquant, avec leur vocabulaire, notre travail. Je n'oublie pas non plus John Heber (à Darmstadt) et Glynn Jones (à l'université de Canterbury en Nouvelle Zélande) pour les paires d'ions de terres rares. J'ai aussi eu la chance de rencontrer aux Houches, grâce à Bertand Fourcade, puis à l'Institut de Physique Théorique de Santa Barbara, Walter Kohn, dont l'humour et la simplicité agrémentent les discussions les plus sérieuses. A l'institut Spinoza à Utrecht, Anthony Legget m'avait laissé la même impression de force tranquille, en un peu plus discret. Comment ne pas se trouver des modèles après ce genre d'expériences uniques ?

Au cours de ces années d'études, des classes prépas jusqu'à la thèse, j'ai énormément appris de mes professeurs. Leurs enseignements m'ont apporté savoir, rigueur et autonomie. Leur influence est certaine et me marquera pour toujours. Ils sont évidemment trop nombreux pour tous les citer ici, mais je ne les oublie pas. Parmi eux, il y a eu mes directeurs d'école et de DEA, Claire Schlenker et Joël Cibert, qui m'ont toujours soutenu dans mon parcours, et je leur en suis extrêmement reconnaissant. Je tiens aussi à témoigner ma profonde sympathie à Joseph Lajzerowicz, et souligner autant nos relations chaleureuses que son immense savoir, dont il me fait profiter à chacune de nos discussions passionnées.

J'ai bien sûr une pensée toute particulière pour mes amis et ma famille, leur indispensable présence ayant souvent contrasté mes absences... ou trop nombreux retards, ainsi que pour tous ceux que j'ai privés de ce temps qui nous est si cher... tous ceux qui ne verront pas cette thèse.

Enfin, il y a celle qui a passé des repas et des nuits à m'attendre, et qui m'a sans cesse soutenu, par son amour et sa présence...

Trois années de thèse qui me laisseront un souvenir inoubliable.

Table des matières

Introduction	13
I Le magnétisme mésoscopique	19
Problématique	21
1 Eléments de théorie : rappels	27
1.1 Symétrie axiale et brisure de symétrie (effet tunnel)	28
1.1.1 Hamiltonien de spin et matrice représentation	29
1.1.2 Détermination théorique des écarts tunnels	30
1.2 Effet tunnel sans dissipation	31
1.2.1 Mécanisme de Landau-Zener	33
1.2.2 Cohérence quantique	36
1.2.3 Interférences et parité de spin	38
1.3 Effet tunnel avec dissipation/décohérence :	
le rôle crucial de l'environnement	40
1.3.1 De l'opérateur matrice densité aux équations maîtresses	40
1.3.2 Dissipation/décohérence : bains de bosons et de spins	41
1.3.3 Effet tunnel thermiquement activé	45
1.3.4 Spins nucléaires	47
2 Les aimants moléculaires	49
2.1 Hamiltonien de spin, anisotropie	50
2.2 Dynamique quantique de l'agrégat moléculaire Mn_{12} -ac.	52
2.2.1 A haute température :	
activation thermique au dessus de la barrière	52
2.2.2 En dessous de la température de blocage :	
effet tunnel thermiquement activé/assisté	53
2.2.3 A très basse température : effet tunnel sur le niveau fondamental	54

2.3	Effets de l'environnement :	
	interactions dipolaires et hyperfines, désordre	55
2.4	Détermination expérimentale des écarts tunnels :	
	interférences quantiques, effets de parité de spin	58
2.5	Molécules à bas spin et interactions spin-phonons	61
3	Physique atomique et Mésoscopie	63
3.1	Généralités : mésoscopie en optique	63
3.2	Le magnétisme des ions de terres rares quasi-isolés peut-il être méso-	
	scopique?	64
3.2.1	Les ions de terres rares et leur environnement de champ cristallin	64
3.2.2	Choix de la matrice d'accueil et du degré de dilution	67
3.2.3	Dynamique quantique (à un ion) de retournement du moment	
	magnétique : choix de la terre rare	70
3.3	A propos de la relaxation paramagnétique	73
3.3.1	Interactions spin-phonons	74
3.3.2	Interactions spin-spin	77
II	Techniques expérimentales	81
4	Magnétométrie conventionnelle à SQUID	85
4.1	Extraction conventionnelle	85
4.2	Susceptibilité alternative	86
4.3	Echantillon vibrant : une grande précision de mesure pour les signaux	
	de faible amplitude	86
5	Magnétométrie à micro-SQUID(s)	89
III	Dynamique quantique de retournement de l'aimanta-	
	tion dans un ensemble de moments magnétiques d'ions Ho^{3+}	
	dilués	93
6	La série $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$	97
6.1	Structure	97
6.2	Ferromagnétisme et phase verre de spin ; Transition de phase quantique	102
6.3	Dynamique des ions paramagnétiques	102
6.3.1	Champ cristallin et barrière d'anisotropie	103
6.3.2	Couplage hyperfin	107
6.3.3	Transitions spin-phonons, effet du goulot d'étranglement de	
	phonons (phonon bottleneck) et rôle de la vitesse de balayage	110

7	Dynamique d'un système métastable à l'équilibre thermique : effet tunnel du moment magnétique d'un ion Ho^{3+} quasi-isolé	115
7.1	Relaxation quantique aux croisements évités	115
7.2	Effet d'un champ magnétique transverse	119
7.2.1	Accélération de la dynamique quantique	119
7.2.2	Kramers contre non-Kramers...	121
7.2.3	Interférences quantiques : phase de Berry	125
7.3	Effet des interactions dipolaires	128
7.4	Effet des spins nucléaires -ions diamagnétiques-	132
7.4.1	Environnement dynamique : fenêtre tunnel	132
7.4.2	Ecarts tunnel : de l'importance de l'effet conjugué du couplage hyperfine et du champ cristallin	134
7.5	Rôle des phonons	135
7.5.1	Effet tunnel thermiquement activé	135
7.5.2	De la relaxation d'un état métastable à l'évolution d'un état fortement hors d'équilibre	138
8	Dynamique quantique d'un système fortement hors d'équilibre : cas d'un ensemble d'ions Ho^{3+} faiblement couplés	141
8.1	Effet de la température	141
8.2	Interactions spin-phonon et spin-spin : $T_1(H_z)$ et $T_2(H_z)$	144
8.2.1	Des phonons très résonants : $T_1(H_z)$	144
8.2.2	Relaxations croisées ('cross-spin relaxations') : $T_2(H_z)$	145
8.3	Effet d'un champ magnétique transverse	152
8.4	Détermination expérimentale de la constante hyperfine A_J	153
8.5	Susceptibilité dynamique	153
8.5.1	Rôles de la fréquence d'excitation et de la température	154
8.5.2	Effet d'un champ statique : observation de l'effet tunnel ther- miquement activé et de la relaxation spin-spin	155
8.5.3	Effet de parité dû au spin nucléaire	159
8.5.4	Effet de la concentration	159
8.6	Dynamique d'une paire d'ions Ho^{3+} quasi-isolée	160
9	Perspectives	163
9.1	Magnéto-optique et Cohérence quantique	163
9.2	Dissipation et décohérence induites par les porteurs libres : semi- conducteurs semi-magnétiques dopés en ions Ho^{3+}	166
9.3	Métaux et ions Ho^{3+} faiblement couplés ; Phénomènes collectifs	167
	Conclusion	171

Annexes	177
A-1 Environnements de champ cristallin	177
A-2 Spins nucléaires des ions diamagnétiques	181
Bibliographie	182
Liste de publications	199
Résumés	200

Introduction

Contexte

Le magnétisme mésoscopique s'est considérablement développé, depuis près de dix ans, grâce à l'extraordinaire apport du magnétisme moléculaire rendant possible l'étude détaillée d'agrégats nanoscopiques d'oxydes de métaux de transition (groupe du fer). En particulier, la mise en évidence d'une dynamique quantique lente (effet tunnel de l'aimantation), observable à basses températures, a peu à peu conduit notre communauté à mieux comprendre le rôle crucial joué par l'environnement en mésoscopie, que ce dernier soit de nature quasi-statique (élargissement inhomogène lié aux interactions dipolaires avec les autres spins électroniques et/ou au désordre cristallin) ou de nature dynamique (élargissement homogène associé aux interactions hyperfines ou au couplage spin-phonons).

Cependant, malgré la qualité des monocristaux obtenus en chimie moléculaire, les études sont limitées par l'existence de défauts au sein d'un cristal qui, bien souvent, se dégrade au cours du temps (oxydation, évaporation du solvant hors de la solution mère, tenue mécanique lors de cyclages thermiques,...). Même des cristaux relativement stables, comme $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ ou Fe_8 , présentent différents isomères ou des défauts de croissance (lacunes -de solvant-, macles,...) qui font l'objet de discussions/controverses, allant même jusqu'à l'introduction de dislocations dans certains travaux. L'ensemble de ces écarts à la perfection d'un ordre cristallin tridimensionnel se traduit, principalement, par l'existence d'une distribution des paramètres de champ cristallin, et représente donc une source d'élargissement inhomogène supplémentaire. En outre, la distance entre agrégats étant fixée, il n'est pas possible de modifier les interactions dipolaires, ce qui rend plus difficile l'évaluation de l'importance relative de ces deux contributions. Enfin, jusqu'à maintenant tous les aimants moléculaires sont isolants et ne permettent donc pas, pour l'instant, d'étudier les effets de dissipation/décohérence induits par l'interaction d'un spin mésoscopique avec un bain de porteurs libres (électrons ou trous de conduction).

Les ions de terres rares quasi-isolés représentent une alternative possible aux agrégats moléculaires. Nous verrons en effet que, dans certains cas, la relaxation du moment magnétique localisé d'ions quasi-isolés possède un caractère mésoscopique

marqué, permettant l'étude d'une dynamique quantique lente à très basse température. Ces ions sont dilués, plus ou moins fortement, dans un monocristal inorganique non magnétique, de très haute qualité cristalline, et qui peut être conducteur. De plus, le degré de dilution permet de modifier la valeur moyenne des interactions dipolaires dans le système. Remarquons enfin la souplesse de ces composés, en physique de la matière condensée, qui permettent d'étudier la dynamique d'un ion dans un environnement de champ cristallin quasi-identique tout en modifiant son environnement hyperfin proche (différence entre les fluorures et les oxydes). Dans ce contexte, ces ions de terres rares au comportement mésoscopique devraient permettre une étude plus détaillée, par rapport au cas des aimants moléculaires, de l'importance relative des différentes sources d'élargissement homogène (degrés de liberté localisés -spins nucléaires- ou délocalisés -porteurs libres, phonons-), notamment grâce à l'apport des semi-conducteurs semi-magnétiques dopés avec des terres rares, et donc de mieux comprendre les mécanismes microscopiques associés à l'effet tunnel de l'aimantation. Parmi les effets quantiques attendus, la difficile observation de la cohérence quantique tient une place toute particulière. Jusqu'ici, les trop fortes fluctuations du champ local (notamment d'origine hyperfine) conduisaient à des temps de décohérence plus courts que les temps de mesure associés aux techniques expérimentales accessibles les plus rapides (RPE, RMN), et surtout bien plus courts que la période des oscillations de Rabi lors des résonances, l'effet tunnel étant alors qualifié d'incohérent (même si l'existence de l'effet tunnel implique un certain degré de cohérence entre états). Dans le cas des ions de terres rares, le choix de la matrice d'accueil permet de contrôler un peu mieux ces champs fluctuants (minimisés dans les oxydes, par exemple) et le spin nucléaire de la terre rare est gelé à basse température. Plus important encore, les cristaux isolants sont transparents, ce qui permet d'envisager des mesures de la dynamique de l'aimantation par des techniques de magnéto-optique, ouvrant une voie sérieuse vers l'observation de la cohérence quantique en magnétisme (probablement en appliquant un champ transverse pour accélérer la dynamique) et la mesure des oscillations de Rabi. Là encore, les semi-conducteurs semi-magnétiques dopés avec des terres rares offrent l'avantage d'utiliser ces mêmes effets (Kerr ou Faraday) pour étudier les mécanismes de dissipation/décohérence induits par les porteurs libres.

Rappelons pour finir, que ces études s'inscrivent dans le cadre plus général de la physique mésoscopique et de la mécanique quantique non stationnaire, et que leur but avoué est de contribuer pleinement au développement croissant de l'information quantique ('quantum bits') ainsi qu'à l'étude des processus de décohérence en physique du solide (transition quantique-classique, théorie de la mesure).

Présentation du sujet

Quel peut-être l'apport de la physique atomique au magnétisme mésoscopique ?
L'objet de cette thèse consiste à répondre à cette question en décrivant les effets

quantiques mésoscopiques d'ions de terres rares faiblement couplés et équivalents. L'idée originelle repose à la fois sur l'important moment magnétique atomique des terres rares (notamment, dans le cas des ions dits lourds) et sur la très forte anisotropie de champ cristallin ressentie par les éléments dont le moment cinétique orbital est non nul. En les diluant fortement au sein d'une matrice d'accueil monocristalline et non magnétique, chaque ion possède le même environnement (de champ cristallin bien sûr, mais aussi de spins nucléaires et de déformations élastiques). La possibilité de coupler des multiplets fondamentaux de différente nature à des symétries de champ cristallin variées assure la diversité du problème. En outre, les interactions dominantes entre terres rares, d'origine dipolaire dans un cristal isolant et/ou d'échange dans une matrice (semi-)conductrice, sont suffisamment faibles dans le régime de très forte dilution (notamment par rapport aux écarts entre niveaux d'énergie et à l'énergie thermique) pour éviter tout phénomène collectif. On peut ainsi accéder directement, par la mesure d'un nombre d'Avogadro d'ions dilués, aux moyennes statistiques des grandeurs caractérisant une seule terre rare et, en particulier, étudier la dynamique du moment magnétique d'un ion quasi-isolé.

Cette dynamique peut résulter soit de l'interaction d'un moment magnétique central avec son environnement dissipatif, soit d'une évolution temporelle des états du système (mécanique quantique non stationnaire) -les deux mécanismes pouvant se révéler plus ou moins liés l'un à l'autre-. Le leitmotiv consistera en la comparaison de temps caractéristiques (temps de mesure, temps d'activation thermique, temps de vie des niveaux excités, temps de relaxation spin-phonons ou spin-spin, temps de relaxation quantique, période de Rabi -fluctuations quantiques-, temps de décohérence). Rappelons enfin que le magnétisme mésoscopique était, jusqu'ici, le monopole des aimants moléculaires. A ce titre, la comparaison entre ces deux types de systèmes sera quasi permanente. On verra en particulier que la physique incriminée est presque analogue, si bien que la connaissance de l'un est très souvent transposable à l'autre. Le magnétisme mésoscopique est probablement arrivé aujourd'hui à maturité et les aimants moléculaires, tout comme les ions de terres rares, oeuvrent à son développement de plus en plus rapide et sont, surtout, complémentaires.

Présentation du manuscrit

Ce manuscrit comporte trois parties distinctes et une annexe.

La première partie permet d'introduire le magnétisme mésoscopique et les effets quantiques associés (effet tunnel de l'aimantation, cohérence quantique, interférences quantiques et effets de parité de spin, dissipation/décohérence), ainsi que des rappels théoriques. Des formulations simples et marquantes du problème seront proposées pour introduire les concepts fondamentaux associés à la physique mésoscopique ou à la mécanique quantique non stationnaire. Des résultats expérimentaux, principalement ceux que nous avons obtenus en début de thèse sur l'agrégat moléculaire Mn_{12} -ac, serviront ensuite à illustrer les descriptions précédentes. Enfin, nous pré-

senterons les notions de physique atomique nécessaires à la compréhension de ce travail. A cette occasion, on cherchera notamment à justifier l'idée qu'un ion de terre rare quasi-isolé peut être l'objet de fluctuations quantiques lentes.

Les différentes techniques de mesure seront ensuite abordées dans une deuxième partie (avec, notamment, une description du SQUID Quantum Design récemment installé au laboratoire), en insistant sur le rôle crucial joué par la technique micro-SQUID, avant d'aborder l'étude expérimentale dans une troisième partie.

Cette dernière se compose de quatre chapitres distincts (chaps. 6 à 9). Après une description détaillée du système étudié, le sixième chapitre reformule la problématique en l'adaptant au cas d'un ensemble d'ions de terres rares faiblement couplés. Les idées maîtresses qui y seront discutées tournent autour de la relaxation paramagnétique, en présence d'un phénomène de goulot d'étranglement des phonons ('phonon bottleneck') ou non. A très basse température ($T < 1$ K), ces différents comportements conduisent à l'existence de deux régimes dynamiques très différents : la *dynamique quantique d'un état métastable induit par un champ magnétique (effet tunnel du moment magnétique d'un ion quasi-isolé)*, en dessous d'une température dite de blocage, et la *dynamique d'un système mis fortement hors d'équilibre* par un balayage rapide du champ magnétique (chapitres 7 et 8). Le rôle conjugué des interactions spin-phonons et des relaxations croisées spin-spin ('cross-relaxation') sera discuté. En particulier, le régime fortement hors d'équilibre est étudié pour la première fois en magnétisme mésoscopique. Nous démontrons que de nouveaux sauts d'aimantation ou anomalies de susceptibilité alternative trouvent une explication très convaincante sur la base d'une dynamique quantique à plusieurs corps, notamment de paires d'ions Ho^{3+} faiblement couplés par interactions dipolaires. Au-delà d'une représentation à un seul centre tunnel, le diagramme Zeeman à deux ions permet à nouveau d'interpréter l'ensemble des résultats en terme de croisements de niveaux d'énergie. Deux nouveaux mécanismes de relaxation quantique par effet tunnel sont clairement mis en évidence : les transitions de *co-tunnel* et l'effet tunnel à un ion *décalé* par les interactions dipolaires. Pour autant, le diagramme Zeeman à un centre tunnel ne trouve de limite, dans la discussion de la relaxation quantique, que dans son interprétation en terme de croisements évités. En réalité, l'approche complémentaire basée sur des transitions simultanées, et conservant l'énergie du système, permet d'extraire toute la quintessence de cette représentation qui, malgré sa simplicité, s'avère aussi être efficace pour discuter les transitions tunnel collectives. L'interaction (dipolaire) hyperfine, à l'origine de l'équidistance des niveaux hyperfins, fait de $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ un système modèle, par rapport aux aimants moléculaires, pour l'étude de la *dynamique quantique à plusieurs corps*.

Enfin, nous avons choisi de décrire les nombreuses perspectives de ce travail de thèse dans un neuvième et dernier chapitre, afin notamment d'en expliciter la faisabilité. Ce sera notamment l'occasion de revenir sur le cristal CaWO_4 , un système quasiment sans spins nucléaires (sélection isotopique du tungstène nécessaire), qui

peut se révéler être un excellent candidat pour l'observation de la cohérence quantique en magnétisme. Pour terminer, l'étude de la dissipation/décohérence induite par les porteurs libres sera justifiée par la description de mesures préliminaires obtenues sur deux composés monocristallins massifs faiblement dopés en ions Ho^{3+} , l'un étant semi-conducteur et l'autre métallique. En outre, l'introduction des relaxations croisées en régime tunnel pourrait apporter de nouveaux éléments pour la compréhension des fluctuations quantiques dans systèmes complexes, comme les verres de spin, tout en soulignant le rôle clé des interactions anisotropes.

Première partie

Le magnétisme mésoscopique

Problématique

Le problème posé consiste à étudier la dynamique de l'aimantation d'un système à forte anisotropie uniaxiale. Celle-ci conduit à favoriser en énergie les états d'aimantation dont la projection moyenne selon l'axe de facile aimantation (choisi comme axe de quantification et noté Oz) est maximale, 'aimantation orientée vers le haut ou vers le bas'.

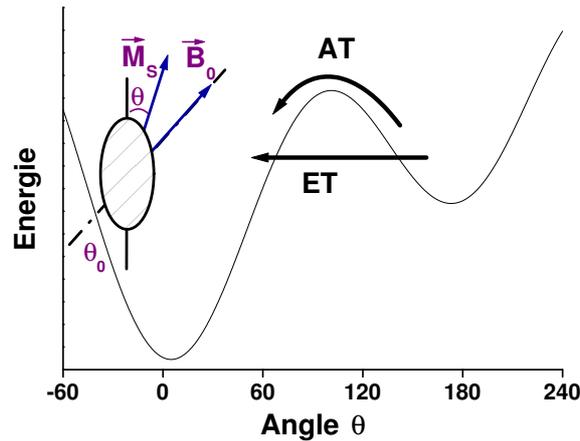


FIG. 1 – Représentation schématique des mécanismes de renversement du moment magnétique dans un potentiel uniaxial, en présence d'une induction magnétique \vec{B}_0 . A haute température, l'activation thermique (AT) *au-dessus* de la barrière d'anisotropie domine la relaxation. Au contraire, les fluctuations thermiques sont trop lentes à basse température, mais l'aimantation peut encore évoluer par effet tunnel (ET) *sous* la barrière, si cette dernière est suffisamment 'transparente'.

Classiquement, une symétrie axiale engendre une structure du potentiel en double puits séparé par une barrière d'énergie. Ce potentiel peut être représenté soit en fonction de l'angle θ entre l'axe de facile aimantation et le vecteur aimantation \vec{M}_S -cf. Fig. 1-, soit, de manière équivalente, en fonction de la composante projetée de l'aimantation $M_z = M_S \cos \theta$. L'application d'un champ magnétique H_z , colinéaire à l'axe facile, permet de rendre le puits dissymétrique, i.e. favorise l'un des deux états,

haut ou bas, l'autre devenant métastable pour des champs inférieurs au champ d'anisotropie. En revanche, l'application d'un champ magnétique H_T , perpendiculaire à l'axe facile, conserve la symétrie du puits. Son principal effet est de diminuer la hauteur de la barrière d'anisotropie (les positions des minima dans l'espace angulaire sont aussi modifiées), jusqu'à l'annuler pour le champ d'anisotropie H_A (c'est la définition de H_A). Cette description correspond au cas d'une particule classique, et sert de base à la compréhension du retournement de l'aimantation des particules magnétiques monodomaines (modèle de Stoner-Wohlfarth à $T = 0$ K [Stoner48] et modèle de Néel-Brown à température finie [Néel49, Brown63]). De telles particules possèdent un paramètre d'ordre continu à deux degrés de liberté. Elles correspondent au cas où l'énergie du système peut être décrite par une fonction continue des coordonnées de spin (Lagrangien). Autrement dit, la séparation des nombreux niveaux d'énergie est très inférieure à leur élargissement (ce dernier résultant de l'interaction du moment magnétique avec son environnement). En outre, les répulsions Δ entre niveaux sont infiniment faibles en champ nul, i.e. que les fluctuations quantiques $\tau_{qu} \approx \hbar/\Delta$ sont infiniment lentes : le système est alors complètement décrit par la mécanique classique. Pour se retourner, dans un champ inférieur au champ d'anisotropie, une particule magnétique doit franchir la barrière d'énergie, séparant les deux sens opposés de l'aimantation, par *activation thermique*. On peut définir un temps d'activation thermique, τ_{th} , décrit par une loi d'Arrhénius qui fait intervenir à la fois la barrière d'énergie $E_B(H_z, H_T)$, la température T et un temps microscopique τ_0 (ou temps d'essai) associé aux interactions spin-phonons.

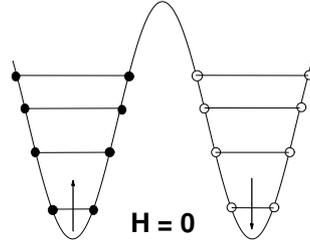


FIG. 2 – Quantification des niveaux d'énergie dans les puits. En présence d'une très faible brisure de la symétrie axiale, les états dans un puits sont d'autant plus localisés qu'ils sont bas en énergie (dans le sens d'un écart tunnel Δ plus petit). A noter que la largeur des niveaux représentés ne correspond *pas* à une étendue de la fonction d'onde dans l'espace angulaire. En réalité, ces niveaux correspondent à des orbitales localisées *sur* la courbe de potentiel, comme schématisé par les ronds noirs (pleins ou vides selon le puits).

Cependant, pour des objets très petits, de taille nanométrique, la quantification des niveaux doit être prise en compte (i.e. que la séparation des niveaux devient comparable ou supérieure à leur élargissement), et le système doit alors être décrit par un Hamiltonien H . Dans un problème à anisotropie axiale, ces niveaux sont

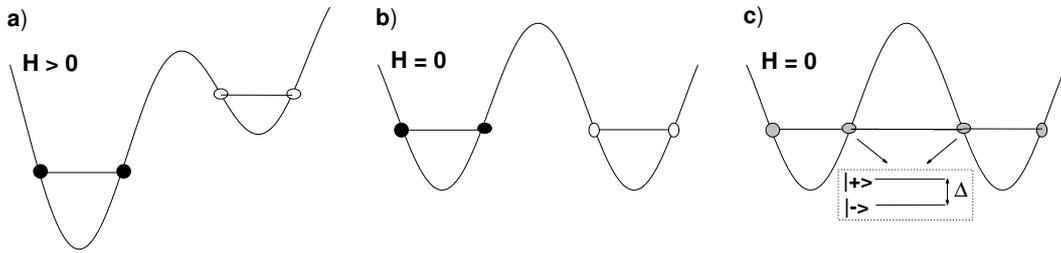


FIG. 3 – Représentation schématique : a) de l'état hors résonance, b) de l'état en résonance sans brisure de symétrie : effet tunnel interdit (les états localisés, très grossièrement suggérés par les ronds noirs, sont analogues au cas précédent - hors résonance-) et, c) de la répulsion Δ entre deux états résonants couplés par un abaissement de symétrie : effet tunnel autorisé (les états propres, ronds grisés sur la figure, sont des combinaisons symétrique $|+\rangle$ et antisymétrique $|-\rangle$ des états localisés).

répartis dans chaque puits sur la barrière d'anisotropie, comme représenté dans les Fig. 2 et Fig. 3 (pour cette dernière, seul le niveau fondamental de chaque puits est représenté). Pour certains champs H_z , et en présence d'une brisure de la symétrie axiale (Fig. 3c), des répulsions peuvent exister entre niveaux quasi-dégénérés (croisements évités) situés de part et d'autre de la barrière d'énergie, i.e. dont la projection moyenne selon l'axe de quantification est positive (état d'aimantation orientée vers le haut) ou négative (état d'aimantation orientée vers le bas). Les fonctions d'onde localisées dans chacun des puits, comme suggéré par les ronds noirs dans la Fig. 3 (pleins ou vides selon le puits), se trouvent alors dans un état de superposition au voisinage de ces croisements évités (ronds grisés). En résonance, les états propres du système correspondent aux combinaisons symétriques et antisymétriques des états localisés et sont donc délocalisés sur une partie de l'espace angulaire. Initialement préparé dans un état localisé dans l'un des deux puits, le système peut ainsi évoluer, quantiquement, vers l'autre puits au voisinage d'une résonance. Cette évolution à énergie constante est qualifiée d'évènement tunnel sous la barrière d'anisotropie. Cet *effet tunnel angulaire* définit un *second mécanisme de retournement de l'aimantation* (à $T = 0$ K, c'est d'ailleurs le seul mécanisme qui subsiste). S'il est autorisé par une brisure de symétrie, celui-ci se produit uniquement pour des valeurs résonantes du champ magnétique appliqué, correspondant à des croisements de niveaux d'énergie dans le diagramme Zeeman. On peut, là encore, définir un temps caractéristique du phénomène, τ_{qu} , dont on retiendra qu'il est principalement relié à l'écart tunnel Δ , en première approximation, et qu'il peut dépendre de l'environnement (en particulier, à température non nulle, les phonons peuvent être à l'origine d'un effet tunnel thermiquement activé, i.e. qu'il se produit *via* des états excités -toujours situés sous la barrière-).

A l'inverse d'un système macroscopique, les fluctuations quantiques peuvent être très rapides dans un système microscopique, et le formalisme quantique doit être utilisé pour décrire correctement le système. Entre les deux, on trouve le régime mésoscopique, associé à une *dynamique quantique lente* (voir la Fig. 4). Dans ce cas, la dimension de l'espace de Hilbert est généralement suffisamment importante pour pouvoir justifier une approche semi-classique du problème, i.e. l'utilisation des outils de physique statistique tout en conservant la notion de phase, héritée du formalisme quantique. La mésoscopie correspond donc au passage entre la description quantique des petits objets (i.e., en magnétisme, de taille inférieure à quelques nanomètres) et la description classique des systèmes dont la dynamique quantique est si lente qu'elle n'a plus de sens.

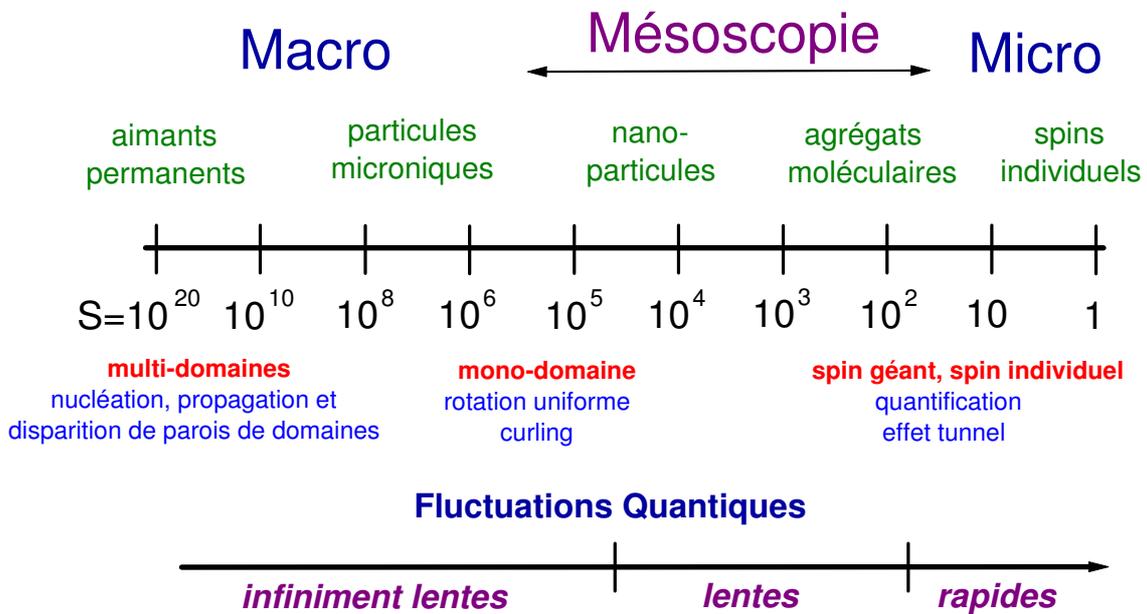


FIG. 4 – Du macroscopique au microscopique, en passant par la mésoscopie.

Grossièrement, la description des cycles d'aimantation résulte de la comparaison de trois temps caractéristiques : le temps d'activation thermique au dessus de la barrière τ_{th} , le temps de relaxation quantique τ_{qu} d'un canal tunnel donné et le temps de mesure τ_{exp} . A haute température, $\tau_{exp} \geq \tau_{th}$, la physique, réversible, est celle des systèmes à l'équilibre thermodynamique (distribution des populations de niveaux selon la statistique de Maxwell-Boltzmann). Pour une température T_b dite de blocage, $\tau_{th} \approx \tau_{exp}$ et $\tau_{th}(T)$ devient très rapidement bien plus long que τ_{exp} quand la température diminue davantage (variation exponentielle). Le mécanisme d'activation thermique est alors dit 'gelé'. Généralement, les populations de niveaux

à l'intérieur de chaque puits sont encore à l'équilibre thermique, mais les puits ne le sont pas entre eux (voir [Villain94]). En champ appliqué, l'un des puits est métastable et ne peut pas relaxer son aimantation par activation thermique. Cependant, pour $T \leq T_b$ l'aimantation peut encore évoluer au voisinage des croisements évités si $\tau_{exp} \approx \tau_{qu}$, i.e. si le système est suffisamment petit. On peut ainsi observer des cycles d'hystérésis présentant des sauts d'aimantation, pour des valeurs résonantes du champ appliqué, en étudiant des nanoparticules d'oxydes de métaux de transition (groupe du fer) en dessous de leur température de blocage (cf. 2.2.1). Enfin, si $\tau_{exp} \geq \tau_{qu}$, les cycles d'aimantation sont réversibles. Les fluctuations quantiques sont très fortes et l'évolution du système est adiabatique, au sens de la mécanique quantique (cf. 1.2.1).

Chapitre 1

Eléments de théorie : rappels

En magnétisme, les effets quantiques mésoscopiques sont observables pour des valeurs relativement faibles du spin (un spin $S = 10$ est souvent qualifié de géant !). En réalité, un des paramètres physiques pertinents pour décrire la dynamique quantique est l'amplitude de la répulsion de deux niveaux d'énergie quasi-dégénérés, l'écart tunnel Δ . Ce paramètre traduit le mélange de deux états propres du système non perturbé (i.e. à symétrie axiale) qui peut se produire lors d'un croisement de niveaux dans le diagramme Zeeman, à cause d'une brisure de symétrie. La mésoscopie correspond à la présence de fluctuations quantiques lentes, de l'ordre de grandeur du temps de mesure, elles-mêmes associées à des écarts tunnel extrêmement faibles. Ce n'est donc pas vraiment le spin qui est géant mais plutôt l'écart tunnel qui est minuscule. Or, de nombreux calculs théoriques (théorie des perturbations, approche WKB,...) permettent de relier ces deux grandeurs, avec comme résultat essentiel : *l'écart tunnel tend vers zéro de manière exponentielle quand la valeur S du spin augmente* (voir les éqs. 1.2 et 1.3). Si bien qu'un spin $S = 10$ possède déjà un comportement mésoscopique.

En magnétisme, méso rime avec nano. C'est une des notions les plus importantes héritées de ces dérivations théoriques et, surtout, vérifiées expérimentalement par l'étude des aimants moléculaires ($\text{Mn}_{12}\text{-ac}$, Fe_8 , Mn_4 ,...). Il existe ainsi deux manières d'entrer dans le régime mésoscopique. Soit, venant du côté macroscopique, on cherche à diminuer la taille d'une particule magnétique vers une dimension nanométrique, soit, à l'inverse, on peut chercher à augmenter la taille d'un agrégat composé de seulement quelques ions magnétiques (remarquons qu'a priori une troisième solution consiste à augmenter les couplages du système central, un agrégat ou un ion, à son environnement afin de le rendre mésoscopique -les fluctuations de l'environnement tendent à localiser le système-). Autrement dit, le régime mésoscopique s'étend plus ou moins vers les grandes dimensions comme vers les petites ; il correspond au passage entre les descriptions classique et quantique. Du côté microscopique, on peut donc se demander jusqu'où s'étend la mésoscopie et, plus précisément, si un

ion quasi-isolé possédant un moment magnétique important, de l'ordre de $10\mu_B$, peut révéler un caractère mésoscopique à très basse température. Ce cas est réaliste, puisque les terres rares dites lourdes (Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}) présentent un moment magnétique de cet ordre, et justifié a priori par la disparition exponentielle de l'écart tunnel quand le moment augmente. De plus, dans la plupart des cas, l'existence d'un moment cinétique orbital non nul assure un couplage conséquent avec le champ cristallin, même si la couche 4f est relativement bien isolée de l'environnement. La forte anisotropie des terres rares est donc nécessaire pour donner un caractère de type Ising au système, ainsi que pour obtenir de grandes barrières d'énergie séparant les deux sens d'aimantation privilégiés.

1.1 Symétrie axiale et brisure de symétrie (effet tunnel)

Le problème d'un spin (effectif) S dans un environnement de champ cristallin statique peut être décrit par un hamiltonien H qui agit sur la base propre du spin isolé $|S, m\rangle$ (où $-S \leq m \leq +S$ représente les valeurs propres associées à l'opérateur S_z). Cet hamiltonien se décompose en deux parties H_1 et H_2 , dont la première commute avec S_z alors que le commutateur $[H_2, S_z]$ est non nul.

Pour comprendre l'évolution de l'aimantation, il faut considérer l'évolution de l'opérateur S_z dans le temps, décrite par l'équation de Schrodinger, avec $H = H_1 + H_2$:

$$i\hbar \frac{\partial S_z}{\partial t} = [H, S_z] \quad (1.1)$$

Dans le cas d'une symétrie purement axiale, $H_2 = 0$ et H commute avec S_z . Les états propres du système sont aussi ceux de S_z (i.e. les états du spin libre). Il n'y a pas de répulsion de niveaux lors des croisements dans le diagramme Zeeman, et l'effet tunnel est interdit (l'opérateur S_z n'évolue pas dans le temps). En revanche, si la symétrie uniaxiale est légèrement brisée, i.e. si H_2 est non nul et peut être traité en théorie des perturbations, certains états propres de S_z peuvent alors être mélangés au voisinage de croisements de niveaux, ce qui conduit à une répulsion des niveaux d'énergie (croisements évités), et l'effet tunnel est alors autorisé. Plus généralement, c'est un problème de mécanique quantique non-stationnaire. En l'absence de dissipation, cette évolution est analogue au mécanisme Landau-Zener introduit en 1932 (cf. 1.2).

1.1.1 Hamiltonien de spin et matrice représentation

Comme l'action du paramètre de contrôle champ magnétique modifie la position des niveaux d'énergie (effet Zeeman), la dynamique des croisements évités peut être étudiée en balayant le champ appliqué au voisinage d'une répulsion de niveaux.

Afin de déterminer les états propres du Hamiltonien H et de décrire le diagramme Zeeman du système, il peut être intéressant de travailler sur un espace de Hilbert de dimension réduite en utilisant plutôt un *hamiltonien effectif* H_S dit de *spin*, agissant dans la base d'un spin effectif \tilde{S} (noté S par la suite), et dont la matrice représentation possède des valeurs et vecteurs propres identiques aux $2S + 1$ états de plus basse énergie obtenus à partir du hamiltonien H . La dimension de l'espace de Hilbert réduit est alors égale à $2S + 1$. On obtient de cette manière une *description équivalente*, mais simplifiée, des niveaux les plus bas en énergie. En magnétisme notamment, cette démarche est justifiée par la mesure d'un système proche de l'équilibre thermique à la température T . Seuls les niveaux d'énergie de l'ordre de $k_B T$, ou d'énergie plus basse, sont peuplés et donc pertinents pour la description des propriétés physiques du système. Quand on peut définir cette notion pour l'ensemble des niveaux considérés, la valeur du spin effectif est d'autant plus petite que le nombre de niveaux peuplés thermiquement est faible (i.e. que la température est plus petite). Par exemple, dans le cas de l'agrégat moléculaire $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$, le système peut être décrit par un spin effectif $S = 10$ en dessous d'environ 25 K (le barycentre du premier multiplet excité, $S = 9$, se trouve à peu près vers 40 K), i.e. que la dimension de l'espace de Hilbert (10^8) est réduite à la valeur 21. A très basse température, seul le doublet fondamental est peuplé en champ nul et le système est équivalent en champs faibles à un système à deux niveaux ($S = 1/2$). Théoriquement, on peut obtenir H_S par une troncature soignée du hamiltonien H . Cette procédure est notamment décrite pour un nano-aimant par P. Stamp dans [Stamp98] et l'utilisation d'un hamiltonien de spin en magnétisme atomique est discutée en détail par A. Abragam et B. Bleaney dans [Abragam70]. L'essentiel consiste à préserver la nature et la symétrie des fonctions d'ondes des niveaux de basse énergie, ainsi que les opérateurs agissant sur ces états.

La détermination numérique des valeurs et états propres associés à H_S est obtenue par *diagonalisation* de la matrice représentation du Hamiltonien décrite sur la base du spin libre $|S, m\rangle$. L'opérateur H_1 génère les éléments diagonaux de la matrice représentation (séparation des niveaux), tandis que H_2 produit un couplage entre certains états du spin libre (éléments non diagonaux, à l'origine des croisements évités).

1.1.2 Détermination théorique des écarts tunnels

La première formulation de l'amplitude de l'écart tunnel induit par un champ magnétique transverse a été obtenue, de manière récursive, par I. Korenblit et E. Shender [Korenblit78] dans le cadre d'une description des propriétés à très basse température des aimants à anisotropie aléatoire. L'anisotropie axiale d'un spin S est décrite par un opérateur $-DS_z^2$ (avec $D > 0$). La répulsion de niveaux entre deux états $|S, -S \rangle$ et $|S, +S \rangle$, provoquée par la composante transverse $H_T = H \sin \theta \ll DS/(g\mu_B\mu_0)$, est donnée par :

$$\Delta(H) \approx \frac{4DS}{(2S-1)!} \left(\frac{g\mu_B\mu_0 H \sin \theta}{2DS} \right)^{2S}, \quad (1.2)$$

qui, dans la limite des grands spins ($S \gg 1$), peut se mettre sous la forme :

$$\Delta(H) \approx \frac{4DS^2}{\sqrt{\pi S}} \left(\frac{gS\mu_B\mu_0 H \sin \theta}{4DS^2} \right)^{2S}. \quad (1.3)$$

Dans l'éq. 1.3, on reconnaît le rapport de deux énergies, celle qui résulte de la brisure de symétrie au numérateur et la barrière d'anisotropie au dénominateur, le tout à la puissance $2S$. En présence d'une anisotropie axiale dominante, ce rapport est plus petit que l'unité. En conséquence, et comme nous l'avons souligné en introduction de chapitre, *la répulsion des niveaux tend vers zéro de manière exponentielle quand la valeur du spin S augmente*. On peut généraliser le résultat 1.3 pour une brisure de symétrie de nature quelconque, et d'énergie Γ , faisant intervenir des opérateurs du type S_{\pm}^p (p entier avec, par exemple, $p = 1$ pour un champ transverse ou un couplage hyperfin dipolaire, et $p = 4$ pour une anisotropie transverse d'ordre 4), qui couple deux états $|S, m \rangle$ et $|S, m' \rangle$ (avec $-S \leq m, m' \leq +S$) séparés par une barrière d'anisotropie E_B :

$$\Delta_{m,m'}(H) \propto \left(\frac{\Gamma}{E_B} \right)^{\frac{m'-m}{p}}, \quad (1.4)$$

où le coefficient de proportionnalité est une fonction lentement variable de \vec{H} et de (m, m') qui peut en particulier s'annuler pour certaines valeurs dans l'espace (\vec{H}, m, m') -points diaboliques- (voir le 1.2.3). De plus, l'exposant $m' - m/p$ doit être entier.

La détermination des répulsions de niveaux a ensuite fait l'objet de nombreux travaux théoriques, discutant plus particulièrement du renversement d'un spin individuel par effet tunnel. On répertorie des dérivations semi-classiques (approximation WKB [van Hemmen86, Enz86, Scharf87, van Hemmen95], méthode des instantons [Chudnovsky88, Schilling95]), valables dans la limite des grands spins ($S \gg 1$), ou des traitements perturbatifs [Garanin91, Hartmann95, Hartmann96]. En particulier,

l'approche perturbative conduit à des résultats exacts qui permettent de souligner les limites des autres méthodes et d'en estimer les erreurs. Le problème peut aussi être reformulé en terme de déplacement d'une particule massive dans un potentiel spatial [Scharf87, Zaslavskii90].

Le point commun de tous ces traitements théoriques est de ne pas tenir compte des effets de l'environnement (le problème est bien-sûr beaucoup plus compliqué) et nous reviendrons sur ce point au 1.3.2. Cependant, *la notion de brisure de symétrie est très générale*, et le résultat 1.4 décrit surtout correctement les ordres de grandeurs des écarts tunnels, ce qui permet de définir grossièrement les 'bornes' du régime mésoscopique en magnétisme.

1.2 Effet tunnel sans dissipation

Dans le cas d'une forte anisotropie uniaxiale, les fonctions d'ondes sont localisées dans l'espace des coordonnées angulaires. Les états $|S, m\rangle$ sont stationnaires (états propres du hamiltonien) et, sans dissipation, l'aimantation du système ne peut pas évoluer. Cependant, comme nous l'avons déjà souligné, l'existence d'opérateurs dans le hamiltonien qui ne commutent pas avec S_z , souvent qualifiés de transverses, autorise cette évolution pour certains croisements et les états $|S, m\rangle$ ne sont plus stationnaires. En particulier, si la brisure de symétrie est faible, ces termes transverses perturbatifs n'agissent de manière significative qu'au voisinage de dégénérescences dans le diagramme Zeeman où ils produisent une répulsion entre niveaux résonants (écart tunnel Δ).

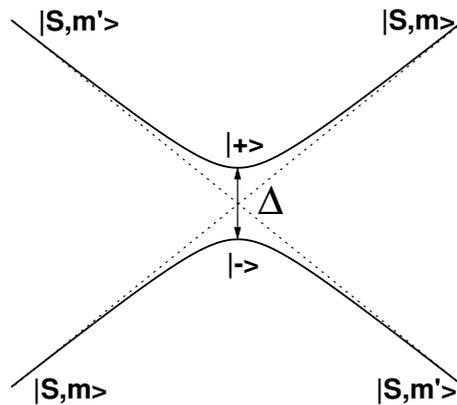


FIG. 1.1 – Répulsion des niveaux d'énergie au voisinage d'un croisement induite par une brisure à la symétrie axiale (croisement évité). En résonance, les états du spin libre sont dans un état de superposition, symétrique $|+\rangle$ ou antisymétrique $|-\rangle$. En dehors du croisement, l'énergie Zeeman tend à localiser les états propres et l'effet tunnel est interdit.

Pour mieux comprendre la dynamique quantique du spin isolé, on introduit la comparaison entre l'énergie Zeeman et la répulsion Δ de deux niveaux situés de part et d'autre de la barrière. A la résonance, la différence d'énergie Zeeman entre deux niveaux non perturbés est nulle (droites en pointillés dans la Fig. 1.1) et la perturbation mélange différents états du spin libre. Les états propres sont décrits par des combinaisons symétrique et antisymétrique des états $|S, m \rangle$; la superposition des états non perturbés est alors maximale et chaque état propre est délocalisé sur les deux puits de potentiel (effet tunnel permis). Lorsque l'énergie Zeeman augmente, le degré de superposition entre états localisés diminue et chaque état propre est de plus en plus localisé dans l'un des puits. Loin de la résonance (différence d'énergie Zeeman \gg répulsion de niveaux), les états propres sont localisés dans l'espace angulaire et correspondent, approximativement, aux états $|S, m \rangle$ (effet tunnel interdit). Cette discussion trouve une description analytique simple en paramétrant les amplitudes de décomposition des états propres sur la base des états du spin libre. Sans perte de généralité, réduisons le problème au cas d'un croisement de deux niveaux dont les états propres, loin de la résonance ($E_m - E_{m'} \geq \Delta$), sont respectivement approximés par les états $|S, m' \rangle$ et $|S, m \rangle$ (cf. Fig. 1.1). Une manière élégante d'obtenir la partie du hamiltonien H qui agit sur ces états consiste à introduire l'opérateur projection $|m \rangle \langle m| + |m' \rangle \langle m'|$. Le hamiltonien réduit au système à deux niveaux (two-level system, TLS) s'écrit alors :

$$H_{TLS} = -g\mu_B\mu_0 H_z (|m' \rangle \langle m'| - |m \rangle \langle m|) - \frac{\Delta}{2} (|m \rangle \langle m'| + |m' \rangle \langle m|) \quad (1.5)$$

En introduisant le paramètre $\alpha = -g\mu_B\mu_0 |m' - m| H_z / \Delta$ et en notant respectivement E_1 et E_2 les énergies des branches inférieure et supérieure, on obtient l'écart d'énergie pour un champ quelconque (en ignorant l'effet des autres niveaux) :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta \cdot \sqrt{1 + \alpha^2}, \quad (1.6)$$

et les états propres Ψ_1 et Ψ_2 ,

$$\Psi_1 = a|S, m \rangle + b|m' \rangle, \quad \Psi_2 = -b|S, m \rangle + a|m' \rangle, \quad (1.7)$$

sont tels que $|\frac{a}{b}| = \frac{1}{\alpha \pm \sqrt{1 + \alpha^2}}$, avec le signe + (-) pour la branche supérieure (inférieure).

Loin de la résonance ($|\alpha| \gg 1$), l'écart d'énergie varie linéairement avec H_z et on retrouve le résultat $\Psi_i = |S, m \rangle$ ou $|S, m' \rangle$ ($i = 1, 2$), en utilisant la condition de normalisation $a^2 + b^2 = 1$. En réalité, ce résultat n'est exact que pour le hamiltonien 1.5, mais il décrit avec une bonne approximation les états de H (pour lequel il subsiste un très faible mélange avec d'autres états couplés par le champ cristallin - symétrie non axiale-). Le degré de superposition entre états localisés n'est significatif

qu'au voisinage de la résonance ($|\alpha| \lesssim 1$). Pour cette raison, de nombreux auteurs ont remarqué que des champs bien inférieurs à la résolution expérimentale en champ mettent un spin isolé hors résonance, et interdisent donc *a priori* l'effet tunnel. En effet, on peut facilement traduire l'écart tunnel en terme de champ en comparant les deux énergies mises en jeu, soit : $g\mu_B\mu_0|m' - m|\delta H_z = \Delta$, ce qui définit une fenêtre tunnel $\mu_0\delta H_z \approx 10^{-8}$ T pour une répulsion de niveaux de 10^{-6} K (i.e. pour un temps de relaxation quantique déjà assez rapide par rapport au temps de mesure). Or on vient de rappeler qu'en dehors de la fenêtre tunnel, l'énergie Zeeman est plus importante que la répulsion des niveaux et l'effet tunnel est interdit. Pour cette raison, la probabilité de trouver le système en résonance devrait être quasiment nulle et l'effet des fluctuations mésoscopiques ne pourrait pas être observé. Ceci nous amène naturellement à introduire la notion d'*élargissement des niveaux d'énergie*, reliée à l'interaction du spin isolé avec son environnement. Les différentes sources d'élargissement seront discutées au 2.3. Pour l'instant, nous remarquerons seulement une certaine dualité du phénomène. En effet, d'un côté les fluctuations de l'environnement tendent à faire disparaître l'effet tunnel (projection du système sur l'un de ses états propres -décohérence-, i.e. l'analogue de la réduction du paquet d'onde pour une particule en mouvement) alors que, de l'autre côté, ces mêmes fluctuations l'autorisent, si le couplage n'est pas trop fort, en définissant une fenêtre tunnel en champ largement supérieure à $\Delta/g\mu_B\mu_0|m' - m|$ (fenêtre dynamique) ainsi qu'en permettant dans certains cas de satisfaire la conservation de l'énergie et du moment cinétique. Ces notions sont très importantes pour comprendre notamment le rôle joué par les spins nucléaires dans le mécanisme de renversement de l'aimantation par effet tunnel. Remarquons que même si l'effet tunnel est incohérent à l'échelle du temps de mesure, il peut malgré tout subsister une trace de cohérence entre états localisés sur des temps très courts.

Bien-sûr, si l'amplitude des termes transverses est forte, i.e. de l'ordre de grandeur des termes axiaux, les états sont fortement mélangés quel que soit le champ appliqué et la notion d'écart *tunnel* n'a plus aucun sens. Ceci étant dit, dans un système mésoscopique la dynamique quantique lente du système correspond à des répulsions de niveaux très faibles. Un écart tunnel $\Delta \approx 10^{-9}$ K correspond grosso-modo à un temps de fluctuations de l'ordre de $\hbar/\Delta \approx 10$ ms. Généralement, *il sera donc encore plus important de comparer l'écart d'énergie entre niveaux à l'élargissement de ces derniers qu'à l'écart tunnel lui-même.*

1.2.1 Mécanisme de Landau-Zener

Sans dissipation, l'évolution de l'état du système au voisinage du croisement évité de deux niveaux d'énergie peut être décrit en résolvant l'équation d'évolution de Schrödinger en présence d'un hamiltonien dépendant du temps (dû au balayage du champ magnétique pour un spin, en particulier à vitesse constante $-v = \partial B/\partial t$).

Une dérivation analytique, formulée en 1932 par L. Landau et C. Zener, conduit à une expression simple de la probabilité P_{LZ} qu'à le système de changer d'état [Landau32, Zener32, Stückelberg32]. En magnétisme, la probabilité Landau-Zener est donnée pour un croisement de deux niveaux, respectivement associés aux états $|S, m' \rangle$ et $|S, m \rangle$, par la formule suivante (voir [Miyashita95]) :

$$P_{LZ} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi\Delta^2/\hbar}{2g\mu_B\mu_0|m' - m|dH_z/dt}\right), \quad (1.8)$$

où, de manière générale, m et m' représentent la valeur moyenne de l'opérateur S_z prise sur les états propres du système à deux niveaux loin de la résonance.

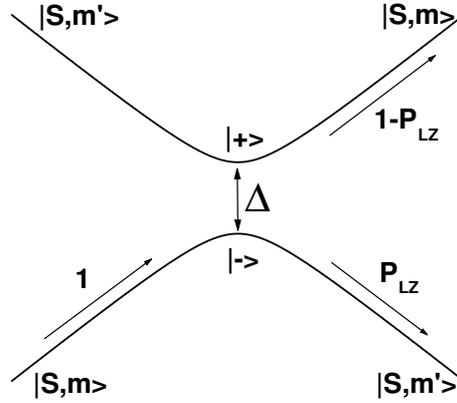


FIG. 1.2 – Pour une vitesse de balayage du champ appliqué suffisamment rapide, i.e. pour un temps de passage du croisement comparable ou plus court que le temps de fluctuation quantique, le système initialement préparé dans l'état $|S, m \rangle$ a la probabilité P_{LZ} de se retourner lors du passage du croisement évité à vitesse constante. La transition est non-adiabatique au sens de la mécanique quantique.

Grossièrement, ce résultat trouve une interprétation très simple dans la limite des faibles probabilités en comparant deux temps caractéristiques : la période de Rabi en résonance et le temps de passage du croisement tunnel, soit $\tau_{Rabi} = \hbar/\Delta$ et $\tau_{balayage} = \frac{\Delta}{g\mu_B\mu_0|m' - m|dH/dt}$. Pour fixer les idées, dans la gamme de vitesses de balayage du champ accessible ($v \in [0.01 \text{ mT/s}, 20 \text{ T/s}]$ pour nos mesures), la probabilité Landau-Zener est inférieure à l'unité pour des valeurs très petites des répulsions, soit $\Delta \in [10^{-11} \text{ K}, 10^{-7} \text{ K}]$, et la transition est non-adiabatique. Pour des valeurs de Δ plus importantes, $P_{LZ} = 1$ et l'évolution du système est dite adiabatique, au sens de la mécanique quantique (classiquement, l'évolution est toujours adiabatique! -système isolé-). Au contraire, pour des valeurs plus faibles de Δ le système reste dans le même état de spin (i.e. que l'amplitude du saut d'aimantation devient inférieure à la précision de mesure).

Dans la réalité, la dynamique quantique doit être traitée en présence d'un environnement dissipatif/décohérent et la probabilité tunnel n'est plus donnée par la formule 1.8. Plusieurs auteurs ont étudié la manière dont la dissipation [Gefen87, Ao89, Ao91, Kayanuma98] ou des déphasages aléatoires [Shimshoni93, Rose98] affectent l'évolution cohérente. Dans le cadre du magnétisme mésoscopique, les transitions non-adiabatiques ont été discutées par plusieurs auteurs, d'abord pour un système isolé [Miyashita95, Gunther97], puis en présence de dissipation [Kayanuma98, Saito99, Saito00, Leuenberger00]. En particulier, l'effet tunnel thermiquement activé peut être interprété en terme de transitions Landau-Zener sur les niveaux excités [Leuenberger00]. D'un autre côté, à basse température on doit tenir compte de l'effet des interactions dipolaires et des fluctuations des spins nucléaires. L'effet du bain de spin sur la transition non-adiabatique a été discuté par G. Rose et P. Stamp [Rose98] dans une étude de la réponse dynamique d'un croisement évité à une excitation sinusoïdale rapide ou à une rampe de champ.

Selon les conditions expérimentales et la nature de l'environnement (force de couplage, densité spectrale), la probabilité d'une transition non-adiabatique peut être diminuée *ou* augmentée par rapport à la probabilité Landau-Zener (voir p.ex. [Ao91, Shytov00] et réfs. incluses). Dans un régime de faible dissipation et pour des écarts tunnel très petits, la probabilité P de retournement du moment magnétique est donnée par une version modifiée de la formule Landau-Zener qui tient notamment compte des fluctuations hyperfines rapides [Prokof'ev00]. La dynamique du système est accélérée par les fluctuations de l'environnement : $P > P_{LZ}$, i.e $\Delta_{eff} > \Delta$, en définissant $P = P_{LZ}(\Delta_{eff})$. Ce comportement correspond au cas des aimants moléculaires à grand spin à très basse température. A l'inverse, dans le cas d'une plus forte dissipation *et* pour des écarts tunnel plus importants (notamment si la répulsion est de l'ordre de grandeur de la dissipation), l'évolution n'est plus adiabatique et la dynamique du système est ralentie par les couplages à l'environnement ($P < 1$). Cette situation se rencontre avec les aimants moléculaires à petit spin [Chiorescu00d, Chiorescu00e].

Remarquons pour terminer, l'approche originale du problème non-stationnaire, sans dissipation, proposée par A. Zvezdin [Zvezdin01]. Dans le cadre d'un traitement semi-classique, celui-ci introduit une brisure de symétrie supplémentaire, de nature topologique, en présence d'un champ magnétique variable et balayé à vitesse constante. Ce dernier étant associé à un champ électrique (équations de Maxwell), l'angle d'azimut φ n'est plus une variable monovaluée. La dérivation utilise alors des états de Bloch et fait le lien avec des problèmes analogues, comme l'évolution d'un électron libre dans un cristal en présence d'un champ électrique. En revanche, l'amplitude de la brisure de symétrie (reliée à la vitesse de balayage du champ) n'est pas discutée. Il est intéressant de souligner que cette théorie prédit l'existence de sauts d'aimantation supplémentaires *entre* résonances (dans une représentation à une seule molécule) pour de grandes vitesses de balayage du champ appliqué. Dans le

cas d'un ion Ho^{3+} en symétrie axiale, nos mesures révèlent des sauts supplémentaires entre résonances quand la vitesse augmente (voir le chap. 8), mais nous donnerons à cette occasion une interprétation différente, basée sur la relaxation induite par les interactions entre spins (relaxations croisées).

1.2.2 Cohérence quantique

En mécanique quantique, les états propres du hamiltonien H sont des états stationnaires. D'après le principe de superposition, le système peut être décrit à un instant donné par une combinaison linéaire des états propres. Cet état de superposition n'est plus stationnaire et son évolution est donnée par l'équation de Schrödinger. Il existe alors des corrélations quantiques très fortes entre certains états propres du système, qualifiées de cohérences quantiques [Cohen, Vallade-DEA].

En magnétisme, on peut donner une interprétation simple de la cohérence quantique en considérant le cas du croisement évité de deux niveaux précédemment discuté. Supposons que le système, initialement préparé dans l'état localisé $|S, m\rangle$ (cf. Fig. 1.1), est rapidement amené en résonance. Sur la base des états propres $|+\rangle$ et $|-\rangle$, d'énergie E_+ et E_- (avec $\Delta = E_+ - E_-$), on réécrit $|\Psi(t=0)\rangle = |S, m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle)$. A l'instant $t > 0$, on a donc -pour un système isolé- :

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{-i\frac{E_+t}{\hbar}}|+\rangle + e^{-i\frac{E_-t}{\hbar}}|-\rangle), \quad (1.9)$$

soit

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{2}e^{-i\frac{E_+t}{\hbar}} \left[(1 + e^{i\frac{\Delta t}{\hbar}})|S, m\rangle + (1 - e^{i\frac{\Delta t}{\hbar}})|S, m'\rangle \right] \quad (1.10)$$

A partir de l'équation 1.10, on obtient facilement l'évolution de l'état d'aimantation $M_z(t) = -g\mu_B \langle S_z(t) \rangle$ en résonance, avec :

$$\langle S_z(t) \rangle = \langle \Psi(t) | S_z | \Psi(t) \rangle = \frac{1}{2} \left[(1 + \cos \frac{\Delta \cdot t}{\hbar})m + (1 - \cos \frac{\Delta \cdot t}{\hbar})m' \right] \quad (1.11)$$

Cette dernière équation montre qu'en résonance l'état d'aimantation du système oscille à la pulsation $\Omega = \Delta/\hbar$ (pulsation de Rabi [Rabi36]) entre deux états d'aimantation différents. Ces oscillations perdurent tant que les cohérences quantiques entre états propres ne sont pas détruites par les fluctuations de l'environnement (terme de phase supplémentaire, aléatoire et dépendant du temps -cf. 1.3.1-). Il est important de remarquer ici que l'amplitude des oscillations est maximale à la résonance. L'effet existe encore *en dehors de la stricte résonance* mais la pulsation de Rabi $\Omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$ est plus rapide et, surtout, l'amplitude des oscillations entre des états de plus en plus localisés tend rapidement vers zéro (i.e. que l'état initial est de plus en plus proche d'une solution stationnaire). Dans tous les cas, *la cohérence entre états propres est la propriété quantique la plus fragile vis à vis des fluctuations de l'environnement*

du système. Dans un régime de couplage faible, les nombreux déphasages *aléatoires* accumulés par le spin lorsqu'il se renverse par effet tunnel détruisent d'autant plus rapidement la cohérence quantique que le couplage est important.

C'est A. Legget qui a défini la notion de cohérence macroscopique ('Macroscopic Quantum Coherence', MQC) [Leggett86, Leggett87, Stamp98]. En magnétisme, cet effet est recherché dans les agrégats moléculaires à grand spin (en théorie, l'espace de Hilbert est 'macroscopique' $\sim 10^8$ pour Mn_{12} -ac ou Fe_8 - mais seule la partie la plus basse du spectre est pertinente à basse température). Néanmoins, les fluctuations quantiques sont très lentes dans les aimants moléculaires et il existe surtout un environnement de spins nucléaires fortement décohérent pour un spin localisé (i.e. que le temps de décohérence est bien plus court que la période des oscillations de Rabi). Les particules antiferromagnétiques jouent un rôle tout particulier dans ce domaine [Barbara90, Gider96b, Barnes97, Chiolero98], principalement celles dont le spin n'est pas complètement compensé. En effet, dans ce dernier cas l'augmentation de la taille de la particule vers des dimensions plus macroscopiques n'implique pas une augmentation du moment magnétique résiduel de la particule. C'est le point intéressant : *si la taille du spin reste petite, les fluctuations quantiques sont préservées, même pour une particule de la taille de quelques nanomètres*. Les effets de cohérence quantique en magnétisme n'ont cependant toujours pas été observés, malgré des travaux précurseurs sur la ferritine [Gider96b] qui restent très controversés [Gilles].

Plus généralement, l'effet tunnel d'une variable macroscopique a été mis en évidence dans des circuits supraconducteurs microniques à jonction(s) Josephson et correspond, selon le nombre de jonctions et selon le rapport entre l'énergie Josephson E_J et l'énergie de charge E_C , à l'évolution du système entre deux états de flux ou de charge distincts au niveau macroscopique (voir [Makhlin01] pour une revue récente). Récemment, l'effet de MQC a été mis en évidence par l'observation des oscillations de Rabi, traduisant l'évolution d'un état de superposition entre deux états macroscopiques dans un îlot supraconducteur (boîte à paires de Cooper) [Nakamura99], dans un qu-bit de phase [Yu02] ou de flux [Chiorescu02], ou encore dans un système combinant des états de charge et de phase [Vion02]. La décohérence intrinsèque à ces dispositifs peut être très faible et les temps de décohérence (de l'ordre de quelques microsecondes) permettent d'observer de très nombreuses oscillations de Rabi (pulsation de Rabi de l'ordre du GHz). De plus, leur intégration est facilitée par l'utilisation de techniques relevant de la microélectronique. Ce sont donc des candidats très sérieux pour la réalisation de bits quantiques. Remarquons pour finir une proposition de réalisation de bits quantiques utilisant des états de spins nucléaires isolés dans un semiconducteur [Kane98]. L'intérêt des spins nucléaires est leur très faible couplage à un environnement dissipatif et décohérent. En revanche, leur intégration est bien plus délicate.

1.2.3 Interférences et parité de spin

Pour décrire la dynamique classique d'un moment magnétique, il est souvent commode d'utiliser une description basée sur la notion de sphère de spin. Un moment magnétique classique, de norme constante (le rayon de la sphère de spin), est complètement décrit en coordonnées sphériques par les variables angulaires θ et φ (angle polaire et azimut), et le vecteur moment magnétique se déplace sur la surface de la sphère.

En utilisant l'approche de la mécanique quantique proposée par R. Feynman [Feynman65], la description semi-classique en terme d'intégrale de chemins tire avantage de la simplicité du concept de sphère de spin (chemins 'classiques'), tout en introduisant la notion de phase (action) à partir du Lagrangien \mathcal{L} , dérivé du Hamiltonien H . Dans le cadre de ce formalisme, l'existence d'une phase topologique dépendant du spin liée à la connection de Berry, et donc communément appelée phase de Berry (ou encore, terme de Weiss-Zumino), conduit à deux phénomènes quantiques très importants lors de l'évolution cohérente de la fonction d'onde : *la parité de spin et les effets d'interférences quantiques sous champ* (oscillations de l'écart tunnel contrôlées par un champ magnétique transverse, appliqué selon une direction difficile). Pour une symétrie de champ cristallin donnée, la phase de Berry est en effet à l'origine de termes d'interférences, issus de chemins équivalents, dans l'expression du propagateur (entre deux états localisés dans chaque puits, notés A et B sur la Fig. 1.3). Si ces chemins sont dominants dans l'intégrale de chemins, l'effet tunnel peut être autorisé ou non, selon que les interférences sont constructives ou destructives [Loss92, von Delft92].

Par exemple, pour une symétrie d'ordre 4 en champ nul, la différence de phase entre chemins équivalents dans les symétries du potentiel, conduit à une expression de l'écart tunnel entre deux états $|S, -S\rangle$ et $|S, +S\rangle$ [Park] :

$$\Delta \propto \cos \frac{\pi S}{2} \cos \pi S. \quad (1.12)$$

Dans le cas particulier d'une symétrie d'ordre 4, ce résultat traduit une différence fondamentale bien connue entre les spins entiers et les spins demi-entiers, soit un effet de parité de spin (bien que le problème reste différent, il existe de fortes similitudes avec la distinction d'origine topologique entre la dynamique quantique d'une chaîne unidimensionnelle de spin entiers ou demi-entiers -cf. conjecture de Haldane [Haldane83]-). Pour un spin demi-entier, les interférences sont destructives en champ nul ($\cos \pi S = 0$), les états sont dégénérés et l'effet tunnel est interdit. D'un autre côté, les interférences en champ nul sont constructives *ou* destructives pour les spins entiers et l'effet tunnel *peut* être autorisé par l'abaissement de symétrie. Il existe en effet une différence topologique entre les spin pairs et les spins impairs pour certaines symétries du potentiel [Garg93]. Dans le dernier cas, les états peuvent être

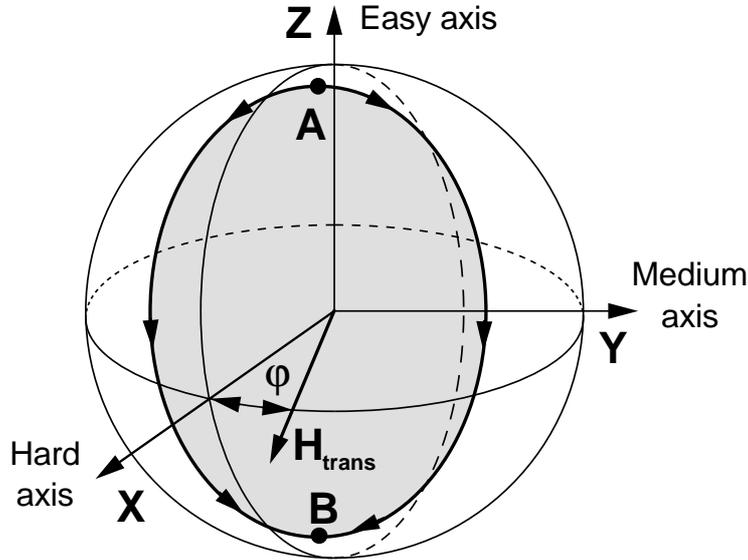


FIG. 1.3 – Représentation schématique des chemins dominants qui décrivent le renversement du moment magnétique. L'existence d'un phénomène d'interférence destructive, selon l'angle solide sous lequel est vu -du centre de la sphère- le contour fermé par les chemins, est liée à une phase topologique accumulée lors de l'évolution.

dégénérés et l'effet tunnel est alors interdit -par exemple, $\cos \frac{\pi S}{2} = 0$ pour un spin entier et impair en symétrie 4-, à la manière des spins demi-entiers (sauf, bien-sûr, si la symétrie du potentiel local dû au champ cristallin est trop basse). Ceci généralise le théorème de Kramers, basé sur l'invariance de H par renversement du temps, en introduisant en plus les propriétés de symétrie spatiale du potentiel.

En champ appliqué, les chemins ne restent équivalents que si l'équilibre des puits de potentiel est préservé, ce qui est le cas si le champ est transverse à l'axe de facile aimantation, *et* que le champ est orienté selon l'un des axes difficiles dans le plan difficile (à cause de la brisure de symétrie). La différence de phase dépend alors à la fois de la parité de spin des fonctions d'ondes impliquées et surtout de l'amplitude du champ appliqué (modification des orbites). Pour un évènement tunnel entre les états $|S, -S\rangle$ et $|S, +S\rangle$, elle est donnée par le produit du spin S par l'angle solide sous-tendu par le contour fermé défini par les chemins qui interfèrent sur la sphère de spin (l'aire $A \leq \pi$ coupant la sphère unité -zone grisée sur la Fig. 1.3-) [Garg93]. Dans certaines symétries, la différence de phase peut être égale à un nombre entier et impair de fois $\pi/2$ pour des valeurs du champ transverse appliqué bien déterminées. Il existe alors des interférences destructives et l'amplitude de la répulsion de niveaux oscille en fonction de H_T . D'un point de vue expérimental, cet effet a été mis en évidence sur l'aimant moléculaire Fe_8Br_8 , puis sur une forme modifiée de $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$, et sera décrit au 2.4.

1.3 Effet tunnel avec dissipation/décohérence : le rôle crucial de l'environnement

Une particule isolée, ça n'existe pas ! Surtout en matière condensée...

1.3.1 De l'opérateur matrice densité aux équations maîtresses

Jusqu'ici, nous avons discuté du cas d'un seul spin (appelé 'spin central' par la suite, en accord avec l'approche proposée par Prokofev et Stamp). Cependant, en général la mesure ne s'effectue pas sur un sous-système isolé mais sur un nombre d'Avogadro de sous-systèmes identiques et faiblement couplés (la mesure d'une nanoparticule quasi-isolée dans le pont d'un micro-SQUID est un cas particulier). Le résultat d'une mesure ne donne donc accès qu'aux moyennes d'ensemble et la connaissance du système nécessite une description statistique. De plus, chaque sous-système interagit avec les nombreux degrés de liberté de son environnement (autres spins, spins nucléaires, phonons, photons,...). Ce couplage est à l'origine d'échanges d'énergie (dissipation) et de déphasages aléatoires (décohérence), les deux phénomènes étant reliés l'un à l'autre (théorème de fluctuations-dissipation). En mécanique quantique, la description statistique d'un ensemble repose sur l'introduction d'un *opérateur matrice densité* qui décrit la connaissance initiale (plus ou moins complète) d'un système et son évolution, en particulier sous l'effet de l'environnement. Dans la base propre de H , les éléments diagonaux de la matrice représentation de cet opérateur statistique représentent les populations de niveaux, tandis que les éléments non diagonaux traduisent les cohérences quantiques entre états couplés (conséquence du principe de superposition).

A cause des fluctuations aléatoires de l'environnement, les éléments non diagonaux de la matrice densité disparaissent rapidement au delà d'un temps dit de *décohérence* τ_ϕ . Les cohérences quantiques sont alors détruites et le système est décrit par un *mélange statistique* des différents états propres du Hamiltonien H . Ce mélange n'est pas forcément à l'équilibre thermodynamique (interne et/ou avec un thermostat) et les populations de niveaux d'énergie évoluent, plus lentement, vers une distribution donnée par la statistique de Maxwell-Boltzman. On peut alors parler de la température de spin T_S du système (qui n'est pas forcément celle du thermostat, sauf aux temps longs par rapport au temps de transfert d'énergie entre le système de spins et le thermostat). Hors d'équilibre thermodynamique, et lorsque les cohérences quantiques sont détruites, la diagonale de la matrice densité permet de décrire l'évolution des populations de niveaux en terme d'un système linéaire d'équations différentielles du premier ordre (équations maîtresses simplifiées du système). La dissipation est

déterminée par les probabilités de transition par unité de temps entre niveaux qui, dans le cas d'un couplage faible, sont données dans un traitement perturbatif dynamique au second ordre par la règle d'or de Fermi. Dans l'esprit des travaux publiés sur les aimants moléculaires, nous utiliserons ce formalisme au 7.5.1 pour calculer le taux de transition entre puits par effet tunnel en régime thermiquement activé (voir le 1.3.3).

1.3.2 Dissipation/décohérence : bains de bosons et de spins

La notion de décohérence a été introduite comme concept fondamental en théorie quantique de la mesure pour expliquer la destruction des corrélations quantiques lors d'une mesure (l'observation du système le projette sur un de ses états propres) ou par les couplages à un environnement dynamique [Simonius78, Zurek81, Joos85]. La manière dont s'effectue le processus de décohérence et le choix de l'état propre est encore un problème mal compris (voir Zeh03).

En matière condensée, plusieurs mécanismes conduisent aux phénomènes de dissipation/décohérence [Dubé01]. En particulier, dans un monocristal, on peut distinguer *deux types d'environnements* selon leur nature. Ce sont les modes localisés (spins nucléaires, impuretés ou défauts, autres spins, excitons,...) et les modes délocalisés (phonons, photons, porteurs libres -électrons/trous-,...). L'effet de ces derniers sur un système quantique à deux niveaux a été étudié en détail par A. Leggett et collaborateurs pour un bain de bosons [Leggett87], puis généralisé au cas des fermions (le problème se réduit au cas d'un bain de bosons) [Ambegaokar82, Guinea84]. Ces dérivations théoriques ont ensuite été appliquées à la plupart des cas physiques expérimentaux où ce type d'environnement est pertinent [Weiss93]. La description de l'effet des modes localisés, plus tardive et peut-être encore plus complexe, est due à N. Prokof'ev et P. Stamp. Cette théorie s'est avérée particulièrement importante dans l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus sur les aimants moléculaires (rôle des fluctuations hyperfines et des couplages entre moments magnétiques électroniques), mais son intérêt s'étend à d'autres domaines en mésoscopie tels que les fluctuations quantiques du flux magnétique dans un SQUID (décohérence due aux spins nucléaires [Prokof'ev00b]). Parmi les idées fortes concernant l'effet des fluctuations de l'environnement sur la dynamique d'un système quantique à *basse température*, on retrouve la notion de 'classes d'universalité'. Pour cette raison, de nombreuses sources d'environnement, même très différentes a priori, sont équivalentes si on ne considère que les excitations de basse énergie : le bain de bosons et le bain de spins décrivent deux classes différentes.

Traitement de Leggett et collaborateurs : le bain de bosons

Suite aux travaux pionniers de Feynman et Vernon [Feynman63], Caldeira et Leggett ont montré que la description de nombreux environnements dissipatifs est équivalente, à basse température et sous certaines conditions, à une assemblée d'oscillateurs dont le couplage à un système central est défini par sa *densité spectrale* $J(\omega)$ (où $\hbar\omega$ représente le quantum d'énergie associé à un oscillateur donné) [Caldeira81, Caldeira83]. C'est le modèle du bain de bosons, qui s'applique en particulier aux fluctuations étendues spatialement (modes délocalisés). En général, une méthode basée sur les intégrales de chemins permet de moyenner les degrés de liberté de l'environnement pour calculer l'action effective (i.e. modifiée par les fluctuations de l'environnement), et ainsi de déterminer l'équation d'évolution de la matrice densité réduite au système isolé (le 'spin central' dans notre cas).

Le plus souvent, ce modèle est utilisé pour étudier la dynamique quantique d'un système à deux niveaux (TLS, pour 'Two-Level System'), séparés par une barrière d'énergie, en présence de dissipation [Leggett87] (les cas d'un double puits symétrique ou déséquilibré sont traités séparément). Une énergie caractéristique, de pulsation Ω_0 donnée par la séparation à l'état excité suivant, joue le rôle d'énergie de coupure dans le spectre des excitations du bain de bosons (i.e. que $\omega < \Omega_0$). C'est alors la température du bain *et* la forme de la densité spectrale qui déterminent la nature de l'évolution de $\langle S_z(t) \rangle$ entre les deux puits. A basse température et basse fréquence, cette fonction peut se mettre sous la forme suivante :

$$J(\omega) = A\omega^s, \quad (1.13)$$

où, A est une constante et s une constante positive.

Très schématiquement, Leggett et collaborateurs distinguent trois différents cas :

- ◆ le couplage 'sous-ohmique' ($s < 1$) pour lequel l'amortissement est exponentiel à température finie (à $T = 0$ K le système reste localisé) ;
- ◆ le couplage 'super-ohmique' ($s > 1$) correspondant, en gros, à des oscillations amorties de $\langle S_z(t) \rangle$;
- ◆ le couplage 'ohmique' ($s = 1$) dépend d'un autre paramètre, α , qui définit la force de couplage et peut soit conduire à une relaxation exponentielle, soit à des oscillations fortement amorties (voire à une localisation pour $T = 0$ K).

Un *bain de porteurs libres* est décrit par un couplage 'ohmique' ($s=1$) tandis qu'un *bain de phonons* correspond à un couplage 'super-ohmique' ($s=3$ ou 5). En particulier pour le sujet qui nous intéresse, les électrons de conduction représentent un environnement fortement dissipatif et décohérent [Tatara94], même si pour les terres rares on ne s'attend pas forcément à une constante de couplage α importante (les états $4f$ sont profonds, i.e. suffisamment éloignés du niveau de Fermi pour que les effets d'hybridation restent faibles). *A priori*, un bain de porteurs libres est donc très efficace pour 'localiser' un spin mésoscopique et l'effet tunnel tend à disparaître

en sa présence. Nous verrons cependant au chapitre 9.3 qu’une trace de l’effet tunnel du moment magnétique d’un ion Ho^{3+} , dilué dans un métal, est encore observée à très basse température pour de faibles vitesses de balayage du champ.

Traitement de Prokof’ev et Stamp : le bain de spins

Parmi les environnements couramment rencontrés en matière condensée, on trouve en particulier des *spins nucléaires* et des *moments magnétiques électroniques*. Ces modes localisés ne remplissent pas la condition de Caldeira-Leggett permettant de réduire un environnement à un bain d’oscillateurs. Pour cette raison, ces modes ont fait l’objet d’un traitement particulier par Prokof’ev et Stamp, connu sous le nom de la théorie du bain de spins [Prokof’ev00]. Ce type d’environnement domine à très basse température et, selon cette théorie, les spins nucléaires constituent la principale source de décohérence en magnétisme mésoscopique [Prokof’ev93, Prokof’ev96, Prokof’ev98]. Le rôle du bain de spin s’est avéré particulièrement important pour la compréhension du magnétisme mésoscopique dans des systèmes isolants, en particulier parce que les spins nucléaires et les autres spins de l’environnement se couplent de manière efficace au spin central par interactions dipolaires, et que la thermalisation des spins nucléaires n’est pas chose facile à basse température. Plusieurs des prédictions issues de cette théorie, liées à l’évolution de la distribution dipolaire, ont déjà été vérifiées expérimentalement sur les aimants moléculaires, comme l’évolution du traînage magnétique selon une loi en racine du temps dans les premiers instants de la relaxation [Ohm98a, Thomas98, Thomas99, Wernsdorfer99c, Chiorescu00a].

La théorie du bain de spin a fait l’objet d’une description relativement détaillée, du moins pour un expérimentateur, par I. Chiorescu dans sa thèse [Chiorescu00e]. Nous en rappelons les points principaux, et soulignons l’importance du rôle conjugué d’un bain de spins et d’un bain d’électrons de conduction à basse température dans un métal [Prokof’ev96]. A très basse température, la dynamique du système étudié (le ‘spin central’) est associée à son canal tunnel fondamental, et le spin central peut être considéré comme un système à deux niveaux. Dans le même temps, les phénomènes de dissipation/décohérence dus au bain de bosons deviennent négligeables. La dynamique de l’environnement (lui aussi décrit par une assemblée de systèmes à deux niveaux) est alors dominée par le bain de spin, en particulier par les spins nucléaires. Le temps caractéristique des fluctuations hyperfines est le temps de relaxation spin-spin T_2 de spins nucléaires en interaction dipolaire (de l’ordre de la microseconde à la milliseconde [Prokof’ev98, Goto00]). Le champ hyperfin créé par N spins nucléaires voisins du spin central est équivalent à un *champ aléatoire dynamique* balayé à la vitesse $v_{\text{hyp}} = NB_{\text{hyp}}/T_2$ [Prokof’ev96], où B_{hyp} est le champ hyperfin créé par *un* spin nucléaire sur le spin central. Cette vitesse est bien plus grande que la vitesse de balayage du champ appliqué lors d’une expérience (d’environ six ordres de grandeur) et les fluctuations hyperfines rendent l’effet tun-

nel incohérent. Enfin, les spins nucléaires provoquent un *élargissement homogène* ξ_0 des niveaux d'énergie du spin central, associé à la distribution de la composante longitudinale du champ local *dynamique*, ce qui permet de restaurer l'effet tunnel dans une fenêtre en champ $\xi_0/gS\mu_B\mu_0$ bien supérieure à la largeur intrinsèque d'une résonance ($\Delta/gS\mu_B\mu_0$).

Dans leur théorie de l'effet tunnel en présence d'un bain de spin [Prokof'ev93, Prokof'ev96, Prokof'ev98, Prokof'ev00], Prokof'ev et Stamp analysent d'abord le comportement d'un spin central en interaction avec les spins nucléaires environnants, puis ils étendent l'étude à un ensemble de spins électroniques en interaction dipolaire. Cette dernière est à l'origine d'une dynamique interne plus lente (parfois même plus lente que le temps de mesure) liée au temps de relaxation spin-spin T_2 des spins électroniques cette fois. Remarquons que le cas particulier d'une paire de spins électroniques en interaction, et en présence d'un environnement, a fait l'objet d'un traitement approfondi par M. Dubé et P. Stamp [Dubé98], et qu'il existe dans la littérature des travaux contribuant à la compréhension des effets liés à ce type d'environnement dans d'autres cas particuliers [Abarenkova96, Ohm98c, Shao98]. L'interaction entre un spin central S et une assemblée de spins nucléaires σ_k , considérés comme des systèmes à deux niveaux, peut être réduite sous la forme [Stamp98] :

$$H_{int} = 1/S \sum_k \omega_k^{\parallel} S_z \sigma_{z,k} + \sum_k \omega_k^{\perp} (S_+ \sigma_{-,k} + S_- \sigma_{+,k}), \quad (1.14)$$

où ω_k^{\parallel} et ω_k^{\perp} représentent respectivement l'amplitude des couplages hyperfins longitudinaux et transverses (distribution gaussienne pour un ensemble de N spins nucléaires faiblement couplés, avec $N \gg 1$).

N. Prokof'ev et P. Stamp distinguent plusieurs situations modifiant la dynamique quantique d'un spin central, en présence d'un bain de spins nucléaires de nature *statique ou dynamique*. En particulier, la dynamique quantique du spin central affecte les spins nucléaires (même si leur propre dynamique est très lente), ce qui l'affecte elle-même en retour, selon l'un des trois mécanismes suivants :

- ◆ le *blocage de dégénérescence*, lié à la distribution de champ longitudinal. Le champ hyperfin met la plupart des spins électroniques hors résonance (car $\xi_0 \gg \Delta$) et l'effet tunnel est interdit.
- ◆ la *décohérence topologique*. La dynamique du centre tunnel provoque une perturbation dépendant du temps sur les spins nucléaires qui induit une dynamique interne dans le bain de spin (si $\omega_k^{\perp} \neq 0$). En outre, cette interaction fait apparaître un terme de *phase aléatoire* dans le Hamiltonien du spin central, en plus de la phase de Berry ; c'est donc une source de décohérence.
- ◆ le *blocage d'orthogonalité* résulte de la modification des champs hyperfins *avant et après* le retournement du spin central. Si ces champs ne sont pas exactement colinéaires, il existe une petite composante transverse qui, en moyenne sur tout

le bain, modifie la dynamique du spin central. Comme pour la décohérence topologique, des termes de phases aléatoires supplémentaires conduisent à de la décohérence.

Tous ces mécanismes tendent à faire disparaître l'effet tunnel. Cependant, comme l'ont montré Prokof'ev et Stamp, la *propre dynamique* du bain de spins nucléaires joue un rôle déterminant pour restaurer la dynamique quantique des centres tunnels. *Ce qui fait la force de la théorie du bain de spins, ce sont les interactions dipolaires entre spins nucléaires qui rendent possible cette dynamique interne.* Dans l'étude de la dynamique d'une assemblée d'ions Ho^{3+} , nous verrons qu'une dynamique analogue entre spins électroniques (relaxations croisées, voir le chap. 8) permet de mesurer des cycles d'hystérésis tout à fait caractéristiques de ce genre de mécanisme.

Pour une assemblée de centres tunnel, les interactions dipolaires entre spins électroniques sont en plus responsables d'une dynamique lente qui contribue à l'évolution temporelle de la distribution de la densité des états de spins électroniques, notée $n(\xi)$ (avec $\xi = gS\mu_B\mu_0H_z$). Aux *premiers instants du traînage à champ constant*, ce comportement est à l'origine d'une évolution de la relaxation selon une loi en *racine du temps*, soit $\Delta M(t) \propto \sqrt{\Gamma_{\text{racine}}t}$. D'après la théorie du bain de spins [Prokof'ev00], l'expression du taux de relaxation Γ_{racine} est reliée à deux quantités très importantes du problème :

- ◆ le nombre de centres tunnel disponibles pour la relaxation à champ constant dans la fenêtre hyperfine, soit $n(\xi)\xi_0$,
- ◆ l'écart tunnel Δ ,

ainsi qu'à l'énergie dipolaire E_D et au temps de relaxation T_2 des spins nucléaires, selon la formule suivante :

$$\Gamma_{\text{racine}}(\xi) = n(\xi)\xi_0 \cdot \frac{\xi_0}{E_D} \frac{2(\Delta/h)^2}{\sqrt{\pi}T_2^{-1}}, \quad (1.15)$$

où ξ est relié à H_z . Cette formule est très importante puisqu'elle permet, à partir d'une simple mesure de relaxation à champ fixe, soit de *sonder la distribution des états de spin* $n(\xi)$ (si tous les autres paramètres sont constants, en particulier Δ), soit de déterminer la *variation de l'écart tunnel Δ en fonction d'un champ transverse*.

1.3.3 Effet tunnel thermiquement activé

Dans un puits de potentiel donné, il peut exister plusieurs niveaux d'énergie distincts, en plus du niveau fondamental, qui sont peuplés grâce à l'agitation thermique, i.e. suite aux interactions spin-phonons dans un cristal. L'effet tunnel à travers des canaux excités peut alors être plus efficace qu'à travers le canal fondamental car les écarts tunnel sont d'autant plus petits que les niveaux sont bas en énergie (voir la Fig. 2.1). L'effet tunnel thermiquement activé a été mis en évidence pour la première fois dans l'agrégat moléculaire $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ [Thomas96].

Les premiers travaux théoriques détaillés sur le rôle des phonons sur la dynamique de l'aimantation dans les aimants moléculaires sont dus à J. Villain et collaborateurs, en particulier pour la détermination théorique du temps d'activation thermique au dessus de la barrière (processus Orbach généralisé) [Villain94]. Ces travaux ont ensuite été étendus à la description de l'effet tunnel thermiquement activé (effet tunnel à travers un canal excité) par plusieurs auteurs, à l'occasion d'un traitement analytique et/ou numérique qui introduit le Hamiltonien $H_{spin-phonons}$ [Garanin97, Luis98, Leuenberger00b, Pohjola00]. Un des résultats les plus importants en est la détermination du taux de transfert Γ associé à un canal excité donné ([Kagan80, Tupitsyn00]; voir aussi [Abragam61] p.30 et [Villain97, Garanin97, Fort98, Leuenberger00b] -dans ces travaux, le terme Δ^2 est négligé au dénominateur-) :

$$\Gamma = \frac{2\Delta^2/\tau}{\Delta^2 + \xi^2 + \hbar^2/\tau^2} \quad (1.16)$$

où τ et $\sqrt{\Delta^2 + \xi^2}$ sont, respectivement, le temps de vie des niveaux associé aux phonons et la séparation des niveaux impliqués dans le croisement évité considéré (pour un champ longitudinal quelconque, avec $\xi = g\mu_B\mu_0|m' - m|(H_z - H_n)$ où H_n est le champ de résonance). A haute température, l'élargissement des niveaux est dominé par les interactions spin-phonons. Autrement dit, le temps de vie τ des niveaux excités, donné par les probabilités des transitions spin-phonons, est suffisamment court pour avoir un élargissement $\delta E = \frac{\hbar}{\tau}$ supérieur aux distributions de champs dipolaires et hyperfins (ou dues au désordre).

La dérivation théorique du temps de relaxation thermiquement activé, en tenant compte de l'effet tunnel, consiste à introduire les équations maîtresses du système, en supposant les états de spins stationnaires vis à vis de la perturbation dynamique. Autrement dit, les temps de vie des niveaux sont plus courts que le temps de relaxation entre les puits, et les populations à l'intérieur de chaque puits sont à l'équilibre thermique. Dans le même temps, les déphasages aléatoires successifs dus aux interactions spin-phonons conduisent à un temps de décohérence très court, qui devient cependant négligeable à très basse température, et l'effet tunnel est incohérent à l'échelle du temps de relaxation du système mesuré avec des techniques conventionnelles : aimantation, chaleur spécifique, susceptibilité alternative, résonance paramagnétique électronique (RPE), résonance magnétique nucléaire (RMN) -i.e. de quelques (dizaines) de micro-secondes (RPE ou RMN pulsées) à plusieurs jours- (susceptibilité alternative ou traînage). La forme générale de $H_{spin-phonons}$ et le traitement perturbatif utilisé pour calculer le temps de relaxation quantique thermiquement activé seront présentés au 3.3.1 lors de l'application au cas d'un ion de terre rare.

1.3.4 Spins nucléaires

Pour terminer, nous insistons plus particulièrement sur le rôle déterminant joué par les couplages hyperfins et superhyperfins (i.e., pour ces derniers, avec les spins nucléaires des ions diamagnétiques), puisqu'ils consistent une des clefs de voûte de ce travail de thèse. A très basse température, le temps de décohérence n'est plus dominé par les phonons mais par les fluctuations des spins nucléaires proches voisins. A cause du bain de spins nucléaires, même l'effet tunnel sur le croisement fondamental est incohérent à très basse température (d'autant plus qu'il est très difficile de thermaliser le bain de spins nucléaires [Abragam61]).

La compréhension détaillée de l'action des spins nucléaires sur l'effet tunnel, en particulier sur une gamme de couplage étendue, revient à Prokof'ev et Stamp (voir [Prokof'ev00] et le 1.3.2). Dans tous les autres travaux, l'interaction hyperfine est traitée dans un régime de *couplage faible*. Autrement dit, l'élargissement des niveaux est toujours considéré comme étant plus important que la séparation des niveaux hyperfins. Dans ce cas, les fluctuations rapides du bain de spins en font un environnement fortement décohérent [Prokof'ev93, Garg95, Prokof'ev00]. A l'inverse, le régime de *couplage fort* relève plus du 'cas d'école' (voir [Stamp98] p.165). De ce point de vue, notre étude est tout à fait originale puisque la densité des états du spin nucléaire d'une terre rare est bien-sûr quantifiée et, surtout, parce que *le couplage hyperfin est de deux ordres de grandeur supérieur aux interactions dipolaires*, qui dominent l'élargissement à basse température dans le régime de dilution considéré ($\sim 0.2\%$ at.). La cohérence quantique est *a priori* restaurée dans ce cas, tout au moins l'évolution par effet tunnel du moment électronique et celle du spin nucléaire de la terre rare sont cohérentes entre elles. Néanmoins, il existe bien souvent d'autres spins nucléaires dans l'environnement de la terre rare, nombreux et beaucoup plus faiblement couplés, dont la densité d'états est donnée par une distribution gaussienne. Ils représentent une source d'élargissement homogène des niveaux et rendent l'évolution du système couplé *globalement incohérente*. On verra cependant au 7.4 qu'il existe des systèmes permettant de réduire considérablement ces couplages superhyperfins, voir de s'en débarrasser complètement.

Chapitre 2

Les aimants moléculaires

Le magnétisme moléculaire permet, entre autres, d'étudier un réseau tridimensionnel d'agrégats magnétiques identiques et faiblement couplés, généralement par leurs interactions dipolaires. Le début des années 90 a notamment été marqué par l'observation du caractère bistable de l'aimantation d'un agrégat de taille nanoscopique $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$, formé de douze ions de manganèse (valence mixte) fortement couplés entre eux par super-échange (particule monodomaine définissant un spin S géant) [Sessoli93a]. Ce comportement résulte de la forte anisotropie uniaxiale induite par le champ de ligands environnant qui favorise en énergie les états $|S, -S\rangle$ et $|S, +S\rangle$, alors que les autres états se répartissent sur une barrière d'énergie quasi-parabolique. Suite à des travaux précurseurs [Novak95, Paulsen95, Barbara95], la dynamique quantique lente d'un grand spin a ensuite clairement été mise en évidence en 1996 par l'observation, à basse température, de paliers d'aimantation interrompus par de brusques sauts sur les cycles d'hystérésis du même agrégat moléculaire $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ (sur un monocristal [Thomas96] et sur une poudre orientée [Friedman96]). Depuis, l'effet tunnel de l'aimantation a été étudié sur plusieurs aimants moléculaires à base d'ions $3d$ ('single-molecule magnets' -SMM-) dont Fe_8 [Sangregorio97], Mn_4 [Wernsdorfer02a],... Il est important de remarquer qu'il existe bien souvent plusieurs variantes d'un même système moléculaire, selon le solvant utilisé notamment (acétates, bromures,...) i.e. selon la nature des ligands, chacune avec ses propres propriétés dynamiques (liées à des anisotropies différentes). Dans la suite, nous ne décrirons que le cas de $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$, principalement pour introduire au lecteur les concepts généraux essentiels à la compréhension des mécanismes tunnel à un spin, mais aussi pour présenter rapidement des résultats obtenus avec I. Chiorescu lors de la première année de cette thèse, à partir de mesures de couple magnétique [Chiorescu00e].

2.1 Hamiltonien de spin, anisotropie

Des mesures de susceptibilité quasi-statique montrent qu'à basse température la molécule $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ peut être décrite par un spin effectif $S = 10$ [Caneschi91, Sessoli93b]. Le composé cristallise dans le système quadratique et la symétrie locale d'un agrégat la plus élevée est S_4 . La plupart des mesures s'interprètent simplement sur la base d'un spin $S = 10$ en introduisant le Hamiltonien de spin suivant ¹ :

$$H_S = -DS_z^2 - BS_z^4 + C(S_+^4 + S_-^4) + g\mu_0\mu_B\vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.1)$$

avec les valeurs $g = 2$, $D = 0,56$ K, $B = 1,11$ mK, $C = \pm 2,9 \times 10^{-5}$ K déterminées en RPE à hauts champs [Barra97], et cette description effective du champ cristallin peut se réécrire sous la forme introduite au 1.1, $H = H_1 + H_2$, avec :

$$H_1 = -DS_z^2 - BS_z^4 + g\mu_0\mu_B S_z H_z \quad (2.2)$$

$$H_2 = +C(S_+^4 + S_-^4) + g\mu_0\mu_B(S_x H_x + S_y H_y) \quad (2.3)$$

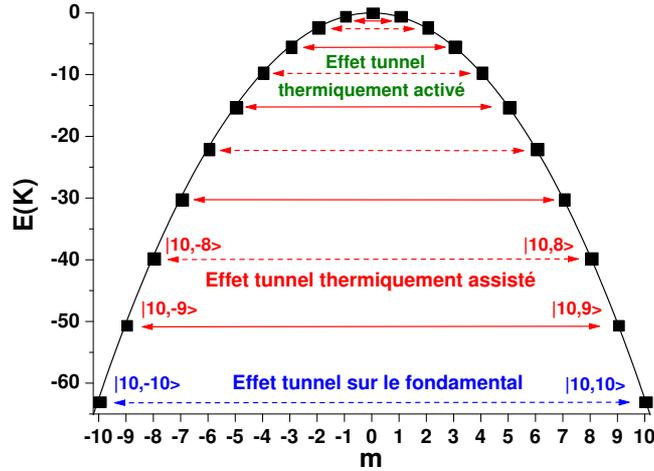


FIG. 2.1 – Distribution des états $|S, m \rangle$ du spin libre sur une barrière quasi-parabolique en champ nul (anisotropie axiale d'ordre 2 dominante), dans le cas de $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$. La contribution du terme d'ordre 4 à la hauteur de barrière est d'environ 20 %. Les valeurs propres sont issues de la diagonalisation exacte de la matrice représentation du Hamiltonien H à partir des paramètres $g = 2$, $D = 0,56$ K, $B = 1,11$ mK, $C = \pm 2,9 \times 10^{-5}$ K [Barra97].

¹Cette formulation respecte la convention de signe usuelle selon laquelle les moments cinétique et magnétique sont opposés pour un électron. Cependant, la communauté du magnétisme moléculaire introduit couramment la transformation $\vec{S} \rightarrow -\vec{S}$, ce qui revient à favoriser les valeurs propres positives de S_z en champ positif, et nous utiliserons cette convention par la suite.

En champ nul, la dégénérescence du multiplet $S = 10$ est levée par le terme d'ordre 2, largement dominant, à l'origine d'une barrière d'anisotropie de l'ordre de 56 K (Fig. 2.1). Les dégénérescences doubles restantes sont ensuite levées par un champ magnétique. En champ longitudinal, l'énergie Zeeman conduit au diagramme représenté dans la Fig. 2.2. Il existe en particulier des croisements de niveaux d'énergie, associés à des états localisés de part et d'autre de la barrière, qui se produisent pour des valeurs résonantes du champ appliqué $\mu_0 H_n \approx nD$ (en teslas).

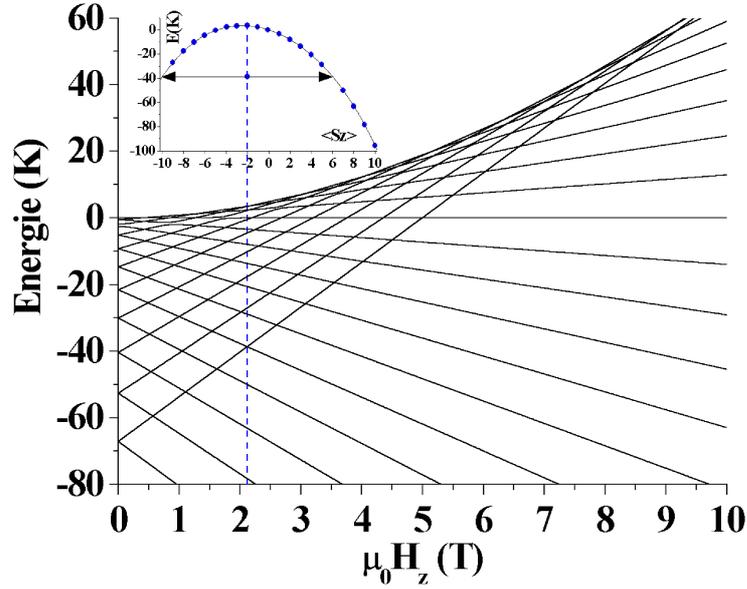


FIG. 2.2 – Diagramme Zeeman d'un agrégat moléculaire Mn_{12} -ac. L'évolution des niveaux d'énergie est obtenue par la même procédure de diagonalisation utilisée pour la Fig. 2.1. Les levées de dégénérescences aux croisements de niveaux, visibles sur les canaux les plus haut en énergie à l'échelle de la figure, sont à l'origine de la dynamique quantique de l'aimantation aux champs de résonance.

La contribution du terme axial d'ordre 4 à la barrière d'anisotropie est moins importante (augmentation de la hauteur de barrière) mais elle modifie la séparation des niveaux en champ nul (environ 10 % dans le fond d'un puits). Sa conséquence importante est de décaler la position du champ de saut entre les différents canaux (fondamental et excités) pour une résonance n donnée, en dehors du champ nul. Le champ de saut d'un canal correspondant à un effet tunnel de l'état $|S, m\rangle$ vers l'état $|S, m'\rangle$ (avec $m + m' = -n$) est donné par la relation :

$$\mu_0 H_{n,m,m'} = nD \cdot \left[1 + \frac{B}{D}(m^2 + m'^2) \right] \quad (2.4)$$

Cette propriété permet notamment de distinguer les canaux dominants la relaxation à basse température, comme discuté ci-dessous (voir la Fig. 2.4). En effet, l'écart en champ associé à deux canaux distincts est de l'ordre de grandeur de l'élargissement inhomogène. Expérimentalement, on mesure une structure fine dans le saut d'aimantation associé à une résonance donnée, traduisant la contribution relative de deux canaux consécutifs en énergie. Conformément à l'expression 2.4, plus un canal est haut en énergie, plus le champ de résonance est faible.

Enfin, des travaux numériques sur l'effet tunnel en régime thermiquement activé ont montré l'importance de l'action conjuguée du terme transverse d'ordre 4 et des champs internes transverses pour lever la dégénérescence des croisements de niveaux, en particulier celle des niveaux qui ne sont pas perturbés par le terme d'anisotropie transverse [Luis98]. Le rôle des champs internes transverses est notamment déterminant pour autoriser l'effet tunnel pour les résonances impaires. En outre, de récents travaux mettent en évidence l'existence de plusieurs isomères inéquivalents dans le cristal (au moins six d'après [Cornia02]). La plupart d'entre eux possèdent une brisure de symétrie supplémentaire caractérisée par l'ajout d'un terme transverse du deuxième ordre $E(S_+^2 + S_-^2)$ (caractère biaxial), avec une valeur du paramètre E différente pour chaque isomère. Là encore, cette perturbation n'agit pas directement sur les résonances impaires. Remarquons pour terminer que le terme transverse d'ordre 4 mélange suffisamment fortement les états situés sur le haut de la barrière pour que les répulsions de niveaux soient comparables à la séparation des niveaux. Les états du système sont complètement délocalisés avant même le sommet de la barrière. Cet effet explique notamment la différence entre la hauteur de barrière mesurée en RPE (spectroscopie des niveaux) et celle déterminée par des mesures de relaxation de l'aimantation (évolution des populations de chaque puits). On dit que la hauteur de barrière est court-circuitée (réduite) par la brisure de symétrie. De manière générale pour une anisotropie uniaxiale dominante, les répulsions de niveaux sont d'autant plus faibles que les niveaux sont bas en énergie et que le champ H_z est faible (car la variation de la valeur moyenne de S_z , $\Delta m = m' - m$, est plus importante lors d'un croisement -cf. formule 1.8-).

2.2 Dynamique quantique de l'agrégat moléculaire Mn₁₂-ac.

2.2.1 A haute température : activation thermique au dessus de la barrière

Une particule superparamagnétique est caractérisée par la barrière d'énergie s'opposant au renversement de son aimantation ($E_B \approx 67$ K pour Mn₁₂-ac, cf. Fig. 2.1).

2.2. DYNAMIQUE QUANTIQUE DE L'AGRÉGAT MOLÉCULAIRE Mn_{12} -AC.53

Le temps caractéristique des fluctuations spin-phonons est décrit par une loi d'activation thermique, $\tau = \tau_0 e^{-\frac{E_B}{k_B T}}$, avec $\tau_0 \approx 10^{-8} - 10^{-7}$ s. En dessous d'une température T_B dite de blocage ($T_B \approx 3$ K pour Mn_{12} -ac), le temps de fluctuation thermique devient plus long que le temps de mesure et le mécanisme classique de renversement est dit gelé. Dans le même temps, le cycle d'aimantation devient hystérétique et révèle le caractère bistable de l'aimantation.

2.2.2 En dessous de la température de blocage : effet tunnel thermiquement activé/assisté

En dessous de la température de blocage, la relaxation est accélérée pour des valeurs résonantes du champ magnétique, appliqué selon l'axe de facile aimantation, ce qui donne aux cycles une forme particulière en marches d'escalier. Cette dynamique est associée à l'existence de canaux tunnel excités plus ou moins voisins du sommet de la barrière. A ces températures, le mécanisme de retournement dominant correspond alors à un effet tunnel thermiquement activé par les phonons. On distingue, dans la littérature, l'effet tunnel thermiquement *activé* sur les niveaux excités hauts en énergie, pour lesquels la probabilité Landau-Zener est proche de l'unité (le temps de retournement est principalement limité par les transitions spin-phonons), et l'effet tunnel thermiquement *assisté* sur les niveaux excités de basse énergie (répulsions de niveaux très faibles). A cause de l'évolution des populations des niveaux excités lorsque la température diminue, les taux de relaxation associés à ces canaux excités diminuent eux aussi, et cela d'autant plus rapidement que le canal est haut en énergie. Dans ce régime, la hauteur des marches dépend donc fortement de la température (cf. Fig. 2.3).

Comme les répulsions de niveaux sont très petites en champ longitudinal faible, la relaxation résonante est moins rapide que pour des champs plus importants, et les marches se développent progressivement en champs plus forts quand la température diminue. Pour une résonance donnée, nous avons montré que le passage d'un canal dominant au suivant est un processus *continu* qui peut être étudié à basse température en observant la dépendance en température de la position des champs de sauts, comme le montre la Fig. 2.4 [Chiorescu00a, Bokacheva00]. La dérivée des cycles d'aimantation permet de distinguer nettement une structure fine pour chaque résonance en champ fort (ou, autrement dit, à très basse température) lors du passage d'un canal tunnel dominant au prochain canal excité le plus proche en énergie. Ainsi, le champ de croisement associé au canal tunnel impliquant l'état fondamental du puits métastable ($m = -10$) est-il décalé vers les champs forts par rapport au premier canal excité, i.e. impliquant le premier état excité du puits métastable $m = -9$. Ce décalage est suffisamment important en champs forts (n grand), par rapport à l'élargissement inhomogène (voir le 2.3), pour mettre clairement en évidence la

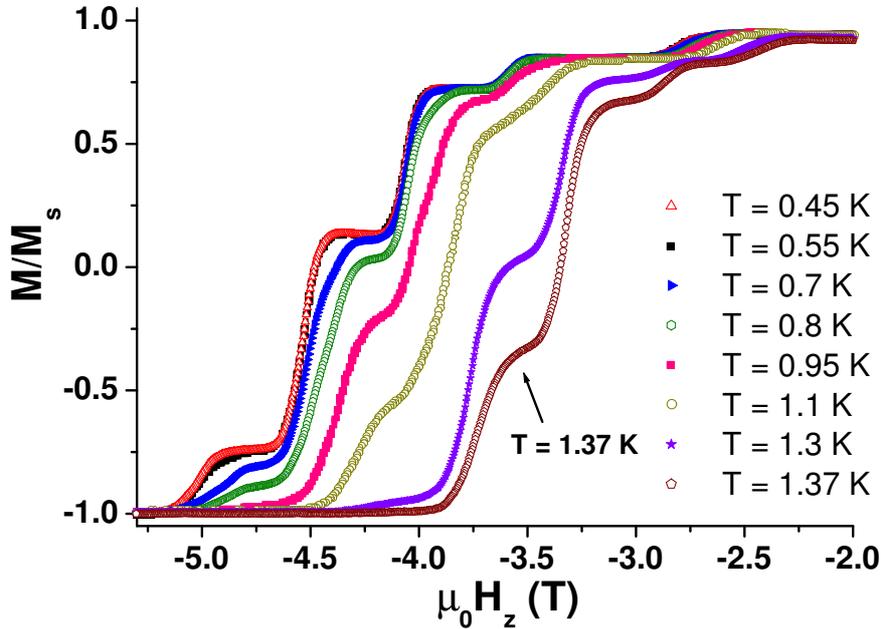


FIG. 2.3 – Demi-cycles d’hystérésis obtenus par une mesure de couple magnétique à très basse température sur un monocristal de l’aimant moléculaire $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$. La variation thermique montre une évolution d’un effet tunnel sur les canaux excités vers un effet tunnel sur le croisement le plus bas lorsque la température diminue (les cycles deviennent indépendants de la température en dessous de 600 mK).

contribution relative de deux canaux successifs à basse température, et donc pour observer la transition entre un régime tunnel assisté par les phonons ou non.

2.2.3 A très basse température : effet tunnel sur le niveau fondamental

A très basse température, le canal fondamental domine la relaxation en résonance, et la position et la hauteur du saut d’aimantation deviennent indépendants de la température [Perenboom98, Chiorescu00a, Bokacheva00]. Par exemple, pour $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ en champ nul, ce changement progressif de régime se produit au voisinage de $T = 1.9$ K (en dessous de cette température, le temps de relaxation devient indépendant de la température [Thomas99]). L’écart d’énergie entre les niveaux diminue en champ appliqué et la température de changement de régime est d’autant plus faible que le champ de résonance est important. Dans le cristal $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$, tous les cycles se superposent en dessous de $T \approx 600$ mK (voir la Fig. 2.3) et l’effet tunnel se produit entre le niveau fondamental du puits métastable $m = -10$ et le niveau $m' = 10 - n$ du puits stable (résonance n).

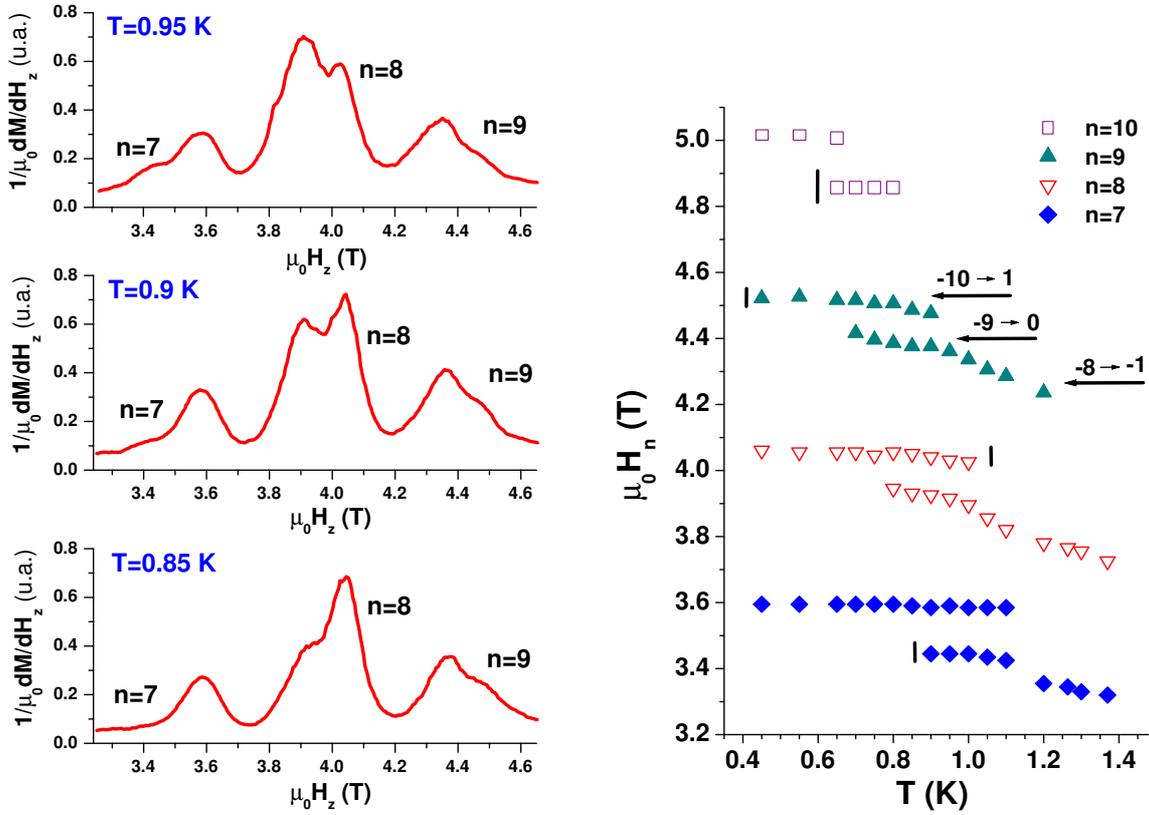


FIG. 2.4 – L’observation d’une structure fine, au voisinage des champs de résonance, permet de distinguer l’effet tunnel sur le croisement fondamental (par ex., $-10 \rightarrow 1$ pour $n = 9$) et l’effet du premier canal excité (i.e. $-9 \rightarrow 0$ pour $n = 9$). L’estimation des barres d’erreurs est suggérée par des traits verticaux (en particulier, l’incertitude est plus importante pour le saut $n = 10$, dont l’amplitude est très faible).

2.3 Effets de l’environnement : interactions dipolaires et hyperfines, désordre

Si les *positions* des champs de sauts observés sont bien déterminées par les champs de résonance calculés à partir du Hamiltonien 2.1 (Fig. 2.2), il en est tout autrement de la *hauteur*, de la *largeur* et de la *forme* des marches d’aimantation sur les cycles d’hystérésis. En effet, comme nous l’avons déjà souligné, c’est l’environnement du spin central qui rend l’effet tunnel observable. On doit alors au minimum introduire la notion d’élargissement des niveaux d’énergie (ou, de manière équivalente, la notion de distribution de la composante longitudinale du champ local). Il existe *deux types et plusieurs sources d’élargissement*. D’un côté, les fluctuations quasi-statiques sont une source d’élargissement *inhomogène* des niveaux

(autres spins -interactions dipolaires-, désordre -variation du champ cristallin-) et, d'un autre côté, les fluctuations rapides de l'environnement provoquent un élargissement *homogène*, i.e. équivalent pour tous les spins (phonons -temps de vie des niveaux excités-, spins nucléaires, électrons de conduction). Pour la description théorique, il convient en outre de distinguer la nature de ces fluctuations (modes localisés ou étendus). Expérimentalement, la largeur des niveaux est quasiment toujours dominée par les phonons en dessous de la température de blocage, puis elle devient indépendante de la température à basse température. Généralement, i.e. dans un régime de couplage hyperfin faible, la largeur est alors inhomogène et peut, selon les cas, être dominée soit par le désordre, soit par les interactions dipolaires. Ce dernier point fait d'ailleurs l'objet d'attentions particulières, ces derniers temps, dans quelques groupes de la communauté du magnétisme moléculaire. Même si ce genre de discussions ne profite pas énormément à la compréhension du mécanisme tunnel, le principal intérêt est de préciser certaines limites des aimants moléculaires qui, malheureusement, ont aussi des défauts !

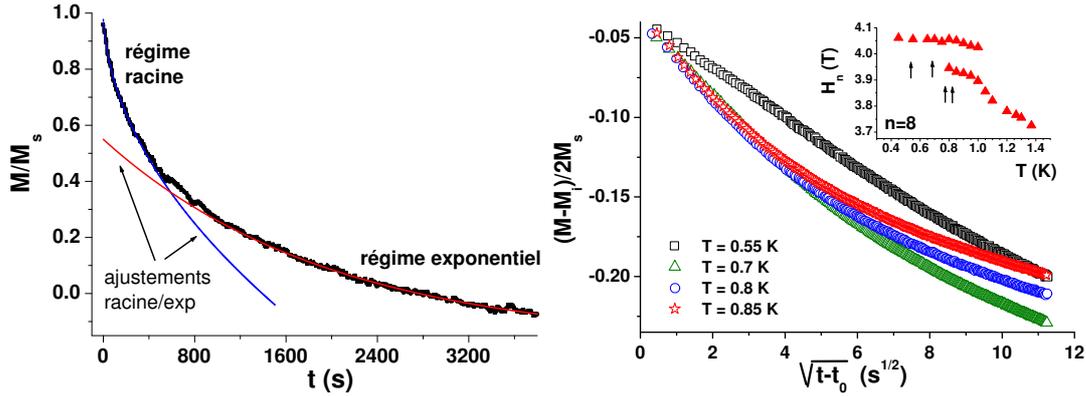


FIG. 2.5 – A basse température, la relaxation de l'aimantation dans les aimants moléculaires n'est exponentielle qu'aux temps longs. Les mesures présentées ont été réalisées sur un monocristal de Mn_{12} -ac pour un champ $\mu_0 H_z = 4.05$ T -résonance $n = 8$ - (mesures de couple magnétique). A très basse température, la relaxation est indépendante de la température et l'évolution aux temps courts suit une loi en racine du temps (à gauche, $T \approx 400$ mK). A droite, le taux de relaxation Γ_{racine} varie avec la température pour $550 \text{ mK} \lesssim T \lesssim 700 \text{ mK}$ (changement de pente initiale), alors que la relaxation sur le canal fondamental domine (voir l'insert). Ce comportement est attribué à un effet des phonons sur la dynamique quantique du croisement fondamental.

En champ fixe, la relaxation de l'aimantation aux temps courts évolue toujours selon une loi de puissance (c'est une propriété intrinsèque pour des ensembles couplés en faible interaction). En particulier, une évolution en racine du temps a été prédite

par Prokof'ev et Stamp, puis vérifiée expérimentalement sur $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ [Thomas98, Thomas99, Chiorescu00a] et Fe_8 [Ohm98b, Wernsdorfer99c]. On détermine ainsi un taux de relaxation pouvant être relié à une valeur effective de l'écart tunnel (voir l'éq. 1.15). Aux temps plus longs, on observe des écarts à cette loi liés aux interactions spin–spin, puis un régime exponentiel aux temps longs dominé par les interactions spin–phonons, comme le montre la Fig. 2.5a. L'étude de la relaxation aux temps courts nous a aussi permis de montrer l'influence des phonons sur la relaxation par effet tunnel sur le canal fondamental. Si le traînage à basse température est indépendant de la température, le régime en racine du temps est affecté par les phonons au delà de $T \approx 0.6$ K pour la résonance $n = 8$ ($m = -10 \rightarrow m = 2$) vers 4.05 T, comme le montre la Fig. 2.5b, i.e. avant même que la relaxation sur le premier canal excité ne devienne efficace (pour $T > 0.8$ K).

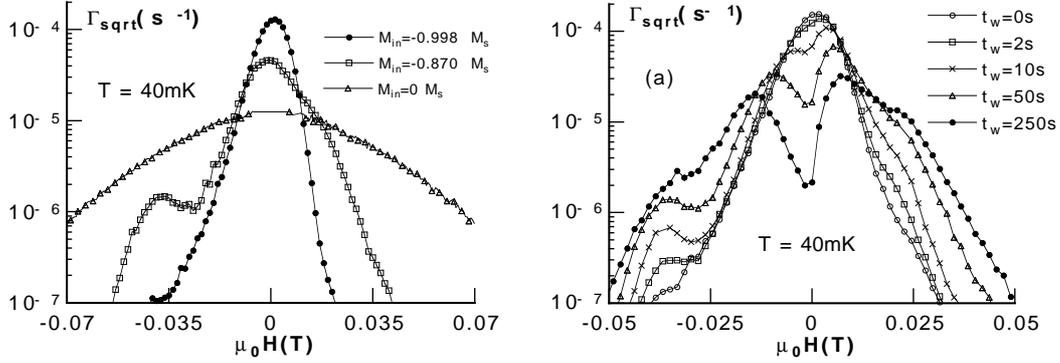


FIG. 2.6 – A gauche : Evolution de la distribution dipolaire, a priori à l'équilibre, en fonction de l'état d'aimantation du système dans l'agrégat moléculaire Fe_8 . A droite : Evolution de la distribution dipolaire en fonction du temps de relaxation t_w en résonance -à champ fixe, ici $H = 0$ - montrant que l'effet tunnel se produit dans une fenêtre dynamique plus faible que la largeur de la distribution dipolaire -le trou est cependant déjà un peu élargi par les interactions entre spins dans le cas présenté-. Dans les deux cas, la densité des états de spins est directement donnée par le taux de relaxation Γ_{sqr} aux premiers instants du traînage à $T = 40$ mK (cf. 1.3.2). Courtoisie de Wolfgang Wernsdorfer [Wernsdorfer99c].

Par ailleurs, des mesures de relaxation en résonance pendant un temps t_w ('hole digging'), suivies d'une caractérisation de la distribution des états de spin en mesurant la relaxation aux temps courts -voir la Fig. 2.6-, ont part ailleurs permis de mesurer l'élargissement homogène dû aux spins nucléaires. Pour des temps t_w très courts, ces expériences montrent que l'effet tunnel se produit dans une fenêtre dynamique fixée par l'amplitude des fluctuations hyperfines (notamment celles dues aux spins nucléaires des ions $3d$) et plus petite que la largeur inhomogène [Wernsdorfer99b].

Pour des temps supérieurs au temps de relaxation T_2 des spins électroniques, le trou s'élargit et se rebouche en partie, à cause de la diffusion spin-spin.

2.4 Détermination expérimentale des écarts tunnels : interférences quantiques, effets de parité de spin

La dynamique quantique peut être fortement accélérée par l'application d'un champ magnétique transverse qui brise davantage la symétrie axiale. Si les mesures de traînage en résonance (i.e. à champ fixe) donnent l'occasion de mesurer l'évolution des valeurs effectives des écarts tunnel en fonction d'un champ transverse statique (à partir de Γ_{sgrt}), il est souvent plus commode d'étudier plutôt l'évolution de la probabilité P de retournement (à partir de la hauteur de saut) pour *s'affranchir d'effets liés à l'évolution de la distribution des états de spin*. La mesure consiste à déterminer un écart tunnel effectif Δ_{eff} à partir de l'expression 1.8 et de tracer cette valeur en fonction de la vitesse de balayage. Pour des vitesses de balayage relativement importantes (i.e. telles que $P < 1\%$), l'écart est indépendant de la vitesse (régime de type Landau-Zener) et $P \equiv P_{LZ}$ (voir la Fig. 2.7).

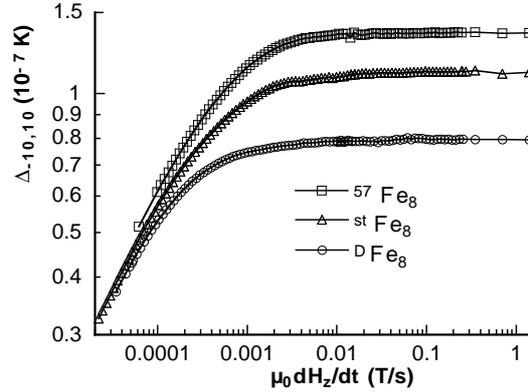


FIG. 2.7 – Détermination de l'écart tunnel effectif Δ_{eff} , mesuré à $T = 30$ mK. Pour une vitesse de balayage donnée, Δ_{eff} est extrait à partir de l'éq. 1.8 et de l'amplitude du saut d'aimantation. L'observation d'un plateau aux grandes vitesses de balayage correspond à un régime de *type* Landau-Zener (Δ_{eff} représente alors une quantité intrinsèque au seul processus tunnel à une molécule, mais 'renormalisée' par toutes les fluctuations autres que celles des spins mésoscopiques). L'effet de la substitution isotopique dans l'agrégat moléculaire Fe_8 permet de démontrer le rôle des spins nucléaires sur la dynamique quantique (Δ_{eff} est modifié). En revanche, si l'amplitude de saut devient significative (avec $P > 1\%$), une variation de Δ_{eff} avec la vitesse de balayage provient de l'évolution des champs dipolaires (liée à la relaxation spin-spin). Courtoisie de Wolfgang Wernsdorfer [Wernsdorfer00b].

En revanche, si le système relaxe davantage son aimantation, les interactions entre spins modifient la valeur de Δ_{eff} (régime ‘hole digging’). La relaxation est ralentie par les variations du champ dipolaire et l’écart effectif obtenu est plus faible. Cet effet est clairement mis en évidence sur la Fig. 2.7 par la diminution de Δ_{eff} pour les vitesses de plus en plus lentes (relaxation plus importante). Remarquons que le même effet peut conduire à l’observation d’une *oscillation de faible amplitude* de Δ_{eff} en fonction du champ transverse appliqué (la relaxation est d’abord accélérée par H_T , puis ralentie par les interactions entre spins, et enfin complètement dominée par les fluctuations locales de plus en plus fortes quand H_T augmente davantage). Cependant, ce genre d’oscillation (toujours au singulier) se distingue des *oscillations de plus forte amplitude* liées aux effets d’interférences quantiques

A partir de la valeur mesurée dans le régime de type Landau-Zener, cette technique a permis de mettre en évidence deux phénomènes quantiques très importants liés à l’existence d’une phase topologique (cf. 1.2.3) dans les aimants moléculaires Fe_8 , Mn_{12} -ac (chargé) et Mn_4 : un *effet d’interférence quantique* en fonction du champ transverse et un *effet de parité de spin*. Remarquons que si la mesure repose sur l’observation d’un régime de type Landau-Zener (Δ_{eff} indépendant de la vitesse de balayage), les effets sont encore visibles dans le régime où les interactions entre spins modifient la dynamique, mais sont d’autant plus atténués qu’on s’éloigne du régime de type Landau-Zener.

Interférences quantiques

En magnétisme mésoscopique, les effets d’interférences quantiques sont rarement observés, bien souvent à cause de la présence d’isomères ou de désordre dans les aimants moléculaires (distribution des paramètres d’anisotropie locale). Cependant, de très belles expériences ont permis de mettre en évidence ce phénomène [Wernsdorfer99a, Wernsdorfer02c] lorsqu’une anisotropie *biaxiale* est dominante. Sur la Fig. 2.8, des résultats obtenus par W. Wernsdorfer sur un monocristal de Fe_8 à $T = 30$ mK montrent les oscillations de l’écart tunnel du croisement fondamental (résonance $n = 0$) en fonction de H_T , et leur disparition quand le champ transverse favorise l’un des deux chemins qui interfèrent (lié à un écart angulaire par rapport à l’axe difficile).

Parité de spin

De plus, dans le même cristal, les mesures effectuées sur le canal tunnel fondamental de plusieurs résonances montrent clairement un effet de parité de spin ainsi que des oscillations en opposition de phase, selon les états $|S, m\rangle$ et $|S, m'\rangle$ impliqués dans le croisement ($\Delta m = m' - m$ pair ou impair) -cf. Fig. 2.9-.

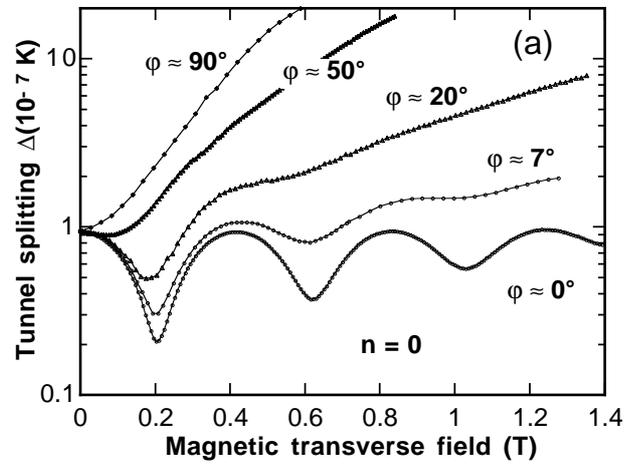


FIG. 2.8 – Comportement de la dynamique du croisement fondamental (à $T = 30$ mK), en champ longitudinal nul dans l'agrégat moléculaire Fe_8 , en fonction du champ transverse H_T . La mesure de Δ_{eff} montre un effet d'interférences quantiques et sa disparition en fonction de l'orientation φ du champ H_T , appliqué dans le plan difficile, par rapport à un axe difficile. Courtoisie de Wolfgang Wernsdorfer [Wernsdorfer99a].

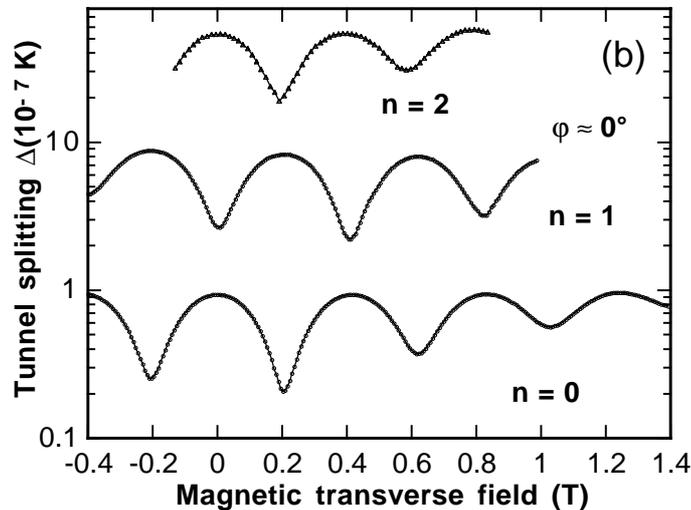


FIG. 2.9 – A $T = 30$ mK, les oscillations de l'écart tunnel sur le croisement fondamental des résonances $n = 1$ et $n = 2$ montrent une alternance associée à un effet de parité de spin. Courtoisie de Wolfgang Wernsdorfer [Wernsdorfer99a].

En outre, trois aimants moléculaires différents (Mn_4 - $S = 9/2$ -, Mn_4 - $S = 8$ - et Fe_8 - $S = 8$ -) ont permis de mettre en évidence un effet de parité de spin au voisinage du champ longitudinal nul (résonance $n = 0$), en mesurant la variation plus ou moins rapide de la répulsion des niveaux Δ en fonction du champ transverse -cf. Fig. 2.10, mesure à $T = 30$ mK-.

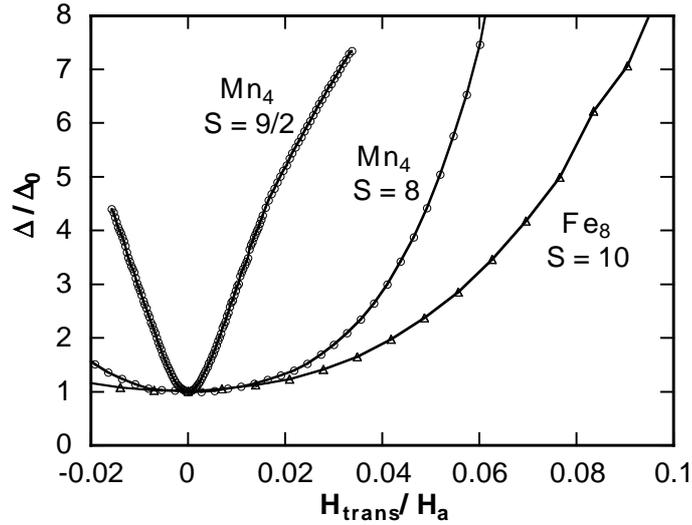


FIG. 2.10 – Variation de l'écart tunnel Δ , en fonction du champ transverse, mettant en évidence un effet de parité de spin. Pour un spin demi-entier, l'écart tunnel réagit fortement à un champ transverse, tandis qu'il ne varie pas au premier ordre pour un spin entier. L'amplitude des coefficients de normalisation vaut $\Delta_0 = 1.9, 0.94$ et 0.28×10^{-7} K et $H_a = 4.6, 5.1$ et 4.0 T pour le champ d'anisotropie, respectivement pour Mn_4 ($S = 9/2$), Mn_4 ($S = 8$) et Fe_8 ($S = 10$). Courtoisie de Wolfgang Wernsdorfer [Wernsdorfer02b].

2.5 Molécules à bas spin et interactions spin-phonons

A l'opposé des molécules à grand spin présentant de fortes barrières d'anisotropie, on trouve des molécules à bas spin, donc à barrière petite, voire nulle. Ce cas trouve sa réalisation expérimentale avec l'agrégat moléculaire V_{15} , étudié en détail par I. Chiorescu dans sa thèse [Chiorescu00e, Chiorescu00d]. Pour des spins petits, les écarts tunnel peuvent être très grands (par exemple, $\Delta \approx 100$ mK pour V_{15} , à comparer à $\Delta_{-10,10} \approx 10^{-11}$ K pour $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$). Dans ce cas, les transitions sont toujours adiabatiques ($P_{LZ} = 1$) au sens de la mécanique quantique, dans les conditions expérimentalement accessibles. De plus, en l'absence de barrière et pour des répul-

sions de niveaux de l'ordre de $k_B T$, le rôle des transitions spin-phonons devient très important pour l'évolution des populations de niveaux lors d'un balayage du champ magnétique. En dessous de 1 K, la dynamique du système couplé spin-phonons peut être limitée par le phénomène de goulot d'étranglement des phonons (phonon bottleneck), la probabilité P de retournement est alors inférieure à l'unité et les cycles d'hystérésis présentent une forme particulière avec une disparition de l'hystérèse en champ nul [Chiorescu00d]. Nous retrouverons, et détaillerons, cette physique dans le chapitre 3.3.

Chapitre 3

Physique atomique et Mésoscopie

3.1 Généralités : mésoscopie en optique

Les études les plus avancées en physique mésoscopique font l'objet de très belles expériences en optique sur des systèmes d'atomes à grand nombre de Rydberg, traversant une cavité, dont l'état de superposition (entre deux états de Rydberg différents) peut être contrôlé par des impulsions classiques (franges de Ramsey). L'interaction de ces systèmes à deux niveaux avec le champ de la cavité (vide ou un photon) -oscillations de Rabi-, contrôlée par la vitesse de passage de l'atome dans la cavité, permet de réaliser une intrication atome-photon ou atome-atome contrôlée (conséquence du principe de superposition). Ces états intriqués à deux ou trois particules permettent entre autres d'étudier la décohérence due au couplage à l'environnement (i.e. l'effet de la 'mauvaise' intrication) [Brune96]. D'un autre côté, la spectroscopie optique en champ proche permet aujourd'hui de mesurer la fluorescence d'une seule molécule ou boîte quantique, et de déterminer des quantités statistiques en répétant un grand nombre de fois la même mesure sur un système individuel couplé à un environnement. Plusieurs groupes cherchent notamment à utiliser ces techniques ou des mesures de transport pour étudier le comportement d'un spin unique [Park02, Liang02].

Si la mésoscopie en optique est aujourd'hui très en avance sur le magnétisme mésoscopique, il se pourrait bien que la contribution de ce dernier devienne certaine sur des sujets aussi brûlants que la décohérence. En effet, les expériences modèles réalisées sur des atomes en cavité sont aujourd'hui limitées à un petit nombre d'atomes et le rayonnement thermique est la seule source de décohérence. Nous verrons au 9.1 que les ions de terres rares dilués dans un monocristal isolant, et transparent dans le visible, constituent une situation favorable à l'observation de la cohérence quantique en magnétisme mésoscopique. La mise en évidence de ce phénomène dans un semi-conducteur semi-magnétique pourrait en outre apporter des réponses intéressantes

sur le rôle joué par les porteurs libres sur la décohérence. Ce sujet est d'ailleurs au coeur des préoccupations des physiciens en transport mésoscopique (limitation du temps de cohérence de phase à très basse température...).

3.2 Le magnétisme des ions de terres rares quasi-isolés peut-il être mésoscopique ?

De l'étude des aimants moléculaires, on retiendra que *le magnétisme mésoscopique est synonyme de grande barrière d'anisotropie et d'écart tunnel extrêmement petits*, et que ce comportement est la *signature d'un grand spin dans un environnement quasi-uniaxial et peu dissipatif*. A priori, un ion de terre rare dilué dans un monocristal non-magnétique de basse symétrie, à caractère uniaxial (cristal quadratique ou hexagonal), répond à tous ces critères. En effet, la couche magnétique $4f^n$ étant localisée à environ 0.3 \AA du noyau, elle est protégée par les couches remplies $5s^2$ et $5p^6$, contrairement aux cas des ions $3d$ ou $5d$. De plus, l'extension de la fonction d'onde est faible. Son interaction avec un environnement dissipatif est donc faible. Cependant, la plupart des terres rares possèdent une composante orbitale non nulle qui, couplée à la distribution de charges non uniforme des ligands proches voisins, engendre une très forte anisotropie. Enfin, les ions dits lourds, comme Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} ou Er^{3+} , possèdent un moment magnétique relativement important, de l'ordre de $10 \mu_B$.

3.2.1 Les ions de terres rares et leur environnement de champ cristallin

Description de l'ion libre

La physique atomique fait intervenir plusieurs échelles d'énergie, selon les interactions mises en jeu, permettant de décrire les états électroniques d'un ion isolé.

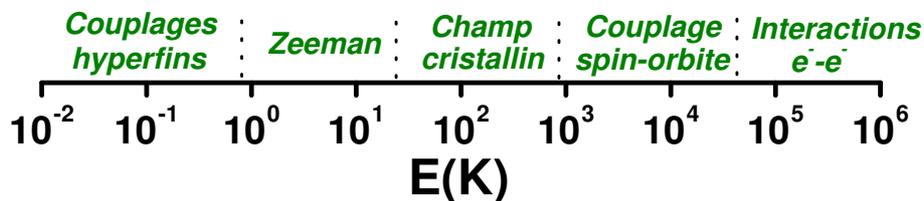


FIG. 3.1 – Ordres de grandeur des interactions pour la plupart des ions de terres rares. Le champ cristallin et les couplages superhyperfins ($\sim 10^{-2}$ K) interviennent dans la description de l'ion lié (effets de l'environnement).

Contrairement au cas des ions $3d$, le couplage spin-orbite $H_{so} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ est très fort dans le cas des ions $4f$ (plus lourds -orbites plus proches du noyau et champ électrique plus fort [Abragam70]-). Dans l'approximation de Russel-Saunders, cette interaction magnétique décompose le terme fondamental (L, S) , issu des règles de Hund, en une série de multiplets J . Selon le signe de la constante de couplage spin-orbite, le multiplet fondamental correspond à des moments de spin et d'orbite qui s'opposent (terres rares légères, $n < 7$) ou qui s'ajoutent (terres rares lourdes, $n > 7$). Dans le cadre de nos études, seuls les niveaux de plus basse énergie nous intéressent, et nous travaillerons à partir d'un Hamiltonien de spin sur la base de l'ion libre, décrit par son *multiplet fondamental* J . A basse température, $k_B T \ll \lambda J \approx 1000-20000$ K, cette hypothèse de travail est justifiée car seul le multiplet fondamental J est occupé (pour l'ion libre en champ nul, il est $2J + 1$ fois dégénéré). Le moment magnétique d'un ion isolé s'écrit alors $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{J} = -g_J \mu_B \vec{J}$, avec $g_J = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$.

Par la suite, on travaillera sur la base propre de l'ion libre $|J, M\rangle$ (base couplée, $-J \leq M \leq J$) et on décrira les différents couplages à l'environnement dans le Hamiltonien $H = H_{cc} + H_{hyp} + H_{spin-phonons} + H_{spin-spin}$.

L'ion lié : modèle du champ cristallin

Dans un solide, les orbitales électroniques de l'ion sont perturbées par la présence d'un champ électrique statique non uniforme. Ce potentiel cristallin, de symétrie plus basse, lève plus ou moins partiellement la dégénérescence des multiplets en champ nul et induit donc de l'anisotropie.

C'est J. Van Vleck qui a introduit la notion de champ cristallin pour expliquer les variations de la susceptibilité magnétique des terres rares à basse température [Vleck32], notamment celles mesurées par les écoles indienne et hollandaise. La symétrie du potentiel cristallin correspond à l'un des 32 groupes de symétrie ponctuelle décrivant l'environnement de ligands proches voisins du site de la terre rare (cf. 9.3). Le modèle du champ cristallin permet de reproduire très précisément la structure et la nature des niveaux d'énergie des multiplets décomposés par cet effet 'Stark'. Il existe de nombreuses paramétrisations du champ cristallin. Par commodité, nous utiliserons une paramétrisation qui offre l'avantage de décrire H_{cc} en terme d'opérateurs équivalents O_k^q (opérateurs de Stevens [Stevens52]) exprimés sous forme de puissances des opérateurs J_z , J_+ et J_- et donc de travailler directement sur la base couplée $|J, M\rangle$ de l'ion libre.

$$H_{cc} = \sum_{k=0}^{\min(2L, 2J)} \sum_{q=-k}^k B_{k,q} O_k^q, \quad (3.1)$$

avec $B_{k,q} = \alpha_k B_k^q$ en notation de Hutchings (où α_k représente les coefficients de

Stevens, et $B_k^q = A_k^q \langle r^k \rangle$ correspond à la notation utilisée par Wybourne [Wybourne]). La difficulté théorique consiste à estimer les valeurs des paramètres $B_{k,q}$ et de grands progrès ont été effectués depuis les premières approches basées sur un modèle de charges ponctuelles [Hutchings64] (interactions entre dipôles et d'échange -voir [Malkin87, Stevens97]-). Une alternative consiste à utiliser des paramètres phénoménologiques obtenus à partir de transitions optiques entre les nombreux niveaux de champ cristallin (absorption, fluorescence) de multiplets appartenant généralement à la même configuration. En effet, ces mesures permettent de déterminer à la fois les écarts d'énergie entre les niveaux (notamment ceux du multiplet fondamental) et la nature des états propres de H_{cc} , grâce à une analyse en polarisation détaillée (voir par ex. [Jenssen75]). La littérature sur ce sujet est abondante et nous utiliserons les paramètres de champ cristallin ainsi déterminés dans nos calculs numériques. D'un autre côté, ces mêmes paramètres peuvent aussi être déduits de mesures de susceptibilité.

Théorie des groupes

L'environnement local d'un ion de terre rare est invariant dans des opérations de symétrie qui définissent un groupe. En théorie des groupes, on associe à chaque groupe de symétrie ponctuel des représentations irréductibles, stables par application de toutes les opérations de symétrie du groupe. Pour un groupe ponctuel donné, on peut réduire la représentation D_J (à l'aide de la table de caractères) en un produit de représentations irréductibles de ce groupe. Chaque représentation est associée à un sous-espace propre de l'espace de Hilbert et représente un ou plusieurs niveaux d'énergie du système, selon l'ordre de la représentation. On peut ainsi très facilement déterminer, par de simples considérations de symétrie, la nature des fonctions d'ondes associées aux niveaux d'énergie issus de l'éclatement du multiplet fondamental par le champ cristallin. En revanche, la détermination des positions relatives de ces niveaux, tout comme la connaissance exacte des vecteurs propres, nécessite de diagonaliser la matrice représentation du Hamiltonien de champ cristallin.

Pour être complet, il est important de rappeler que les fonctions d'onde possèdent non seulement des propriétés de symétrie spatiale, liées à un environnement non sphérique, mais aussi, dans certains cas, des propriétés de symétrie temporelle liées à l'invariance du Hamiltonien en champ nul par renversement du temps (renversement du sens du mouvement).

Théorème de Kramers, Effet Jahn-Teller

A cause du spin de l'électron, les fonctions d'onde monoélectroniques sont transformées en leur opposée par une double application de l'opérateur renversement du

temps. Basé sur cette propriété et sur l'invariance du Hamiltonien par renversement du temps (sans champ appliqué), le théorème de Kramers distingue les ions magnétiques dont la couche incomplète est composée d'un nombre impair d'électrons (ions dits de Kramers) de ceux qui possèdent un nombre pair d'électrons (non-Kramers).

En raison du caractère demi-entier du spin de l'électron, le nombre quantique J est demi-entier pour les ions de Kramers, tandis que celui des ions non-Kramers est entier. Selon le théorème de Kramers, en présence d'un champ cristallin les ions de J demi-entier ne possèdent que des niveaux dégénérés (i.e. au moins des doublets, dits de Kramers), même dans les symétries les plus basses, et les fonctions d'onde se transforment selon l'une des représentations irréductibles d'un groupe double donné. En revanche, rien n'interdit aux ions non-Kramers d'avoir des états singulets. D'ailleurs, dans les symétries les plus basses aucun état n'est dégénéré. Pire, si un tel ion possède un doublet électronique, ce dernier est instable vis à vis des déformations élastiques, comme le prédit le théorème de Jahn-Teller (mais on ne prédit pas l'amplitude du phénomène) [Jahn37, Jahn38]. On verra cependant, dans le cas des terres rares, que lorsqu'un ion non-Kramers possède un doublet fondamental, celui-ci peut être stabilisé à basse température par le fort couplage hyperfin avec le spin nucléaire de la terre rare.

3.2.2 Choix de la matrice d'accueil et du degré de dilution

Un des intérêts de cette étude est de pouvoir choisir la nature du monocristal hôte (symétrie, éléments constitutifs, conductivité).

Symétrie

Les cristaux de symétrie cubique possèdent généralement plusieurs sites non équivalents du point de vue magnétique. De plus, on ne s'attend pas à de fortes anisotropies dans ce cas (nombreuses directions équivalentes). Il faut donc abaisser la symétrie du cristal (hexagonale, quadratique), pour chercher à favoriser une anisotropie axiale dominante, ... mais pas trop (dans le cas des ions non-Kramers uniquement). A ce stade, il est important de faire une remarque sur la différence entre le champ cristallin des ions $3d$ et $4f$. Comme on vient de le voir, le développement du potentiel cristallin est avant tout un problème de symétrie locale. Cependant, dans les agrégats moléculaires à base d'éléments de transition $3d$ présentant un singulet orbital comme état fondamental, le champ cristallin est un effet perturbatif induit par le couplage spin-orbite et l'existence de termes (L,S) excités dont la composante orbitale n'est pas nulle. Pour cette raison, le *développement du potentiel cristallin* ressemble aussi à un développement limité et le terme d'ordre 2 domine largement les termes d'ordre supérieur. En revanche, dans le cas de la plupart des terres rares, le multiplet fondamental possède une composante orbitale non

nulle et le développement du potentiel cristallin n'a rien de limité (il est juste 'limité' par la condition $k \leq \text{Min}\{2L, 2J\}$). C'est la première grande différence entre ces deux systèmes. *La brisure de la symétrie axiale est souvent très forte dans le cas des ions de terres rares.* Les opérateurs de H_{cc} qui ne commutent pas avec J_z vont très souvent conduire à de fortes répulsions de niveaux, qu'il nous faut donc absolument chercher à éviter. Dans le cas des ions non-Kramers, on comprend bien alors qu'une symétrie trop basse peut justement conduire à une telle situation. Comme on le verra, dans cette quête aux écarts tunnel extrêmement petits, le choix de la terre rare est lui aussi déterminant.

Systèmes isolants

Rappelons enfin qu'un des objectifs premiers consiste à étudier l'effet d'un environnement dissipatif/décohérent de porteurs libres. On pourrait notamment s'attendre à voir disparaître les effets mésoscopiques quand la densité de porteurs augmente. Encore faut-il au préalable observer le phénomène... et pour cela un cristal isolant est le plus favorable. Parmi les systèmes isolants d'intérêt, on retrouve des fluorures, des bromures et des chlorures, ainsi que des oxydes et des hydroxydes. Certains d'entre eux sont répertoriés dans le Tab. 3.1, ainsi que la symétrie locale au site de substitution de la terre rare. La plupart des cristaux massifs sont obtenus par des techniques de tirage Czochralski ou de refroidissement lent (Bridgman-Stockbarger), ou encore par croissance en phase liquide.

Système cristallin	Matrice (symétrie ponctuelle au site de R^{3+})
Hexagonal	LaCl_3 (C_{3h}), $\text{Y}(\text{OH})_3$ (C_{3h}), $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (C_{3h})
Trigonal	CsCdBr_3 (C_{3v})
Quadratique	LiYF_4 (S_4), CaWO_4 (S_4), PbMoO_4 (S_4)
Cubique	CaF_2 , Y_2O_3 (C_2 , C_{3i})

TAB. 3.1 – Matrices isolantes et symétrie locale au site de substitution de la terre rare.

Grâce à leur faible température de croissance, les fluorures possèdent très peu de défauts. On peut ainsi obtenir des monocristaux de très grande qualité cristalline et qui sont très stables. Les chlorures et les bromures sont généralement fortement hygroscopiques et, de l'avis du Pr. R. Pelletier, "ce sont d'affreuses saloperies...". Enfin, les spécialistes de croissance savent aussi élaborer de très bons oxydes. De nombreux matériaux, faiblement dopés en terres rares, ont été étudiés en RPE dans la seconde moitié du 20^e siècle. Aujourd'hui, ils sont en général principalement étudiés par spectroscopie dans le visible et utilisés pour leurs propriétés laser ou comme luminophores. Les défauts de croissance venant diminuer l'efficacité laser (processus

non radiatifs favorisés), les efforts se concentrent en partie sur l'obtention de cristaux de grande qualité. Bien entendu, dans le cadre de notre étude, ce point est très important et on s'attend à un *élargissement inhomogène dû aux défauts très faible*, comme le montrent les largeurs spectrales obtenues en optique sur les systèmes dilués à l'extrême [Macfarlane98]. Du point de vue de l'élargissement homogène, les fluorures, les chlorures, les bromures et les hydroxydes conduisent à des fluctuations rapides du champ hyperfin dont l'amplitude est significative. En revanche, seul l'oxygène ^{17}O possède un spin nucléaire $I = 5/2$, et son abondance naturelle représente moins de 0.04% (voir le Tab. 9.3 en annexe).

Dilution

En général, trois critères permettent de choisir le degré de dilution. On cherche en premier lieu à *éviter tout phénomène collectif* à basse température (notamment à repousser la température de gel T_g d'une phase verre de spin bien en dessous de 30 mK), ce qui est relativement facile pour des concentrations de l'ordre de quelques pourcents ou moins. Par exemple, pour le composé $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$, avec $x \approx 20\%$, T_g vaut environ 300 mK. Cette dernière diminuant proportionnellement avec la concentration, on ne s'attend à aucun comportement collectif pour $T \geq 30$ mK si $x \lesssim 2\%$. En outre, dans un système magnétiquement dilué, il existe diverses formes d'amas constitués par des ions proches voisins. Si le système est en plus homogène, on peut facilement dénombrer les différentes situations rencontrées dans un cristal donné (ion isolé, paire, triplets, ...) [Behringer58]. Pour que l'environnement de champ cristallin soit identique pour chaque ion magnétique, on choisit comme deuxième critère une dilution suffisante pour n'avoir statistiquement que des *ions isolés* (en général, c'est le cas si $x \lesssim 1\%$). Cet effet est encore moins important dans le cas où la maille contient plusieurs espèces différentes. Pour $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$, le champ cristallin est principalement déterminé par les huit ions F^- premiers voisins, et dans une moindre mesure par les ions Li^+ . La contribution d'un ion Y^{3+} ou Ho^{3+} proche voisin est faible, d'autant plus que les rayons ioniques du dopant et de l'élément substitué sont très proches. Finalement, la dilution joue essentiellement sur la valeur moyenne du couplage dipolaire entre les ions magnétiques dilués. La distribution de la distance entre deux ions Ho^{3+} , tout comme celle de l'orientation de l'axe de cette 'paire' par rapport à l'axe \vec{c} , engendre une distribution de l'amplitude de l'interaction. C'est une source d'élargissement des niveaux d'énergie, et c'est la *comparaison de cet élargissement inhomogène à la séparation des niveaux* qui nous fait en réalité choisir une concentration inférieure au pourcent.

3.2.3 Dynamique quantique (à un ion) de retournement du moment magnétique : choix de la terre rare

Pour pouvoir observer la dynamique quantique lente d'un ion de terre rare, encore faut-il déjà trouver des croisements de niveaux! Nous allons voir pourquoi le choix de la terre rare est au moins aussi important que celui de la matrice d'accueil. Bien-sûr, la symétrie de la fonction d'onde électronique joue un rôle crucial, mais c'est bien le couplage hyperfin qui distingue le plus les terres rares des aimants moléculaires. *Le spin nucléaire est déterminant pour l'observation du caractère mésoscopique, notamment dans le cas des ions non-Kramers.*

Spin nucléaire de la terre rare

Pour les électrons de la couche $4f$, la distribution radiale de la fonction d'onde est plus ou moins localisée à environ 0.3 \AA du noyau. En conséquence, le couplage hyperfin avec le spin du noyau est très important (généralement, d'un ordre de grandeur plus grand par rapport au cas des ions $3d$). A nouveau, il existe une *différence remarquable entre les ions de Kramers et les ions non-Kramers*. La parité du nombre de protons dans le noyau est inversée par rapport à celle du nombre d'électrons de la couche $4f$. Le noyau des ions non-Kramers possède donc un nombre impair de protons. Cette situation est moins favorable à la stabilité du noyau que le cas d'un nombre pair de protons (un proton est non apparié), mais en conséquence plus favorable à l'existence d'un seul isotope stable (le noyau ne peut pas se permettre un coût énergétique supplémentaire dû à un neutron non apparié). Ces ions ne possèdent donc qu'un seul isotope, de spin nucléaire non nul et demi-entier. De plus, leurs constantes de couplage hyperfin sont les plus importantes. En revanche, les ions de type Kramers possèdent plusieurs isotopes, chacun avec une constante de couplage hyperfin différente quand leur spin nucléaire est non nul, et les constantes de couplage sont plus petites que celles des ions non-Kramers.

A la recherche de croisements de niveaux...

L'existence de croisements de niveaux dans le diagramme Zeeman présentant une faible levée de dégénérescence est, comme on l'a rappelé, associée à un problème de mécanique quantique non stationnaire dont l'évolution est lente si la répulsion des niveaux est suffisamment faible. A cause de la *forte décomposition de champ cristallin* des multiplets J , on attend peu de niveaux à basse énergie et donc peu de croisements dans les champs magnétiques expérimentalement accessibles. Dans ce cas, la stratégie la plus simple consiste à travailler sur un *doublet fondamental possédant un fort caractère uniaxial* (i.e. une grande valeur de g_{\parallel}). Dans le cas d'un ion de type Kramers, l'état fondamental est *a priori* toujours dégénéré, i.e. que la répulsion

Isotope stable	abondance naturelle (%)	spin nucléaire I (\hbar)	constante hyperfine A_J (MHz)
$^{139}\text{Ce}^{3+}$	radioactif	–	–
$^{141}\text{Pr}^{3+}$	100	5/2	+1093(10)
$^{143}\text{Nd}^{3+}$	12.3	7/2	-220.3(2)
$^{145}\text{Nd}^{3+}$	8.3	7/2	-136.9(1)
$^{147}\text{Pm}^{3+}$	radioactif	7/2	(+)599(6)
$^{147}\text{Sm}^{3+}$	15	7/2	-240(3)
$^{149}\text{Sm}^{3+}$	13.9	7/2	-194(3)
$^{159}\text{Tb}^{3+}$	100	3/2	+530(5)
$^{161}\text{Dy}^{3+}$	19	5/2	-109.5(22)
$^{163}\text{Dy}^{3+}$	24.9	5/2	+152.4(30)
$^{165}\text{Ho}^{3+}$	100	7/2	+812.1(10)
$^{167}\text{Er}^{3+}$	22.9	7/2	-125.3(12)
$^{169}\text{Tm}^{3+}$	100	1/2	(-393.5)
$^{171}\text{Yb}^{3+}$	14.4	1/2	+887.2(15)
$^{173}\text{Yb}^{3+}$	16.2	5/2	-243.3(4)

TAB. 3.2 – Spins nucléaires des terres rares, abondance isotopique et constante de couplage (pour mémoire, $1 \text{ MHz} \approx 48 \mu \text{ K}$), d’après [Abragam70] p.298 (voir aussi [Bleaney88] pour une revue plus récente). Pour l’ion Ho^{3+} , voir [Bleaney90, McCausland79]. *Les ions non-Kramers n’ont qu’un seul isotope stable.*

est nulle par symétrie. Néanmoins, l’effet tunnel peut être autorisé en appliquant un champ magnétique transverse. En revanche, si un ion non-Kramers possède un doublet fondamental, ce dernier est instable et, toujours *a priori*, on s’attend quand même à une répulsion de niveaux non nulle (surtout si l’ion est fortement contraint dans son environnement proche, par exemple s’il substitue un cation de rayon ionique très différent), mais cette répulsion peut dans certains cas être très faible. Cependant, trop d’*a priori* est parfois trompeur... En effet, dans n’importe quel système, il existe toujours une *distribution de champs locaux*, en particulier d’une composante transverse. Cette dernière conduit, dans tous les cas, à l’existence d’un écart tunnel moyen non nul. Afin de minimiser cet effet, pour conserver une dynamique suffisamment lente par rapport au temps de mesure, on recherche un doublet qui ne réagit pas à un champ transverse au premier ordre des perturbations, i.e. tel que $g_{\perp} = 0$. Malheureusement, par symétrie, les doublets de Kramers sont souvent couplés au premier ordre (mais pas tous). Les ions non-Kramers qui possèdent un doublet fondamental remplissent en revanche cette condition [Griffith63]. *Le système le plus adapté à notre étude doit posséder un doublet fondamental relativement bien isolé des niveaux excités, fortement anisotrope (g_{\parallel} grand) et peu sensible aux faibles*

champs internes transverses ($g_{\perp} = 0$). En supposant que l'effet Jahn-Teller est négligeable, les ions de J entier sont donc les meilleurs candidats. Remarquons qu'un ion Ce^{3+} dilué dans une matrice hexagonale représente aussi un cas intéressant, même si le moment angulaire est relativement petit ($J = 5/2$), puisque l'opérateur O_6^6 n'a pas d'éléments de matrice entre les états de l'ions libre (en ignorant ce terme, on a $[H_{cc}, S_z] = 0$). Les états de l'ion libre ne sont pas mélangés et on pourrait s'attendre à trouver de fortes barrières d'anisotropie. De plus, si l'anisotropie favorise le doublet $|5/2, \pm 5/2\rangle$ comme état fondamental, celui-ci ne réagit pas à un champ transverse aux ordres de perturbation les plus bas. Cette situation est d'autant plus favorable que les isotopes stables du cérium ne possèdent pas de spin nucléaire. En revanche, si la matrice est métallique, la configuration $4f^1$ est connue pour être fortement couplée à un environnement de porteurs libres (effet Kondo).

Finalement, *c'est le couplage hyperfin qui nous fait préférer les ions de J entier aux ions de Kramers*. En effet, il est non seulement plus fort, mais la variété isotopique des ions de Kramers complique davantage le problème et introduit une source d'élargissement inhomogène supplémentaire. On trouve les plus fortes constantes de couplage hyperfin pour le praséodyme ($J = 4$), l'holmium ($J = 8$) et le terbium ($J = 6$). Malheureusement, par nature, les ions Pr^{3+} et Tb^{3+} possèdent très souvent un singulet bien isolé comme état fondamental dans la plupart des environnements de champ cristallin. En revanche, on trouve fréquemment un doublet fondamental pour l'ion Ho^{3+} et son moment magnétique est important (plus de $10 \mu_B$). *Le spin nucléaire de la terre rare donne toute sa richesse au problème étudié. Sa très forte interaction avec le moment électronique introduit de nombreux croisement de niveaux, à faible énergie, dans le diagramme Zeeman électro-nucléaire (voir le 6.3.2). De plus, ces niveaux sont tous équidistants pour certaines valeurs du champ magnétique appliqué. Cette situation, très symétrique, est à l'origine d'une dynamique quantique de retournement de l'aimantation à deux ions (décrite au 3.3.2).*

Pour résumer, on choisit de préférence une matrice quadratique ou hexagonale dans laquelle un ion Ho^{3+} possède un doublet comme état fondamental. Ce dernier doit en plus présenter une forte anisotropie uniaxiale (g_{\parallel} grand), et il n'est modifié qu'au deuxième ordre de la théorie des perturbations par un champ local transverse ($g_{\perp} = 0$). Cette situation est réalisée dans un monocristal $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$. Dans un régime de forte dilution $x \leq 0.01$, on a alors un sel paramagnétique dont la dynamique de retournement de l'aimantation présente un caractère mésoscopique à basse température.

3.3 A propos de la relaxation paramagnétique

Par quels mécanismes un ion paramagnétique peut-il réagir à une variation du champ magnétique appliqué, et comment un ensemble de moments magnétiques évolue-t-il ?

C'est en cherchant à répondre à ces questions que l'étude de la relaxation paramagnétique a connu un formidable essor au cours du 20^e siècle, aussi bien par les développements théoriques que sur le plan expérimental [Verstelle68].

La première contribution théorique significative au domaine revient à I. Waller. En 1932, il introduit la distinction entre la relaxation spin–spin et la relaxation spin–réseau avec, pour cette dernière, la description des processus direct et Raman. Son mécanisme d'interaction spin–phonons, basé sur la modulation des interactions dipolaires par les vibrations du réseau, est pourtant mis en défaut par les expériences de C.J. Gorter. Peu après l'approche thermodynamique donnée par Casimir et Du Pré, et surtout les travaux de W. Heitler et E. Teller, les fondements de la théorie de la relaxation paramagnétique sont scellés par les travaux de M. Fierz, de R. de L. Kronig et ceux de J.H. Van Vleck. Ces derniers démontrent que le mécanisme d'interaction spin–phonons dominant résulte généralement de la modulation du champ cristallin et du couplage spin–orbite. Plus tardive, la compréhension des interactions spin–spin est en grande partie due à N. Bloembergen et collaborateurs [Bloembergen59], en particulier pour le rôle des interactions dipolaires et de la relaxation multi-spins ('*cross-spin transitions*').

Parallèlement, les expériences de relaxation paramagnétique connaissent un progrès spectaculaire avec l'avènement des techniques résonantes et un gain en sensibilité de plusieurs ordres de grandeurs par rapport aux mesures non résonantes de la susceptibilité dynamique. Remarquons qu'une expérience permet de mesurer, entre autres, un *temps de relaxation de l'aimantation*, qui n'est pas forcément le temps de relaxation spin–phonons (p. ex., en présence d'un goulot d'étranglement des phonons, on mesure le temps de relaxation avec le cryostat). L'interprétation des mesures consiste donc à comparer ce temps expérimental aux estimations des temps caractéristiques de mécanismes variés, décrits par les théories développées. Pour un système à l'équilibre thermique avec un thermostat, la description microscopique distingue le temps de relaxation spin–phonons, noté T_1 , et le temps de relaxation spin–spin, noté T_2 . Même si cela est souvent justifié, ces derniers sont souvent confondus avec les temps de relaxation longitudinal τ_1 et transverse τ_2 , introduits par F. Bloch pour décrire les équations du mouvement d'un moment magnétique $\vec{\mu} = (\mu_x, \mu_y, \mu_z)$ dans un champ magnétique \vec{H} .

$$\frac{d\mu_z}{dt} = \gamma\mu_0(\vec{\mu} \wedge \vec{H})_z + \frac{\mu_{0z} - \mu_z}{\tau_1}, \quad (3.2)$$

$$\frac{d\mu_i}{dt} = \gamma\mu_0(\vec{\mu} \wedge \vec{H})_i + \frac{\mu_{0i} - \mu_i}{\tau_2}, \text{ avec } i = x, y. \quad (3.3)$$

Plus généralement, un système est souvent composé de *plusieurs espèces de spins* (électroniques et nucléaires) qui peuvent être plus ou moins isolées les unes des autres, selon les conditions expérimentales. Remarquons, en particulier, que deux sous-systèmes de spins dans un solide peuvent, dans certains cas, être considérés comme deux systèmes thermodynamiques indépendants, notamment en présence de forts champs appliqués, et qui sont éventuellement à l'équilibre thermique avec un thermostat. A champ faible, les interactions entre spins sont cependant souvent très efficaces pour connecter les deux sous-systèmes, indépendamment des interactions spin-phonons. On trouvera, par exemple, une discussion très complète de la notion de *température de spin* ainsi qu'une étude de la dynamique des spins nucléaires dans LiF par Abragam et Proctor [Abragam58].

Enfin, il est important de souligner que la plupart des théories reposent sur l'hypothèse d'un bain de phonons à l'équilibre thermodynamique. A très basse température, le temps de vie des phonons peut être suffisamment long pour que cela ne soit plus vrai. En particulier, les phonons résonants, impliqués dans les processus direct et Orbach (voir le 3.3.1), sont rapidement absorbés ou émis par le système de spin, et ainsi mis hors d'équilibre. Ce mécanisme dit du goulot d'étranglement (*'phonon bottleneck'*), introduit par J. Van Vleck pour expliquer certaines mesures de résonance paramagnétique [Vleck41b, Vleck41a], repose sur une différence significative entre la chaleur spécifique des phonons et celle des spins, cette dernière étant bien plus grande à basse température, ainsi que sur la lenteur des échanges d'énergie entre l'échantillon et le cryostat. Ces phonons résonants ajustent leur 'température' à 'celle' du système de spins dans un temps bien plus court que le temps nécessaire pour remettre à l'équilibre l'ensemble du bain de phonons. Le temps de relaxation mesuré correspond alors au temps de relaxation τ_b du système (spins+phonons)-cryostat. Le cas d'un processus Raman, effectif uniquement à plus haute température et, surtout, impliquant une partie bien plus grande du spectre de phonons, ne conduit pas à un effet de phonon bottleneck. Du point de vue des interactions spin-phonons et du phénomène du goulot d'étranglement des phonons dans des sels de terres rares, la première étude expérimentale complète est celle de Scott et Jeffries [Scott62].

3.3.1 Interactions spin-phonons

Une onde de déformation élastique dans un cristal peut interagir avec un moment magnétique et ainsi induire une transition entre les niveaux d'énergie du moment localisé. Simultanément, un phonon d'énergie égale à la séparation des niveaux est émis/absorbé et le système relaxe/est excité vers le niveau de plus basse/haute

énergie, l'énergie totale étant conservée. Ce phénomène est appelé processus direct (ou à un phonon) et domine à basse température. Les systèmes étudiés possédant généralement plusieurs niveaux d'énergie, à plus haute température d'autres processus, à plusieurs phonons, déterminent le temps d'interaction spin-phonons T_1 . Ce sont les processus Orbach (ou à deux phonons) [Orbach61a, Orbach61b], impliquant un niveau plus haut en énergie, ou Raman, lequel fait intervenir des transitions à deux phonons avec un niveau excité virtuel. Ce dernier se produit donc sur une large bande spectrale alors que les deux premiers sont des processus résonants. Expérimentalement, on distingue les différents processus par leur dépendance en température et en champ magnétique appliqué, i.e. en mesurant $T_1(T, \mu_0 H)$ [Manenkov66, Verstelle68, Abragam70]. A très basse température, le processus direct est dominant et $1/T_1$ augmente linéairement avec T (développement du $\coth(\hbar\omega/k_B T)$ dans l'expression de T_1). A plus haute température, la variation de $1/T_1$ est exponentielle $\exp(-\Delta E/k_B T)$ (processus Orbach), où ΔE est l'écart d'énergie avec le premier niveau excité, ou suit une loi de puissance T^n (processus Raman, avec $n=7$ pour les ions non-Kramers ou $n=9$ pour les ions de Kramers). De manière générale pour la plupart des ions de terres rares, le processus direct domine la relaxation spin-phonons en dessous de quelques degrés Kelvin (souvent en dessous de 1-2 K). Selon la décomposition de champ cristallin, on peut observer soit un processus Orbach, soit un processus Raman, à plus haute température.

Pour les ions magnétiques qui possèdent une composante orbitale, i.e. pour la plupart des terres rares, le mécanisme d'interaction spin-phonons dominant résulte d'une *modulation du champ cristallin par les phonons*. Cette interaction dynamique peut être décrite par un Hamiltonien $H_{spin-phonons}$ dérivé du Hamiltonien de champ cristallin (interaction statique), en introduisant les dérivées des coefficients de champ cristallin par rapport aux coordonnées spatiales, et qui respecte donc les conditions de symétrie du cristal [Stevens67, Malkin87]. L'écart des ions à leur position d'équilibre est décrit par un tenseur des déformations $[e_{ij}]$, avec $e_{ij} = 1/2(\partial u_i/\partial j + \partial u_j/\partial i)$ (où u_i représente le déplacement atomique dans la direction (O, \vec{i}) et $i, j = x, y, z$). On peut lui associer une représentation, dans la base des coordonnées cartésiennes, qui est équivalente à la représentation produit $D_1 \times D_1$ -un élément du tenseur est défini par deux coordonnées cartésiennes-. Les modes propres des déplacements ioniques sont décrits par le tenseur des déformations dynamiques dont les composantes se transforment selon l'une des représentations irréductibles du groupe ponctuel, issues de la réduction du produit $D_1 \times D_1$ (voir l'article de [Poulet72] ou [LandauMQ]). Comme les amplitudes de vibration sont très faibles par rapport aux distances interatomiques, on peut limiter le développement du Hamiltonien d'interaction orbite-réseau au premier ordre des déformations (approximation linéaire), soit :

$$H_{\text{spin-phonons}} = \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e_{\mathbf{k}}, \quad (3.4)$$

où $V_{\mathbf{k}}$ sont des opérateurs de spin (qui peuvent notamment être exprimés sur la base des opérateurs équivalents de Stevens) et $e_{\mathbf{k}}$ représentent les modes propres de vibration. On utilise ensuite $H_{\text{spin-phonons}}$ pour calculer, au premier ordre de la théorie des perturbations dynamiques (règle d'or de Fermi), les probabilités de transitions entre les différents niveaux d'énergie, tout en respectant les règles de sélection issue de l'invariance par symétrie. Là encore, tout le problème consiste à déterminer les paramètres de l'éq. 3.4. La probabilité de transition à un phonon entre deux états $|a\rangle$ et $|b\rangle$, d'énergie $E_a > E_b$, est donnée par la relation :

$$W_{ab} = \frac{\omega_{ab}^3}{\pi \hbar d} [n(w_{ab}) + 1] \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}} \langle \mathbf{b} | V_{\mathbf{k}} | \mathbf{a} \rangle \langle \mathbf{a} | V_{\mathbf{l}} | \mathbf{b} \rangle (e_{\mathbf{k}} * e_{\mathbf{l}})_{\text{moy}}, \quad (3.5)$$

où $\omega_{ab} = (E_a - E_b)/\hbar$, $n(w_{ab})$ est la densité d'états de phonons (distribution de Bose), et d est la densité du cristal.

Dans le cas d'un cristal quadratique et en ne tenant compte que des termes d'ordre deux pour les variables de spin, on a [Koloskova62] :

$$\begin{aligned} H_{\text{spin-phonons}} = & 3/2[S_z^2 - 1/3S(S+1)]\{G_{33}e_{zz} + 2G_{36}(e_{xx} + e_{yy})\} \\ & +(S_x^2 - S_y^2)4(G_{11} + G_{12})(e_{xx} - e_{yy}) + (S_x S_y + S_y S_x)4(G_{12} - G_{11})e_{xy} \\ & +(S_x S_z + S_z S_x)4G_{54}e_{xz} + (S_y S_z + S_z S_y)4G_{54}e_{yz}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

où $[G]$ est un tenseur de rang quatre définissant les constantes de couplage de l'interaction spin-phonons. Le détail des calculs sera donné au 7.5.1.

Clin d'oeil à I. Waller...

Comme on vient de le rappeler, le mécanisme d'interaction spin-phonons originellement proposé par I. Waller repose sur la modulation de l'interaction dipolaire par les vibrations du réseau. En matière condensée, celui-ci n'est pertinent que dans le cas d'un sel paramagnétique dont la composante orbitale du moment cinétique est nulle ('états S'). Nous proposons une approche originale de ce mécanisme utilisant la variation de champ local (de sa composante longitudinale), induite par la modulation de l'interaction dipolaire par les phonons, pour provoquer une transition Landau-Zener au voisinage d'un anticroisement (en régime mésoscopique...). Autant le dire tout de suite, les temps de relaxation associés à ce mécanisme sont probablement bien plus longs que ceux résultant de la modulation du champ cristallin et, plus important encore, les fluctuations rapides du champ hyperfin constituent la cause

principale de la relaxation quantique. Cependant, si on ne s'intéresse qu'au seul problème de l'interaction spin-phonons dans un système à forte anisotropie uniaxiale, le temps de relaxation spin-réseau dû à la partie dynamique du champ cristallin peut être très long à basse température (processus Orbach généralisé [Villain94]). Dans ce cas, et seulement dans ce cas, le mécanisme proposé peut limiter l'augmentation de T_1 à basse température au voisinage des croisements évités (car les phonons provoquent encore des transitions sur le croisement fondamental), et ainsi conduire à des oscillations du temps de relaxation spin-phonons en fonction du champ appliqué.

3.3.2 Interactions spin-spin

En plus des phonons, il existe des interactions entre spins. Etant donné le fort degré de dilution, ces interactions sont faibles, et bien souvent dominées par les interactions dipolaires (surtout dans un cristal isolant). Par la suite, nous discuterons principalement ces dernières, tout en gardant à l'esprit que de faibles interactions d'échange peuvent produire des effets analogues.

En première approximation, le principal effet des interactions entre moments magnétiques revient à induire un élargissement inhomogène des niveaux d'énergie, que l'on peut décrire en introduisant une distribution de champs locaux colinéaires à l'axe de facile aimantation (i.e. qu'on néglige la partie de l'interaction qui ne commute pas avec le Hamiltonien non perturbé). On verra cependant que leur rôle peut être bien plus important encore dans certaines situations de champ appliqué, pour lesquelles le diagramme Zeeman présente des niveaux d'énergie équidistants (dans la fenêtre dipolaire) dans une représentation à un ion. Dans une *représentation à deux ions*, cette même situation correspond à l'existence de croisements de niveaux d'énergie, la partie de l'interaction négligée pouvant cette fois conduire à une répulsion des niveaux. Ce mélange des fonctions d'ondes résulte généralement de la partie non séculaire de l'interaction dipolaire, mais on peut remarquer qu'il peut aussi bien provenir d'une partie anisotrope de l'interaction d'échange, par exemple dans le cas de systèmes moléculaires dont l'agrégat ne possède pas de centre d'inversion. Ce mécanisme de relaxation spin-spin, décrit en détail par N. Bloembergen et collaborateurs dans le cadre de la relaxation paramagnétique (mais sans barrière d'anisotropie), est appelé relaxation croisée ('cross-spin relaxation') [Bloembergen59].

Classiquement, l'interaction magnétique entre moments dipolaires s'écrit :

$$E_{\text{dip}} = 1/2 \sum_{i,j} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right], \quad (3.7)$$

dont la variante en mécanique quantique se met sous la forme :

$$H_{dip} = 1/2 \sum_{i,j} \frac{g_i g_j \mu_B^2}{r_{ij}^3} [(1 - 3\cos^2\theta_{ij})[S_{zi}S_{zj} - 1/4(S_{+i}S_{-j} + S_{-i}S_{+j})]] \quad (3.8)$$

$$-3/2\cos\theta_{ij}[e^{-i\phi_{ij}}(S_{+i}S_{zj} + S_{zi}S_{+j}) + e^{i\phi_{ij}}(S_{-i}S_{zj} + S_{zi}S_{-j})] \quad (3.9)$$

$$+3/4\sin^2\theta_{ij}(e^{-2i\phi_{ij}}S_{+i}S_{+j} + e^{2i\phi_{ij}}S_{-i}S_{-j}) \quad (3.10)$$

où $(r_{ij}, \theta_{ij}, \phi_{ij})$ représente les coordonnées du vecteur reliant les spins S_i et S_j (avec l'axe polaire colinéaire à l'axe \vec{c}).

On distingue dans H_{dip} la première partie des deux suivantes car ses termes commutent avec $S_z = S_z^1 + S_z^2$. Tous les termes, mis à part l'opérateur $S_{zi}S_{zj}$, conduisent à un *mécanisme de relaxation croisée* ('cross-spin relaxation'). En particulier dans l'éq. 3.8, le second terme provoque un renversement simultané de deux spins opposés et permet de faire 'diffuser' les états de spins dans le système, sans changer l'état d'aimantation de ce dernier ('spin diffusion' dans la littérature). En revanche, *aucun opérateur dans les éq. 3.9 et 3.10 ne conserve l'aimantation du système*. Ces termes permettent de redistribuer l'énergie dipolaire dans le système tout en modifiant la distribution de population des niveaux d'énergie Zeeman. Ce sont eux qui tendent à faire évoluer un système de spin isolé et hors d'équilibre vers un état d'équilibre thermodynamique, permettant alors de définir une température de spin T_S . L'action des opérateurs de l'éq. 3.9 conduit au *renversement quantique d'un spin sous l'effet d'un spin voisin sans modifier l'état de ce dernier*, tandis que les termes de l'éq. 3.10 provoquent le *renversement simultané de deux spins initialement polarisés dans le même sens* (si l'effet se produit sous une barrière d'anisotropie, comme dans le cas d'un ion Ho^{3+} dans LiYF_4 -voir le 8-, nous avons choisi d'appeler ce processus une transition de 'co-tunnel').

Apport des mesures de résonance magnétique

Les interactions spin-phonons comme les interactions spin-spin ont été énormément étudiées en RMN et en RPE. En particulier, le déphasage progressif entre des spins préparés dans le même état initial peut être mis en évidence par une mesure d'*écho de spin*. Cette technique permet de s'affranchir de la distribution inhomogène du champ appliqué et de mieux comprendre le rôle des interactions dipolaires dans le mécanisme de perte de mémoire de phase d'un spin individuel dans un ensemble (mesure de T_2 -temps caractéristique du processus de diffusion de spin [Bloembergen49]-). Le sujet connaît un regain d'intérêt depuis que les expérimentateurs en RMN savent inverser un état d'intrication global entre spins nucléaires et

mesurent un *écho de polarisation* ('Loschmidt echo') [Zhang92]. Ce domaine contribue à l'étude de la décohérence, notamment en présence de chaos [Jalabert00].

Dans le cadre de l'effet tunnel du moment magnétique, N. Vernier et G. Bellessa ont utilisé une technique d'écho de spin [Bellessa95, Vernier95] en mesurant la susceptibilité dynamique de spins quantiques en présence d'un fort champ transverse (quelques teslas pour induire de très fortes répulsions), à la fois sur des ions de terres rares [Vernier93, Vernier98] et sur des aimants moléculaires à forte anisotropie. Pour les ions de terres rares, il est intéressant de remarquer que la distinction entre les ions de Kramers et les ions non-Kramers est habituellement associée, dans ces études, soit à un possible effet tunnel du moment magnétique en présence d'un champ transverse statique (J demi-entier), soit au contraire à l'absence d'un tel effet (J entier) (voir [Vernier93, Hartmann96]). Cette interprétation repose sur l'idée que les répulsions de niveaux sont nulles pour les premiers et très fortes (plusieurs degrés Kelvin) pour les seconds. Comme nous venons de le discuter, la notion de distribution de champs internes modifie fortement l'approche du problème et peut même conduire à la *conclusion opposée* ! De plus, le fort couplage hyperfin, négligé dans beaucoup de travaux, plébiscite davantage les ions non-Kramers (isotope unique, spin nucléaire demi-entier, couplage hyperfin fort). Nous verrons au 7.2.2 que *le spin nucléaire de la terre rare joue un rôle particulièrement important en donnant un caractère de type Kramers à la fonction d'onde, i.e. en stabilisant le doublet électronique, tout en préservant la propriété $g_{\perp} = 0$.*

La comparaison des différents temps caractéristiques (T_1 , T_2 , τ_b , τ_{exp}, \dots) sera plus précisément décrite au 6.3.3. Nous verrons qu'il existe *plusieurs régimes de relaxation*, selon la température du cryostat et la vitesse de balayage (à cause du phénomène de goulot d'étranglement de phonons), se distinguant les uns des autres par l'allure des courbes d'aimantation.

Deuxième partie
Techniques expérimentales

L'ensemble des mesures présentées dans ce manuscrit reposent sur l'utilisation de deux magnétomètres à SQUID, *Superconducting QUantum Interference Device*. Un SQUID est un anneau supraconducteur perturbé par une ou deux discontinuités (barrière tunnel -jonction Josephson- ou constriction -micropont-). Ce dispositif est utilisé comme un convertisseur flux-tension *non linéaire*. C'est un détecteur de flux extrêmement sensible. Il convient de distinguer le SQUID radiofréquence (SQUID-rf), dont la boucle est interrompue par une seule jonction Josephson, et le SQUID continu (SQUID-dc), qui possède deux jonctions.

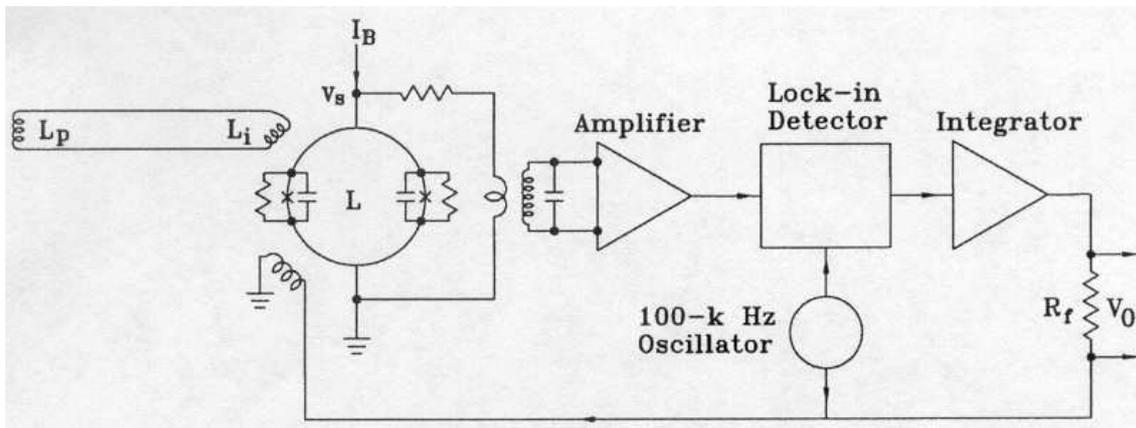


FIG. 3.2 – La figure reproduit une représentation schématique du circuit de détection utilisé pour un SQUID-dc. On distingue sur l'extrême gauche les bobines de détection (d'inductance L_p) refermées sur un bobinage secondaire (d'inductance L_i) qui est couplé par mutuelle à la boucle supraconductrice. La tension aux bornes du SQUID est mesurée par un amplificateur opérationnel (AO), dont la sortie est connectée à une détection synchrone. Cette dernière génère un courant 'sonde' alternatif de faible amplitude (à l'origine d'un flux bien inférieur à $\Phi_0/2$) qui est envoyé dans un bobinage couplé par mutuelle au SQUID pour lui imposer un asservissement de flux (la même boucle de rétroaction génère un courant continu qui permet de compenser les variations de flux du bobinage L_i et de maintenir un flux constant, égal à $(n + 1/2)\Phi_0$, à travers la boucle supraconductrice). D'après [Jenks97].

En général, dans les deux cas, le principe de fonctionnement repose à la fois sur la quantification du flux Φ à travers la surface de l'anneau ($\Phi = n\Phi_0$, où $\Phi_0 = h/2e$ est le quantum de flux) *et* sur le comportement non linéaire provoqué par l'introduction des discontinuités (effet Josephson) [Bloyet, Jenks97]. D'un côté, le SQUID est couplé par une mutuelle aux bobines de détection, sensibles au champ de fuite de l'échantillon mesuré, et de l'autre il est relié directement par mutuelle (SQUID-dc) ou via un résonateur (SQUID-rf) à un amplificateur opérationnel. Ce dernier est lui-même connecté à une boucle de rétroaction qui commande un *flux de*

compensation, là encore couplé directement ou par mutuelle au SQUID, et dont le principe repose sur l'utilisation d'un flux alternatif de faible amplitude ($< \Phi_0/2$) et de haute fréquence (100 kHz à 30 GHz) et d'une détection synchrone pour imposer un asservissement de tension aux bornes du SQUID. L'ensemble de ces éléments est décrit dans le schéma de principe de la Fig. 3.2.

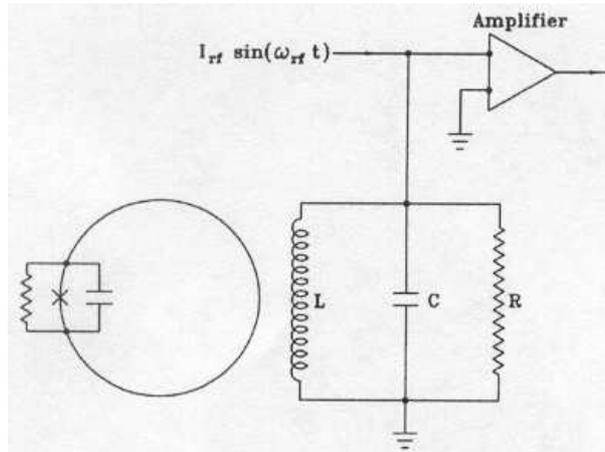


FIG. 3.3 – Pour un SQUID-rf, le schéma de principe est analogue au précédent, en remplaçant l'ensemble constitué du SQUID-dc et de l'AO sur la Fig. 3.2 par un SQUID-rf couplé à un AO par un résonateur. D'après [Jenks97].

Le flux de compensation, fixé par le courant de rétroaction, est égal au flux mesuré par les bobines de détection. La tension V_0 sur la boucle de rétroaction lui est directement proportionnelle. Le bruit de mesure d'un SQUID-dc, typiquement de l'ordre de $B_N = 10 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$, permet de mesurer des moments magnétiques très faibles (la résolution d'un SQUID commercial est de l'ordre de quelques 10^{-8} emu).

La plupart des mesures ont été effectuées avec un SQUID-dc micronique sans lequel aucune étude de systèmes très dilués en dessous de 1 K n'aurait été possible dans notre laboratoire. Avant de rappeler sommairement le principe de mesure du micro-SQUID, nous allons décrire le SQUID-rf *Quantum Design* utilisé pour mesurer la susceptibilité dynamique de nos échantillons entre 1.75 K et 5 K.

Chapitre 4

Magnétométrie conventionnelle à SQUID

Le SQUID-rf *Quantum Design*, récemment installé au laboratoire, est un appareil de mesure très performant (en particulier pour la mesure de très faibles signaux, comme ceux de couches minces magnétiques par exemple) et polyvalent (mesures DC ou AC, $1.7 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$, $f < 1500 \text{ Hz}$, $|H_z| < 50000 \text{ Oe}$). L'appareil permet d'utiliser deux techniques différentes pour la mesure de signaux quasi-statiques : une *extraction conventionnelle* et une mesure à *échantillon vibrant* associée à une seconde détection synchrone. En outre, un principe de fonctionnement à *deux points* permet de réaliser des mesures précises de susceptibilité alternative. Pour réduire le bruit de mesure, les bobines de détection, de diamètre 3 cm, sont arrangées selon une disposition *gradiomètre du deuxième ordre* (deux jeux de bobines en position de Helmholtz, donc séparées de 1.5 cm, et montées en opposition sont accolés selon une configuration +- -+, les deux spires centrales étant jointives). Ce dispositif est décrit sur la Fig. 4.1, ainsi que l'allure du signal mesuré par l'appareil lorsqu'un dipôle magnétique est déplacé d'une extrémité à l'autre des bobines de détection.

4.1 Extraction conventionnelle

L'une des deux têtes amovibles du SQUID-rf *Quantum Design* utilise un moteur pas à pas pour réaliser une extraction de l'échantillon sur une distance de l'ordre de 5-6 cm. Un ajustement de la courbe mesurée (régression) permet d'en déduire le signal de l'échantillon (un échantillon de palladium a été utilisé pour l'étalonnage). Une mesure est le résultat d'un nombre n d'extractions consécutives dont les signaux sont moyennés. La précision de mesure obtenue pour $n \sim 10 - 20$ est de l'ordre de quelques 0.1 % pour des signaux de l'ordre de ou supérieurs à 10^{-4} emu, et de l'ordre de ou supérieure à quelques pourcents pour des signaux plus faibles. En particulier,

la précision de mesure est alors limitée par des ‘fluctuations’, écarts à la monotonie dans les pieds du signal mesuré, qui sont reliées au porte-échantillon (inhomogénéités de la paille).

4.2 Susceptibilité alternative

La même tête d’extraction permet de mesurer précisément la réponse dynamique d’un échantillon dont le signal sous 1000 Oe est de l’ordre de grandeur ou supérieur à quelques 10^{-4} emu. Le champ d’excitation ($H < 4$ Oe, $f < 1500$ Hz) est induit par un bobinage solidaire du circuit de détection, pour réduire le bruit de mesure. La mesure se fait en deux étapes. L’échantillon est d’abord placé au voisinage de l’une des bobines de détection extérieures (i.e. dans un minimum de la courbe de réponse sur la Fig. 4.1) et la détection synchrone génère un signal à la fréquence d’excitation f qui compense le flux périodique induit par l’échantillon *et* la bobine d’excitation dans les bobines de mesure (et mesuré par le SQUID). L’échantillon est ensuite déplacé au centre des bobines de détection où il produit un signal deux fois plus important et de signe opposé. La détection synchrone compense toujours le flux induit par la bobine d’excitation mais *augmente* de moitié le signal provenant de l’échantillon. Seul le signal magnétique de l’échantillon est ainsi mesuré et on obtient les réponses en phase et en quadrature du système étudié.

4.3 Echantillon vibrant : une grande précision de mesure pour les signaux de faible amplitude

Enfin, une seconde tête de mesure permet d’associer la détection SQUID à une détection synchrone fonctionnant à basse fréquence (de l’ordre du Hz). Le principe de mesure consiste à faire osciller l’échantillon autour du centre des bobines de détection (i.e. autour du maximum de la courbe de réponse) ou au voisinage du point de compensation de l’un des deux bobinages de Helmholtz (i.e. au voisinage du point d’inflexion de la courbe de réponse). Outre la réduction de bruit apportée par la détection synchrone, le gros avantage de cette technique est de ne pas ‘sonder’ les bords de la courbe de réponse, à l’origine du bruit de mesure dans la mesure par extraction. On peut ainsi facilement mesurer un signal de l’ordre de quelques 10^{-6} emu avec une précision meilleure que 5×10^{-8} emu.

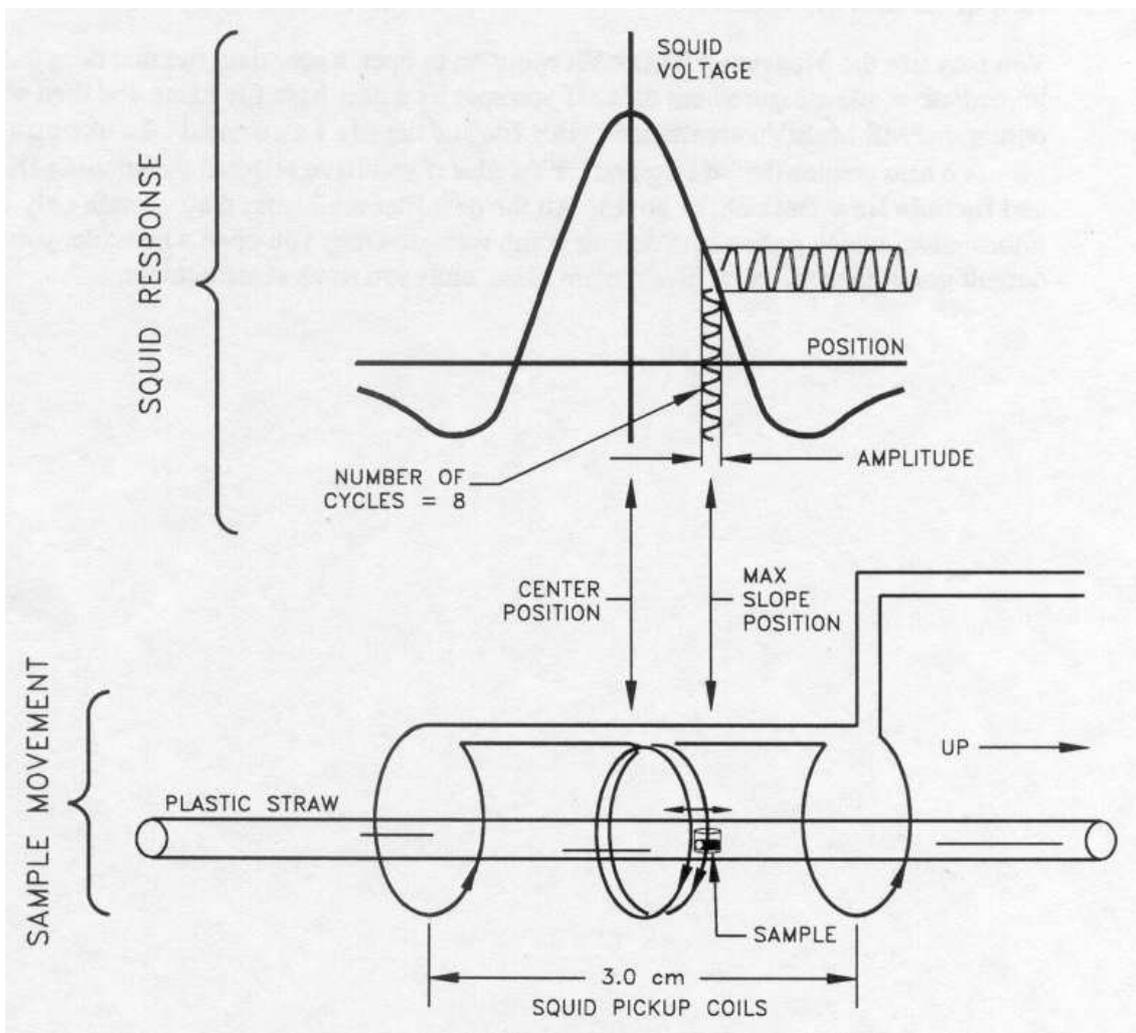


FIG. 4.1 – En haut : variation de la tension en sortie de la boucle de rétroaction lorsqu'un 'dipôle magnétique' est déplacé le long de l'axe de révolution des bobines de détection (l'allure du signal est caractéristique de la configuration des bobines de mesure). Les petits signaux périodiques suggèrent une modulation du signal de sortie si l'échantillon effectue des oscillations sinusoïdales de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement. Remarquons que si l'échantillon est au voisinage du point d'inflexion, la fréquence de la réponse périodique du SQUID est égale à la fréquence de vibration. En revanche, si on choisit le maximum comme point de travail, la réponse est à une fréquence double (propriété de non linéarité). En bas : les bobines de détection sont montées dans une configuration de type gradiomètre du deuxième ordre -les deux enroulements centraux sont montés en opposition par rapport aux bobinages externes-. D'après la documentation du SQUID-rf MPMS 'Quantum Design'.

Chapitre 5

Magnétométrie à micro-SQUID(s)

Notre magnétomètre à micro-SQUID est une technologie issue du CRTBT, la boucle supraconductrice elle-même étant réalisée par D. Mailly (Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, Marcoussis). Il fonctionne selon un principe particulier utilisant des micro-ponts (une constriction où la densité de courant est plus élevée, autrement dit c'est le talon d'Achille de la boucle supraconductrice) et détient le record mondial de sensibilité (10^{-16} emu) grâce, notamment, à un très faible bruit lié à sa taille micronique (Fig. 5.1).

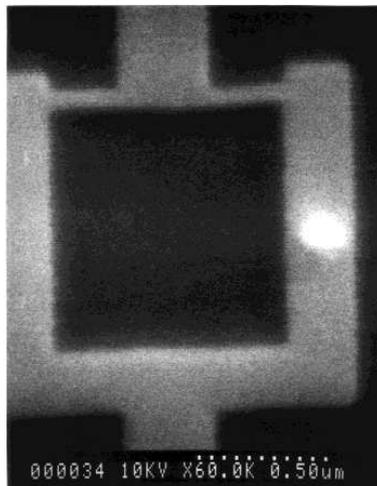


FIG. 5.1 – Image MEB d'un micro-SQUID. Les constriction sont aussi appelées 'micro-ponts'.

C'est un outil idéal pour l'étude de très petits objets magnétiques (nanoparticules, aimants moléculaires) ainsi que pour les systèmes d'ions de terres rares extrêmement dilués. Le principe de fonctionnement du micro-SQUID a été décrit

en détail dans la thèse d'Edgard Bonet-Orozco [Bonet99a] -ce dernier l'a entièrement automatisé-. Le magnétomètre fonctionne dans un cryostat à dilution $^3\text{He}/^4\text{He}$ SIONLUDI (du verlan pour un cryostat qui a la 'tête à l'envers'), créé au CRTBT, et qui permet de travailler en continu entre 30 mK et 1 K.

Principe et protocole de mesure

Nous rappelons que la technique repose sur la modulation du courant critique lorsque le flux imposé par le champ appliqué diffère de $n\Phi_0$ (à cause du développement de courants de surface s'opposant à la variation de flux). La forme de cette modulation dépend de la nature des jonctions (effet Josephson pour une barrière tunnel, effet géométrique pour une constriction, ou encore un mélange des deux) et elle est périodique, de période Φ_0 , comme le montre la Fig. 5.2.

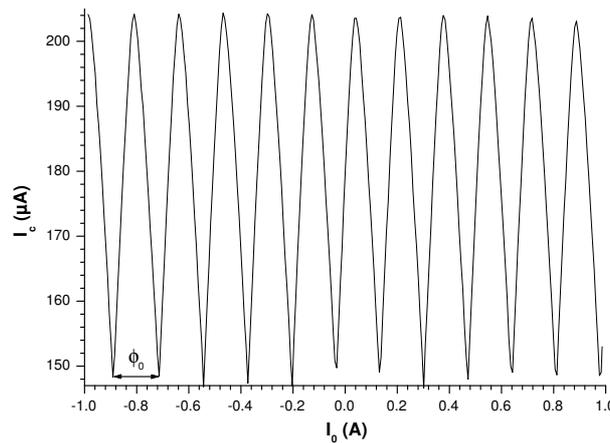


FIG. 5.2 – Variation du courant critique I_c du micro-SQUID en fonction du courant I_0 parcourant une bobine qui crée un flux Φ à travers la boucle supraconductrice. Le courant critique est une fonction périodique du quantum de flux Φ_0 .

Le principe de mesure est simple. On choisit un point de fonctionnement sur la caractéristique de la Fig. 5.2, i.e. un courant critique de travail. Lors d'une variation de flux, le système tend à s'écarter de ce point de travail, car un courant de surface se développe dans l'anneau supraconducteur pour compenser cette variation. Là encore, une boucle de rétroaction génère un *flux de compensation*, d'amplitude égale à celle du flux imposé par l'échantillon, pour asservir le système. Pour fonctionner, la technique utilise une rampe de courant et une détection de tension aux bornes du SQUID, quand il a transité, afin de déterminer le courant critique à chaque instant (i.e. qu'on mesure la caractéristique en permanence pour permettre l'asservissement).

Pour la plupart des mesures de cycles d'hystérésis, nous balayerons le champ appliqué à vitesse constante entre $\pm H_{sat}$. L'énorme avantage de l'appareil est de pouvoir contrôler le champ dans une direction quelconque à l'aide de trois bobinages ($\mu_0 H < 1.4$ T). Le champ est balayé dans le plan du micro-SQUID pour ne pas créer un flux supplémentaire variable (en réalité, le champ n'est pas exactement appliqué dans le plan du micro-SQUID, et cet effet est à l'origine d'un signal parabolique, généralement de faible amplitude). On doit donc au préalable placer l'échantillon de manière à positionner l'axe facile dans ce plan. Pour rechercher l'axe de facile aimantation en début de mesure, on mesure un cycle en appliquant un champ transverse constant positif puis négatif. Si ce dernier n'est pas exactement perpendiculaire à l'axe facile, les cycles sont décalés vers les champs positifs ou négatifs (la projection du champ constant sur l'axe facile est non nulle et de signe opposé dans les deux cas). Cette méthode permet d'orienter facilement le champ le long de l'axe facile avec une précision de l'ordre de 0.1° en général.

Troisième partie

Dynamique quantique de
retournement de l'aimantation dans
un ensemble de moments
magnétiques d'ions Ho^{3+} dilués

Plusieurs matrices monocristallines uniaxiales, non magnétiques et isolantes, permettent d'étudier la dynamique d'un ion Ho^{3+} dont le doublet fondamental est fortement anisotrope. C'est la cas, par exemple, de LaCl_3 , de $\text{Y}(\text{OH})_3$ ou de $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Malheureusement, le premier est instable (hygroscopique), tous possèdent un environnement de spins nucléaires important, et il est surtout difficile de trouver ces cristaux qui ont été abondamment étudiés en RPE jusqu'au début des années 80', et puis presque oubliés depuis.

Notre salut vient des scheelites (CaWO_4 , LiYF_4 , PbMoO_4 , ...), qui cristallisent dans le système quadratique et sous la même structure. Dans les deux premières matrices, un ion Ho^{3+} possède un doublet fondamental ($g_{\parallel} \approx 13.3$) séparé d'un singulet premier état excité par environ 10 K. Malgré une différence marquée des ions diamagnétiques constitutifs, la décomposition de champ cristallin est quasiment la même. En revanche, la principale différence (et non des moindres) vient de l'environnement de spins nucléaires. Si les couplages superhyperfins sont relativement forts dans le cas de LiYF_4 , ceux-ci sont quasiment absents dans CaWO_4 . On gardera aussi à l'esprit le cas de PbMoO_4 dans lequel un ion Ho^{3+} présente deux singulets très proches (≈ 0.1 K) comme niveaux les plus bas en énergie. Ces états de quasi-doublet se transforment selon la même représentation irréductible et sont surtout séparés de moins d'un Kelvin d'un doublet excité fortement anisotrope. L'introduction du fort couplage hyperfin avec le spin nucléaire de l'ion Ho^{3+} (≈ 1.5 K) mélange tous ces états et conduit à une situation intéressante, qui sera discutée en fin de partie. L'ensemble de ces cristaux très stables est étudié pour leurs propriétés de luminescence dans le visible ou le proche IR. Excités par une diode laser, ils peuvent surtout être utilisés comme matériaux laser [Kaminskii96]. En particulier, la qualité des monocristaux élaborés est déterminante pour éviter les processus de désexcitation non radiatifs venant diminuer l'efficacité laser. Il existe donc très peu de défauts de croissance (mosaïcité très faible, absence de dislocations,...). Les travaux présentés dans cette thèse reposent essentiellement sur l'étude de la série $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$ pour laquelle nous avons bénéficié d'une très forte collaboration avec le groupe d'Alexandra Tkachuk (Vavilov Optical Institute, St Petersburg), initiée lors de la première année. En outre, de récents résultats obtenus sur $\text{CaWO}_4 : \text{Ho}^{3+} \sim 0.1\%$ at.) -collaboration : B. Ferrand, CEA-Leti, Grenoble- montrent l'intérêt d'étudier ce système qui présente un environnement quasiment sans spins nucléaires. Tous ces monocristaux sont obtenus par tirage Czochralski.

Enfin, les perspectives de ce travail tournent autour d'études préliminaires d'un semi-conducteur semi-magnétique (collaboration : Z. Golacki, Polish Academy of Sciences, Varsovie) et d'un métal (collaborations : H. Suzuki, Japon ; P. Lejay, CRTBT, Grenoble) dopés en ions Ho^{3+} . Les cycles d'hystérésis montrent encore la présence de la quantification des niveaux (dont il existe encore une trace remarquable dans le métal). Ces mesures justifient pleinement l'intérêt de ces systèmes pour l'étude des phénomènes de dissipation/décohérence dus aux porteurs libres.

Chapitre 6

La série $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$

6.1 Structure

La scheelite, CaWO_4 , et les composés isomorphes LiYF_4 et PbMoO_4 cristallisent dans le groupe d'espace $I 4_1/a$ (ou C_{4h}^6) [Wyckoff], et la maille quadratique contient quatre formules (pour LiYF_4 : $a = b \approx 5.175 \text{ \AA}$, $c \approx 10.74 \text{ \AA}$ [Thoma61]).

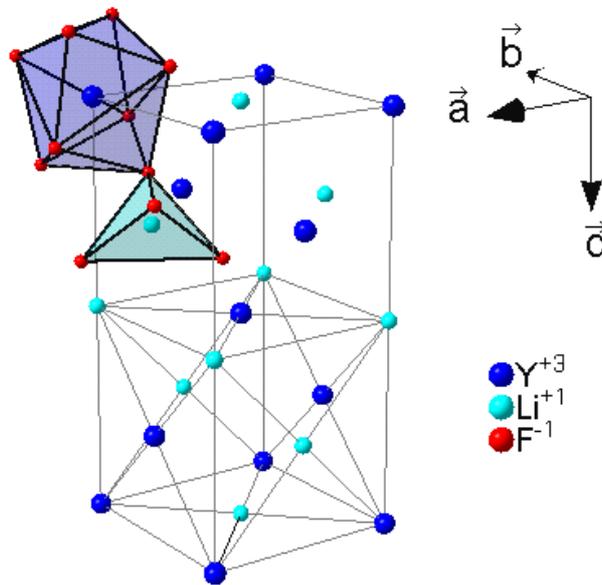


FIG. 6.1 – Maille quadratique centrée du cristal LiYF_4 . Pour simplifier, seuls les anions appartenant à deux polyèdres de coordination sont représentés.

Les cations sont répartis selon deux structures, décalées de $\vec{c}/2$, qui sont représentées dans la Fig. 6.1 et dont les coordonnées du motif dans la maille quadratique

centrée sont donnés dans le tableau Tab. 6.1. On peut aussi voir les cations comme deux empilements mixtes CFC en regard (l'un d'eux est suggéré par les diagonales du quasi-cube inférieur sur la Fig. 6.1).

Ion	Position (coordonnées réduites : x,y,z)
Y^{3+}	$(0, 0, 0); (1/2, 0, 1/4)$
Li^+	$(0, 0, 1/2); (1/2, 0, 3/4)$
F^-	$(0.2183, 0.3355, -0.0813); (0.7183, 0.3355, 0.1687)$

TAB. 6.1 – Coordonnées réduites du motif dans la maille quadratique, d'après [Garcia93] ($a = b \approx 5.164(1) \text{ \AA}$, $c \approx 10.741(2) \text{ \AA}$). Dans le motif, les terres rares sont reliées par un centre d'inversion, et tous les sites Y^{3+} sont équivalents du point de vue du magnétisme (en particulier, il n'y a pas de centre d'inversion au site de la terre rare). Les coordonnées (x,y,z) , $(-x,-y,z)$, $(-y,x,-z)$ et $(y,-x,-z)$ des ions F^- se transforment selon la symétrie $\bar{4}$. Dans le tableau, seules les coordonnées (x,y,z) de deux anions sont données, les six autres se déduisant par la transformation précédente.

Le même cristal peut être construit sur la base deux polyèdres, dont l'ion central est un cation Y^{3+} ou Li^+ , respectivement de coordination huit et quatre. Les premiers sont reliés entre eux par leurs arêtes et forment une structure compacte, et les seconds sont connectés par leurs sommets aux polyèdres de coordination huit.

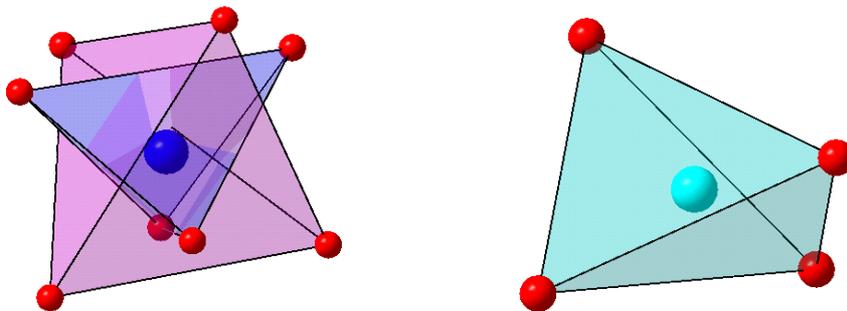


FIG. 6.2 – Polyèdres de coordination des cations Y^{3+} (à gauche) et Li^+ (à droite).

Liaison	Distance (\AA)
$Li - F$	1.898(1)
$Y - F_1$	2.297(1)
$Y - F_2$	2.244(1)

TAB. 6.2 – Distances inter-ioniques dans un polyèdre de coordination.

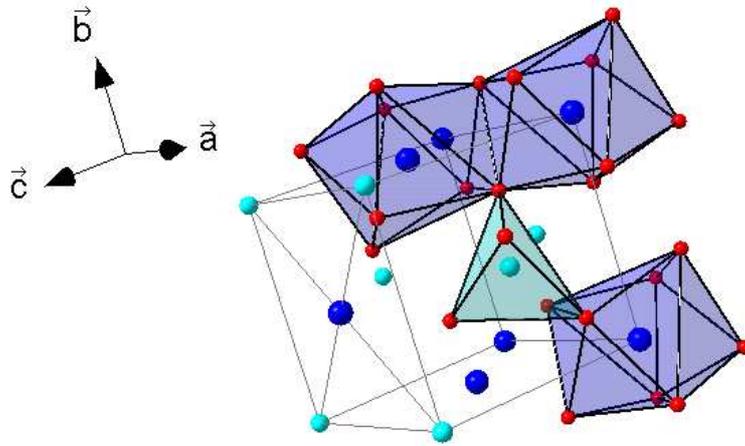


FIG. 6.3 – Construction de la structure sur la base des polyèdres de coordination (une demi-maille quadratique est représentée).

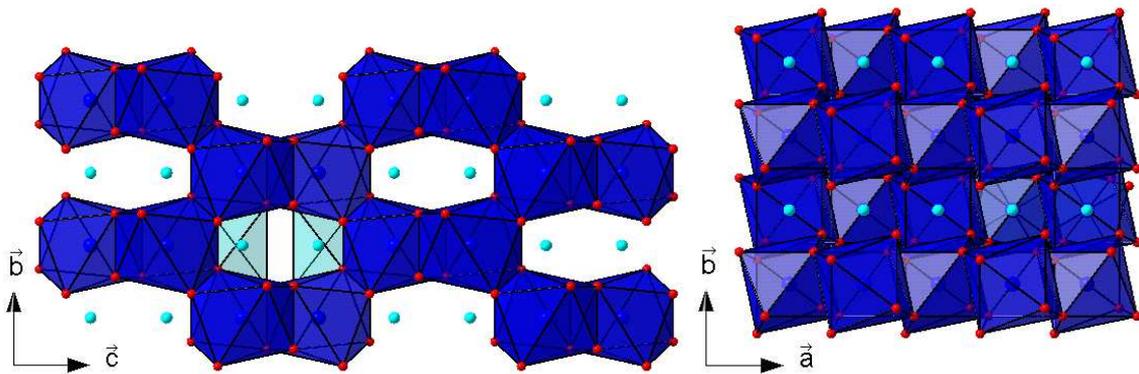


FIG. 6.4 – Assemblée de polyèdres vue suivant l'axe \vec{a} (à gauche) ou l'axe \vec{c} (à droite).

Dans la maille quadratique centrée du cristal LiYF_4 , une terre rare substitue l'un des quatre sites équivalents possédant un environnement de huit ions F^- premiers voisins, i.e. les sites Y^{3+} , et dont la symétrie locale est S_4 (axe $\bar{4}$ colinéaire à l'axe \vec{c}). Ce polyèdre de coordination peut être vu comme le résultat de l'imbrication de deux tétraèdres légèrement différents (voir la Fig. 6.2, la Fig. 6.5 et sa projection stéréographique Fig. 6.6). On peut remarquer que la symétrie S_4 résulte d'une très faible distorsion du polyèdre d'ions F^- pour satisfaire les interactions électrostatiques dans la liaison ionique $\text{Li}^+-\text{F}^--\text{Y}^{3+}$. En particulier, à cause d'une très forte différence d'électronégativité, la distance de la liaison Li^+-F^- est égale à la somme des rayons ioniques (en coordination 4, les rayons ioniques de Li^+ et F^- valent respectivement 0.59 \AA et 1.31 \AA ; leur somme est à comparer à la distance Li^+-F^- dans le Tab. 6.2). Très 'rigide', cette liaison favorise la distorsion qui se traduit par des

valeurs non nulles des angles χ_1 et χ_2 sur la Fig. 6.6. De très petits déplacements des ions F^- conduisent à négliger cette distorsion et donc à tenir compte de deux plans de symétrie supplémentaires contenant l'axe \vec{c} (présents dans les polyèdres d'ions Li^+ , à une rotation près). On dit que la symétrie locale peut être approximée par la symétrie plus élevée D_{2d} . Il est alors important de remarquer que la décomposition de la représentation D_8 n'est pas modifiée de manière significative lorsqu'on abaisse la symétrie ponctuelle du groupe D_{2d} au cas réel décrit par le groupe S_4 . En effet, la représentation d'ordre 2 (Γ_5) se décompose en deux représentations d'ordre 1 (Γ_3 et Γ_4) qui se transforment l'une dans l'autre par renversement du sens du mouvement -mais ce n'est pas un doublet de Kramers-. En terme de potentiel de champ cristallin, le coefficient B_6^4 (voir le 6.3.1), réel en symétrie D_{2d} , devient un nombre complexe en symétrie S_4 (traduisant la rotation d'un tétraèdre par rapport à l'autre).

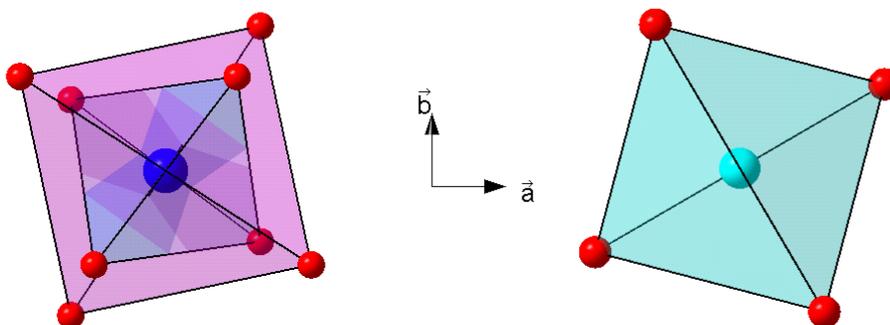


FIG. 6.5 – Polyèdres de coordination vus suivant l'axe \vec{c} .

Cristal	R_1 (Å)	θ_1	φ_1	R_2 (Å)	θ_2	φ_2
$LiYF_4$	2.246	$67^\circ 05'$	$-33^\circ 00'$	2.293	$142^\circ 03'$	$-36^\circ 59'$
$LiYbF_4$	2.218	$67^\circ 07'$	$-32^\circ 58'$	2.269	$141^\circ 52'$	$-37^\circ 29'$

TAB. 6.3 – Coordonnées polaires des ligands F^- , par rapport aux axes du cristal, voisins d'un cation Y^{3+} choisi comme origine [Vish74], voir la Fig. 6.6. Les paramètres déterminés pour $LiYbF_4$ sont très similaires (rayon ionique de Yb^{3+} en coordination huit : 0.985 Å).

Enfin, il est important de souligner que le principal effet de la différence de rayon ionique entre le lithium et l'yttrium est d'induire une rotation des axes principaux du tenseur d'anisotropie dans le plan difficile par rapport aux axes \vec{a} et \vec{b} du cristal (rotation d'un angle φ dans la Fig. 6.6). A priori, il peut exister deux isomères (énantiomères l'un de l'autre) associés à une rotation globale du polyèdre d'anions autour de l'axe \vec{c} , soit dans le sens trigonométrique, soit dans le sens indirect. Cependant

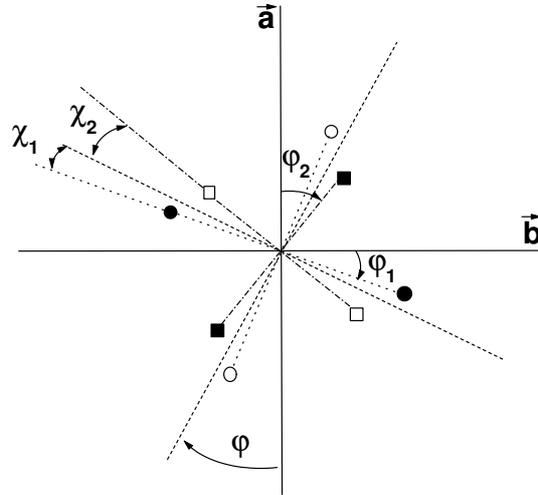


FIG. 6.6 – Projection stéréographique du polyèdre d’anions entourant la terre rare (représentation schématique, voir [Vish74]). Les anions associés aux cercles et carrés vides (pleins) sont, respectivement, au dessous (dessus) du plan (\vec{a}, \vec{b}) .

leur coexistence est énergétiquement très défavorable, et des mesures d’affinement de structure aux rayons X et aux neutrons ne montrent l’existence que d’une seule phase (absence de mâcles). Des mesures d’anisotropie dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) vont d’ailleurs dans le même sens (mesures de RMN dans LiTmF_4 [Kudryashov83] ou du temps de relaxation spin–phonon dans LiErF_4 [Antipin81]). Cet effet est d’une importance capitale pour la détermination des axes difficiles dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , et donc pour la discussion des effets d’interférences quantiques. Finalement, ce qu’il faut retenir ici, c’est que la distorsion du polyèdre est de l’ordre de $3\text{--}4^\circ$. Grossièrement, on peut traduire cette distorsion de manière équivalente par une désorientation de l’ordre de 2° du champ transverse par rapport à la direction difficile (quand le champ H_T est aligné par rapport à l’un des tétraèdres, il est désorienté par rapport au second). Comme on le verra au 7.2.3, l’effet d’interférence est sans doute diminué à cause de cela, sans être supprimé pour autant.

Dilution

Du point de vue de la chimie, il n’existe pratiquement pas de différence entre l’yttrium et l’holmium. Les deux éléments étant isoélectroniques et de rayon ionique comparable (1.015 \AA pour Ho^{3+} et 1.019 \AA pour Y^{3+} , en coordination huit), on peut substituer à volonté les ions Y^{3+} par des ions Ho^{3+} , et ainsi passer progressivement de LiYF_4 à LiHoF_4 sans changer la structure cristalline, ni même la partie des paramètres de champ cristallin associée à la matrice. En particulier, les contraintes locales liées à la substitution sont très faibles. Le système $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$ est parfaitement homogène et la dilution peut être considérée comme purement aléatoire.

6.2 Ferromagnétisme et phase verre de spin ; Transition de phase quantique

Du point de vue magnétique, LiHoF_4 présente une transition vers une phase ferromagnétique d'origine dipolaire pour $T_c \approx 1.54$ K [Cooke75, Battison75, Hansen75] et possède une très forte anisotropie uniaxiale ($g_{\parallel} \approx 14$, voir [Mennenga84] et réfs. incluses). Dans le cas d'interactions dipolaires dominantes, la dimension critique supérieure est égale à la dimensionnalité du réseau ($d^* = d = 3$), et cette phase a donc été étudiée en détail pour tester la théorie de Landau et surtout les corrections logarithmiques apportées dans ce cas par la théorie du groupe de renormalisation [Beauvillain78, Beauvillain79, Griffin80, Nikkel01]. En plus des fluctuations thermiques, les corrélations magnétiques à longue portée peuvent aussi être détruites par les fluctuations quantiques. Expérimentalement, on peut augmenter et contrôler ces dernières en appliquant un champ magnétique transverse. A $T = 0$ K, le système redevient paramagnétique pour $H_T < H_c$ et on parle de transition de phase quantique. Dans un plan (T, H_T) , il existe une ligne de transition de phase qui joint les transitions de phase classique $(T_c, 0)$ et quantique $(0, H_c)$. En diluant LiHoF_4 , on introduit des écarts à la périodicité (défauts) jouant le rôle de centre de piégeage des parois de domaine. On parle alors d'un système ferromagnétique désordonné ($0.45 < x < 1$). En augmentant encore la dilution (un peu en dessous de la limite de percolation), le système transite vers une phase 'verre de spin' ($0.05 < x < 0.45$) dont on peut là encore étudier les fluctuations d'origine quantique [Wu91]. Pour un fort degré de dilution ($x < 5\%$), le système est un sel paramagnétique, i.e. que sa température de gel est inférieure à 30 mK [Reich86]. Le rôle des fluctuations quantiques sur les comportements collectifs dans la série $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$ est étudié depuis plus d'une quinzaine d'années par T. Rosenbaum et collaborateurs, par des mesures de susceptibilité alternative sous champ statique [Rosenbaum96]. Cependant, comme cela était déjà le cas avec la recherche de l'effet tunnel dans les couches minces ou dans les ensembles de nanoparticules, le rôle des distributions ne permet pas d'obtenir des résultats sans ambiguïté.

6.3 Dynamique des ions paramagnétiques

Nous nous intéressons tout particulièrement au cas du sel paramagnétique LiYF_4 dopé en ions Ho^{3+} à 0.2 % at. Les interactions magnétiques entre ions sont suffisamment faibles pour justifier une description à un ion, puis l'utilisation des outils de physique statistique pour décrire le comportement d'un ensemble d'ions faiblement couplés.

6.3.1 Champ cristallin et barrière d'anisotropie

Pour un choix convenable des axes de coordonnées (un axe colinéaire à l'axe \vec{c} , plus une rotation des deux autres par rapport aux axes \vec{a} et \vec{b}), l'hamiltonien de champ cristallin au site S_4 de la terre rare peut s'écrire (en utilisant la paramétrisation de Stevens, et avec $\text{Im}B_6^4 = 0$ en symétrie D_{2d}) :

$$H_{cc} = \alpha_J B_2^0 O_2^0 + \beta_J (B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4) + \gamma_J [B_6^0 O_6^0 + (\text{Re}B_6^4 + i\text{Im}B_6^4) O_4^4] \quad (6.1)$$

On note $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ et Γ_4 les représentations irréductibles associées au groupe S_4 , et $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ et Γ_5 celles du groupe D_{2d} , toutes d'ordre un, sauf la représentation Γ_5 , d'ordre 2 [Koster63]. La réduction de la représentation D_8 permet d'associer les 17 états propres aux différentes représentations irréductibles de chaque groupe de la façon suivante :

Groupe ponctuel	Réduction de la représentation D_8
D_{2d}	$3\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 2[\Gamma_3 + \Gamma_4] + 4(\Gamma_5)$
S_4	$5\Gamma_1 + 4[\Gamma_2] + 4(\Gamma_3 + \Gamma_4)$

TAB. 6.4 – Réduction de la représentation D_8 en symétrie D_{2d} et en symétrie S_4 . En symétrie D_{2d} , les représentations Γ_1 et Γ_2 sont déduites de la représentation Γ_1 en symétrie S_4 , les représentations Γ_3 et Γ_4 sont déduites de la représentation Γ_2 , et la représentation Γ_5 est déduite des représentations Γ_3 et Γ_4 .

Représentation irréductible du groupe S_4	Sous-espace propre associé
Γ_1	$ \pm 8\rangle, \pm 4\rangle, 0\rangle$
Γ_2	$ \pm 6\rangle, \pm 2\rangle$
$\Gamma_{3,4}$	$ \pm 7\rangle, \pm 3\rangle, \mp 1\rangle, \mp 5\rangle$

TAB. 6.5 – Sous-espaces propres de H_{cc} . L'action de l'opérateur $\bar{4}$ sur les fonctions d'onde Ψ_i est telle que : $\bar{4}\Psi_i = e^{i(2\pi/4)\alpha}\Psi_i$, avec respectivement $\alpha = 0, \pm 1, 2$ pour les fonctions d'onde qui se transforment selon la représentation $\Gamma_1, \Gamma_{3,4}, \Gamma_2$.

La diagonalisation exacte de la matrice représentation de $H = H_{cc} + H_{Zeeman}$ sur la base de l'ion libre $|J, M\rangle$ permet d'obtenir les niveaux d'énergie (valeurs propres E_i) et les fonctions d'onde électroniques (vecteurs propres $\Psi_i = \sum_M c_M^i |J, M\rangle$) associés à chaque représentation irréductible. On peut alors calculer, à l'aide de la

fonction de partition $Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$, toutes les grandeurs thermodynamiques du système, en particulier l'aimantation :

$$M_z(T, \mu_0 \tilde{H}) = \frac{g_J \mu_B}{Z} \sum_i \langle \Psi_i | J_z | \Psi_i \rangle e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (6.2)$$

Dans la littérature, on trouve plusieurs détermination expérimentales par spectroscopie optique des paramètres de champ cristallins, répertoriées dans le tableau ci-dessous (pour un ion Ho^{3+} dilué dans $LiYF_4$, $CaWO_4$, $PbMoO_4$ ou $CsCdBr_3$). Nous y avons aussi reporté les valeurs calculées de g_{\parallel} , pour le doublet fondamental, et de ΔE , l'écart d'énergie à l'état singulet premier excité (dans le cas particulier de $PbMoO_4$, le doublet est un état excité situé à ΔE du premier singulet excité, lui-même étant séparé de 0.1 K du singulet fondamental -voir le 8.2.2-). Pour être complet, les résultats numériques obtenus pour $LiYF_4 : Ho^{3+}$ doivent être comparés à une mesure précise obtenue en RPE de ces deux paramètres d'intérêt, soit $g_{\parallel} \approx 13.3$ et $\Delta E \approx 9.8$ K [Magariño76].

Cristal	αB_2^0	$\beta B_4^0 \times 10^3$	$\gamma B_6^0 \times 10^6$	$\beta B_4^4 \times 10^2$	$\gamma B_6^4 \times 10^4$	g_{\parallel}	ΔE (K)	Référence
$LiYF_4$	-0.609	3.25	8.36	4.29	8.17	11.3	9.5	[Gifeisman78]
$LiYF_4$	-0.544	2.68	20.5	4.7	7.74 -i 1.97	11.6	14.5	[Agladze85]
$CaWO_4$	-0.697	3.98	3.83	3.9	7.29 -i 2.56	11.1	3.8	[Gifeisman78]
$PbMoO_4$	-0.751	4.31	0	3.69	4.75	12	0.93	[Gifeisman78]
$CsCdBr_3$	0.235	4.37	-20	-	-	4.8	11.3	[Malkin98]

TAB. 6.6 – Les paramètres de champ cristallin pour un ion Ho^{3+} dilué, déterminés expérimentalement et exprimés en Kelvin, sont utilisés pour calculer numériquement l'anisotropie axiale du doublet fondamental et la séparation en énergie du premier niveau excité. Pour la symétrie C_{3v} dans $CsCdBr_3$, trois paramètres supplémentaires doivent être introduits, soit $\beta B_4^3 = -0.13$, $\gamma B_6^3 = -5.3 \times 10^{-4}$ et $\gamma B_6^6 = -1.92 \times 10^{-4}$. α , β , γ sont les coefficients de Stevens, respectivement pour $l = 2$, $l = 4$ et $l = 6$. Pour le multiplet $J = 8$, on a $\alpha = -1/450$, $\beta = -1/30030$ et $\gamma = -5/3864861$ (voir [Abragam70]).

Sans perte de généralité, nous utiliserons les paramètres déterminés en spectroscopie optique par A. Tkachuk dans l'approximation d'une symétrie D_{2d} [Gifeisman78]. Numériquement, on trouve $g_{\parallel} \approx 11.3$ et $\Delta E \approx 9.5$ K. Sans être excellents, ces paramètres décrivent raisonnablement bien la réalité physique (i.e. en accord avec les mesures de RPE). Remarquons tout de suite que les paramètres de champ cristallin sont rarement déterminés à une précision meilleure que quelques pourcents, en partie à cause du nombre relativement important de paramètres libres dans la procédure d'ajustement. En spectroscopie optique, de très nombreux niveaux sont

utilisés pour cette détermination, sans vraiment chercher à mieux représenter les niveaux de plus basse énergie que les autres. Quant aux mesures de susceptibilité, seuls les niveaux les plus bas sont impliqués mais des paramètres supplémentaires interviennent, comme le champ ou la température, avec une certaine imprécision dans leur détermination bien sûr. Finalement, même si la RPE est sans aucun doute la meilleure technique de détermination expérimentale des paramètres g_{\parallel} et ΔE , celle-ci ne permet pas non plus d'obtenir des paramètres de champ cristallin extrêmement précis (peu de niveaux).

De la barrière d'anisotropie...

Puisque nous cherchons à bloquer les mécanismes d'activation thermique au-dessus d'une barrière d'anisotropie à basse température, une des premières questions qui se posent est celle de la hauteur de barrière. En fait, nous allons tout de suite voir que cette notion héritée de la description du superparamagnétisme n'a qu'un sens limité en physique atomique. Dans notre cas, ce qui nous intéresse surtout c'est de 'chiffrer' le temps de relaxation spin-phonon (ce qui revient à reformuler le problème de la barrière d'activation en termes microscopiques). Néanmoins, avant de le faire, nous pouvons quand même proposer une analogie avec la notion de barrière d'énergie, telle qu'elle est vue dans le cas des aimants moléculaires. Pour cela, les 17 niveaux d'énergie en champ nul sont représentés en fonction de la valeur moyenne de l'opérateur J_z prise sur chaque état propre. Ceux-ci sont répartis selon deux groupes de niveaux, et nous avons représenté une barrière parabolique fictive en trait discontinu (de hauteur ~ 350 K). En réalité, cette hauteur de barrière est largement augmentée par les mélanges induits par les termes transverses du champ cristallin (B_4^4 et B_6^4). En ne tenant compte que des termes diagonaux pour apprécier l'anisotropie uniaxiale, on trouve plutôt une hauteur de barrière de l'ordre 100 K.

Cependant, les termes d'anisotropie transverse provoquent surtout de fortes répulsions de niveaux qui se traduisent par l'existence d'états singulets dans la Fig. 6.7 (états délocalisés dans l'espace des états de spin). On dit que les fluctuations quantiques rapides associées à ces répulsions 'court-circuitent' la barrière d'anisotropie. Par exemple, dans l'agrégat $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$, la différence de hauteur de barrière entre les mesures de RPE et celles de relaxation magnétique ou de susceptibilité alternative provient de l'existence d'écarts tunnel importants entre niveaux excités proches du sommet de la barrière (Δm plus petit implique que la répulsion $\Delta_{-m,m}$ est plus grande, cf. éq. 1.8). La hauteur de barrière est donc limitée par le premier état singulet relativement bien isolé des autres niveaux (i.e. dès que l'écart tunnel est suffisamment grand pour avoir $P_{LZ} \approx 1$ sur le canal excité). Sur la Fig. 6.7, nous avons suggéré ces répulsions par des aires grisées associant deux états singulets qui se transforment selon la même représentation irréductible, Γ_1 ou Γ_2 , sauf pour le

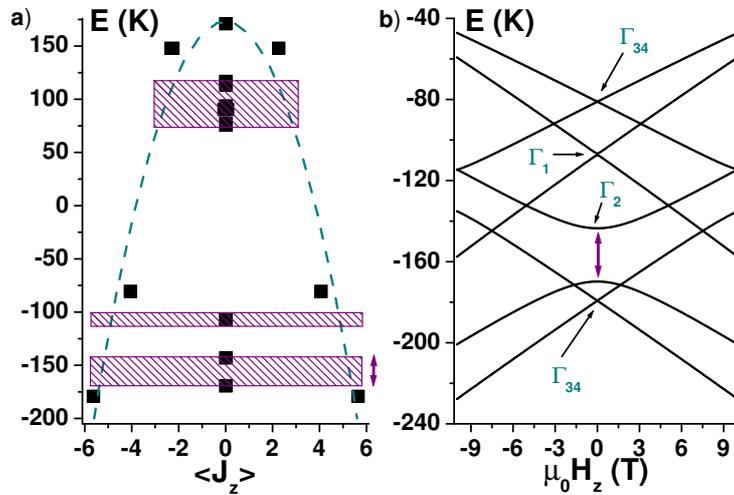


FIG. 6.7 – a) Représentation schématique de la barrière d’anisotropie court-circuitée par de fortes répulsions de niveaux. La hauteur de barrière est définie par le premier singulet excité relativement bien isolé des autres niveaux (fluctuations quantiques rapides). Dans le cas particulier du système étudié, cet état est aussi le premier état excité du système, si bien que la hauteur de barrière est confondue avec l’écart d’énergie impliqué dans la variation exponentielle de T_1 avec la température -processus Orbach dominant pour $T > 2$ K-. b) Les deux premiers singulets excités Γ_2 sont séparés de 26 K tandis que la séparation des deux niveaux excités suivants, deux singulets Γ_1 très peu écartés (≈ 1 K), n’est pas visible à l’échelle de la figure.

plus haut singulet Γ_1 pour la clarté de la figure. Pour $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$, le premier état excité est un singulet. Il définit une hauteur de barrière de l’ordre de 10 K pour le doublet fondamental. La Fig. 6.7 montre de manière plus explicite une des répulsions de niveaux induites par le champ cristallin dans les états excités. Cette répulsion est très forte (≈ 26 K) pour les singulets Γ_2 deuxième et troisième niveaux excités, tandis que la répulsion entre les quatrième et cinquième niveaux excités (deux singulets Γ_1) est beaucoup plus faible (≈ 1 K). Le sixième niveau excité est un doublet Γ_{34} . Le deuxième groupe de niveaux, bien plus haut en énergie (environ 200 K au dessus), est successivement constitué d’un singulet Γ_1 , d’un doublet Γ_{34} suivi par un singulet Γ_1 , de deux singulets Γ_2 , d’un second doublet Γ_{34} , et enfin d’un singulet Γ_1 . Remarquons enfin qu’il est tout à fait raisonnable de négliger les effets de mélange avec le multiplet excité $J = 7$ (‘ J -mixing’), situé à environ 7000 K au dessus du multiplet fondamental. Non seulement l’effet de cette perturbation est faible, avec une variation relative inférieure à 10^{-3} , et le schéma de niveaux d’énergie est inchangé, mais la nature des fonctions d’ondes n’est pas du tout modifiée (seules les amplitudes de décomposition des états propres sur la base de l’ion libre sont à peine perturbées, dans la même proportion que les positions de niveaux).

6.3.2 Couplage hyperfin

La forte interaction entre le moment électronique et le spin nucléaire de la terre rare modifie de manière importante le schéma de niveaux en champ nul et, en conséquence, le diagramme Zeeman. Les états les plus affectés sont les doublets, en particulier le niveau fondamental dont nous allons maintenant décrire la structure. La nature des interactions hyperfines dans le cristal $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ a été étudiée en RPE [Magariño76] et par spectroscopie optique à très haute résolution [Agladze85, Agladze86, Agladze91]. L'interaction hyperfine dominante est le couplage magnétique *dipolaire* entre le moment électronique décrit par le moment angulaire \vec{J} et le spin nucléaire \vec{I} (pour l'ion Ho^{3+} , I vaut $7/2$ -cf. 3.2.3-). L'interaction quadrupolaire nucléaire, plus faible d'environ deux ordres de grandeurs, est négligée.

L'opérateur décrivant le couplage dipolaire hyperfin $H_{hyp} = A_J \vec{J} \cdot \vec{I}$ est introduit en même temps que H_{cc} , puis on diagonalise la matrice représentation écrite sur la base découplée $|J, M, I, m_I\rangle$, de dimension 136 ($-8 \leq M \leq 8$ et $-7/2 \leq m_I \leq 7/2$). A_J est la constante de couplage hyperfin et vaut environ 40 mK pour Ho^{3+} [Magariño76]. Dans le multiplet fondamental, on a $A_J = 2\mu_B\mu_n g_I < r^{-3} > < J||N||J >$, où μ_n est le magnéton nucléaire, $\mu_I = \gamma_n \hbar I = g_I \mu_n I$ le moment magnétique nucléaire et $< J||N||J >$ un coefficient lié à l'utilisation d'opérateurs équivalents (voir [Abragam70] p.694). En introduisant les opérateurs de sauts, on peut aussi réécrire l'opérateur de couplage hyperfin de la manière suivante :

$$H_{hyp} = A_J [J_z I_z + 1/2(J^+ I^- + J^- I^+)] \quad (6.3)$$

Le premier terme, en $J_z I_z$, modifie fortement la structure du diagramme Zeeman. Chaque niveau électronique d'un doublet se subdivise en un peigne de huit niveaux d'énergie associés aux différentes polarisations du spin nucléaire de la terre rare. Choisissons de noter Ψ_1^+ et Ψ_1^- les deux états de plus basse énergie, ainsi que M^\pm la valeur moyenne de l'opérateur J_z prise sur ces états (avec $M^\pm = \pm g_{||}/2$). Le doublet fondamental de la Fig. 6.7 consiste maintenant en la rencontre de deux peignes de niveaux comme montré dans la Fig. 6.8. Sur ce diagramme Zeeman, un niveau donné correspond à un état électronique (Ψ_1^+ , pente positive; Ψ_1^- , pente négative) ainsi qu'à un état du spin nucléaire (décrit par la valeur de m_I). Au premier ordre de la théorie des perturbations, son énergie est modifiée de la quantité $A_J M^\pm m_I$, et la séparation entre niveaux hyperfins vaut environ 205 mK pour LiYF_4 (en prenant la valeur expérimentale $g_{||} = 13.3$ [Magariño76]). Le deuxième terme de l'opérateur 6.3 n'agit qu'au deuxième ordre et mélange les états du doublet Γ_{34} , principalement via les deux premiers singulets excités Γ_2 ou les deux suivants Γ_1 . Il est à l'origine des répulsions de niveaux dans la Fig. 6.8. Remarquons que ces écarts tunnel sont le résultat de l'*action conjuguée* de cet opérateur et des opérateurs de champ cristallin non diagonaux (à l'origine des états singulets). En conséquence, seuls certains canaux tunnel sont autorisés par cette perturbation, selon la règle de sélection suivante :

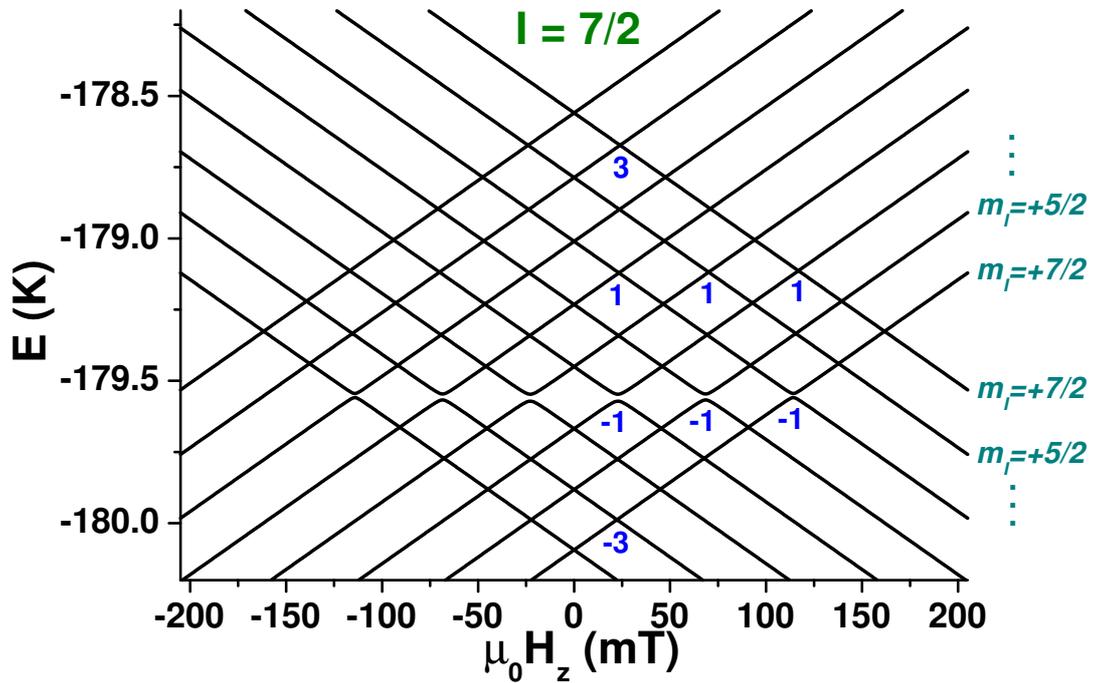


FIG. 6.8 – Diagramme Zeeman du doublet fondamental couplé au spin nucléaire $I = 7/2$. Les niveaux montants sont associés à une polarisation du moment électronique, notée M^- , et ceux qui descendent à la seconde, notée M^+ . Les différents états de spin nucléaire m_I sont suggérés sur la droite de la figure. La valeur de $\Delta m_I/2$ est indiquée sous les croisements évités qui sont provoqués par l'interaction hyperfine, i.e. un croisement sur deux pour les résonances impaires (par symétrie, les mêmes valeurs existent pour $H_z < 0$). Pour le croisement fondamental en champ nul, $\Delta m_I/2$ vaut $-7/2$, et si l'on suit la ligne correspondant à l'état ($M^-, m_I = +7/2$), on rencontre successivement les valeurs $-3, -5/2, -2, -3/2, -1, -1/2$ et 0 (seules les valeurs entières et impaires correspondent à un écart tunnel induit par l'opérateur hyperfin).

deux états $|\Psi_1^-, m_I\rangle$ et $|\Psi_1^+, m_I'\rangle$ sont couplés au p^e ordre des perturbations si et seulement si $\Delta m_I/2$ est un entier impair, avec $p = \Delta m_I = m_I' - m_I$. En effet, le doublet est couplé si $\Delta M = 2(2k + 1)$ où k est un entier. Or, l'action répétée de l'opérateur 6.3 implique $\Delta M = -\Delta m_I$, d'où la règle. La répulsion est d'autant plus forte que l'état non dégénéré impliqué est bas en énergie, et surtout que la répulsion entre singulets qui se transforment selon la même représentation est importante. Ceci explique que certains écarts tunnel sont visibles sur la Fig. 6.8 (effet du premier singulet Γ_2) et que d'autres, bien plus petits, ne le sont pas (effet du premier singulet Γ_1). Ainsi, le couplage au *deuxième ordre* implique soit les singulets Γ_2 ($\Delta m_I/2 = -1$), soit les singulets Γ_1 ($\Delta m_I/2 = +1$) -principalement les niveaux excités les plus bas-. Les couplages au *sixième ordre* des perturbations sont bien sûr plus faibles. Le

croisement évité associé à $\Delta m_I/2 = -3$, impliquant deux niveaux Γ_2 et un niveau Γ_1 , est un peu plus important que celui impliquant deux niveaux Γ_1 et un niveau Γ_2 ($\Delta m_I/2 = +3$), toujours pour les mêmes raisons. Les résultats obtenus par le calcul pour les différents canaux sont décrits dans le tableau ci-dessous :

$\Delta m_I/2$	n = 1	n = 3	n = 5
3	7.9×10^{-10}	×	×
1	4.7×10^{-4}	4.0×10^{-4}	2.8×10^{-4}
-1	0.0244	0.0212	0.0145
-3	5.1×10^{-8}	×	×

TAB. 6.7 – Canaux tunnel autorisés par le champ hyperfin uniquement (les répulsions sont exprimées en Kelvin). La règle de sélection ($\Delta m_I/2$ impair) correspond à l'action de l'opérateur $J^+I^- + J^-I^+$ couplant le doublet fondamental aux singulets excités pour les champs de résonance $\mu_0 H_n = n \times 23$ mT -voir la Fig. 6.8-.

En réalité, tous les croisements sont des croisements évités à cause des champs internes transverses, mais les répulsions de niveaux sont nettement moins fortes que celles visibles sur la Fig. 6.8. Les valeurs des écarts tunnel en présence d'un champ transverse constant $H_T = 2$ mT, dont le but est 'd'esquisser' l'effet des champs internes transverses, sont reportées dans le Tab. 6.8 :

$\Delta m_I/2$	n = 0	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	n = 7
7/2	9.9×10^{-13}	×	×	×	×	×	×	×
3	×	7.9×10^{-10}	×	×	×	×	×	×
5/2	1.2×10^{-10}	×	9.0×10^{-11}	×	×	×	×	×
2	×	8.3×10^{-10}	×	5.7×10^{-10}	×	×	×	×
3/2	9.0×10^{-7}	×	8.0×10^{-7}	×	5.3×10^{-7}	×	×	×
1	×	4.7×10^{-4}	×	4.0×10^{-4}	×	2.8×10^{-4}	×	×
1/2	1.1×10^{-5}	×	1.1×10^{-5}	×	9.6×10^{-6}	×	7.1×10^{-6}	×
0	×	2.1×10^{-6}	×	2.2×10^{-6}	×	2.5×10^{-6}	×	2.9×10^{-6}
-1/2	5.1×10^{-4}	×	4.9×10^{-4}	×	4.5×10^{-4}	×	3.6×10^{-4}	×
-1	×	0.0244	×	0.0212	×	0.0145	×	×
-3/2	4.8×10^{-5}	×	4.3×10^{-5}	×	2.8×10^{-5}	×	×	×
-2	×	4.4×10^{-8}	×	3.0×10^{-8}	×	×	×	×
-5/2	7.4×10^{-9}	×	5.7×10^{-9}	×	×	×	×	×
-3	×	5.1×10^{-8}	×	×	×	×	×	×
-7/2	6.4×10^{-11}	×	×	×	×	×	×	×

TAB. 6.8 – Ecart tunnel autorisés par le champ hyperfin et un champ transverse constant de 2 mT (exprimés en degré Kelvin). Toutes les résonances sont autorisées pour $\mu_0 H_n = n \times 23$ mT, et la symétrie du tableau suggère celle des croisements de la Fig. 6.8.

Remarquons pour terminer que la dynamique du système, associée à cette description des croisements évités, correspond à l'*évolution cohérente des moments électronique et nucléaire* (c'est l'une des grandes différences par rapport aux ions 3d). En particulier, la superposition des états aux croisements de niveaux conduit directement à la notion d'enchevêtrement des états de polarisation du moment angulaire et du spin nucléaire. Les états sont dits enchevêtrés si la fonction d'onde globale ne peut pas être mise sous une forme factorisée (produit direct des espaces de Hilbert électronique et nucléaire). En résonance, les états propres du système correspondent aux combinaisons symétriques et antisymétriques des états $|J, M, I, m_I\rangle$ et ne sont donc plus factorisables. Globalement, l'effet tunnel reste cependant incohérent à cause des fluctuations de l'environnement (phonons et/ou spins nucléaires des ions diamagnétiques voisins).

6.3.3 Transitions spin–phonons, effet du goulot d'étranglement de phonons (phonon bottleneck) et rôle de la vitesse de balayage

Définition de la température de blocage

A l'équilibre thermodynamique avec le cryostat à la température T , le temps d'interaction spin–phonons $T_1(T)$ résulte principalement d'un processus de type Orbach au voisinage de $T = 10$ K, puis d'un processus direct à plus basse température (à $T = 1$ K, le processus Orbach, impliquant le premier singulet dans la Fig. 6.7, est plus long de quatre ordres de grandeur par rapport à la valeur à $T = 10$ K). *En magnétisme atomique, le temps de relaxation induit par l'agitation thermique correspond directement au temps d'interaction spin–phonons.* L'utilisation d'une loi d'Arrhénius et de la notion de barrière d'anisotropie n'a plus de sens. Par la suite, on considérera le mécanisme de renversement par activation thermique comme étant 'gelé' si $T_1(T) \geq \tau_{exp}$, où τ_{exp} est le temps caractéristique de la mesure. On peut ainsi *définir une température de blocage T_b du système, telle que $T_1(T_b) = \tau_{exp}$.* Pour $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$, à basse température et pour de faibles vitesses de balayage du champ appliqué, l'expérience donne $T_b \approx 200$ mK (voir le Chap. 7). Remarquons enfin, qu'au dessus de $T \approx 2$ K, le processus Orbach domine la relaxation (voir le 8.5) et on retrouve une loi d'activation exponentielle, de type Arrhénius, avec une hauteur de barrière équivalente fixée par le premier singulet excité ($E_B \approx 10$ K). A plus basse température et à l'équilibre thermodynamique avec le cryostat, le processus direct domine l'activation thermique et la 'hauteur de barrière équivalente' est un peu plus faible.

Rôle de la vitesse de balayage : effet de ‘phonon bottleneck’

Dans la gamme des vitesses de balayage du champ magnétique appliqué expérimentalement accessible (v [0.1mT/s, 20 T/s]), les courbes d’aimantation sont réversibles à haute température.

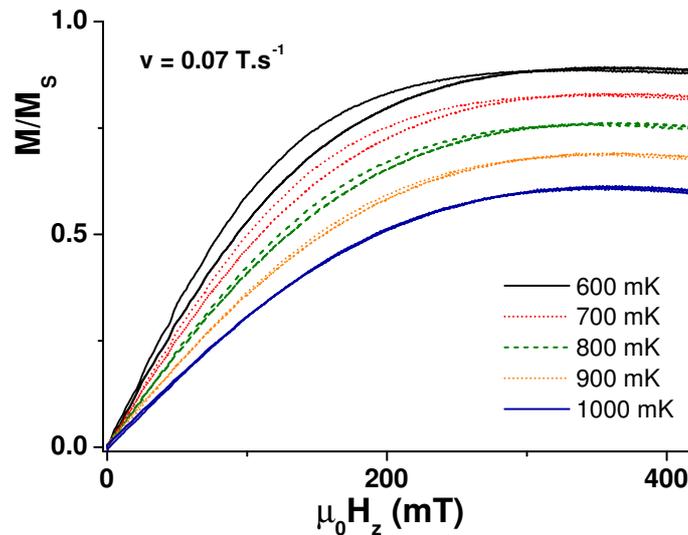


FIG. 6.9 – Ouverture des cycles en dessous de 1 K montrant que le système de spins n’est plus à l’équilibre avec le cryostat pour un balayage rapide du champ appliqué -effet de phonon bottleneck-. Les courbes sont symétriques pour $H_z < 0$ et sont surtout volontairement décalées pour la clarté de la figure (une droite a été soustraite, i.e. que la ‘saturation’ n’est pas réelle et correspond bien en réalité à $M/M_S = 1$).

En dessous de $T = 1 \text{ K}$, ce n’est plus vrai si la vitesse de balayage du champ est importante, à cause du phénomène dit du goulot d’étranglement des phonons (‘phonon bottleneck’) et de la présence d’une barrière d’anisotropie. Lorsque le système de spins est mis hors d’équilibre thermodynamique par les variations rapides du champ, le retour à l’équilibre s’accompagne d’une émission rapide de phonons résonnants à partir de niveaux d’énergie excités. La densité d’états des phonons est mise fortement hors d’équilibre et la température interne du cristal s’élève. Cependant, R. Orbach a montré que cette élévation de température reste limitée à une variation de l’ordre du degré Kelvin [Orbach61a]. Pour cette raison, il est probable que cet effet joue un rôle négligeable dans le cas des aimants moléculaires à grande barrière puisque le temps de relaxation donné par la loi d’activation reste bien plus long que le temps de mesure (i.e. que la variation ΔT attendue reste faible par rapport à E_B). En revanche, cette variation peut avoir des conséquences importantes dans des systèmes où les barrières sont faibles, comme c’est le cas pour les ions de terres rares.

Expérimentalement, on ne mesure plus la relaxation d'un système de spins à l'équilibre avec un bain de phonons à la température du cryostat, mais la relaxation du système (spin+phonons)-cryostat. Il en résulte une ouverture des cycles d'aimantation si le temps de balayage est comparable au temps de relaxation τ_b des spins avec le cryostat, et l'ouverture est d'autant plus marquée que la vitesse de balayage est grande et/ou que la température du cryostat est petite. Cette dynamique correspond à des échanges d'énergie de moins en moins faciles avec l'extérieur, i.e. que l'évolution du système est de plus en plus *adiabatique*. A basse température ($T \lesssim 500$ mK) et pour les grandes vitesses de balayage du champ, la relaxation est dominée par les interactions spin-spin et l'allure des cycles d'hystérésis est totalement modifiée (cf. chap. 8).

A l'inverse, pour de faibles vitesses de balayage du champ appliqué, le système de spins comme le bain de phonons sont à l'équilibre thermique avec le cryostat. On peut alors bloquer à basse température ($T < 200$ mK) tous les mécanismes de relaxation paramagnétique ($T_1, T_2 \gg \tau_{exp}$), tous... sauf la dynamique quantique aux croisements évités (cf. chap. 7).

Pour résumer, il existe donc deux régimes de relaxation de l'aimantation à basse température, tout à fait différents l'un de l'autre, selon la vitesse de balayage du champ appliqué suivant l'axe de facile aimantation. A faible vitesse $v \approx 0.1$ mT/s, on observe la *dynamique d'un système métastable induit par le champ magnétique* (effet tunnel du moment magnétique d'un ion Ho^{3+} quasi-isolé), alors que pour une vitesse $v \approx 0.1$ T/s, la relaxation est attribuée à la *dynamique quantique d'un système de spins mis fortement hors d'équilibre par le balayage du champ* (évolution quasi-adiabatique d'un système de spins en présence d'une barrière d'anisotropie relativement faible, mais significative, i.e. en régime tunnel).

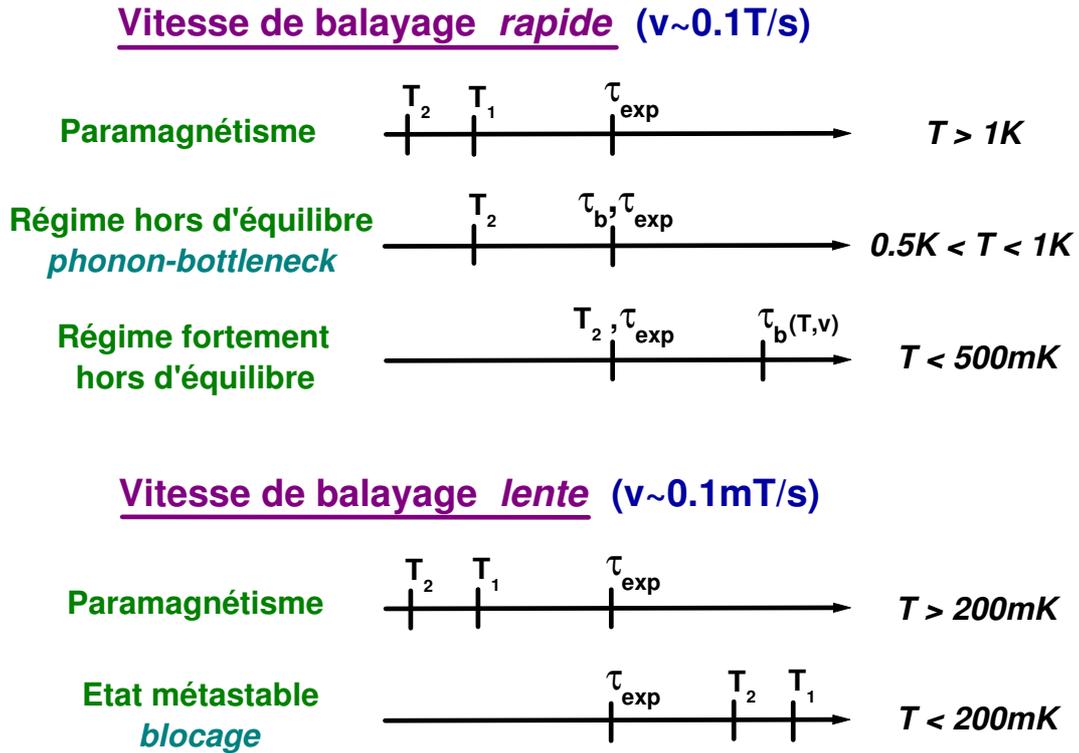


FIG. 6.10 – Régimes de relaxation dans un système qui présente de relativement faibles barrières d'anisotropie. A cause du phénomène de goulot d'étranglement, les différents temps caractéristiques (T_1 , T_2 , τ_b) peuvent dépendre de la vitesse v de balayage du champ, en plus de la température T du cryostat. Pour mémoire, T_1 est le temps de relaxation spin-phonon, T_2 est le temps de relaxation spin-spin, τ_b est le temps de relaxation du système (spins+phonons)-cryostat, et τ_{exp} le temps de mesure.

Chapitre 7

Dynamique d'un système métastable à l'équilibre thermique : effet tunnel du moment magnétique d'un ion Ho^{3+} quasi-isolé

A faible vitesse de balayage du champ appliqué ($v \approx 0.1$ mT/s), le crystal est à l'équilibre thermique avec le cryostat. Même si le temps d'interaction spin-phonon augmente quand la température diminue, les courbes d'aimantation restent réversibles pour $T > 200$ mK. En revanche, en dessous de 200 mK, T_1 devient plus long que le temps de mesure et les cycles d'aimantation sont irréversibles (l'équilibre thermique entre les deux puits est rompu, mais chaque puits est à l'équilibre thermodynamique avec le cryostat). Néanmoins, l'aimantation du système peut encore relaxer pour des valeurs résonantes du champ appliqué qui correspondent à l'existence de croisements évités de niveaux d'énergie, et donc à un phénomène de mécanique quantique non stationnaire.

7.1 Relaxation quantique aux croisements évités

Ce comportement est effectivement observé dans la Fig. 7.1, où l'on voit se développer un cycle d'hystérésis quand la température diminue en dessous de 200 mK. Des plateaux d'aimantation constante apparaissent. Ces derniers sont séparés par de brusques sauts d'aimantation associés à un retournement du moment magnétique par effet tunnel, qui se produit aux champs résonants $\mu_0 H_n \approx n \times 23$ mT. La mesure, réalisée à 50 mK, montre l'existence d'un effet thermiquement activé pour $n = -1$. Ce saut tend à disparaître si l'échantillon est correctement thermalisé et sa présence met en évidence une température interne du cristal légèrement supérieure à 50 mK

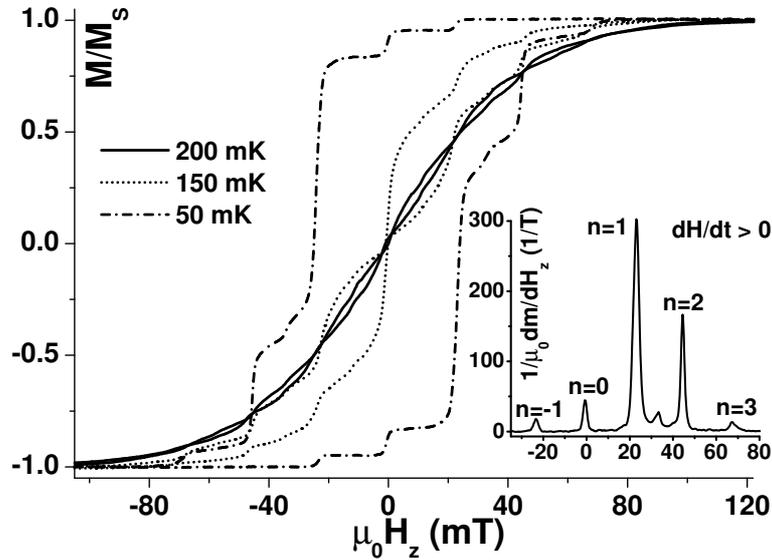


FIG. 7.1 – Cycles irréversibles en dessous de 200 mK pour $v = 0.55$ mT/s. La dérivée d'un demi-cycle mesuré à 50 mK est montrée en insert (le petit pic non indexé met en évidence une température interne du cristal légèrement supérieure à 50 mK).

(tout comme celle du saut supplémentaire entre les résonances $n = 1$ et $n = 2$). En effet, à une température du cryostat plus basse et pour une vitesse de balayage plus faible (l'échantillon a ainsi plus de temps pour se mettre à l'équilibre thermique avec le cryostat), le système est complètement bloqué jusqu'en champ nul et le saut entre résonances a disparu (cf. Fig. 7.2). Remarquons que le saut d'aimantation en champ nul tend lui aussi à disparaître dans un premier temps, en accord avec les règles de sélection (effet tunnel interdit). En réalité, il existe un écart tunnel non nul même pour les canaux interdits à cause de la distribution de champs internes transverses. Cependant, les écarts attendus sont relativement faibles par rapport aux principaux écarts décrits dans le Tab. 6.8. Par exemple, l'écart tunnel sur le fondamental en champ longitudinal nul vaut environ 6.4×10^{-11} K pour un champ transverse de 2 mT. Dans un premier temps, le saut d'aimantation en champ nul diminue d'autant plus que le système est mieux thermalisé avec le cryostat ($T = 30$ mK), ce qui est d'autant mieux vérifié que la vitesse de balayage est faible (la probabilité Landau-Zener est très faible dans ce cas). Néanmoins, si la vitesse de balayage est suffisamment faible, le saut peut à nouveau augmenter car la probabilité tunnel sur le fondamental devient de plus en plus importante (i.e. pour $v \lesssim 0.1$ mT/s dans ce cas). On observe plus nettement un comportement analogue pour la première résonance, comme décrit dans la Fig. 7.4 -voir la discussion ci-dessous-. La Fig. 7.2a), qui montre les plus bas niveaux du diagramme Zeeman, est à la même échelle que la Fig. 7.2b). Les sauts d'aimantation mesurés coïncident avec les champs de croi-

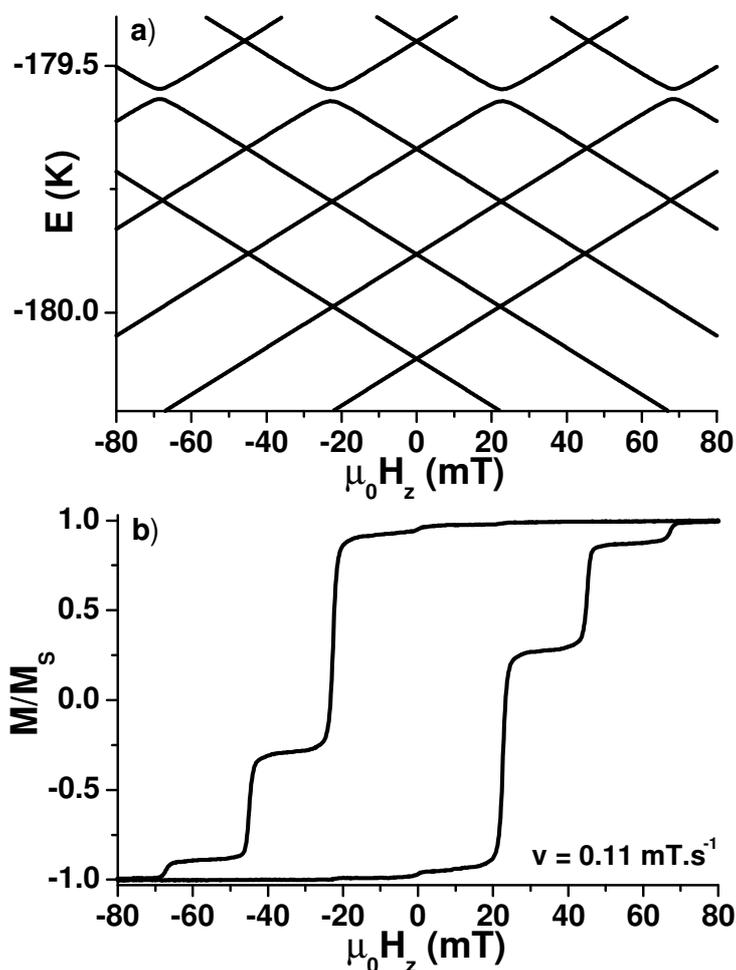


FIG. 7.2 – A vitesse plus lente $v = 0.11 \text{ mT/s}$ et plus basse température $T \approx 30 \text{ mK}$, les sauts d’aimantation se produisent uniquement aux champs de résonance H_n (b), lorsque le sens du champ est inversé par rapport au champ de saturation. Les champs de sauts H_n correspondent aux champs de croisements des niveaux calculés (a).

sements calculés pour la valeur $A_J = 38.62 \text{ mK}$ (à comparer à la valeur 40.22 mK , obtenue en RPE [Magariño76]). Il est important de remarquer que cette valeur de A_J , tout comme celles des champs de croisements, ne dépend pas des paramètres de champ cristallin (la seule condition est d’avoir un doublet fondamental relativement bien isolé -séparation au premier niveau excité supérieure à l’énergie Zeeman-, voir le 8.4). Comme attendu pour un canal autorisé par le couplage hyperfin, le saut d’aimantation à 23 mT ($n = 1$) est plus important que le saut en champ nul. Cependant, les sauts sont aussi importants pour les résonances paires, comme celle à 46 mT ($n = 2$), probablement à cause de la distribution de champs internes transverses.

Influence de la vitesse de balayage -régime lentement variable-

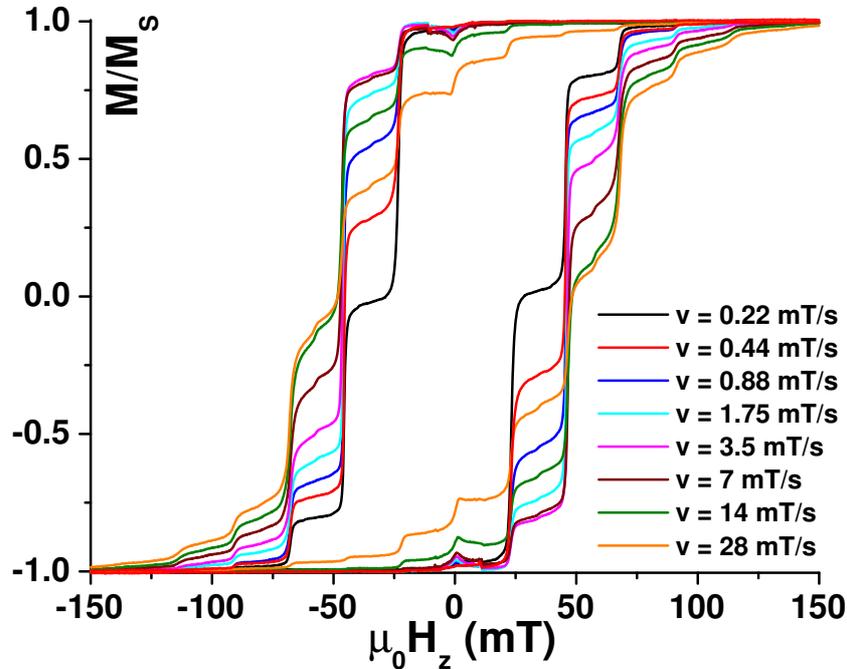


FIG. 7.3 – Cycles lents mesurés pour différentes vitesses de balayage, à 40 mK. L'effet des canaux tunnel est nettement visible aux champs de résonance (sauts brusques de l'aimantation).

La hauteur des sauts d'aimantation est sensible à la vitesse de balayage du champ appliqué selon l'axe facile, comme le montre la Fig. 7.3. En revanche, la position des sauts n'est pas affectée. Dans un régime peu dissipatif, la hauteur des sauts diminue si la vitesse de balayage augmente, en accord avec un mécanisme de type Landau-Zener. Pour la résonance $n = 1$, on observe effectivement ce comportement pour les plus faibles vitesses ($v < 2$ mT/s), mais la tendance s'inverse lorsqu'on balaye plus rapidement le champ. Sur la Fig. 7.4, on remarque que le saut d'aimantation à 23 mT passe en effet par un minimum pour $v \approx 3.5$ mT/s, traduisant un changement de régime annoncé, sur lequel nous reviendrons en fin de chapitre. Pour l'instant, nous remarquons seulement que l'étude de cette résonance implique une relaxation importante ($P > 10\%$). Il est donc difficile de s'affranchir de l'effet de l'évolution de la distribution dipolaire (régime 'hole digging' -cf. 2.4-). Pour cette raison, on ne peut pas déterminer une valeur effective de la répulsion des niveaux, à partir de la dépendance de la probabilité de retournement avec la vitesse de balayage.

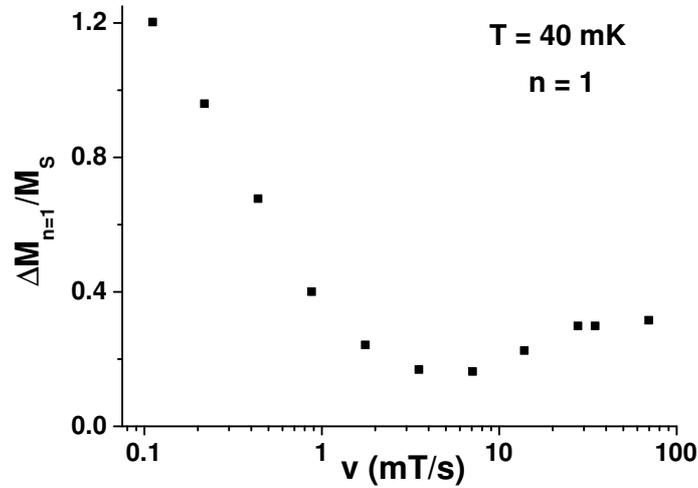


FIG. 7.4 – Evolution de la hauteur de marche au champ $\mu_0 H_1 = 23$ mT ($n = 1$). A faible vitesse de balayage, l’amplitude du saut diminue quand la vitesse augmente. La dynamique quantique évolue de manière analogue à une transition Landau-Zener (tout en restant dans un régime ‘hole digging’). En revanche, un changement de régime se produit pour des vitesses de balayage plus rapides et la hauteur de marche réaugmente. Remarquons qu’à part pour les deux vitesses les plus rapides, moins de 4% de l’aimantation relaxe avant la résonance $n = 1$, i.e. que l’état initial est comparable.

7.2 Effet d’un champ magnétique transverse

Dans un système à forte anisotropie uniaxiale, on peut briser cette dernière de manière contrôlée en appliquant un champ magnétique H_T perpendiculaire à l’axe facile. Les répulsions de niveaux sont alors plus importantes, et on s’attend à observer une variation rapide de la dynamique en fonction de H_T .

7.2.1 Accélération de la dynamique quantique

Sur la Fig. 7.5, on remarque en effet que le système réagit fortement à un champ transverse. Expérimentalement, on peut ainsi mettre plus précisément en évidence l’existence d’un écart tunnel plus important que les autres. Un champ magnétique transverse, même faible (mais supérieur au champ interne), peut facilement augmenter la répulsion si l’écart préexistant est petit, alors que des écarts plus grands nécessitent des champs plus importants pour être modifiés. En particulier, la dynamique quantique en champ nul est rapidement accélérée, puis elle semble saturer pour un champ $\mu_0 H_T \geq 200$ mT (la barrière devient alors totalement transparente). En revanche, les sauts associés à la première résonance sont peu affectés. Le saut

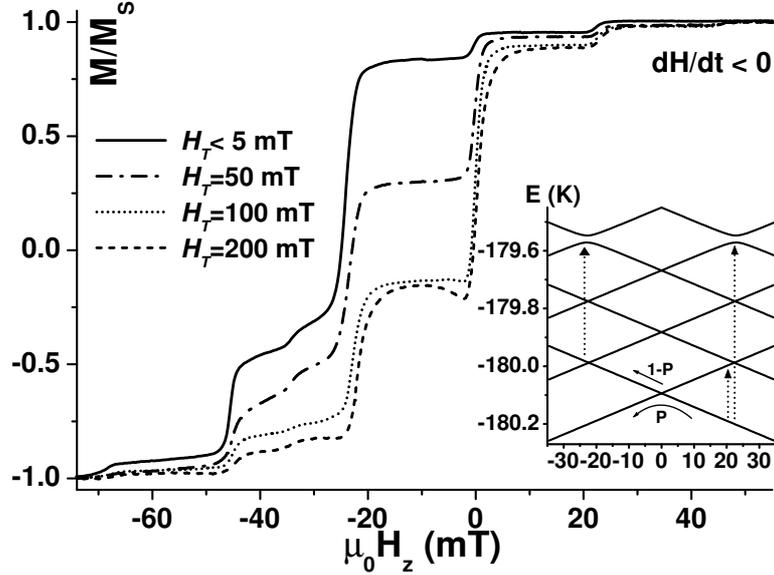


FIG. 7.5 – Effet d'un champ transverse H_T sur la dynamique aux croisements évités, à $T \approx 50$ mK et pour $v = 0.55$ mT/s (seuls les demi-cycles sont représentés). Les flèches sur la figure en insert suggèrent l'existence d'un effet tunnel thermiquement activé sur les canaux excités autorisés par le couplage hyperfin.

pour $n = 1$ dépendant du saut en champ nul (l'état d'aimantation avant le saut est différent selon la valeur de H_T), il est plus judicieux de discuter le comportement de la résonance $n = -1$ ('analogue' à la résonance $n = 1$) qui, en plus, implique forcément un canal tunnel thermiquement activé, comme le suggère l'insert de la Fig. 7.5 pour $\mu_0 H_z \approx 23$ mT. Sur la même figure, on remarque que ce saut d'aimantation est très peu dépendant de H_T , ce qui confirme le rôle dominant du troisième canal excité et de son écart tunnel important. Pour un champ transverse suffisamment fort, la relaxation pour $n = -1$ semble un peu plus importante et cette augmentation peut résulter de l'effet du premier canal activé (son écart tunnel devient significatif).

Sur la Fig. 7.6, l'application de H_T modifie l'amplitude des sauts d'aimantation mais la position des marches n'est pas affectée et les canaux tunnel sont à nouveau nettement visibles aux champs de résonance (comme pour la Fig. 7.3). De plus, dans les conditions expérimentales de la Fig. 7.6, l'échantillon est mieux thermalisé par rapport au cas de la Fig. 7.5 et l'évolution de la dynamique quantique aux croisements évités en est manifestement affectée (par exemple, l'évolution du saut en champ longitudinal nul est moins rapide).

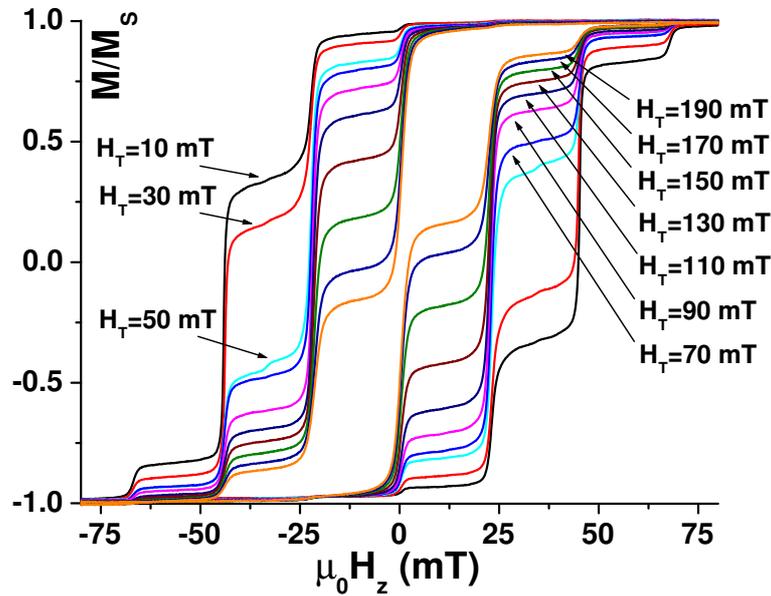


FIG. 7.6 – Cycles lents ($v \approx 0.6$ mT/s) pour différents champs transverse à $T = 30$ mK.

7.2.2 Kramers contre non-Kramers...

Trainage magnétique et détermination des écarts tunnel

A cause de problèmes de chauffage importants (cf. 7.5.2 et Fig. 7.4), nous avons eu beaucoup de difficultés pour approcher un régime de type Landau-Zener ($P < 1\%$) dans le système $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}^{3+}$ (0.2% at.) sur une gamme de vitesses exploitable, ou pour effectuer des mesures de relaxation en résonance (trainage magnétique), dans le but de déterminer les écarts tunnel. Pour les plus grandes vitesses de balayage, le système n'est pas assez froid, tandis que pour les vitesses les plus petites la relaxation est déjà trop importante (évolution de la distribution dipolaire). Cependant, les mesures peuvent être optimisées en ne conservant que les premiers instants de la relaxation (évolution en racine du temps) et si on attend assez longtemps entre chaque mesure pour thermaliser l'échantillon.

Effet de parité de spin : rôle du spin nucléaire

Nous présentons maintenant des mesures de relaxation au voisinage de la résonance en champ nul ($n = 0$) en fonction du champ transverse appliqué suivant une direction quelconque. Les mesures sont effectuées selon un protocole de type Landau-Zener (allers-retours sur la résonance) et mettent en évidence un *effet de parité de spin*. Expérimentalement, on peut distinguer la parité de spin en mesurant

l'évolution de Δ en fonction de H_T pour des champs faibles (mais supérieurs aux champs internes) (voir le chap. 2.4 et [Wernsdorfer02b]). Dans le cas de $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$, la mesure est compliquée par les effets de chauffage dont nous avons déjà parlé. Le protocole consiste donc à refroidir longtemps le système au champ de saturation puis à laisser relaxer une très petite quantité de l'aimantation en résonance, et on répète la procédure pour chaque champ transverse (appliqué juste avant la résonance). Si le système n'est pas suffisamment froid, la relaxation est plus rapide, donc plus importante, et on observe sur la Fig. 7.7 une faible oscillation attribuée aux interactions entre moments magnétiques électroniques, comme discuté au 2.4 (remarquons que, pour ces mesures, nous n'avons pas cherché à orienter H_T selon une direction difficile dans le plan difficile). En revanche, on mesure correctement l'évolution de Δ si les effets de chauffage sont réduits au maximum. Cette variation est très rapide pour des champs transverses appliqués faibles, en accord avec le résultat obtenu par le calcul (voir les Fig. 7.10 et Fig. 7.11).

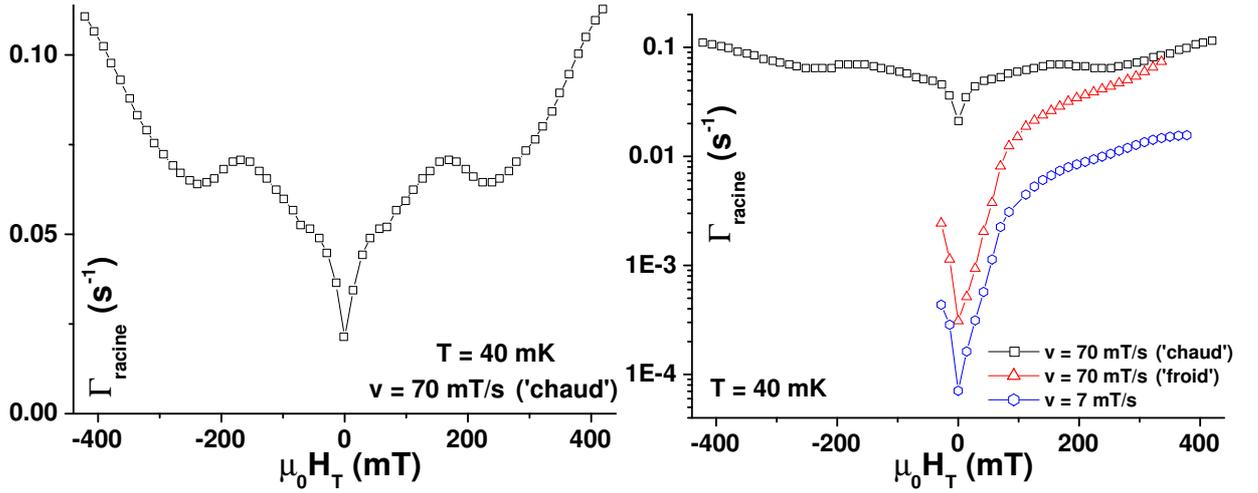


FIG. 7.7 – Evolution du taux de relaxation obtenu dans le régime en racine du temps, en fonction du champ transverse (pour $n = 0$). A gauche, l'échantillon est trop chaud : on observe une relaxation rapide, et surtout une oscillation de faible amplitude attribuée aux interactions entre spins électroniques. A droite, la relaxation au voisinage du champ nul peut être très faible si le système est froid (écart tunnel extrêmement petit, auquel est alors relié le taux de relaxation). L'évolution très rapide du taux de relaxation en fonction de H_T , et de manière équivalente celle de la répulsion des niveaux, montre un effet de parité analogue à celui observé habituellement pour un spin demi-entier. Le doublet électronique est stabilisé par le spin nucléaire, et un ion Ho^{3+} se comporte comme un ion de Kramers à très basse température.

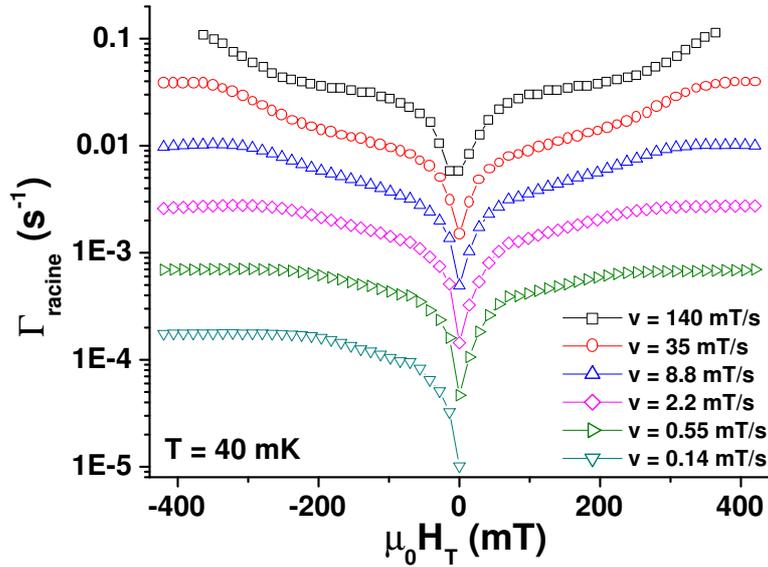


FIG. 7.8 – Effet de la vitesse de balayage sur le taux de relaxation aux temps courts. Pour les vitesses lentes, les effets de chauffage sont réduits et la dynamique est très lente. Il est important de remarquer que l'allure des courbes n'est pas modifiée si l'amplitude de relaxation est faible (pas d'effet de l'évolution de la distribution dipolaire). En revanche, une évaluation quantitative de l'écart tunnel n'est pas possible.

Rappelons que, de manière générale, la dynamique quantique d'un spin entier réagit lentement à un champ transverse H_T (un écart tunnel peut préexister et, en plus, $g_{\perp} = 0$) alors que la dynamique d'un spin demi-entier est fortement accélérée par de faibles champs (cf. 2.4). En théorie, on peut s'attendre à ce qu'un spin entier et impair se comporte comme un spin demi-entier si la symétrie locale est d'ordre 4 (voir le 1.2.3) mais, en levant la dégénérescence des doublets d'un ion non-Kramers, l'effet Jahn-Teller modifie ce comportement et tous les spins entiers devraient réagir lentement au champ H_T . *Nos mesures montrent exactement le contraire.* A basse température, un ion non-Kramers peut se comporter comme un ion de Kramers, à cause du spin nucléaire demi-entier de ces terres rares. Dans ce cas, le fort couplage hyperfin donne un caractère de type Kramers à la fonction d'onde. Les états propres du système sont décrits par un produit direct des états électroniques et des états de spin nucléaire ($\Psi = |M^{\pm}, m_I\rangle$). On ne peut pas dissocier ces états qui sont fortement couplés et la parité de la fonction d'onde s'en trouve modifiée. De manière générale, si l'effet Jahn-Teller n'est pas trop important (i.e. probablement, si l'ion est dans un environnement faiblement contraint), *un doublet électro-nucléaire est stabilisé à basse température par le couplage hyperfin.* En revanche, si $k_B T > A_J J I$, les systèmes sont découplés et l'effet Jahn-Teller peut être restauré. Cette interprétation est très fortement soutenue par les résultats obtenus sur un système analogue,

$\text{CaWO}_4 : \text{Ho}^{3+} \sim 0.1\% \text{ at.}$ Les mesures présentées au 7.4.1 montrent encore un effet tunnel du moment magnétique, malgré un environnement local bien plus contraint au niveau de la terre rare et donc favorable à une forte levée de dégénérescence du doublet par l'effet Jahn-Teller. La dynamique quantique lente met en évidence l'existence de répulsions de niveaux extrêmement faibles, et suggère ainsi que le doublet est bel et bien stabilisé par le couplage hyperfin.

Une autre manière d'aborder le même problème consiste à décrire le système couplé par son moment cinétique total $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$. Schématiquement, on peut écrire la représentation associée au moment total sous la forme [Laloë, Belorizky-DEA] :

$$D_F = \sum_{k=|J-I|}^{|J+I|} D_k, \quad (7.1)$$

i.e. que sa réduction ne fait intervenir que des représentations irréductibles d'un groupe *double* donné si I est demi-entier et J entier. En présence d'un champ cristallin, il n'existe donc que des doublets, et on retrouve le résultat discuté. Vu de loin, ce problème est similaire à celui du couplage spin-orbite (seule l'échelle d'énergie est différente). L'inversion de parité n'est donc finalement pas si surprenante que ça ! En revanche, la description est formelle et, plus rigoureusement, on doit tenir compte de l'amplitude de la force de couplage qui, à l'inverse du couplage spin-orbite, est plus faible que le champ cristallin. Pour cette raison, F n'est pas un bon nombre quantique et la description n'est pas vraiment satisfaisante.

Le traitement théorique du couplage fort entre deux spins a été discuté dans les premiers travaux de Prokof'ev et Stamp [Prokof'ev93]. On y retrouve une description de la 'limite adiabatique', dans laquelle l'évolution des deux spins est cohérente. En particulier, dans le cas d'un spin électronique *entier* couplé à un seul spin nucléaire, la disparition de l'écart tunnel est prédite pour un couplage fort -voir l'éq. (5) de leur papier, avec $\alpha \rightarrow \pi/2-$, soit exactement l'effet de changement de parité de spin dont nous venons de parler ! Cet effet d'inversion de symétrie de la fonction d'onde, dû à un couplage entre deux systèmes, peut être rapproché d'un effet analogue connu dans le cas des molécules diatomiques homonucléaires [Belorizky]. Selon la parité du spin nucléaire, il peut ainsi exister une inversion de symétrie entre les états de spins et les états de rotation (cas d'un spin nucléaire demi-entier). L'origine de l'inversion est cependant assez différente. En effet, dans le cas des molécules homonucléaires, *l'indiscernabilité des particules* est l'ingrédient principal du changement de symétrie entre les états de spins et ceux de rotation (les deux sous-systèmes ont la même parité de spin nucléaire). Pour un ion non-Kramers, c'est au contraire le couplage de deux sous-systèmes très différents, et de parité de spin différente, qui est à l'origine du caractère de type Kramers de la fonction d'onde à basse température. Dans les deux cas, le rôle du couplage est fondamental (à cause de l'interaction, les espaces de Hilbert des sous-systèmes ne sont pas indépendants l'un de l'autre). Remarquons

qu'un effet très similaire d'inversion de parité de spin peut être observé en RPE dans cristaux où les terres rares s'associent par paires (voir le 8.6). Ainsi, un ion Tm^{3+} peut présenter un doublet comme état fondamental sur un site sans aucune symétrie locale (i.e. avec uniquement un centre d'inversion dans la paire) s'il est associé par paire à un autre ion Tm^{3+} , alors que les niveaux d'un ion Tm^{3+} isolé dans le même cristal sont tous non dégénérés (comme on s'y attend pour un ion non-Kramers) [Baker86].

7.2.3 Interférences quantiques : phase de Berry

Les calculs numériques de l'évolution des écarts tunnel en fonction d'un champ magnétique transverse montrent l'existence d'un effet d'interférence quantique pour des directions particulières du champ H_T (voir la Fig. 7.9). Dans le plan difficile (\vec{a} , \vec{b}), il existe à nouveau une direction de 'difficile aimantation' et une direction plus facile, à 45° de la première (plus les directions équivalentes en accord avec l'axe 4). Si le champ transverse est appliqué suivant la direction difficile, l'effet tunnel peut être interdit pour des valeurs finies du champ transverse (interférences destructives), ce qui se traduit par des oscillations de l'écart tunnel (cf. 1.2.3). Dans le cas d'un ion Ho^{3+} dilué dans LiYF_4 , la nature des fonctions d'ondes du doublet fondamental et des singulets excités implique une seule oscillation de l'écart tunnel (voir la Fig. 7.10).

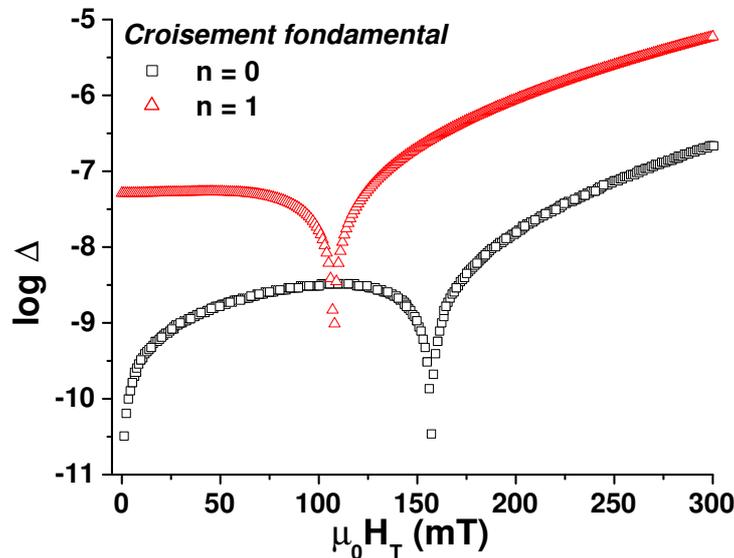


FIG. 7.9 – Effet de parité de spin lié au champ cristallin *et* au spin nucléaire. Le croisement fondamental en champ longitudinal nul *augmente fortement* pour un champ transverse faible, tandis que celui de la première résonance *diminue lentement* -croisement évité en champ nul-.

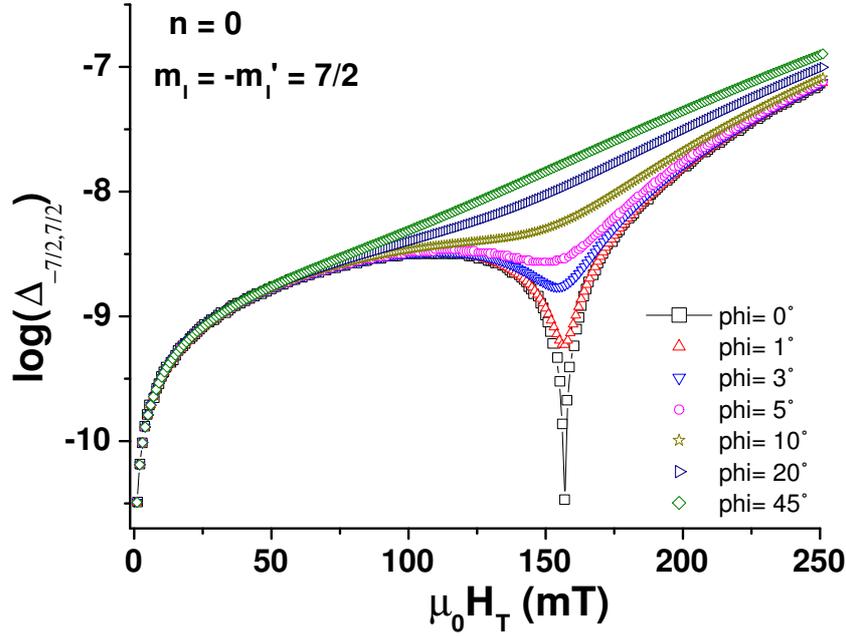


FIG. 7.10 – Evolution de l'effet d'interférence pour le croisement fondamental de $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}^{3+}$, $n = 0$ et $m_I = -m'_I = 7/2$, en fonction de l'angle φ entre le champ transverse appliqué et l'axe difficile dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) . La distorsion du polyèdre de coordination d'un ion Ho^{3+} , discutée au 6.1, conduit à une atténuation de l'amplitude d'oscillation.

Une manière agréable d'aborder le problème consiste simplement à remarquer qu'un écart tunnel non nul est la conséquence du couplage entre les états non perturbés d'un croisement par une perturbation *spatiale* qui introduit un mélange avec d'autres états, d'énergies différentes. Ce couplage se traduit par l'existence d'éléments non diagonaux dans la matrice représentation de l'hamiltonien H (les états du croisement appartiennent au même sous-espace propre). De manière générale, si les deux états d'un croisement sont couplés entre eux au n^{e} ordre des perturbations (via $n - 1$ états intermédiaires) par le champ cristallin, il existe n oscillations de l'écart tunnel en fonction du champ transverse (pour $H_T \neq 0$). Par exemple, dans le cas de $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ en champ nul, le doublet fondamental ($|10, +10\rangle$, $|10, -10\rangle$) est couplé au 5^e ordre par le terme transverse de champ cristallin O_4^4 et, numériquement, on trouve cinq oscillations. Au contraire, cet opérateur n'agit pas sur le doublet ($|10, +9\rangle$, $|10, -9\rangle$) -effet tunnel interdit en champ nul-. Cependant, un champ transverse permet de coupler ce dernier au doublet ($|10, +8\rangle$, $|10, -8\rangle$) qui est lui couplé au 4^e ordre par O_4^4 . Pour $H_T \neq 0$, les états $|10, +9\rangle$ et $|10, -9\rangle$ sont alors couplés indirectement par O_4^4 et on trouve quatre oscillations, en plus de l'extinction en champ nul.

Dans le cristal $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}^{3+}$, le second terme de l'éq. 6.3 ou bien un champ transverse couplent $|\Psi_1^+\rangle$ et $|\Psi_1^-\rangle$ à des états *singulets* issus d'un mélange *au premier ordre* par le champ cristallin d'ordre 4. Ainsi, le calcul de l'évolution de l'écart tunnel du doublet fondamental pour $n = 0$ et pour $n = 1$ ne montre qu'une seule oscillation, en plus de l'extinction en champ nul pour $n = 0$ (effet de parité lié au spin nucléaire). Sur la Fig. 7.10, l'effet d'interférence disparaît si la direction du champ s'écarte de l'axe difficile, même s'il est relativement robuste (à 5° l'effet est toujours visible). Nous pouvons maintenant revenir sur la discussion de la faible distorsion du polyèdre de coordination d'un ion Ho^{3+} . Nous avons vu que la rotation d'un des deux tétraèdres d'ions F^- par rapport à l'autre est de l'ordre de trois degrés (soit, moitié moins par rapport à un axe moyen). En théorie, cette rotation relative modifie un peu le potentiel de champ cristallin dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) et doit diminuer le degré d'interférence, mais sans le faire disparaître complètement vu que l'effet 'résiste' à un écart angulaire de quelques degrés.

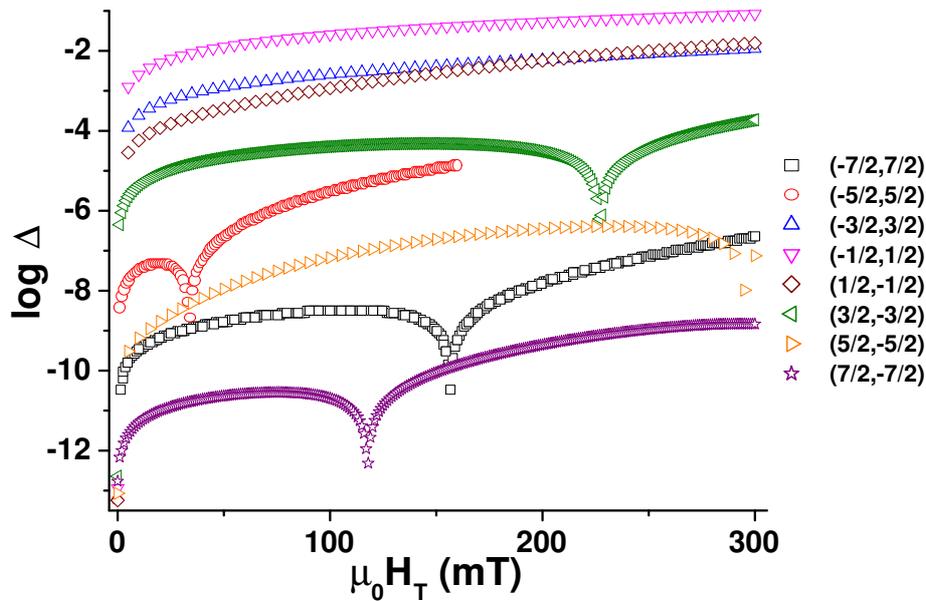


FIG. 7.11 – Selon les états excités impliqués, et donc selon les polarisations du spin nucléaire, le champ associé aux interférences destructives est variable d'un croisement à l'autre, pour une résonance donnée (ici, $n = 0$). Le croisement fondamental correspond aux carrés vides, les ronds vides au premier canal excité,...

La Fig. 7.11 montre que l'amplitude du champ transverse associée aux interférences destructives est différente selon les polarisations de spin nucléaire considérées. Cette propriété est liée aux différents états excités (nature, écart d'énergie au doublet fondamental) impliqués dans le couplage par l'opérateur 6.3. Pour cette raison, on ne s'attend pas à observer les effets d'interférences si *plusieurs* canaux tunnel

contribuent *simultanément* à la relaxation. Il est relativement complexe d'évaluer ce type de comportement dans $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}^{3+}$ où il est difficile de contrôler les mécanismes thermiquement activés à cause du goulot d'étranglement de phonons (sinon, on pourrait suivre la dépendance en température du taux de relaxation en résonance). De ce point de vue, le cristal $\text{PbMoO}_4 : \text{Ho}^{3+}$ est intéressant car les canaux excités sont tous décalés pour les résonances en dehors du champ nul (voir la fin du 8.2.2). Pour de prochaines mesures, il faudra chercher à thermaliser le mieux possible l'échantillon pour diminuer le rôle de l'effet tunnel thermiquement activé, donc à mesurer la dynamique associée au croisement fondamental uniquement, et le champ transverse sera appliqué à environ 35° d'un des axes cristallins dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , i.e. selon une direction moyenne *entre* les deux tétraèdres distordus.

7.3 Effet des interactions dipolaires

Comme nous l'avons déjà rappelé, la largeur des niveaux d'énergie est le résultat d'un *élargissement inhomogène* (distribution du champ local longitudinal due aux interactions dipolaires, distribution des paramètres de champ cristallin due au désordre) et/ou d'un *élargissement homogène* (phonons, porteurs libres, spins nucléaires). Cet élargissement est à l'origine de la largeur des sauts d'aimantation, plus facilement mise en évidence en représentant la dérivée de l'aimantation par rapport au champ appliqué selon l'axe facile. Au voisinage de la température de blocage, l'élargissement, homogène, est dominé par les phonons. Il diminue avec la température puis devient constant lorsque les interactions dipolaires ou hyperfines limitent la largeur. Dans le cas des aimants moléculaires, à basse température, la source inhomogène (dipolaire et/ou désordre) est plus importante que l'effet dynamique des spins nucléaires. Comme on ne peut pas faire varier librement les interactions dipolaires dans le cristal, une technique astucieuse consiste à laisser relaxer le système à champ constant (dans la fenêtre hyperfine) puis à sonder la distribution inhomogène (relaxation aux temps courts), plus large, pour mettre en évidence un trou dans cette dernière, dont la largeur dépend du temps de traînage à champ constant, du temps de relaxation spin-spin et/ou de l'environnement de spins nucléaires. C'est la technique dite de 'hole digging' introduite par W. Wernsdorfer, et utilisée avec succès dans le cas des aimants moléculaires [Wernsdorfer99c].

Pour mettre en évidence le rôle des fluctuations hyperfines rapides sur la dynamique de renversement du moment par effet tunnel, nous avons effectué des mesures de traînage magnétique dans le cristal $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}^{3+}$ (0.2%) selon la méthode décrite au 2.3 (traînage aux temps courts). Malheureusement, une des conditions du succès est de pouvoir rapidement modifier les conditions de champ (entre le champ de relaxation -pour creuser un trou- et le champ où la densité d'états de spins est sondée), i.e. plus rapidement que le trou ne s'élargit ou se rebouche, à cause de la

relaxation spin–spin. Pour réduire les problèmes de chauffage, nous avons choisi une vitesse de balayage relativement lente ($v = 14$ mT/s). Le prix à payer c'est que la relaxation est plus importante et, surtout, que le temps de mesure du 'trou' n'est probablement pas si petit par rapport au temps de relaxation spin–spin.

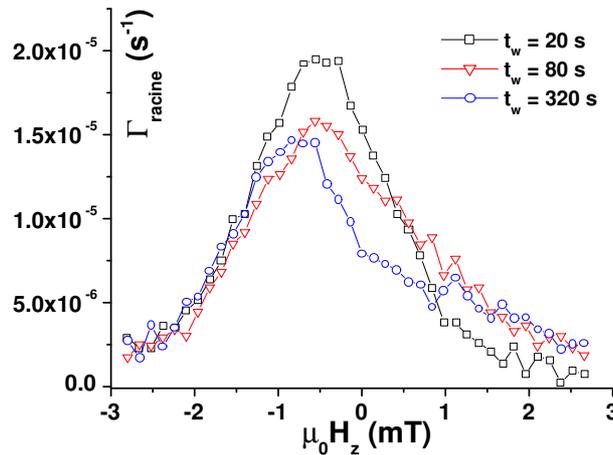


FIG. 7.12 – Effet de la relaxation en résonance à champ nul en fonction du temps de traînage t_w . La distribution des états de spin est sondée, pour chaque champ H_z , par la relaxation aux temps courts -régime racine-.

Sur la Fig. 7.12, des mesures préliminaires montrent l'effet de la relaxation en champ nul sur le taux de relaxation aux temps courts, qui est relié à la distribution des états de spins -voir l'éq. 1.16-, pour trois temps de relaxation différents ($t_w = 20$, 80 et 320 s), mais il est difficile de dire si l'on doit l'attribuer à la largeur homogène ou à un trou qui se rebouche. Même si on attend une fenêtre hyperfine relativement importante dans LiYF_4 (de l'ordre de 1 mT -voir plus bas-), il est plus probable que les interactions entre spins dominent l'évolution de la distribution dans ce cas. Cette situation est analogue à ce qui se passe dans l'aimant moléculaire Mn_{12} -acetate (le rapport de la largeur homogène sur la largeur inhomogène est plus petit dans Fe_8 -cas favorable à l'observation du trou-).

Si les mesures de traînage à champ constant ne sont pas vraiment satisfaisantes, nous pouvons en revanche discuter rapidement l'évolution de la largeur de saut avec le degré de dilution. En effet, l'amplitude moyenne des interactions dipolaires dans ce système est *contrôlée* par la concentration en terres rares. La largeur des sauts d'aimantation obtenus à $T = 30$ mK en fonction de la concentration est reportée dans le Tab.7.1 pour trois concentrations différentes, dont quelques décrits sont reportés ci-dessous (cf. Fig. 7.13 et Fig. 7.14). Comme l'effet du désordre cristallin est très faible, l'élargissement inhomogène est dominé par les interactions dipolaires, et on s'attend à une variation linéaire de la largeur avec la concentration (les deux quantités varient en $1/r^3$, où r représente la distance moyenne entre ions dilués).

Ce comportement n'est pas vraiment vérifié, mais la tendance à une diminution des interactions dipolaires est significative. De plus, pour les très faibles concentrations, la largeur inhomogène devient inférieure à la largeur homogène (les couplages superhyperfins mesurés en optique sont de l'ordre de quelques mK [Macfarlane98] -voir aussi [Hansen77]-, ce qui donne une largeur d'une dizaine de Gauss). La largeur de saut est alors indépendante de la concentration. Pour un dopage de l'ordre de 100 ppm d'ions Ho^{3+} dans LiYF_4 , on trouve un élargissement de l'ordre 1.5 mT (même si l'allure des cycles en champs forts est plutôt inattendue -voir la Fig. 7.14-). D'un autre côté, il est important de remarquer que pour $x \geq 2 - 3\%$ l'élargissement dipolaire devient comparable à la séparation des niveaux d'énergie. La signature de la quantification disparaît peu à peu, tout comme l'hystérèse (sauf si la vitesse de balayage est trop rapide -bottleneck- ou si la température de mesure est inférieure à la température de gel du système de spins).

Concentration	0.01%	0.2%	1%
Largeur (mT)	~ 1.5	~ 2	~ 6

TAB. 7.1 – Largeur des sauts d'aimantation à basse température dans $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$, pour $x = 10^{-4}$, 2×10^{-3} et 10^{-2} . Une tendance à la saturation, observée aux très faibles dopages, est probablement liée à l'élargissement homogène dû aux fluctuations des spins nucléaires des ions F^- premiers voisins.

Quelques cycles obtenus à $T = 40$ mK et pour $v = 3.5$ mT/s sur un monocristal de LiYF_4 dopé à environ 1 % en ions Ho^{3+} sont présentés dans la Fig. 7.13. Pour cette concentration, on observe encore la quantification des niveaux d'énergie à un ion mais l'élargissement est plus important (de l'ordre de 6 mT). La dynamique du système réagit encore à un champ transverse mais moins fortement, sans doute à cause du rôle de plus en plus important des interactions spin-spin.

A l'opposé, nous avons aussi mesuré un cristal dopé à seulement 100 ppm (voir la Fig. 7.14). Pour cette concentration, les sauts en champ nul et pour la première résonance sont très étroits (environ 1.5 mT, voir l'insert de la Fig. 7.14), et la largeur est très probablement fixée par l'amplitude des couplages superhyperfins. En revanche, l'évolution progressive entre les résonances $n = 2$ et $n = 3$ est importante malgré la faiblesse des interactions dipolaires. Ce comportement est un peu curieux, car même si on ne peut pas exclure la présence d'autres impuretés magnétiques pour des concentrations aussi faibles, on s'attendrait plutôt à une contribution supplémentaire au voisinage du champ nul pour des températures aussi faibles (ions paramagnétiques).

Remarquons pour terminer que, sans avoir spécialement cherché à orienter le champ transverse dans le plan difficile, des mesures préliminaires de la relaxation aux temps courts (évolution en racine du temps), obtenues dans $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}^{3+}$ (100 ppm)

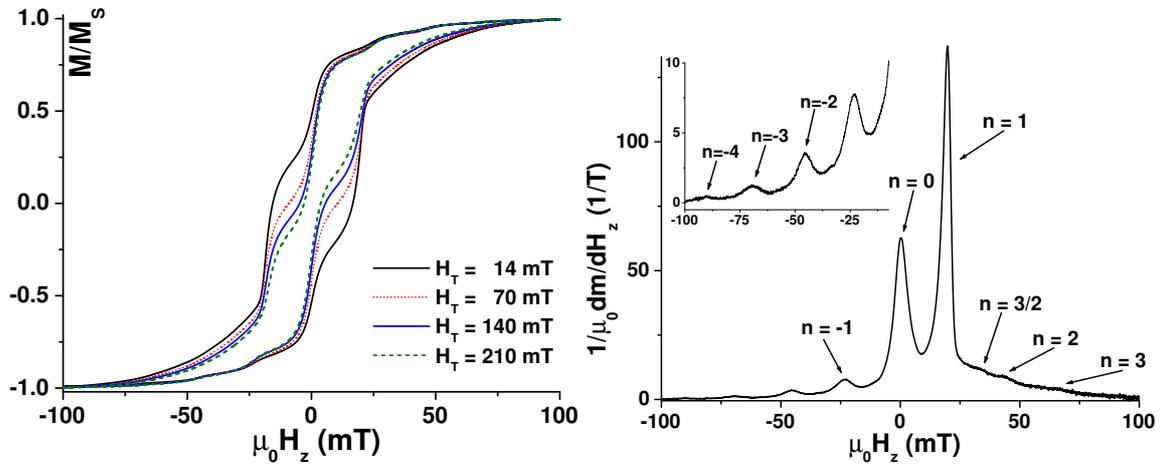


FIG. 7.13 – a) Cycles lents ($v = 3.5$ mT/s) pour différents champs transverses et pour une concentration d'un pourcent ; b) Dérivée du demi-cycle pour $H_T = 14$ mT et H_z croissant.

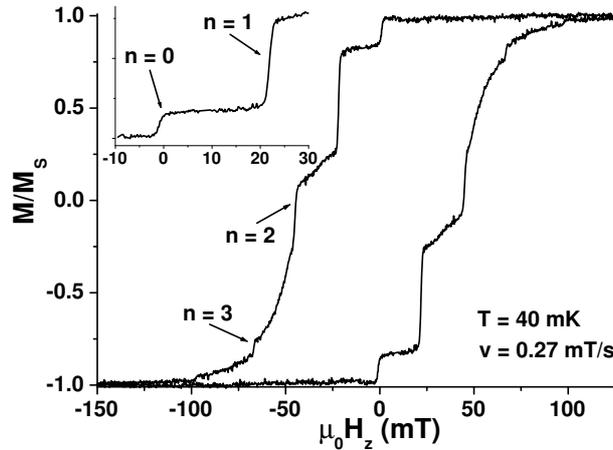


FIG. 7.14 – Cycle lent ($v = 0.27$ mT/s), pour une concentration de l'ordre de 100 ppm.

à environ 30 mK et pour $n = 1$, montrent clairement une accélération résonante de la dynamique quantique en fonction de H_T (cf. Fig. 7.15). Ce champ pourrait éventuellement correspondre à un effet d'interférences (la variation relative est significative) mais des mesures complémentaires sont nécessaires pour affirmer quoi que ce soit, d'autant plus qu'une relaxation plus rapide à $H_T = 0$ est attendue pour $n = 1$, ce qui n'est manifestement pas le cas...

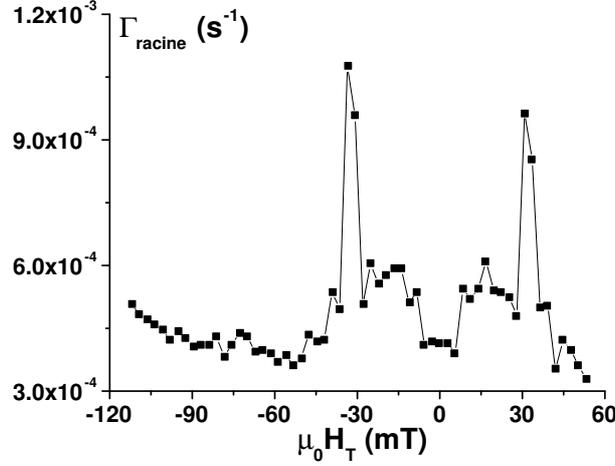


FIG. 7.15 – Evolution du taux de relaxation aux temps courts (régime racine) en fonction du champ transverse appliqué, dans $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (100 ppm) à environ 30 mK et pour $n = 1$.

7.4 Effet des spins nucléaires -ions diamagnétiques-

En plus du spin nucléaire de la terre rare, on vient de rappeler qu'il existe un couplage superhyperfyn beaucoup plus faible, principalement dû aux ions F^- premiers voisins. Comme nous l'avons décrit au 1.3.4, les fluctuations rapides de cet environnement proche rendent l'effet tunnel incohérent, et les temps de décohérence attendus sont très rapides, de l'ordre de la microseconde. D'un autre côté, la composante rapide du champ longitudinal local autorise l'effet tunnel sur une fenêtre dynamique bien plus grande que celle liée à l'écart tunnel Δ . Aussi est-il important de pouvoir faire varier ce paramètre, i.e. principalement de réduire les faibles couplages, pour chercher à mieux comprendre la dynamique quantique, mais aussi pour repousser le temps de décohérence vers des temps plus longs.

Cette tâche est d'une difficulté particulière pour les aimants moléculaires, pour lesquels il existe toujours un environnement de spins nucléaires, intra-agrégats (couplage hyperfin des ions $3d^n$) ou venant des ligands environnants (notamment de l'hydrogène). En revanche, le couplage hyperfin d'un ion Ho^{3+} est suffisamment fort pour geler les fluctuations de son propre spin nucléaire à des températures accessibles à l'expérience. De plus, un choix judicieux de la matrice non magnétique permet de se débarrasser de tout spin nucléaire autre que celui de la terre rare.

7.4.1 Environnement dynamique : fenêtre tunnel

Comme nous l'avons déjà souligné, il est tout à fait remarquable que l'éclatement de champ cristallin du multiplet $J = 8$ soit quasi-identique dans la scheelite CaWO_4

et dans LiYF_4 . Seules les valeurs de g_{\parallel} et de la séparation ΔE au premier singulet excité varient légèrement (voir le Tab. 6.6), mais les niveaux de plus basse énergie correspondent encore au cas de la Fig. 6.8. La physique est donc tout à fait analogue..., au détail près qu'il n'y a quasiment *plus de spins nucléaires* dans CaWO_4 (on trouve un spin nucléaire pour seulement 14 % des ions W^{6+} , mais les ions O^{2-} premiers voisins de la terre rare n'en ont pas du tout). On sait donc maintenant *modifier l'environnement dynamique sans changer de manière significative le champ cristallin*.

On vient juste de voir que les mesures de traînage magnétique en résonance ne nous ont pas permis de montrer sans ambiguïté le rôle des fluctuations hyperfines rapides sur la dynamique de renversement du moment par effet tunnel dans le cristal $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}^{3+}$ (0.2%). En revanche, nous avons clairement mis en évidence le même effet tunnel dans le cristal $\text{CaWO}_4 : \text{Ho}^{3+} \sim 0.1\%$ alors que les fluctuations hyperfines sont bien plus faibles (voir la Fig. 7.16).

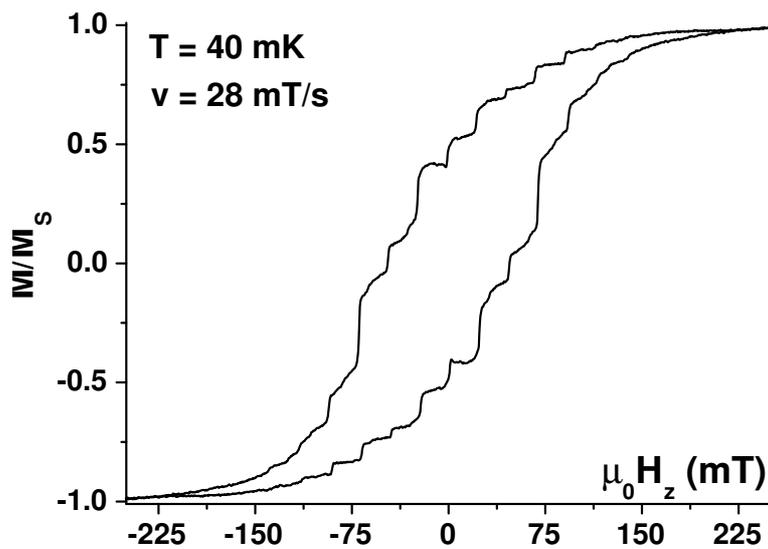


FIG. 7.16 – Dans CaWO_4 , la relaxation à très basse température est encore dominée par la dynamique quantique lente aux croisements évités. Comme pour LiYF_4 , l'effet Jahn-Teller est interdit à cause du couplage hyperfin (I est demi-entier). En outre, une étude attentive du cycle d'aimantation mesuré à $T = 40 \text{ mK}$ et avec $v = 28 \text{ mT/s}$, montre une *alternance* sur la hauteur de saut entre les résonances impaires (sauts plus importants) et les résonances paires -à comparer à la Fig. 7.19, où l'effet n'est pas observé, probablement à cause de champs internes plus importants-.

Justification expérimentale de la stabilité du doublet électronique

Avant de poursuivre l'étude du cristal LiYF_4 , nous discutons un peu plus des mesures obtenues sur le cristal CaWO_4 . La Fig. 7.16 montre que le retournement du moment magnétique d'un ion Ho^{3+} dans ce système se produit encore par effet tunnel à très basse température et résulte d'une dynamique quantique lente. Ce résultat est *extrêmement important* pour notre sujet. Bien sûr, nous avons maintenant un second système permettant l'étude de la même entité tunnel mais dans un environnement différent. Plus important encore, cette observation justifie pleinement la discussion sur le rôle du spin nucléaire de la terre rare, permettant de stabiliser le doublet électronique fondamental. Dans CaWO_4 , l'environnement de la terre rare est bien plus contraint que dans le cas de LiYF_4 (différence de rayons ioniques significative), et pourtant *la dynamique quantique est très similaire*. Il est alors clair que l'effet Jahn-Teller ne joue pas de rôle. En effet, la moindre variation des répulsions de niveaux se traduirait par une accélération exponentielle des fluctuations quantiques, ce qui n'est manifestement pas le cas.

Ces mesures préliminaires montrent en outre un effet supplémentaire, parasite, lié au phénomène de *compensation de charge* lors du dopage de CaWO_4 et sur lequel nous reviendrons un peu plus loin (voir le 9.1).

7.4.2 Ecarts tunnel : de l'importance de l'effet conjugué du couplage hyperfin et du champ cristallin

La dérivation théorique des écarts tunnels induits par les couplages hyperfins a fait l'objet d'un traitement perturbatif par E. Chudnovsky et D. Garanin [Garanin00]. Sans être fausse, cette étude est largement incomplète car elle ne tient pas compte des termes transverses du champ cristallin, dont nous venons de discuter le rôle capital dans la formation des répulsions de niveaux de la Fig. 6.8.

Même si la brisure de symétrie est moins importante pour les aimants moléculaires, l'action de ces opérateurs de champ cristallin est déterminante. En effet, le rôle principal de l'opérateur transverse hyperfin est de légèrement mélanger un doublet avec des états singulets (en quelque sorte, on 'transfère' une partie de la répulsion de niveaux entre états couplés par les opérateurs de champ cristallin à des états qui ne le sont pas, en l'absence d'interactions hyperfines). L'amplitude de ce phénomène est comparable, voire supérieure, aux écarts tunnel obtenus en couplant les états du doublet par l'interaction hyperfine à des ordres de perturbation plus grands en l'absence de brisure de symétrie.

7.5 Rôle des phonons

7.5.1 Effet tunnel thermiquement activé

Le rôle joué par les écarts tunnel importants qui existent dans les croisements de niveaux excités a été mis en évidence au 7.2.1 (effet tunnel thermiquement activé pour la résonance $n = -1$). Pour certaines résonances, et de manière générale quand la température augmente, on s'attend donc à ce que l'effet tunnel soit thermiquement activé (processus incohérent). Afin d'estimer les *variations du temps de relaxation quantique en présence d'un bain de phonons à la température T du cryostat*, nous allons introduire un hamiltonien de couplage spin-phonons qui sera appliqué aux états propres de H_{cc} à l'occasion d'un calcul numérique.

Le calcul le plus simple consiste à tenir compte uniquement des termes quadratiques des composantes de spin en utilisant un hamiltonien analogue à l'éq. 3.6. On peut ainsi calculer les probabilités de transition W_a^b entre deux états électroniques $|a\rangle$ et $|b\rangle$, à partir de la règle d'or de Fermi :

$$W_a^b = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |\langle n_k \pm 1, b | H_{spin-phonons} | n_k, a \rangle|^2 \delta(E_b - E_a \mp \hbar\omega_k) \quad (7.2)$$

où n_k est le nombre d'occupation de phonons de vecteur d'onde \vec{k} et d'énergie $\hbar\omega_k$.

Pour être encore plus réducteur, on choisit la même constante de couplage g pour tous les opérateurs (à la place du tenseur $[G]$ dans l'éq. 3.6), on ne conserve que les termes dominants et, après intégration sur les états de phonons, on obtient :

$$W_a^b = \frac{3g}{2\pi\rho v^5 \hbar^4} \frac{(E_b - E_a)^3}{e^{(E_b - E_a)/k_B T} - 1} [\langle S_+ S_z \rangle^2 + \langle S_z S_+ \rangle^2 + \langle S_- S_z \rangle^2 + \langle S_z S_- \rangle^2 + \langle S_+^2 \rangle^2 + \langle S_-^2 \rangle^2] \quad (7.3)$$

où $\langle S_+ S_z \rangle = \langle b | S_+ S_z | a \rangle$, v est la vitesse du son dans le cristal et ρ sa densité.

L'évolution des populations de niveaux p_i est alors donnée par un système d'équations linéaires du premier ordre qui décrit les transitions à un phonon entre niveaux (équations maîtresses), soit :

$$\partial p_i / \partial t = - \sum_{j \neq i} W_i^j p_i + \sum_{j \neq i} W_j^i p_j, \quad (7.4)$$

et qui peut se mettre sous la forme matricielle $\partial P / \partial t = [W_{ij}]P$, où $P = \{p_i\}$. A partir des probabilités de transition, on peut décrire l'évolution des populations de niveaux en diagonalisant la matrice $[W_{ij}]$. Les solutions générales de l'éq. 7.4 sont des combinaisons linéaires de décroissances exponentielles, dont les temps de relaxation

τ_k sont donnés par les valeurs propres w_k de $[W]$: $\tau_k = -1/w_k$. On obtient ainsi le temps de relaxation de l'aimantation en identifiant le temps d'évolution d'un état de polarisation du doublet électronique à l'autre. Dans la gamme de champ étudiée, ce temps correspond au temps τ_k le plus long, abstraction faite de la solution associée à l'état d'équilibre ($w_k = 0$, à l'erreur numérique près). Les autres temps caractéristiques, plus rapides, sont attribués aux évolutions entre niveaux hyperfins associés au *même* état de polarisation du doublet électronique. Remarquons que nous travaillons directement sur la base propre de $H = H_{cc} + H_{Zeeman}$. Pour cette raison, l'effet des répulsions de niveaux est contenu dans la nature des états propres, contrairement à une dérivation utilisant la base du spin libre pour laquelle il faut rajouter 'à la main' un terme supplémentaire qui décrit la superposition des états.

La dérivation que nous utilisons pour l'instant a été discutée en détail par Gilles Gaudin dans sa thèse [Gaudin01]. Pour tester notre programme, par précaution, nous avons reproduit les résultats qu'il a obtenu sur l'aimant moléculaire Fe_8 . Dans la pratique, il est presque impossible d'estimer les écarts tunnel à partir de mesures de relaxation et nous limiterons volontairement la description à un niveau qualitatif. Les quatre premiers termes de l'éq. 7.3 contribuent au processus Orbach ($\Delta M = \pm 1$), tandis que les deux derniers participent au processus direct ($\Delta M = \pm 2$). Malgré toutes ces approximations, le résultat du calcul présenté dans la Fig. 7.17 montre clairement que la dynamique est accélérée aux champs de résonance, en particulier pour les résonances impaires, autorisées par le couplage hyperfin (à ce niveau d'approximation, le calcul reste cependant très qualitatif). La relaxation est autorisée pour les résonances paires en présence d'un champ magnétique transverse (voir l'insert de la Fig. 7.17). En accord avec l'éq. 1.16, la largeur des minima du temps de relaxation quantique thermiquement activé est plus importante lorsque les répulsions de niveaux sont plus importantes, i.e. pour n impair et quand H_T augmente pour n pair. Cette description qualitative est encore valable à plus haute température, avec éventuellement un effet tunnel thermiquement activé via un processus Orbach, et nous reviendrons sur ce point lors de la discussion des mesures de susceptibilité alternative. A très basse température, l'élargissement n'est pas dominé par les phonons, même pour la résonance $n = 1$ qui implique un écart tunnel important sur le troisième croisement excité.

Comme nous l'avons déjà remarqué pour la description du potentiel de champ cristallin statique, la restriction à une forme quadratique des composantes de spin n'est pas du tout justifiée dans le cas des ions de terres rares. L'éq. 7.3 ne permet pas de donner une interprétation quantitative, et la formulation des opérateurs V_k doit être plus rigoureuse. Dans le cas du cristal $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}^{3+}$, les amplitudes de couplage ont été calculées par B. Malkin [Malkin02] dans le cadre d'une modélisation avancée du champ cristallin ('exchanged-charge model', voir [Malkin87] et réfs. incluses). Les paramètres de champ cristallin utilisés dans la dérivation sont issus de mesures optiques et sont donnés dans le Tab. 6.6. Cette approche a donné

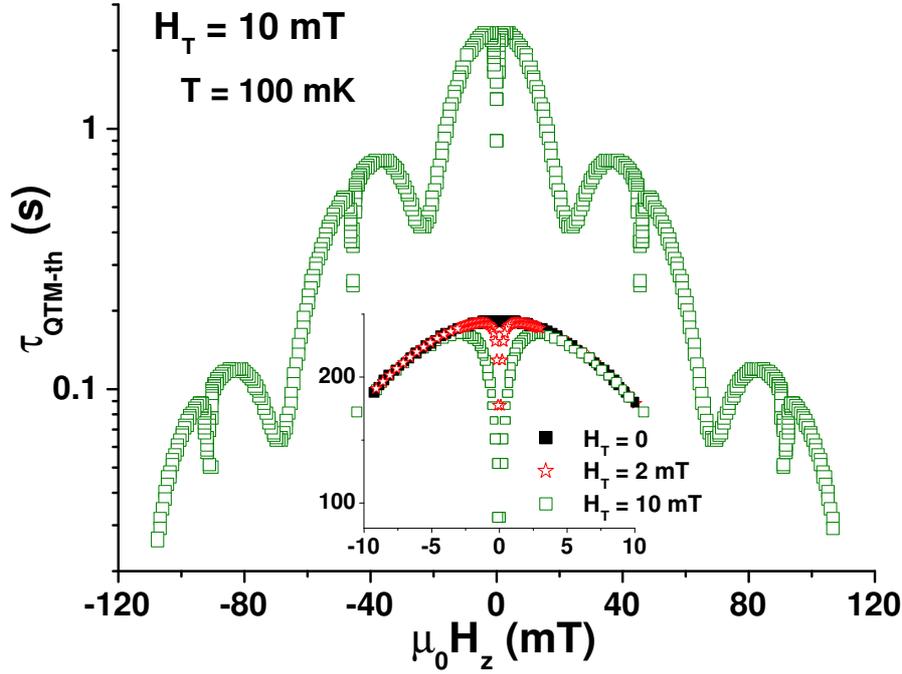


FIG. 7.17 – Temps de relaxation par effet tunnel thermiquement activé, calculé pour $T = 100$ mK à partir des équations maîtresses du système pour un processus incohérent. L’hamiltonien spin–phonons utilisé correspond à sa forme la plus simplifiée -voir les opérateurs intervenant dans l’expression 7.3- avec un paramètre $\alpha = 3g/(2\pi\rho v^5\hbar^4) = 1.5$ analogue au cas d’un aimant moléculaire. Les résultats présentés sont cependant purement *qualitatifs*.

des résultats très satisfaisants en décrivant les mesures expérimentales obtenues par spectroscopie Raman ou de magnétostriction dans LiErF_4 [Bumagina81], ou encore les temps de relaxation spin–phonons dans $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$ [Antipin81], et correspond sans doute à ce qui se fait aujourd’hui de mieux sur le ‘marché’. En symétrie S_4 , nous avons arbitrairement choisi la notation $e_1 = e_{xx} - e_{yy}$, $e_2 = e_{xy}$, $e_3 = e_{xz}$, $e_4 = e_{yz}$, $e_5 = e_{xx} + e_{yy}$ et $e_6 = e_{zz}$ pour indexer les différents modes de vibrations (une description de ces modes est donnée dans [LandauMQ]). Les deux derniers modes ne contribuent pas à la relaxation spin–phonons car les opérateurs de spin V_5 et V_6 n’ont pas d’éléments de matrice entre des états se transformant selon des représentations irréductibles différentes (si on ne considère que les trois plus bas niveaux électroniques, i.e. le doublet et le premier singulet, les représentations Γ_2 , Γ_3 et Γ_4 n’apparaissent qu’une seule fois). Pour les autres opérateurs de spin, les amplitudes de couplage ont été évaluées par B. Malkin. Nous terminons actuellement l’adaptation de notre programme numérique pour calculer le temps de relaxation par effet tunnel thermiquement activé de manière plus quantitative.

7.5.2 De la relaxation d'un état métastable à l'évolution d'un état fortement hors d'équilibre

Lorsque le système de spin est dans un état métastable, le renversement de l'aimantation par effet tunnel s'accompagne d'une émission de phonons (désexcitation vers les niveaux bas en énergie du puits stable). A cause du phénomène de goulot d'étranglement décrit plus haut, la température interne du système peut s'élever si la vitesse de balayage est trop rapide. L'allure des cycles est très sensible à une variation de température et c'est bien l'échantillon lui-même qui nous sert de thermomètre. Par exemple, dans la Fig. 7.1 le très faible saut pour $n = -1$ nous permet de savoir si les conditions initiales sont reproductibles avant chaque nouvelle mesure. L'effet d'une élévation de température est aussi nettement visible sur la Fig. 7.19 pour les sauts $n = -2$ et $n = -3$ lorsque le champ croît. Cet effet de chauffage explique aussi une inversion de courbure sur des mesures de traînage que nous avons obtenues à partir d'un protocole de type Landau-Zener (nombreux allers-retours sur une résonance donnée).

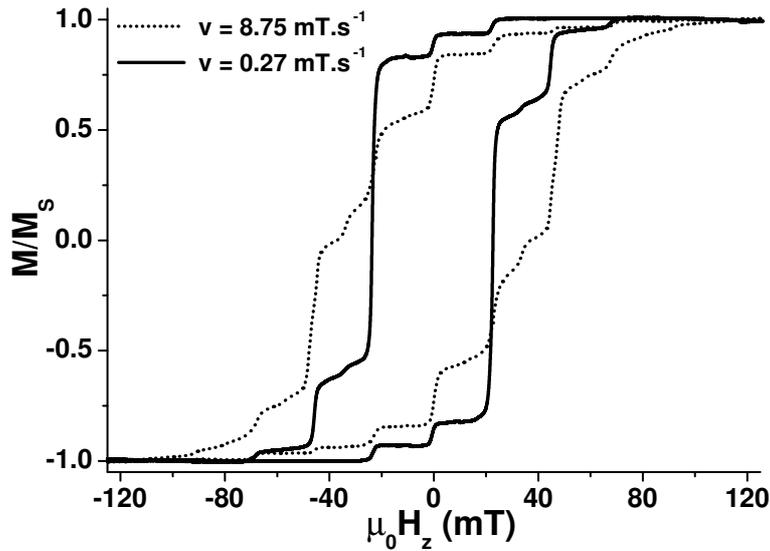


FIG. 7.18 – Effet de la vitesse de balayage sur l'allure des cycles d'hystérésis à $T \approx 30$ mK (le champ est balayé en permanence entre $\pm H_{sat}$, avec $H_{sat} = 0.3$ T - régime stationnaire-). A plus grande vitesse, le système se réchauffe (effet du phonon bottleneck dans un système à relativement faible barrière d'anisotropie).

Le rôle des phonons est ainsi facilement mis en évidence par le *changement d'allure des cycles lorsque la vitesse de balayage augmente*, la température du cryostat étant toujours maintenue autour de 30 mK. Pour un processus de type Landau-Zener, l'amplitude des sauts d'aimantation doit diminuer quand cette vitesse aug-

mente et l'hystérèse se développe à plus fort champ. En revanche, l'allure des cycles d'aimantation en fonction de la vitesse de balayage, sur la Fig. 7.18, évolue dans l'autre sens, à cause du phénomène de phonon bottleneck (le système devient plus chaud). Ce changement de régime correspond à l'évolution non monotone de l'amplitude du saut d'aimantation en champ nul décrite dans la Fig. 7.4.

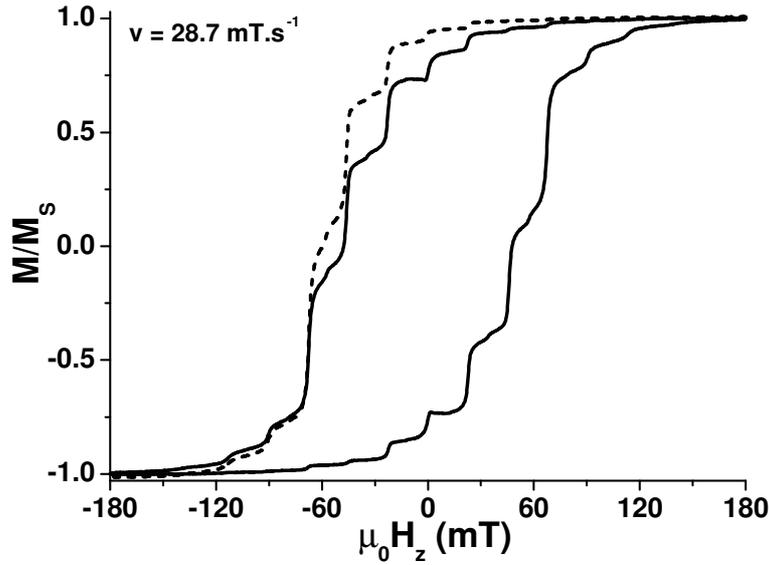


FIG. 7.19 – Cycle encore plus rapide, $v = 28.7 \text{ mT/s}$, après un temps d'attente $t_w = 600 \text{ s}$ au champ de saturation pour laisser le système se refroidir. La courbe obtenue lors du premier balayage du champ -en pointillés- est plus 'froide' que le cycle stationnaire -trait continu-.

A encore plus grande vitesse de balayage, l'allure générale des cycles est complètement modifiée. Après un temps d'attente t_w au champ de saturation, le système est relativement froid lors du premier balayage en champ, mais chaque passage provoque une élévation de la température interne et l'hystérèse diminue lors des premiers allers-retours en champ. Au bout de quelques passages, le système entre dans un régime stationnaire et l'allure des cycles d'hystérésis se stabilise. La Fig. 7.19 montre la différence entre la courbe mesurée lors du premier passage (après refroidissement en champ positif pendant un temps $t_w = 600 \text{ s}$) et le cycle stationnaire pour une vitesse $v = 28.7 \text{ mT/s}$. Ce dernier, 'plus chaud', présente des sauts d'aimantation en champ plus fort et, surtout, avant l'inversion du sens du champ, ainsi que de petits sauts entre deux résonances successives qui n'existent pas à très basse température et à faible vitesse de balayage. Bien entendu, l'augmentation de la température interne du système est d'autant plus importante que la vitesse est grande. On peut aussi remarquer que le développement d'un nombre de sauts important s'accompagne, à nouveau, d'une diminution de l'amplitude de saut en champ nul. En accord

avec les prédictions de R. Orbach sur l'élévation de température limitée, tout se passe comme si la température interne ne varie plus de manière significative dans l'échantillon, alors que le temps de mesure est de plus en plus court. Le système de spins est alors de plus en plus isolé du cryostat (évolution adiabatique, au sens de la thermodynamique cette fois). On dénombre ainsi de nombreux sauts d'aimantation, d'amplitude plus faible, mais *l'aimantation est toujours relaxée de manière résonante*. Cependant, les petits sauts observés entre résonances ne correspondent à aucun croisement de niveaux dans le diagramme Zeeman d'une représentation à un seul ion. Pour une vitesse de balayage rapide, un second mécanisme de relaxation intervient. C'est une *conséquence des interactions spin-spin dans un système mis fortement hors d'équilibre thermodynamique*. Cette dynamique, tout à fait différente des processus à un ion décrits jusqu'ici, est aussi un phénomène de mécanique quantique non stationnaire, mais cette fois dans un régime tunnel fortement hors d'équilibre (ici, à cause du phénomène de phonon bottleneck).

Chapitre 8

Dynamique quantique d'un système fortement hors d'équilibre : cas d'un ensemble d'ions Ho^{3+} faiblement couplés

Au dessus de la ‘température de blocage’ (≈ 200 mK), le système est *a priori* dans un état paramagnétique. Cependant, la mesure de cycles d’hystérésis est toujours possible si la vitesse de balayage du champ appliqué est grande, notamment si le temps de mesure est comparable au temps d’interaction spin–spin T_2 (en plus du phénomène de phonon bottleneck). Malgré l’effet de chauffage, les temps de relaxation spin–phonons T_1 et spin–cryostat τ_b restent encore assez longs, et la dynamique du système correspond toujours à un régime tunnel.

8.1 Effet de la température

Revenons maintenant sur l’ouverture des cycles d’aimantation à haute température, i.e. pour $T \leq 1$ K. Pour $v = 0.28$ T/s, l’évolution de l’aimantation est d’abord monotone au voisinage de $T = 1$ K. Au fur et à mesure que la température diminue, la forme du cycle est progressivement modifiée à partir des champs faibles (voir Fig. 8.1). Des zones de variation plus importante montrent clairement une dynamique plus rapide au voisinage de certaines valeurs du champ appliqué. En dessous de 200 mK, le cycle stationnaire devient indépendant de la température et correspond au cas présenté dans la figure Fig. 8.2 ($T_{\text{cryostat}} = 50$ mK). On remarque une succession de sauts d’aimantation plus importants, séparés par des sauts plus petits. Tous ces sauts se produisent à des valeurs résonantes du champ appliqué, notées $\mu_0 H_n$ (avec $-14 \leq 2n \leq 14$).

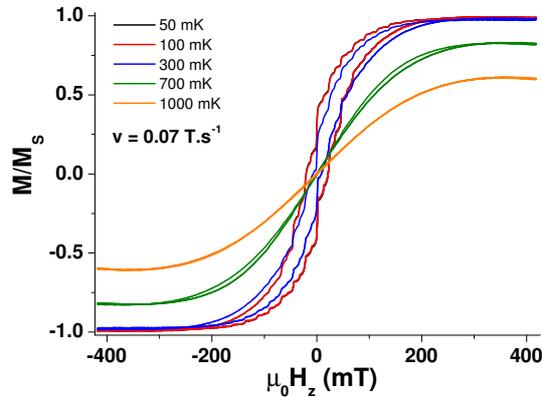


FIG. 8.1 – Cycles rapides en fonction de la température du cryostat ($v = 70 \text{ mT/s}$). Des sauts résonants d'aimantation se développent progressivement en dessous de $T \approx 500 \text{ mK}$, et les cycles deviennent indépendants de la température pour $T \lesssim 200 \text{ mK}$ (i.e. que le temps τ_b caractéristique des échanges d'énergie spin-cryostat n'évolue plus de manière significative). Comme pour la Fig. 6.9, les courbes mesurées à 700 mK et 1 K sont volontairement modifiées (droite soustraite) pour la clarté de la figure (mais la saturation est en fait inchangée).

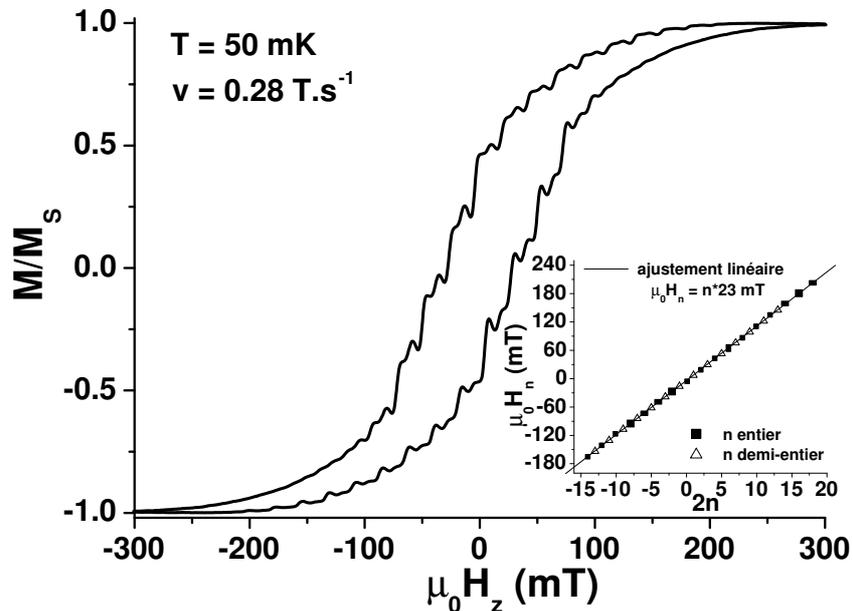


FIG. 8.2 – Cycle rapide mesuré à $T_{\text{cryostat}} = 50 \text{ mK}$ pour une vitesse $v = 0.28 \text{ T/s}$. L'allure du cycle d'hystérésis est complètement modifiée par rapport au balayage lent. La relaxation est dans ce cas dominée par la dynamique spin-spin dans un régime de 'phonon bottleneck'. L'insert démontre l'équidistance des champs de résonance.

Les valeurs entières de n correspondent aux champs de résonance dans le diagramme Zeeman à un ion (Fig. 6.8) et sont associées aux sauts les plus importants. Les valeurs demi-entières sont associées aux petits sauts se produisant exactement entre deux résonances à un ion successives. En particulier pour ces valeurs de champ, il n'existe aucun croisement de niveaux d'énergie dans le diagramme obtenu dans une représentation à un seul ion. En revanche, cette situation est singulière puisque les niveaux d'énergie, non dégénérés, sont dans ce cas *équidistants*. Remarquons qu'aux champs de résonance, les niveaux sont aussi équidistants, certains étant en plus dégénérés. Après chaque saut d'amplitude importante, i.e. pour tous les champs de croisements dans la Fig. 6.8, l'aimantation évolue légèrement dans l'autre sens, un peu à la manière de l'évolution de la résonance $n = 0$ à faible vitesse de balayage et pour un champ transverse fort (cf. Fig. 7.5). Enfin, si on arrête le balayage à un champ donné, le système cherche à évacuer un excès de phonons et relaxe son aimantation vers la courbe d'équilibre à $T_{cryostat}$ soit, grossièrement à 30 mK, vers $+M_s$ si $H_z > 0$ ou vers $-M_s$ sinon.

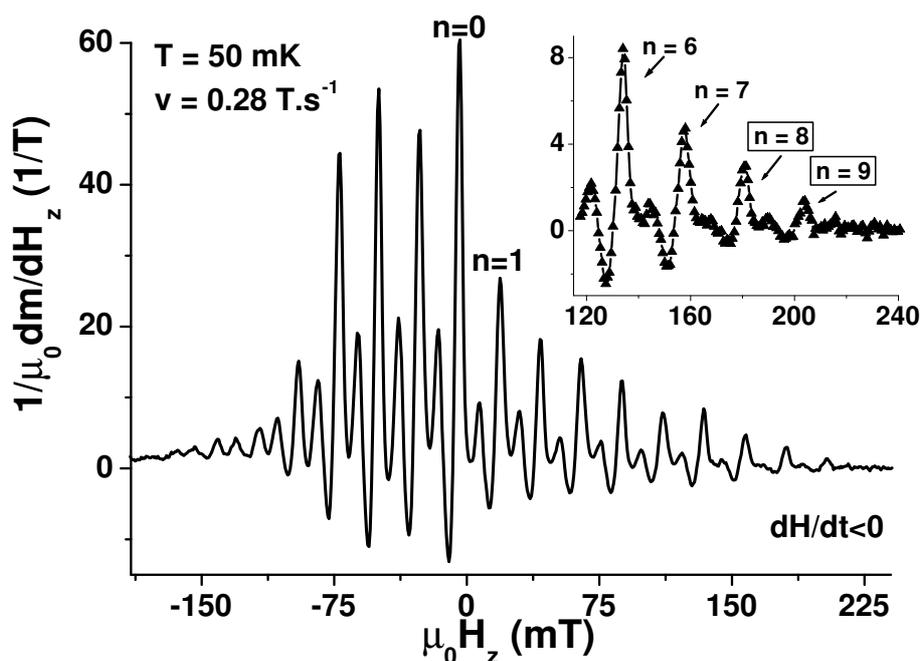


FIG. 8.3 – Dérivée du cycle rapide présenté dans la Fig. 8.2. Entre les grands pics associés à la relaxation en résonance, il existe des pics plus petits qui ne correspondent à aucun croisement de niveaux dans une représentation à un seul ion Ho^{3+} . De plus, on remarquera tout particulièrement en insert la présence de *deux sauts supplémentaires*, notés $n = 8$ et $n = 9$, pour lesquels les niveaux d'énergie sont non-dégénérés et équidistants.

La dérivée de l'aimantation par rapport au champ, représentée dans la figure Fig. 8.3, permet d'indexer précisément l'ensemble des champs de sauts. Les va-

leurs reportées en insert dans la figure Fig. 8.2 s'ajustent très bien selon une droite ($\mu_0 H_n = n \times 23 \pm 0.2$ mT) qui permet de déterminer le couplage hyperfin dipolaire. Nous reviendrons sur la détermination de A_J au 8.4. Pour l'instant, on peut remarquer qu'en soustrayant la droite liée à A_J , on trouve une variation parabolique qu'il serait tentant d'attribuer à la contribution quadrupolaire au couplage hyperfin (de deux ordres de grandeur plus faible que le terme dipolaire). Néanmoins, l'effet est dominé par une contribution parabolique provenant de la technique de mesure (champ légèrement hors du plan du micro-SQUID). De plus, un calcul simple permet de montrer que le terme quadrupolaire, en I_z^2 , augmente la valeur du champ de résonance et que l'écart attendu à la variation linéaire de H_n en fonction de n ne varie pas de manière quadratique.

Dans l'insert de la figure Fig. 8.3, on peut en outre remarquer la présence de *deux sauts supplémentaires*, notés $n = 8$ et $n = 9$, qui ne correspondent à *aucun croisement de niveaux* dans la Fig. 6.8, mais pour lesquels les niveaux sont là encore équidistants. On semble d'ailleurs observer le même genre de retour d'aimantation qu'aux champs de résonance après le saut $n = 8$. Ce comportement laisse à supposer que ces 'oscillations' sont dues aux interactions spin-spin, plutôt qu'à un effet des interactions spin-phonons au voisinage des croisements de niveaux.

8.2 Interactions spin-phonon et spin-spin : $T_1(H_z)$ et $T_2(H_z)$

S'il est clair que la relaxation 'paramagnétique' est accélérée pour ces champs de sauts, il est moins évident de la décrire précisément car plusieurs mécanismes peuvent expliquer ce comportement. En dehors de la relaxation quantique aux croisements de niveaux d'énergie d'un ion quasi-isolé, la relaxation du système de spin peut résulter soit de l'interaction spin-phonon, soit de l'interaction spin-spin. Dans les deux cas, le temps de relaxation peut fortement dépendre du champ appliqué, et en particulier être fortement réduit dans la situation où les niveaux sont équidistants, à l'élargissement des niveaux près.

8.2.1 Des phonons très résonants : $T_1(H_z)$

Dans un processus direct, un phonon d'énergie $\hbar\omega$ peut induire une transition entre deux états d'énergie, E_1 et E_2 , si leur différence d'énergie est égale à l'énergie du phonon $\hbar\omega$, et la probabilité de transition est donnée par la règle d'or de Fermi. Supposons maintenant que ce même phonon interagisse avec un système à n niveaux équidistants, séparés de $\hbar\omega$. Les niveaux excités induisent en quelque sorte un effet de pompage sur les niveaux les plus bas, et on peut surtout s'attendre à ce que l'amplitude de diffusion du phonon soit augmentée. Le temps de relaxation spin-phonons peut ainsi dépendre de H_z de manière résonante, en plus de la variation

monotone habituelle (variation de l'énergie Zeeman), si l'équidistance n'est réalisée que pour certains champs. Des idées analogues ont été développées pour la diffusion résonante de phonons dont l'énergie est égale à la séparation de plusieurs paires de niveaux de champ cristallin, et vérifiées expérimentalement par plusieurs groupes [Abramov85, Rump96].

Cependant, cette approche s'avère caduque si on tient compte du spin nucléaire à basse température. En effet, les seules transitions permises sont telles que $\Delta m_I = 0$, et le problème ne peut plus être vu comme une diffusion sur un système à n niveaux équidistants. En revanche, il existe un second mécanisme de relaxation résonante, induit par les interactions entre spins cette fois.

8.2.2 Relaxations croisées ('cross-spin relaxations') : $T_2(H_z)$

La variation non monotone du temps de relaxation spin-spin avec le champ appliqué est un phénomène bien connu depuis les années 1950. Le processus de relaxations croisées ('cross-spin relaxations') décrit un transfert d'énergie Zeeman dans le système de spin via les interactions entre spins (principalement dipolaires), associé à une redistribution de l'énergie dipolaire. C'est un processus à plusieurs spins et à plusieurs niveaux d'énergie qui conserve l'énergie totale, et qui peut surtout conserver l'aimantation totale ou non (voir la discussion du 3.3.2). D'abord introduit en RMN et en RPE, l'effet des relaxations croisées est aujourd'hui discuté dans plusieurs autres domaines, notamment en optique (mécanisme dit de 'up-conversion', émission/absorption simultanées impliquant plusieurs multiplets). Pour l'ion Ho^{3+} , ces transitions ont été observées en RPE [Magariño80] et par des mesures de susceptibilité alternative [Hellwege68]. Remarquons aussi une étude intéressante des relaxations croisées entre les niveaux hyperfins quadrupolaires d'un ion Pr^{3+} (singulet fondamental) et les niveaux hyperfins des ions diamagnétiques dans LaF_3 [Lukac89]. Il est important de souligner que, dans tous ces travaux, le rôle d'une anisotropie uniaxiale est absent ou n'a jamais été discuté. Par la suite, nous allons introduire et décrire l'effet des interactions croisées entre spins sur la dynamique quantique en régime tunnel, conduisant notamment à des processus de relaxations à plusieurs spins.

Dans un *représentation à un ion*, une situation impliquant des relaxations croisées à plusieurs spins peut se rencontrer lorsque plusieurs niveaux mettent en jeu le même écart d'énergie, à la fenêtre dipolaire près. Dans le cas d'un ion Ho^{3+} , cette condition est très fréquente entre les niveaux des *deux peignes* car les niveaux hyperfins d'un peigne sont équidistants. Tous les $\mu_0 H_n = n \times 23 \text{ mT}$ (avec $-14 \leq 2n \leq 14$) remplissent cette condition. Plus important encore, d'autres valeurs de n , $8 \leq |n| \leq 14$, autorisent aussi un processus de relaxation croisée. Pour chaque champ H_n , on peut dénombrer les différentes transitions possibles. La *nature des relaxations croisées* est en partie différente pour les valeurs entières et demi-entières de n , et elles sont d'autant moins nombreuses que $|n|$ est grand (pour un type donné).

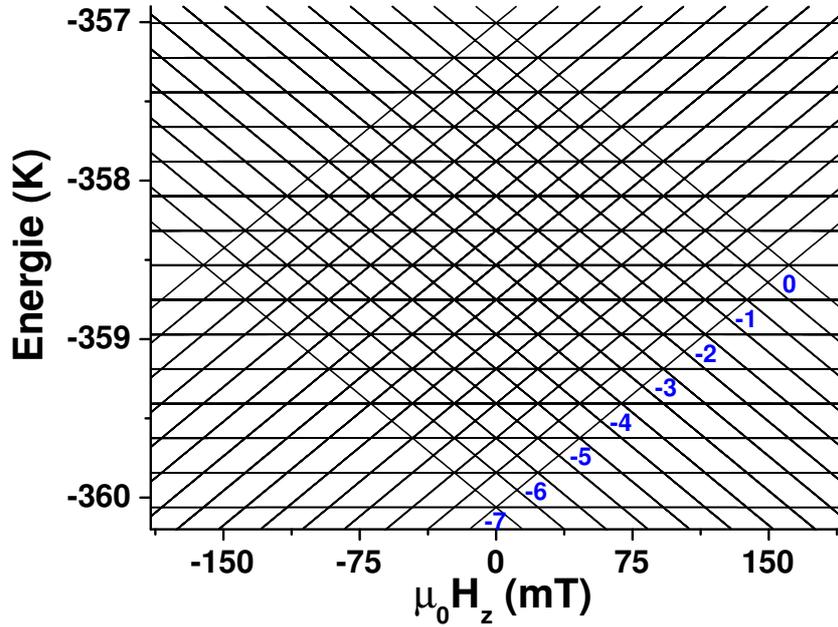


FIG. 8.4 – Représentation à deux ions Ho^{3+} *non couplés*. La très forte symétrie du diagramme Zeeman est une conséquence directe des symétries du diagramme Zeeman obtenu dans une représentation à un seul ion (niveaux hyperfins équidistants *et* g_{\parallel} constant). En champ nul, les dégénérescences sont successivement 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 28, 24, 20, 16, 12, 8 et 4. Comme pour la Fig. 6.8, nous avons reporté la valeur $\Delta m_I/2$ en dessous de quelques croisements de co-tunnel. Par exemple, pour le croisement fondamental, les deux états ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) et ($\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow$) correspondent à la valeur -7, où une double flèche correspond à un état électronique à un ion et une simple flèche à un état de spin nucléaire.

Nous allons maintenant donner une interprétation de ce mécanisme de relaxation dans une *représentation à deux ions*. Pour cela, on cherche à diagonaliser la matrice représentation d'un système de deux ions Ho^{3+} , couplés à leur spin nucléaire et couplés entre eux. La dimension de l'espace de Hilbert associé à ce problème vaut 18496. Aucun programme de diagonalisation ne peut résoudre un tel problème. Une première approche, très simple mais relativement intéressante, consiste à remplacer le multiplet $J = 8$ par un multiplet $J = 1$. Dans un environnement de champ cristallin axial, on retrouve un doublet fondamental et un singulet excité. La dimension du problème est réduite à 576 et le calcul devient accessible. L'intérêt de cette diagonalisation est de montrer que *des niveaux équidistants dans une représentation à un seul ion conduisent à l'existence de croisements de niveaux d'énergie dans une représentation à deux ions*. Néanmoins, si la symétrie de la fonction d'onde est analogue, sa nature exacte ne l'est pas et cette description n'est pas vraiment satisfaisante. Pour pallier le problème lié à la dimension de l'espace de Hilbert, nous allons travailler sur une base réduite des états électroniques d'un ion Ho^{3+} . Pour cela, on

diagonalise dans un premier temps la matrice représentation de $H = H_{cc} + H_{Zeeman}$ et on ne conserve que les états de plus basse énergie, par exemple les trois plus bas car on sait que l'essentiel de la physique est décrit par le couplage entre les états du doublet et le singulet premier excité (plus rigoureusement, il faudrait tenir compte des deux premiers singulets Γ_2 et des deux suivants Γ_1 , mais l'effet est très faible et joue surtout sur l'amplitude des répulsions de niveaux -pour lesquelles il n'est pas raisonnable de donner une estimation quantitative car le traitement des interactions est bien plus complexe en réalité et implique des distributions-). On rajoute ensuite un terme d'interaction entre deux ions et les couplages hyperfins (la dimension de la base est alors de 576). Pour simplifier, nous présentons d'abord le diagramme Zeeman obtenu en ne tenant compte que du doublet fondamental, i.e. que la dimension est réduite à 256.

Pour simplifier davantage le problème, le couplage entre ions est supposé nul dans un premier temps. Le but de cette démarche est de mettre en avant les propriétés de symétrie du problème étudié, qui proviennent du très fort couplage de champ cristallin, vis à vis de l'énergie Zeeman, *et* de la nature du couplage hyperfin. Dans la Fig. 8.4, on retrouve un diagramme un peu analogue à la Fig. 6.8, mais en gros avec deux fois plus de niveaux non dégénérés. En particulier, il existe des états singulets associés aux paires d'états électroniques antiparallèles (AP, p. ex. $\uparrow\downarrow$) - lignes horizontales- alignés avec une série de croisements correspondant à des paires parallèles (P, p. ex. $\uparrow\uparrow$) - $\Delta m_I = \Delta m_I^1 + \Delta m_I^2 = \text{cste}$ -, dont *la pente Zeeman est deux fois plus importante que dans la représentation à un ion*-. Pour toutes les résonances à un ion, $-7 \leq n \leq 7$, il existe quinze croisements distincts, dont $15 - 2n$ croisements qui décrivent à la fois un renversement de deux spins P (CO, pour 'co-tunnel') et le renversement de l'un des spins, le second restant inchangé (TD, pour 'tunnel décalé' -évolution d'un état P à un état AP, et réciproquement-). Les $2n$ autres croisements ne décrivent que des renversements d'un seul spin (croisements de type TD). Entre deux résonances à un seul ion, on retrouve des croisements de niveaux dans cette représentation à deux ions, qui correspondent à des niveaux équidistants dans une représentation à un seul ion ($-13 \leq 2n \leq 13$ et n est demi-entier) et qui décrivent le renversement de deux spins uniquement (transitions CO). Enfin, il existe des croisements avec renversement d'un seul spin pour $8 \leq |n| \leq 14$ (transitions TD). De manière générale, *les positions des croisements de type TD sont décalées par un couplage dipolaire ou par un couplage d'échange, par exemple de type Ising* ($J_x = J_y = 0$) ou de type Heisenberg ($J_z = J_x = J_y \neq 0$)

$$\begin{aligned} H_{\text{échange}} &= J_z S_z^1 S_z^2 + J_x S_x^1 S_x^2 + J_y S_y^1 S_y^2 \\ &= J_z S_z^1 S_z^2 + 1/4[(J_x - J_y)(S_+^1 S_+^2 + S_-^1 S_-^2) + (J_x + J_y)(S_+^1 S_-^2 + S_-^1 S_+^2)]. \end{aligned} \quad (8.1)$$

Par exemple, la dégénérescence du pseudo-triplet fondamental en champ nul est partiellement levée, avec un état singulet au dessus (ou au dessous) du doublet si

le couplage est, respectivement, ferromagnétique (F) ou antiferromagnétique (AF) -voir la Fig. 8.6-. Le terme ‘pseudo’ signifie que plus de trois niveaux composent le ‘triplet’. S’il existe un couplage d’échange supérieur aux interactions dipolaires, on peut résoudre une structure fine dans la relaxation à deux spins -la transition CO est située entre les deux transitions TD-. Ce cas trouve sa réalisation dans la molécule V_{15} (saturation du triangle frustré) [Chiorescu00e] ou encore dans le dimère moléculaire $[Mn_4]_2$ (avec un couplage antiferromagnétique [Wernsdorfer02a] ou ferromagnétique [Wernsdorfer02d]), pour lesquels les transitions de type TD sont nettement observées. D’un autre côté, si les interactions dipolaires sont dominantes, comme dans le cas de $LiYF_4 : Ho^{3+}$, les différents champs de saut des transitions TD sont répartis à l’intérieur de la distribution de champs locaux longitudinaux. *Les champs de saut associés aux transitions de co-tunnel sont en revanche indépendants de la force de couplage* (voir la Fig. 8.5 et l’approche analytique simple proposée ci-dessous). Enfin, il est intéressant de remarquer que les écarts tunnel des croisements de type CO, dus aux interactions entre spins, sont issus soit de la partie non séculaire de l’interaction dipolaire, soit d’une anisotropie de l’interaction d’échange (cette dernière pouvant, par exemple, être autorisée dans un agrégat moléculaire qui ne possède pas de centre d’inversion). En particulier, dans l’éq. 8.1 ce terme de couplage est nul si $J_x = J_y$.

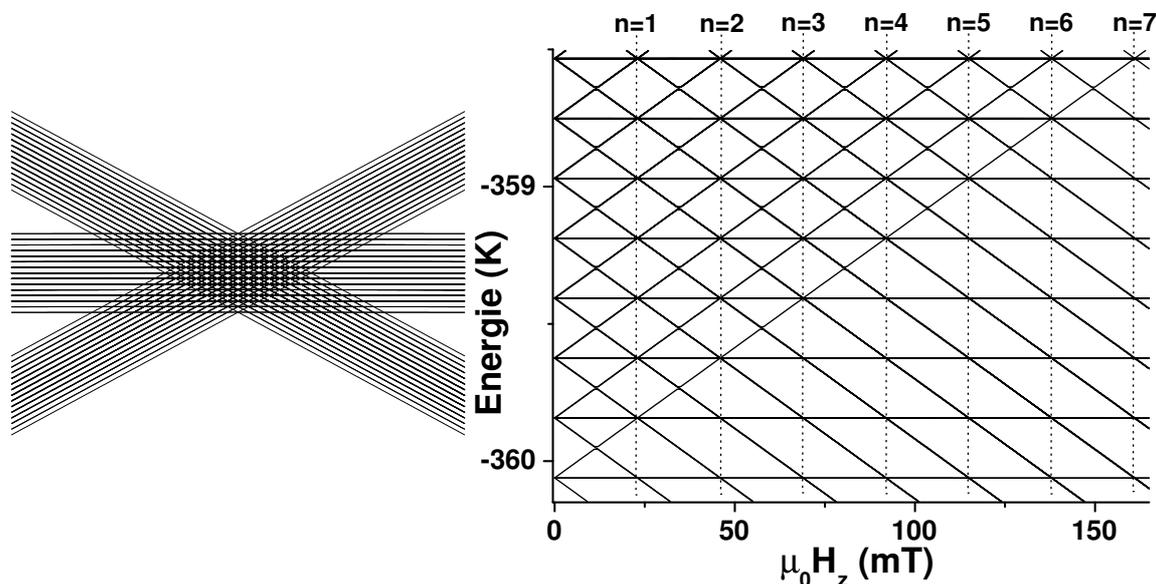


FIG. 8.5 – Représentation à deux ions (sans couplage). A gauche, vue d’ensemble des niveaux pour un champ $\mu_0|H_z| \leq 0.5$ T. A droite, le quadrant inférieur droit du diagramme montre les croisements de niveaux supplémentaires issus de la représentation à deux ions.

Le cœur de la discussion trouve une interprétation analytique très simple en remarquant que l’état électronique n’est modifié ni par le couplage hyperfin, ni par un

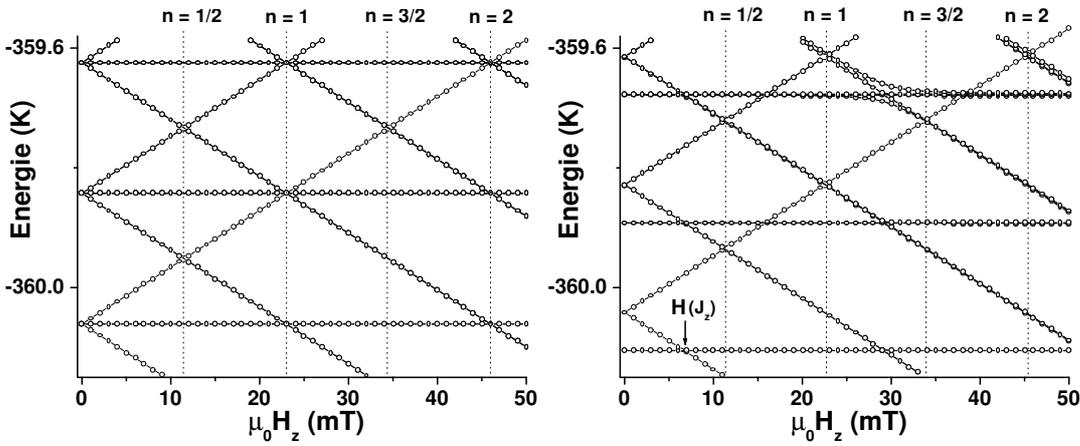


FIG. 8.6 – Rôle de l’amplitude de couplage entre les deux ions. A gauche, le résultat de la diagonalisation de deux spins découplés montre les croisements de co-tunnel qui existent pour les valeurs entières et demi-entières de n . A droite, le couplage lève les dégénérescences aux champs de résonance à un ion (n entier) et conduit à des transitions tunnel *décalées* à un seul ion ($J_{\text{Heisenberg}} = 1$ mK). Pour ces dernières, les champs de croisements dépendent de l’amplitude du couplage. En revanche, les champs de croisements des transitions de co-tunnel sont indépendants du couplage. Remarquons que la figure de droite tient également compte du premier singulet excité dans le calcul, à l’origine de la forte répulsion de niveaux se produisant au voisinage de 30 mT

champ appliqué parallèlement à l’axe facile (i.e. que la séparation d’énergie ΔE au premier état excité de champ cristallin est très grande devant les énergies Zeeman et hyperfine). Autrement dit, la valeur de g_{\parallel} est constante dans la gamme de champ étudiée. Cette propriété est à l’origine de la très forte symétrie du diagramme Zeeman à un ion. En effet, le rapport entre la pente d’énergie Zeeman et la séparation des niveaux hyperfins est indépendant de g_{\parallel} . C’est pour cette raison que tous les niveaux se croisent au même champ pour une résonance donnée. De manière générale, si un ion Ho^{3+} possède un doublet fondamental relativement bien isolé dans un cristal quelconque, le diagramme Zeeman est analogue à la Fig. 6.8 à une homothétie près, pour l’échelle d’énergie uniquement, qui est donnée par le rapport des valeurs de g_{\parallel} . L’image est cependant modifiée si la différence d’énergie entre le doublet et le premier niveau excité devient comparable à l’éclatement hyperfin du doublet (ce qui est rarement le cas pour un ion Ho^{3+} , voir cependant la discussion ci-dessous du cristal PbMoO_4). *Toujours pour la même raison, le diagramme Zeeman à deux ions est lui aussi très symétrique.* En effet, il y a deux fois plus de niveaux non dégénérés en champ nul et la pente Zeeman est elle aussi deux fois plus importante. Comme la séparation hyperfine est inchangée, on trouve dans ce diagramme une première série de croisements pour un champ deux fois plus faible que le champ de croisement dans une représentation à un ion ($H_{1/2} = H_1/2$, car

$2g_{\parallel}\mu_B\mu_0H_{1/2} = g_{\parallel}\mu_B\mu_0H_1 = \Delta E \approx 205$ mK). En généralisant à une *représentation* à p ions, on obtient $pg_{\parallel}\mu_B\mu_0H_z = \Delta E$, i.e. un croisement pour un champ $H_z = H_1/p$ correspondant au retournement simultané de p ions initialement polarisés dans le *même sens*, ainsi que tous les autres champs de croisement si ΔE représente maintenant la séparation de deux niveaux hyperfins quelconque. L'ensemble de ces valeurs de champs résonants est indépendant de l'amplitude de couplage entre les ions magnétiques si cette dernière est faible vis à vis des autres interactions.

Expérimentalement, nous n'observons pas ces champs de sauts, à part pour $p = 2$, principalement pour deux raisons. La première vient de ce que la probabilité de renversement simultané de p spins couplés est *a priori* exponentiellement plus faible quand p augmente (voir l'éq. 1.4, Δm croît avec p). Ceci dit, cette image est sans doute très loin d'être valable dans le cas d'un couplage faible entre spins, et la probabilité d'une transition co-tunnel est probablement bien plus importante que la probabilité Landau-Zener de renversement d'un spin de taille pS , même si elle diminue quand p augmente. Par ailleurs, les champs de sauts doivent se trouver en dehors de la largeur inhomogène des sauts à un seul ion et ne peuvent donc être révélés que pour des concentrations très faibles (donc des couplages plus faibles aussi), et à condition que la largeur homogène soit encore plus faible ! Bien sûr, pour $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}^{3+}$, c'est loin d'être le cas, notamment à cause des spins nucléaires des ions F^- , et seuls les sauts pour n demi-entier sont observés.

Cas de $\text{PbMoO}_4 : \text{Ho}^{3+}$, séparation des résonances tunnel

Comme nous l'avons déjà mentionné, la décomposition du multiplet fondamental dans le cristal PbMoO_4 conduit à un cas très intéressant, pour lequel l'état fondamental est un quasi-doublet (i.e. deux singulets se transformant selon la même représentation irréductible et très proches l'un de l'autre ~ 0.1 K). De plus, il existe un doublet excité lui aussi très près des singulets (~ 1 K). 'Très près' signifie que la séparation de ces niveaux est inférieure à l'amplitude de l'interaction hyperfine. Le schéma de niveaux est ainsi complètement modifié lorsqu'on introduit l'interaction avec le spin nucléaire, car les états électroniques sont fortement mélangés entre eux par ce couplage. En particulier, il existe de très fortes répulsions de niveaux provenant des états singulets. Le plus important, c'est que tous les champs de croisement d'une résonance donnée sont décalés (mis à part pour $n = 0$). A très basse température, on s'attend donc à pouvoir *discriminer les différents canaux tunnel à partir de la position des champs de sauts*. Il faut en outre une dilution suffisamment importante pour que la séparation des champs de sauts (quelques mT) soit supérieure à leur élargissement (probablement inhomogène, dans ce cas favorable du point de vue des spins nucléaires -oxyde-). Cette situation est tout à fait réaliste puisque la Fig. 8.7 montre des séparations supérieures à la largeur dipolaire attendue pour des concentrations de l'ordre de 0.1%.

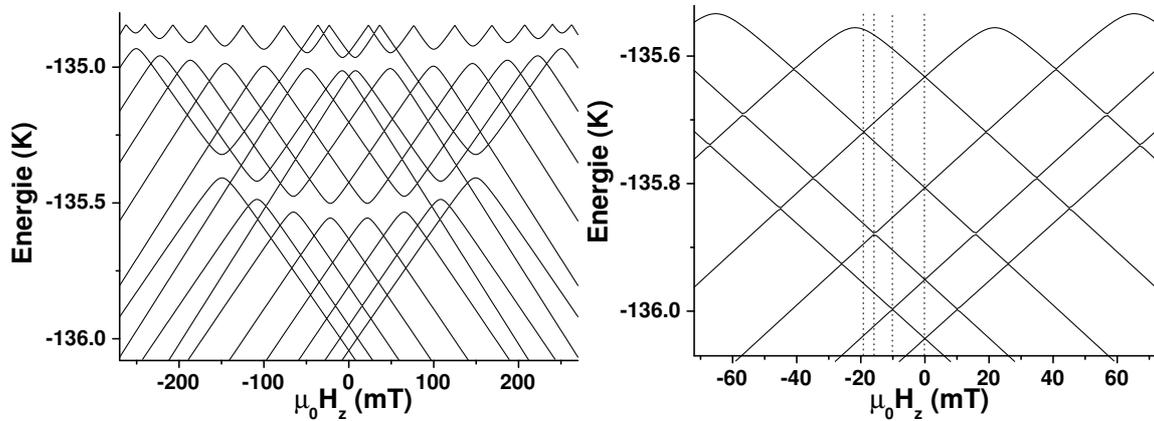


FIG. 8.7 – Dans $\text{PbMoO}_4:\text{Ho}^{3+}$, le champ cristallin favorise un groupe de quatre niveaux d'énergie : un singulet fondamental, un singulet premier état excité de même nature (à environ 0.1 K) et un doublet très anisotrope (à environ 1 K, $g_{\parallel} \approx 12$). L'introduction du couplage hyperfin mélange tous ces niveaux entre eux et favorise un *doublet* comme état fondamental. A gauche, parmi les 17 niveaux d'énergie les plus bas, il existe de très fortes répulsions sur des niveaux excités à cause de la levée de dégénérescence du quasi-doublet. A droite, les champs de sauts associés aux premiers croisements excités sont décalés les uns par rapport aux autres et par rapport au croisement fondamental. Par exemple, les quelques résonances repérées par une ligne en pointillés se produisent pour des champs de -10 mT, -15.6 mT et -19 mT. Cette séparation est supérieure à la largeur des transitions attendue pour un faible dopage en ions Ho^{3+} , de l'ordre de 2 mT pour un dopage d'environ 0.1%. Cette propriété permet de distinguer les différents canaux impliqués dans un effet tunnel du moment magnétique en les discriminant par leur champ de résonance.

Champ transverse

Remarquons pour terminer que la position des niveaux d'énergie d'un ion quasi-isolé n'évolue pas au premier ordre en fonction d'un champ transverse ($g_{\perp} = 0$). L'équidistance est préservée, et on ne s'attend donc pas à une variation significative de T_1 , ni de T_2 , avec H_T si ce dernier n'est pas trop fort (i.e. que la perturbation des niveaux d'énergie est faible par rapport à l'écart entre niveaux et, surtout, par rapport à la fenêtre dipolaire). De plus, une transition tunnel qui implique une valeur Δm plus importante réagit moins fortement à un champ transverse, même si cet argument est probablement moins pertinent comme nous l'avons déjà remarqué.

8.3 Effet d'un champ magnétique transverse

L'application d'un champ magnétique transverse ne semble en effet pas modifier les cycles d'hystérésis obtenus aux grandes vitesses de balayage du champ. Ce comportement, tout à fait différent de celui décrit au 7.2, amène naturellement à penser que la dynamique à un seul ion est moins efficace que les processus de relaxation spin-spin dans ce régime où la température effective de l'échantillon est relativement élevée. La Fig. 8.8 montre l'évolution de quelques sauts d'aimantation en fonction d'un champ transverse au voisinage de $H_z = 0$. Les courbes sont volontairement décalées pour superposer les sauts se produisant pour $n = 1/2$. Ces sauts, comme tous ceux pour n demi-entier, sont indépendants du champ transverse, tout comme le saut $n = 1$ à champ transverse faible. Seul le saut à champ longitudinal nul varie légèrement, ce qui peut suggérer une faible contribution des croisements évités à un ion pour ce saut. Les autres sauts sont inchangés comme le montre le décalage constant entre les différentes courbes mesurées. Comme attendu pour un écart tunnel plus grand, un champ transverse plus important modifie aussi le saut $n = 1$. En champ transverse fort, l'ensemble du diagramme Zeeman est modifié et, en conséquence, les cycles d'hystérésis le sont eux aussi.

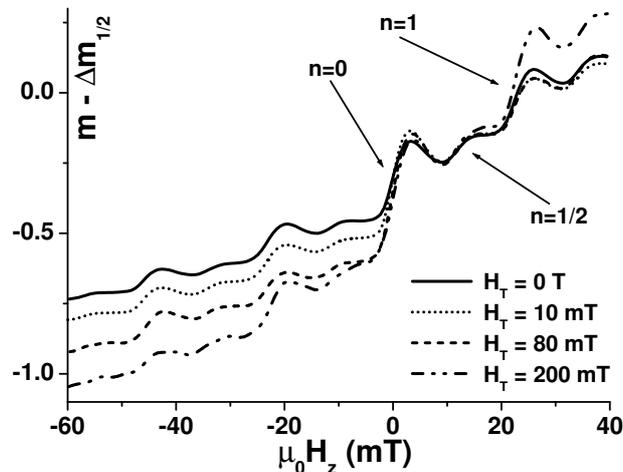


FIG. 8.8 – Evolution d'une partie du cycle d'hystérésis, obtenu pour une vitesse de balayage du champ $v = 0.28$ T/s à $T = 50$ mK, en fonction du champ transverse statique appliqué. Les courbes ont volontairement été décalées pour superposer les sauts indexés $n = 1/2$, i.e. en définissant $\Delta m_{1/2} = m_{1/2}(H_T) - m_{1/2}(0)$. Seul le saut en champ longitudinal nul est affecté en champ transverse faible, comme le montre le décalage constant observé en champs négatifs. Pour des champs transverses plus importants, l'ensemble du cycle d'hystérésis est affecté.

8.4 Détermination expérimentale de la constante hyperfine A_J

A ce stade, on peut choisir d'inverser notre approche du problème en se demandant plutôt *ce que peut apporter le magnétisme mésoscopique à la physique atomique*. Pour cela, revenons sur la détermination de la position des champs de sauts à partir de la Fig. 8.2. Nous avons trouvé $\mu_0 H_n = n \times 23 \pm 0.2$ mT. Pour la première résonance, on trouve aussi $\mu_0 H_1 = 23 \pm 0.2$ mT à partir des cycles lents mesurés à très basse température (les sauts sont moins nombreux mais mieux déterminés). Il est alors important de remarquer que *les champs de sauts ne dépendent que de la valeur de A_J* . En particulier, la valeur de g_{\parallel} n'intervient pas, car la séparation des niveaux hyperfins en champ nul est proportionnelle à g_{\parallel} et que la pente Zeeman l'est aussi. On obtient ainsi (en Kelvin) :

$$A_J = 2g_J\mu_B\mu_0H_1/k_B, \quad (8.2)$$

i.e. que H_1 détermine complètement A_J , les autres paramètres étant des constantes bien connues.

A partir de la valeur mesurée de H_1 , on trouve $A_J \approx 38.6 \pm 0.3$ mK. Remarquons que si la précision de mesure est bonne, il existe sans aucun doute une petite incertitude provenant de l'étalonnage du champ des bobines supra, et ce résultat est à prendre avec précaution, i.e. à un facteur multiplicatif près. La constante de couplage hyperfin peut aussi être déterminée en RPE à partir de la périodicité de la structure hyperfine du spectre mesuré $\mu_0\delta H = 47.9 \pm 0.7$ mT [Magariño76] et on trouve $A_J \approx 40.2 \pm 0.6$ mK. Cependant, cette valeur s'obtient indirectement à partir de la constante A_{\parallel} , telle que $\frac{A_{\parallel}}{g_{\parallel}} = \frac{A_J}{g_J}$. La détermination de la valeur de A_J nécessite donc de connaître celle de g_{\parallel} , avec l'imprécision supplémentaire qui s'en suit. Le magnétisme mésoscopique permet donc une mesure un peu plus précise de la constante de couplage hyperfin, au bémol de l'étalonnage des bobines de champ près. Remarquons enfin qu'une détermination plus précise qu'un pourcent nécessite au minimum d'introduire l'effet du couplage quadrupolaire, dont nous avons vu qu'il ne peut pas être résolu par notre technique de mesure.

8.5 Susceptibilité dynamique

De manière générale, la mesure de la susceptibilité alternative permet de sonder la dynamique de l'aimantation d'un système dans une gamme de fréquence étendue. La dynamique des relaxations croisées peut ainsi être étudiée jusqu'à plus haute température ($T \leq 5$ K) en mesurant la susceptibilité alternative sous un champ longitudinal statique. Dans le même temps, l'effet tunnel thermiquement ac-

tivé contribue à la relaxation en résonance. Dans le cadre de notre étude, nous nous attacherons en particulier à montrer la dépendance en champ de la réponse pour des fréquences inférieures à 1.5 kHz et des températures supérieures à 1.75 K (limites expérimentales du SQUID *Quantum Design*). L'effet des relaxations croisées est clairement observé entre résonances à un ion, dans un monocristal LiYF_4 dopé à environ 0.1%, et une alternance de la largeur de pics en résonance est comparée aux résultats du calcul numérique du temps de relaxation quantique obtenus en tenant compte des interactions spin-phonons (voir le 7.5.1). Les mesures hors résonance permettent d'accéder au temps de relaxation spin-phonons et de mettre en évidence le processus Orbach au delà de 2 K.

Réponse dynamique

La réponse dynamique du système à une excitation périodique $H = H_0 e^{i2\pi ft}$, colinéaire à l'axe \vec{c} et de faible amplitude ($H_0 = 4$ Oe dans nos mesures), est décrite par une composante en phase χ' (dispersion) et une composante en quadrature χ'' (dissipation), avec $\bar{M} = \bar{\chi} \cdot \mu_0 \vec{H}$ en notation complexe. Si la relaxation du système est dominée par un seul temps de relaxation, la susceptibilité alternative est décrite par les formules de Debye (où χ_0 est la susceptibilité quasi-statique et f_0 une fréquence caractéristique) :

$$\chi'(f) = \frac{\chi_0}{1 + (f/f_0)^2}, \quad \chi''(f) = \frac{\chi_0 \cdot f/f_0}{1 + (f/f_0)^2}. \quad (8.3)$$

Cette situation est réalisée dans le cas d'un potentiel dominé par une seule barrière d'énergie. Les systèmes concentrés présentent généralement une distribution de barrières d'énergie qui se traduit par une distribution de temps de relaxation. L'allure des courbes de susceptibilité alternative est alors modifiée. Un modèle de distribution de barrières permet alors d'ajuster 'à la main' les courbes mesurées [Reich90].

8.5.1 Rôles de la fréquence d'excitation et de la température

En dehors des champs de sauts et en dessous de $T = 3$ K, la dynamique du système est suffisamment lente pour pouvoir observer un pic sur la courbe de réponse en quadrature, comme le montre la dépendance en fréquence pour les champ $H_z = 80$ Oe et $H_z = 380$ Oe sur la Fig. 8.9a (les résultats sont identiques pour les deux champs). Pour ces champs, le diagramme d'Argand $-\chi''(f)$ en fonction de $\chi'(f)$ est quasi-circulaire et les courbes sont décrites par les formules de Debye. Il existe donc un temps de relaxation dominant, attribué aux interactions spin-phonons. En effet, sur cette gamme de température, la fréquence caractéristique des fluctuations suit une 'loi d'Arrhénius' (cf. Fig. 8.9b) pour laquelle on trouve une barrière de l'ordre de

10 K et un temps microscopique $\tau_0 \approx (3.7 \pm 0.2) \times 10^{-5}$ s. Très probablement, cette loi exponentielle correspond plutôt à la variation thermique de T_1 selon un processus de type Orbach. Il est intéressant de remarquer au passage que la dynamique apparente est ralentie moins rapidement à basse température, ce qui correspond au passage à un processus dominant à un phonon. A encore plus basse température, on pourrait en outre s'attendre à observer des écarts à la variation thermique du temps de relaxation donné par le processus direct, en raison de la thermalisation plus difficile de l'échantillon (phonon bottleneck).

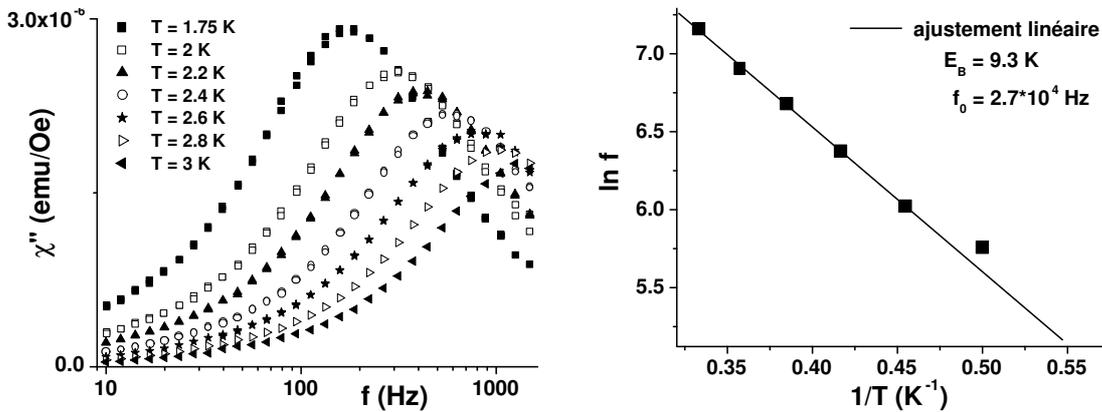


FIG. 8.9 – A gauche : Dépendance en fréquence de la réponse dynamique (la plus lente pouvant être mesurée dans $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ à ces températures) pour les champs $H_z = 80$ Oe et $H_z = 380$ Oe, et pour différentes températures. A droite : Variation logarithmique de la fréquence propre en fonction de $1/T$ mettant en évidence le processus Orbach pour $T \geq 2.2$ K. La dynamique du système entre les champs H_n (résonances à un ion et relaxations croisées) est donc bien dominée par les interactions spin–phonons.

En revanche, pour tous les autres champs, la dynamique du système est trop rapide pour $T > 1.75$ K (cf. Fig. 8.10). Il n'est pas possible de dire si un seul temps domine la relaxation, et encore moins de déterminer sa fréquence caractéristique.

8.5.2 Effet d'un champ statique : observation de l'effet tunnel thermiquement activé et de la relaxation spin–spin

Néanmoins, la forte dépendance en champ des fluctuations du système permet d'observer des courbes de susceptibilité tout à fait caractéristiques des mécanismes de renversement du moment magnétique par effet tunnel. D'un point de vue qualitatif, les mesures s'interprètent facilement sur la base du modèle de Debye, comme discuté sur la Fig. 8.11. A fréquence fixe, un ralentissement de la dynamique s'accompagne d'une diminution de la composante en phase de la réponse, et d'une

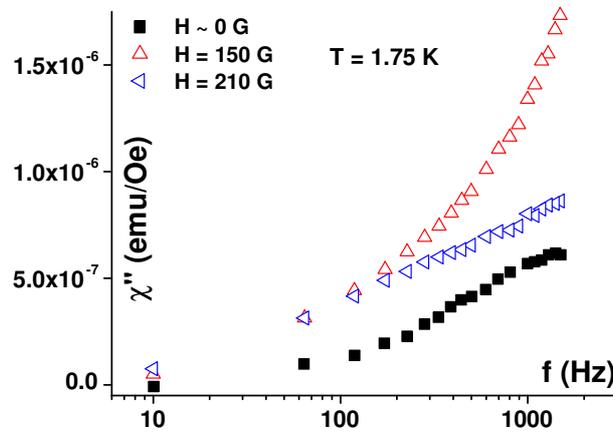


FIG. 8.10 – Pour la plupart des champs H_z , la dynamique du système est trop rapide pour déterminer la fréquence propre du système, même pour $T = 1.75$ K.

augmentation (diminution) de la composante en quadrature si la fréquence propre est supérieure (inférieure) à la fréquence de mesure.

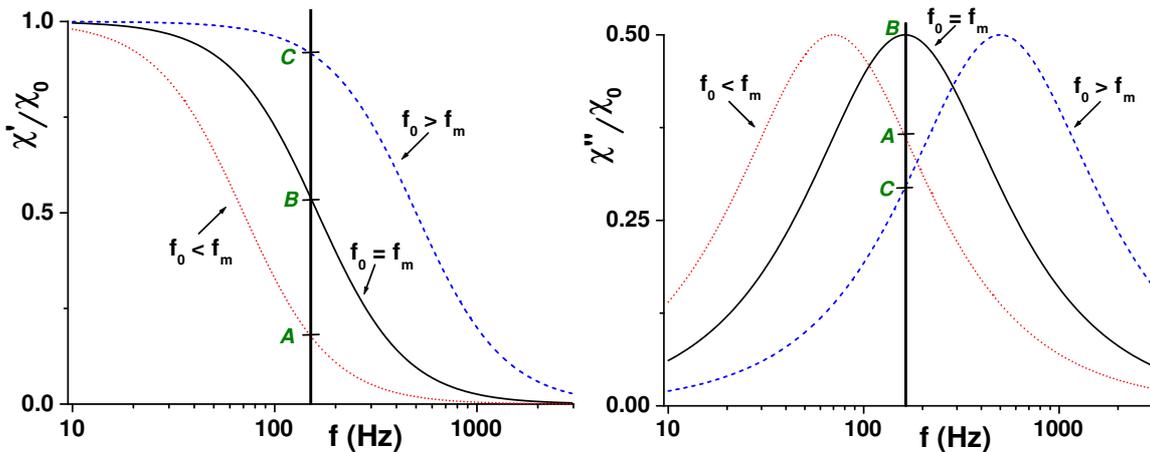


FIG. 8.11 – Variation du signal mesuré à la fréquence fixe f_m (trait vertical) selon la valeur de $f_0(H_z)$, la fréquence caractéristique des fluctuations du système -points A, B ou C-. L'amplitude de la réponse est modifiée de manière significative au voisinage d'un champ de résonance, i.e. lorsque la dynamique est accélérée par la relaxation spin-spin et/ou par l'effet tunnel à un ion thermiquement activé. Comme suggéré, la réponse en phase augmente si $f_0(H_z)$ augmente. En revanche, le signal en quadrature peut soit augmenter, soit diminuer selon que $f_0(H_z) < f_m$ ou $f_0(H_z) > f_m$.

Sur la Fig. 8.12, on peut effectivement observer la variation non monotone de la dynamique du système. Cette dernière est accélérée pour tous les champs H_n qui

apparaissent dans le diagramme Zeeman (cf. Fig. 8.4). On distingue à nouveau deux séries de pics différentes, correspondant aux valeurs entières ou demi-entières de n . Dans tous les cas pour $f = 163$ Hz, la réponse en phase augmente au voisinage de H_n et la réponse en quadrature diminue. Ce comportement montre que, dans la gamme de température étudiée, la dynamique des fluctuations du système de spins est toujours plus rapide que la fréquence d'excitation $f = 163$ Hz.

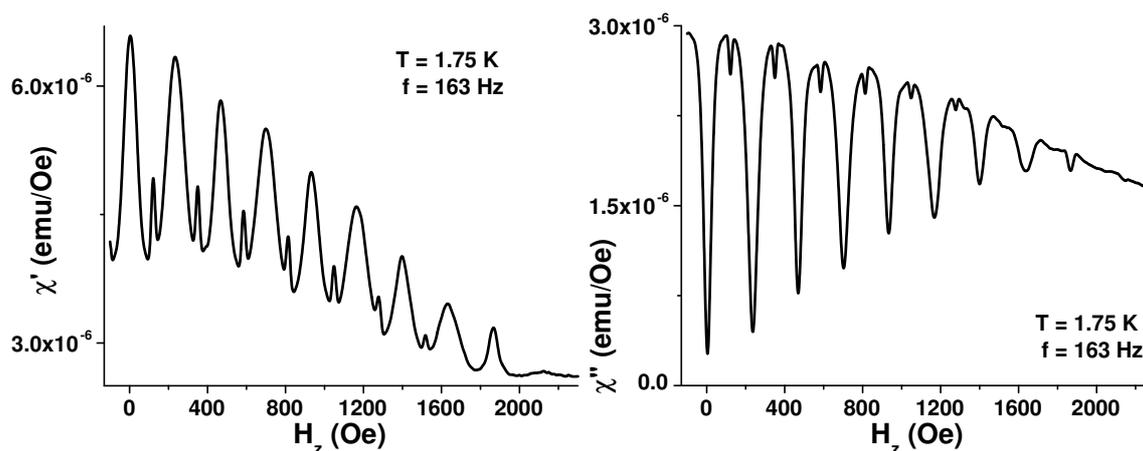


FIG. 8.12 – Dépendance en champ de la réponse dynamique à $T = 1.75$ K et pour une fréquence d'excitation $f = 163$ Hz. La variation non monotone est associée à une accélération résonante de la dynamique du système pour tous les champs H_n discutés auparavant (la fréquence propre étant toujours supérieure à 163 Hz).

L'évolution de la réponse à 163 Hz en fonction de la température est décrite dans la Fig. 8.13. Comme la dynamique s'accélère quand la température augmente, la dissipation tend à disparaître et la réponse en phase se rapproche de plus en plus de la susceptibilité quasi-statique χ_0 d'un système paramagnétique (χ_0 est constante dans les champs accessibles et pour les températures étudiées, i.e. que $M(H)$ est linéaire). La tendance est analogue pour une fréquence de mesure plus importante (voir la Fig. 8.14, mesure à 801 Hz).

En revanche, l'allure de la courbe de dissipation est singulièrement différente à basse température si on augmente la fréquence de mesure, comme le montre la Fig. 8.14. On peut maintenant observer un maximum de la réponse en quadrature autour de chaque résonance, et surtout un 'trou' au voisinage de H_n avec n entier. Ce comportement permet de distinguer le mécanisme de relaxation quantique à un ion thermiquement activé (pic principal) de la dynamique due aux interactions entre spins (trou). La largeur du trou est indépendante de la température en dessous de 2 K environ et correspond à la fenêtre dipolaire (relaxation plus rapide, i.e. $T_2 < \tau_{\text{tunnel}} < T_1$, où τ_{tunnel} représente le temps de relaxation quantique à un ion thermiquement activé). A plus haute température, la fréquence propre associée à

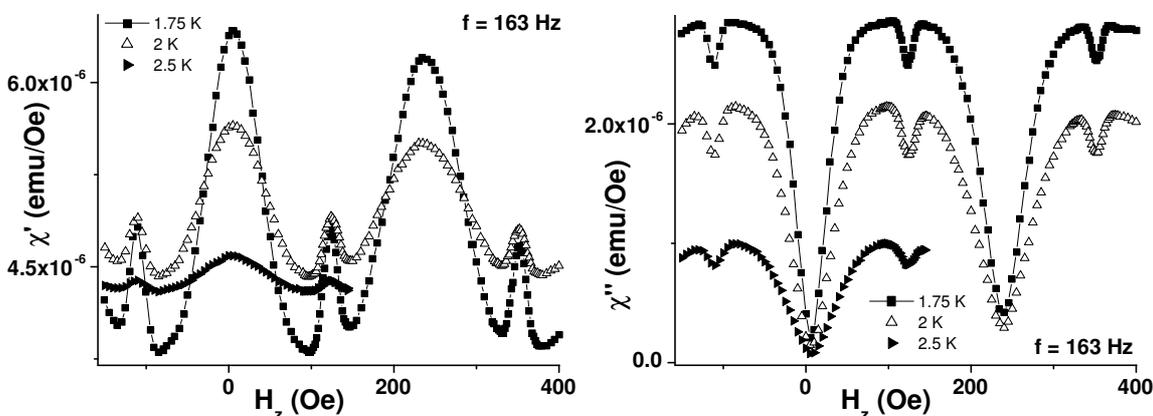


FIG. 8.13 – Dépendance en champ et en température de la susceptibilité, mesurée à 163 Hz, pour les résonances $n = -1/2, 0, 1/2, 1$ et $3/2$. La mesure effectuée à $T = 1.75$ K montre clairement une différence sur la largeur de la transition d'une résonance paire ($n = 0$) et d'une résonance impaire ($n = 1$) -voir le 8.5.3-.

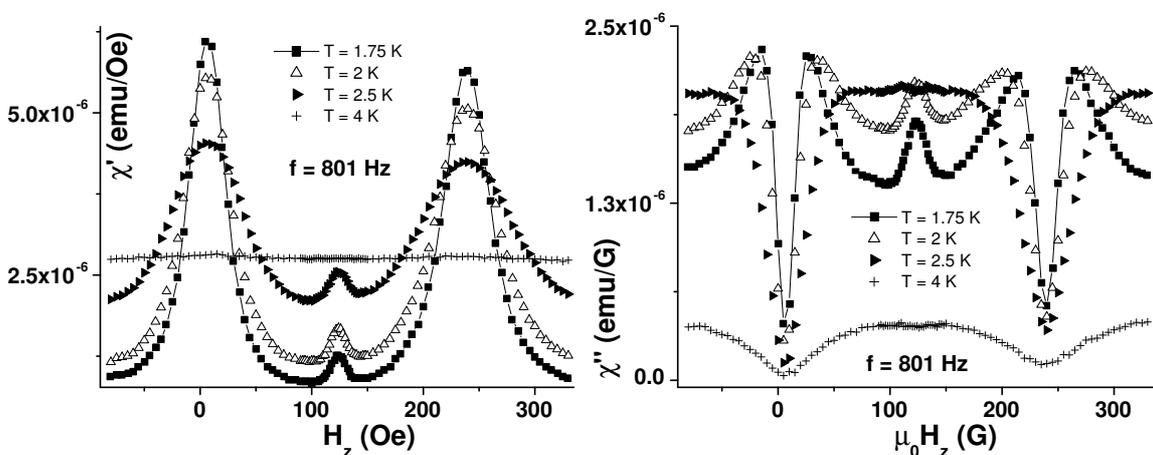


FIG. 8.14 – Dépendance en champ et en température de la susceptibilité, mesurée à 801 Hz, pour les résonances $n = 0, 1/2$ et 1 . Pour chaque champ de résonance à un ion (n entier), la dynamique est modifiée à basse température et la mesure montre un changement de régime qui se matérialise par l'apparition d'un trou dans le pic de dissipation (lié aux transitions tunnel décalées par les interactions dipolaires). La largeur du pic observé vers 120 Oe est indépendante de la température (fenêtre dipolaire), tout comme celle des trous à basse température.

la relaxation quantique à un ion devient supérieure à la fréquence de mesure, la courbure change de signe et la largeur est alors dominée par les phonons. De plus, pour toutes les fréquences de mesure, la largeur des petits pics ou creux, attribués à la relaxation spin–spin entre résonances, est dans tous les cas indépendante de la température. Il est aussi intéressant de remarquer qu’entre les résonances à un ion on mesure, à 801 Hz, un pic dans la dissipation (processus de co-tunnel à deux ions) alors que pour ces résonances on trouve un creux. Ce comportement suggère fortement que *la nature de la relaxation spin–spin est différente en résonance et entre résonances*. En particulier, la fréquence propre des relaxations croisées est plus importante en résonance avec n entier (les transitions de type TD, à l’origine du creux, dominent la relaxation), alors que la dynamique de co-tunnel est moins rapide avec $f_0 \sim 1$ kHz à 2 K (entre résonances à un ion, il n’y a que des transitions de type CO, à l’origine du pic pour les résonances avec n demi-entier). Ce comportement est en accord avec les plus faibles répulsions de niveaux attendues pour les transitions CO par rapport aux transitions TD (ΔM plus grand), donc une dynamique quantique plus lente. Pour résumer, dans cette gamme de température, on a $T_2(TD) < T_2(CO), \tau_{tunnel} < T_1$.

8.5.3 Effet de parité dû au spin nucléaire

Une analyse plus approfondie des mesures montre que la largeur des pics mesurés en résonance avec n entier est plus importante quand n est impair et plus étroite pour les valeurs paires de n . L’effet est nettement visible sur la Fig. 8.13 pour les résonances $n = 0$ et $n = 1$ à $T = 1.75$ K, d’autant plus qu’il conduit à une légère dissymétrie dans les ‘pieds’ des transitions pour lesquelles n est demi-entier. Cette propriété existe pour toutes les résonances. Elle rappelle l’alternance observée lors du calcul du temps de relaxation quantique thermiquement activé (cf. Fig. 7.17) et, en particulier, la largeur plus importante des résonances impaires (écarts tunnel plus importants). Pour ces températures de mesure, la largeur des résonances est dominée par les phonons et il paraît assez logique de retrouver ce résultat.

8.5.4 Effet de la concentration

L’augmentation des interactions dipolaires modifie de manière significative l’allure de la réponse en quadrature, comme le montre la Fig. 8.15. La variation plus progressive du signal et l’élargissement plus important des niveaux ne permettent pas d’observer une variation de pente significative entre résonances à un ion. En revanche, on mesure plus facilement l’effet de la transition $n = 10$ due aux interactions spin–spin. L’allure générale de la courbe montre que la dissipation augmente à champs faibles avant de diminuer de manière monotone. Ce comportement peut être dû à des effets de paires couplées dans un état antiparallèle, par les interactions di-

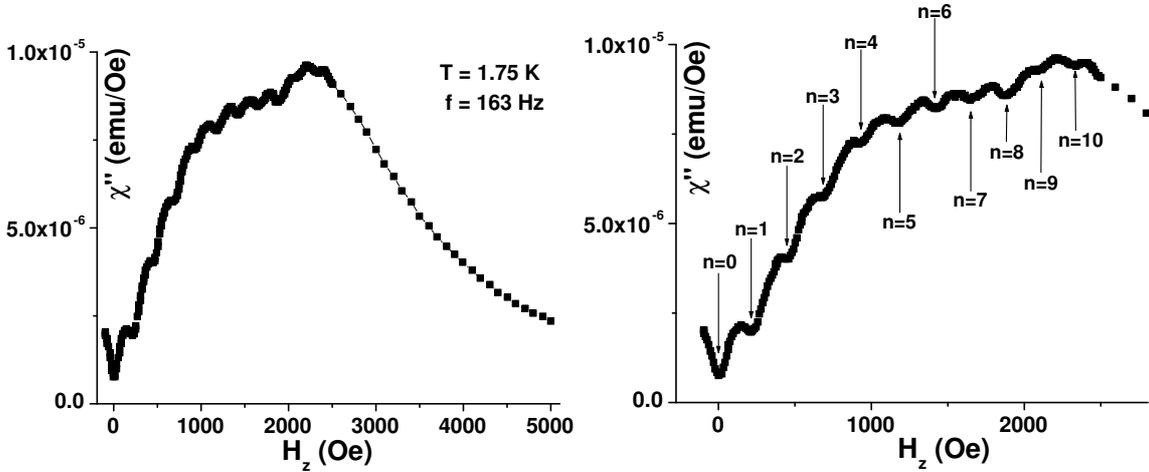


FIG. 8.15 – Dissipation dans le cristal $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ dopé à 1%. A gauche, vue d'ensemble. A droite, on mesure clairement l'effet des croisements à deux spins pour la valeur $n = 10$.

polaires entre plus proches voisins, et qui sont réorientées par le champ appliqué. En effet, une telle paire ne réagit pas à la très faible excitation appliquée suivant l'axe facile, ce qui diminue le nombre de moments magnétiques participant à la réponse du système. En revanche, ce nombre augmente en champ appliqué et l'amplitude du signal mesuré aussi. Pour des champs encore plus forts, tous les spins sont de plus en plus alignés et la dissipation décroît progressivement.

8.6 Dynamique d'une paire d'ions Ho^{3+} quasi-isolée

A cause de la compensation de charge qui peut se produire dans un cristal ionique non magnétique lors du dopage avec un ion de valence différente de celles de ses constituants, et dont nous avons déjà parlé au 7.4.1, il existe des matériaux permettant de stabiliser des paires de terres rares, diluées. C'est le cas du cristal (trigonal) CsCdBr_3 (D_{6h}^4). Dans ce composé, un ion Ho^{3+} est localisé sur un site de symétrie C_{3v} et possède une structure de niveaux analogue au cas de LiYF_4 , soit un doublet fondamental (g_{\parallel} est plus petit) et un singulet premier excité à environ 9.6 K pour un ion isolé (8 K pour un ion au sein d'une paire). Pour un dopage d'environ 1%, la plupart des ions Ho^{3+} forment une paire d'ions, distants d'environ 5.9 Å, orientée selon l'axe 3 et le couplage dipolaire, dominant, est ferromagnétique. La compensation de charge favorise la formation du complexe $\text{Ho}^{3+}-\text{Cd}^{2+}-\text{Cd}^{2+}-\text{Ho}^{3+}$, de symétrie D_{3d} . A priori, il peut exister une légère distorsion qui abaisse la symétrie (voir [Chaminade91, Mujaji93]), mais d'autres travaux sont contradictoires (voir [Malkin98]). Les premières mesures d'aimantation que nous avons effectuées à

très basse température ne montrent pas d'hystérésis et laissent donc penser que la symétrie est effectivement abaissée.

Il existe un second système présentant un intérêt tout particulier. Le cristal $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2$, monoclinique ($P2_1/c$), contient naturellement des paires de terres rares, distantes d'environ 4.3 Å, centro-symétriques et isolées les unes des autres dans une maille relativement grande ($a \approx 9.6$ Å, $b \approx 11.6$ Å, $c \approx 17.8$ Å et $\beta \approx 91.4^\circ$, avec deux motifs par maille) [Bleaney90]. Il n'y a aucun élément de symétrie locale au site Ln³⁺. Dans une paire d'ions Ho³⁺ ou Tb³⁺, la terre rare possède un singulet fondamental. En revanche, un ion Tb³⁺ isolé (par exemple, si le système est dilué avec La³⁺) présente un quasi-doublet. Le thulium représente un cas véritablement intéressant. En effet, l'état fondamental d'ion Tm³⁺ isolé est un singulet tandis que celui du même ion au sein d'une paire est un doublet, malgré la très basse symétrie locale. Ce comportement rappelle fortement l'inversion de symétrie de la fonction d'onde que nous avons déjà évoquée, même si la température de mesure est plus élevée dans ce cas (l'amplitude du couplage est cependant comparable).

Chapitre 9

Perspectives

Nous allons maintenant chercher à discuter les nombreuses perspectives de ce travail de thèse, sur la base de quelques résultats préliminaires *très encourageants* obtenus dans un cristal non magnétique isolant, semi-conducteur ou conducteur.

En particulier, l'observation d'une dynamique quantique lente du moment magnétique d'ions Ho^{3+} dans un monocristal CaWO_4 , isolant et surtout *transparent* dans le visible, en fait un candidat de choix pour l'observation de la *cohérence quantique en magnétisme*. D'un autre côté, la dilution de ces mêmes ions de terres rares dans un semi-conducteur semi-magnétique pourrait permettre d'étudier en détail les *effets de dissipation/décohérence dus aux porteurs libres*. Enfin, cette étude est justifiée par l'observation d'une trace du comportement mésoscopique d'un ion Ho^{3+} dilué dans une matrice métallique uniaxiale. De plus, à condition que la concentration soit suffisamment importante, les couplages entre terres rares conduisent à l'établissement de *phénomènes collectifs* à basse température, en particulier d'une phase de type verre de spin. Le rôle des fluctuations quantiques sur la stabilité des comportements collectifs est un domaine d'intérêt croissant, bien que complexe, qui est encore relativement peu étudié en magnétisme.

9.1 Magnéto-optique et Cohérence quantique

En magnétisme, la cohérence quantique dans des systèmes mésoscopiques, localisés, n'a toujours pas été observée. Parmi les raisons qui expliquent les échecs passés, on trouve des temps de décohérence très rapides (de l'ordre de la micro-seconde), même à très basse température (à cause du bain de spins nucléaires), mais aussi des périodes de Rabi qui peuvent être très longues en régime mésoscopique. En particulier, l'observation des oscillations de Rabi est une condition nécessaire à la *manipulation contrôlée* d'états intriqués de bits quantiques, et nécessite donc des temps de cohérence plus longs que la période d'oscillation. Malgré ces difficultés, on peut accélérer la dynamique quantique en appliquant un champ magnétique transverse,

et donc fortement diminuer la période des oscillations dans l'état de superposition non stationnaire obtenu en résonance. Le réel 'point noir' de ces mesures en magnétisme moléculaire est lié au temps de décohérence. En effet, il est non seulement difficile de faire abstraction des spins nucléaires, mais les techniques expérimentales elles-mêmes ne permettent pas de mesurer une dynamique aussi rapide (des mesures résolues en temps au voisinage de la micro-seconde ne sont pas monnaie courante, ni en RMN, ni en RPE).

De ce point de vue, les ions de terres rares jouent un rôle tout particulier. Comme on vient de le voir, il n'y a quasiment pas de spins nucléaires dans le cristal CaWO_4 (une sélection isotopique du tungstène permettrait même de ne plus avoir du tout de couplages hyperfins!). De plus, les temps de relaxation spin-spin et spin-phonons peuvent être relativement longs à basse température. Les temps de décohérence attendus sont donc plus longs que la micro-seconde. Sans aucun doute, un des aspects les plus originaux est d'avoir un cristal transparent dans le visible. Nous avons ainsi la possibilité d'envisager une mesure de *magnéto-optique* avec des résolutions temporelles très petites. De plus, le couplage entre la source de lumière cohérente et l'échantillon peut être très faible, car il existe de larges bandes spectrales qui dissipent très peu d'énergie (ou même pas du tout). En particulier, une méthode de mesure très performante, par effet Faraday, de la dynamique d'ions de terres rares extrêmement dilués a été développée par G. Kozlov et V. Zapasskii [Zapasskii99], avec lesquels des contacts très sérieux ont été pris pour développer une expérience analogue à très basse température dans le cadre d'un projet Franco-Russe (INTAS). Remarquons qu'un projet allant lui aussi dans ce sens est en cours de développement à IBM en Californie (R. Macfarlane, IBM-Almaden). La détection optique peut aussi être combinée à une technique de RMN pulsée [Erickson77, Shelby78, Wald92] ou utilisée seule (mesure d'écho de photon [Ganem91]) pour étudier en détail la dynamique des spins nucléaires. Des expériences analogues en présence de centres tunnel seraient très intéressantes. Toutes ces études sont bien sûr stimulées par le développement de l'information quantique, ou tout au moins d'expériences cherchant à préparer et à manipuler de manière contrôlée des états intriqués.

Pour compléter la discussion des mesures préliminaires effectuées sur $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$, nous présentons des résultats sur l'effet d'un champ magnétique transverse qui mettent clairement en évidence un effet 'parasite', lié à la *compensation de charge par des sites lacunaires*. En effet, la Fig. 9.1 montre que de petits sauts d'aimantation régulièrement espacés se développent en champ longitudinal fort lorsqu'un champ transverse est appliqué. Ce comportement est caractéristique de la présence d'une *seconde direction facile* dans le système. Dans ce cas, la projection du champ statique, transverse au premier axe facile, le long de cette seconde direction modifie la valeur du champ longitudinal appliqué, d'où un décalage des marches quand H_T augmente. Dans CaWO_4 , un ion Ho^{3+} substitue un cation Ca^{2+} . Si on fixe le rapport

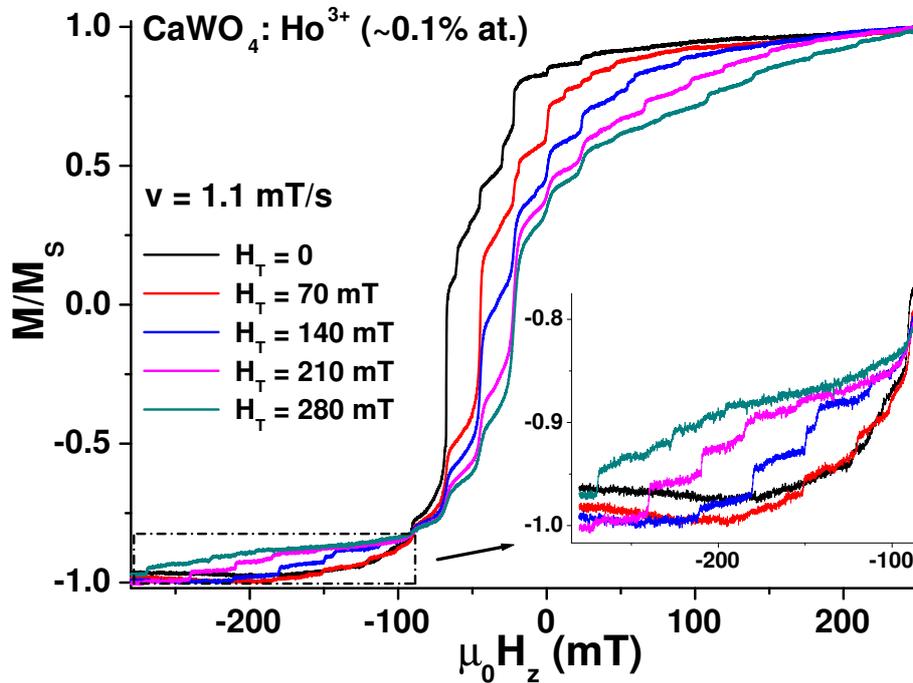


FIG. 9.1 – Effet d'un champ transverse constant appliqué pendant le balayage du champ H_z , à $T = 40$ mK. En champ fort, le développement de marches montre la présence d'un désordre de champ cristallin lié à la nature du centre de compensation de charge -lacune de Ca^{2+} -. Environ 10% des ions ont un environnement perturbé qui se traduit par une désorientation de leur axe facile par rapport à celui des autres ions.

deux ions holmium pour trois calcium, afin de respecter la compensation de charge lors du dopage, la croissance conduit à la formation de lacunes qui peuvent modifier légèrement l'environnement de champ cristallin (avec, en particulier, une rotation de l'axe facile). Dans ce cas, le centre de compensation de charge est relativement proche de l'ion substitué et son effet se traduit par l'existence des sauts supplémentaires qui se déplacent en fonction de H_T pour tous les ions dont l'environnement de champ cristallin est modifié par la compensation de charge. Pour pallier ce problème, une solution consiste à introduire un second dopant (i.e. un ion Na^+) pour éviter la formation de lacunes. De plus, des études optiques tendent à montrer que ce centre de compensation de charge est suffisamment éloigné des ions Ho^{3+} cette fois pour ne pas modifier leur champ cristallin de manière significative.

Enfin, des mesures préliminaires du traînage aux temps courts en fonction du champ H_T appliqué montrent clairement une évolution qualitative différente pour les croisements fondamentaux des résonances $n = 0$ et $n = 1$, soit un effet de parité de spin (voir la Fig. 9.2).

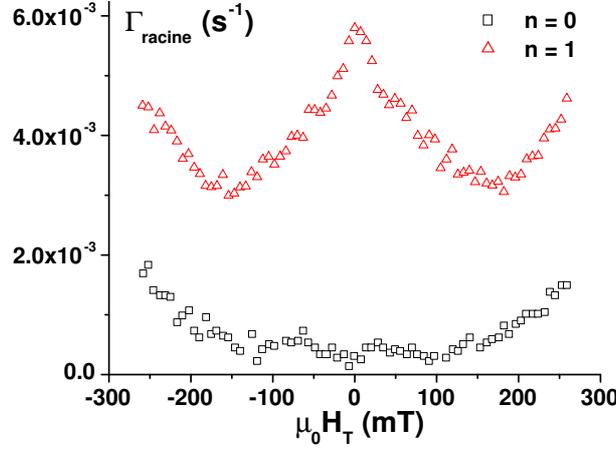


FIG. 9.2 – Evolution du taux de relaxation dans le régime ‘racine’ à 40 mK en fonction du champ transverse pour $n = 0$ et $n = 1$. Les comportements sont en accord avec l’effet de parité attendu. Notamment, un ralentissement de la dynamique du croisement fondamental pour $\mu_0 H_1 = 23$ mT est observé pour des champs faibles comparables à ceux calculés dans le cas, très proche, de LiYF_4 (voir la Fig. 7.9). Il est important de remarquer qu’aucune précaution n’a été prise pour réduire le chauffage -la relaxation mesurée est relativement rapide- ; ces mesures préliminaires servent uniquement à montrer que l’effet existe.

9.2 Dissipation et décohérence induites par les porteurs libres : semi-conducteurs semi-magnétiques dopés en ions Ho^{3+}

Les semi-conducteurs semi-magnétiques dopés en ions Ho^{3+} sont censés jouer un rôle capital dans l’étude détaillée de l’effet d’un bain de porteurs libres (électrons ou trous de conduction) sur les fluctuations quantiques d’un moment magnétique quasi-isolé en régime mésoscopique. L’utilisation de structures à modulation de dopage (électrique) pourrait permettre d’étudier la dynamique d’ion de terres rares localisés dans un puits quantique, dont la densité de porteurs peut être contrôlée par une tension de grille, sans fortement affecter l’environnement de champ cristallin des ions magnétiques. Pour l’instant, les semi-conducteurs semi-magnétiques (SCSM) sont principalement dopés avec des éléments du groupe du fer pour étudier les comportements collectifs induits par le gaz de porteurs libres [Dietl00]. Ces études très intéressantes s’inscrivent dans le cadre du développement de l’électronique de spin, et les ramifications vers l’information quantique sont évidentes. Remarquons aussi qu’à l’opposé plusieurs groupes utilisent des terres rares comme dopants (ions quasi-isolés et faiblement couplés -pas de phénomènes collectifs-) pour le développement de dispositifs utilisés en opto-électronique.

Pour mettre en évidence les effets mésoscopiques d'ions de terres rares dans un semi-conducteur, nous avons mis en place une collaboration avec Z. Golacki (Academy of Sciences, Varsovie) pour réaliser des échantillons *massifs* dopés en ions Ho^{3+} . Pour l'instant, nos premières études récentes montrent un effet de la quantification des niveaux dans un cristal cubique de PbSe. Par exemple, sur la Fig. 9.3, un cycle lent ($v = 8.7 \text{ mT/s}$) mesuré à $T = 40 \text{ mK}$ montre une accélération de la dynamique au voisinage du champ nul (résonance $n = 0$), ainsi que pour des champs voisins de 92 mT ($n = 4$) et de 122 mT (proche de la résonance $n = 5$ à environ 115 mT). Cependant, la concentration est a priori trop importante, tout comme l'élargissement inhomogène qui en résulte -les cycles ressemblent relativement à ceux obtenus sur $\text{LiYF}_4 : \text{Ho}^{3+} (1\% \text{at.})$, cf. Fig. 7.13-. Il existe quelques systèmes non cubiques, comme GaN, ZnO ou Bi_2Se_3 , mais dont on ne sait pas si le champ cristallin favorise une anisotropie axiale ou planaire.

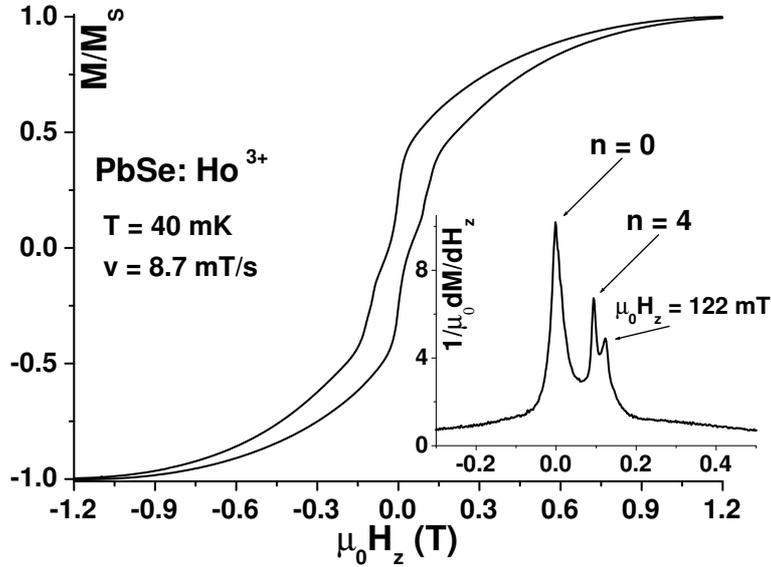


FIG. 9.3 – Effet de la quantification des niveaux d'un ion Ho^{3+} dilué dans un monocristal de PbSe. Le champ est appliqué selon la direction $[100]$.

9.3 Métaux et ions Ho^{3+} faiblement couplés ; Phénomènes collectifs

Afin de justifier l'étude des phénomènes de dissipation/décohérence dus aux porteurs libres dans un SCSM, nous présentons quelques *résultats préliminaires extrêmement importants obtenus dans un métal*, qui montrent que l'effet tunnel peut encore être observé à très basse température et à faible vitesse de balayage *malgré une très forte densité de porteurs*.

Un monocristal du composé YRu_2Si_2 , de symétrie quadratique, est faiblement dopé en ions Ho^{3+} (environ 0.1% at.). Pour ce degré de dilution, les interactions d'échange entre terres rares induites par les porteurs sont suffisamment faibles pour éviter tout phénomène collectif à basse température (dans HoRu_2Si_2 , l'énergie d'échange est de l'ordre de 20 K seulement [Slaski84]). L'anisotropie d'ordre deux est dominante dans ce métal et favorise une direction de facile aimantation colinéaire à l'axe 4 [Szytula91]. A basse température, on mesure des cycles d'hystérésis *dynamiques* dont l'évolution en fonction de la vitesse de balayage est complexe. Comme le montre la Fig. 9.4, l'allure des cycles est modifiée quand on réduit la vitesse et il existe plusieurs 'régimes'. L'hystérèse est d'abord réduite et le cycle devient très carré (à l'image de celui d'une particule monodomaine à anisotropie uniaxiale). Cette évolution peut avoir plusieurs origines comme, par exemple, la présence de courants de Foucault ou un effet de 'chauffage' en présence de faibles barrières d'anisotropie. Dans le même temps, le champ coercitif semble saturer vers une valeur voisine du champ $H_2 = 46$ mT, puis diminue à nouveau (le champ coercitif diminue aussi en fonction de la vitesse pour une nanoparticule classique [Kurkijärvi]).

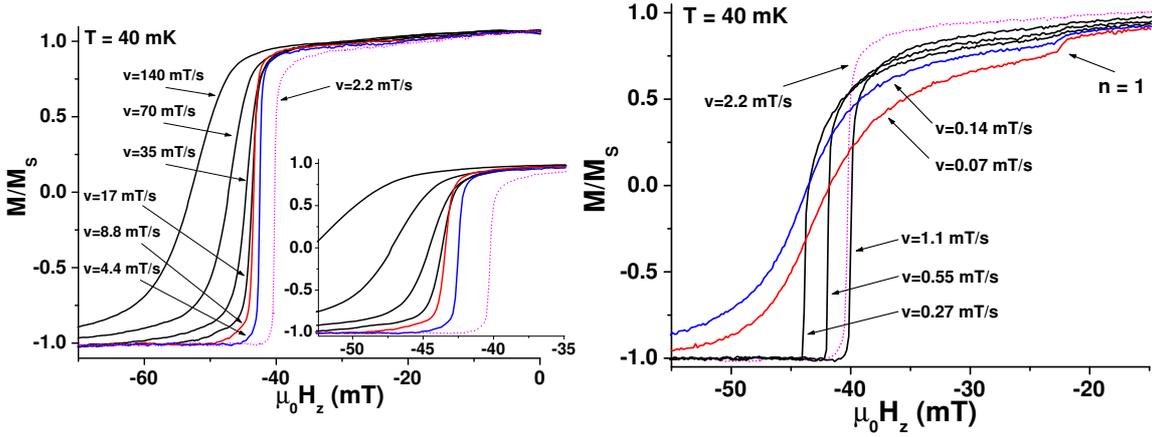


FIG. 9.4 – Evolution des cycles d'hystérésis en fonction de la vitesse de balayage du champ à $T = 40$ mK et en présence d'un champ transverse $H_T = 10$ mT. L'effet de la quantification des niveaux d'énergie n'apparaît que pour les plus faibles vitesses.

Cependant, pour de très faibles vitesses, l'allure des cycles est encore une fois modifiée de manière significative (en particulier, le champ coercitif réaugmente) et un saut d'aimantation se développe pour un champ qui correspond *exactement* à la résonance $n = 1$ (on rappelle à ce titre que, pour une interaction hyperfine d'origine dipolaire dominante, le champ H_1 ne dépend que de A_J -au premier ordre- ; l'interaction de contact due aux électrons de conduction ne semble donc pas significative). Sans champ transverse appliqué, on peut même observer nettement la résonance $n = 2$ (cf. Fig. 9.5). De plus, les cycles mesurés pour $H_T = 0$ et $H_T = 10$ mT

sont différents et laissent donc penser que la marche d'aimantation est en partie liée à la dynamique quantique d'états métastables. Cependant, à ce stade de faible compréhension, on ne peut pas écarter un effet résonant lié aux relaxations croisées entre spins. Par exemple, le saut $n = 1$ n'est pas modifié par un champ transverse faible (mais ce comportement peut aussi résulter de l'existence de fortes répulsions sur les croisements excités). Enfin, l'allure des cycles au voisinage du champ coercitif est aussi modifiée pour les vitesses très faibles. Curieusement, les brusques 'avalanches' qui terminent la relaxation disparaissent, et l'aimantation évolue lentement avec le champ appliqué. Cette évolution lente est sensible à un champ transverse, ce qui pourrait être lié à un effet classique de diminution de hauteur de barrière d'anisotropie.

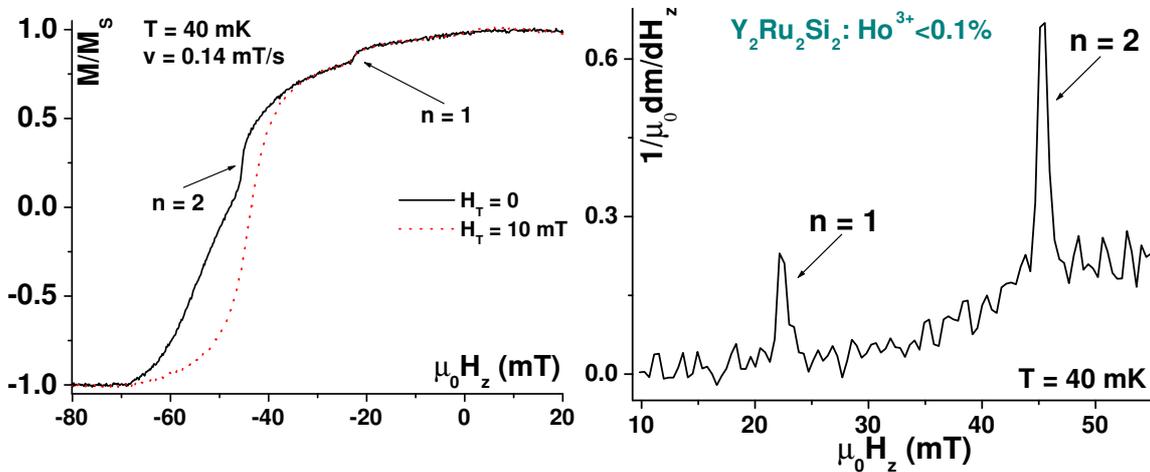


FIG. 9.5 – A gauche, les cycles lents ($v = 0.14$ mT/s) dépendent plus ou moins d'un faible champ transverse appliqué. A droite, la dérivée du demi-cycle mesuré en champs positifs à $T = 40$ mK et $H_T = 0$ montre l'observation de sauts d'aimantation aux résonances $n = 1$ et $n = 2$.

Phénomènes collectifs

Dans le même système métallique, le contrôle du degré de dilution permet d'un côté d'étudier la dynamique d'ions de terres rares faiblement couplés dont le comportement est de nature mésoscopique et, d'un autre côté, les comportements collectifs de ces centres tunnel. En particulier, pour les concentrations intermédiaires, il existe une transition de phase vers un état de type verre de spin à basse température [Fert84, Binder86]. Le rôle des fluctuations quantiques sur la destabilisation de la phase collective a été mis en évidence dans un système isolant -LiYF₄:Ho³⁺ ($\sim 30\%$ at.)- [Wu91]. Cependant, la littérature est loin d'être abondante sur ce sujet qui reste encore complètement ouvert. Il est important de remarquer que les effets de

relaxations croisées entre spins pourraient apporter des éléments de compréhension tout à fait nouveaux dans l'étude de la déstabilisation d'une phase verre de spin par les fluctuations quantiques. Notamment, il est probable que le rapport entre les parties anisotrope et isotrope de l'interaction constitue un paramètre clé, commun aux verres de spins quantiques (force de couplage entre spins intermédiaire ou forte) et à la relaxation quantique à plusieurs spins mésoscopiques (régime de couplage faible). Les fluctuations à plusieurs spins ne sont en effet autorisées que par la partie anisotrope, significative pour les interactions dipolaires mais souvent négligeable, voire nulle, pour les interactions d'échange. Il est très probable que cette raison explique pourquoi les fluctuations quantiques, en magnétisme, ne sont observées que dans des systèmes où les couplages sont dominés par les interactions dipolaires. De ce point de vue, les interactions d'échange véhiculées par un gaz de trous font des semi-conducteurs semi-magnétiques, à base d'éléments $3d$, des systèmes de choix pour étudier l'effet des fluctuations quantiques sur une phase verre de spin induite par des interactions d'échange (l'anisotropie de la bande de valence étant à l'origine d'une anisotropie de l'interaction).

Conclusion

A la question : les ions de terres rares peuvent-ils apporter quelque chose au magnétisme mésoscopique ? Nous répondons sans hésitation, oui ! Et même probablement beaucoup.

Dans ce travail de thèse, nous avons mis en évidence, pour la première fois, le retournement par effet tunnel du moment magnétique d'un ion Ho^{3+} dilué dans un monocristal non magnétique de symétrie quadratique (régime de couplage hyperfin fort). Désormais, les aimants moléculaires n'ont plus le monopole de la mésoscopie en magnétisme. L'intérêt des ions de terres rares dilués tient en outre à la diversité et à la richesse des phénomènes de relaxation observés à basse température. En particulier, l'étude détaillée de la dynamique mésoscopique d'un ensemble d'ions Ho^{3+} nous a permis de mettre pour la première fois en évidence des effets de relaxation quantiques à plusieurs 'spins' mésoscopiques. L'analyse de ces relaxations croisées nous a conduit à distinguer les processus de co-tunnel et les transitions tunnel à un ion décalées sous l'effet de l'interaction avec les autres 'spins', ainsi qu'à souligner l'importance de la partie anisotrope de l'interaction, au delà de l'amplitude de couplage elle-même (régime de couplage faible). L'unique 'défaut' de ces ions quasi-isolés est de rester des objets microscopiques (même si des évolutions à plusieurs corps sont observées), alors que le magnétisme moléculaire introduit la liberté de façonner un éventail d'agrégats de la taille du nanomètre, presque à volonté.

Aimants moléculaires, Ions de terres rares et Molécules à bas spin...

Pour resituer les ions de terres rares par rapport aux agrégats moléculaires, nous avons vu que la dynamique du moment magnétique d'un ion Ho^{3+} dans un cristal à forte anisotropie uniaxiale, comme LiYF_4 , se trouve à la croisée de la dynamique de l'aimantation des molécules à grand spin *et* grande barrière et des molécules à bas spin *ou* à petite barrière. La dynamique du moment magnétique de ces terres rares dans un régime de goulot d'étranglement des phonons (favorisé dans un cristal isolant) n'est pas seulement intermédiaire, mais elle s'étend d'un cas à l'autre selon les conditions expérimentales. Ainsi, cette situation singulière est à l'origine de la diversité du comportement hystérétique des ions mésoscopiques à basse température. Selon la vitesse de balayage du champ magnétique appliqué suivant l'axe facile, on observe *deux régimes de relaxation quantique très différents*. Le premier est

analogue à la relaxation des aimants moléculaires à grand spin et met en évidence un renversement du moment magnétique par effet tunnel à un ion, en dessous de 200 mK. Pour autant, ce régime est nouveau dans le sens où la rotation du moment électronique s'accompagne d'une évolution cohérente du spin nucléaire de la terre rare (couplage hyperfin fort). D'un autre côté, le second régime est tout à fait nouveau en magnétisme mésoscopique, bien que connu depuis longtemps en RPE et en RMN. Revisité en présence d'une forte anisotropie uniaxiale (i.e. en régime tunnel, cette fois), l'effet des relaxations croisées, induites par les interactions dipolaires, a notamment été interprété sur la base d'une représentation à deux ions Ho^{3+} (en présence d'un couplage ou non). Non seulement, la probabilité des transitions tunnel à plusieurs corps nécessite une force de couplage entre 'spins', mais les processus de co-tunnel ne sont autorisés que par la partie anisotrope de l'interaction.

	Aimants moléculaires	Ion Ho^{3+} quasi-isolé
Interactions dipolaires	fixées (≈ 20 mT)	variables
Couplage hyperfin	faible (quelques mT)	fort (~ 160 mT)
Couplage superhyperfin	faible (\sim mT)	faible ($\lesssim 1$ mT) à très faible
Champ cristallin transverse	très faible	fort
Matrice hôte	\pm stable isolante	très stable isolante à métallique

TAB. 9.1 – Comparaison des couplages entre les aimants moléculaires et un ion Ho^{3+} .

Pour résumer, à faible vitesse de balayage ($v \approx 0.1$ mT/s), le système est à l'équilibre thermique avec le cryostat et, en dessous de la température de blocage $T_b \approx 200$ mK, on met en évidence la dynamique quantique du moment magnétique d'un ion Ho^{3+} quasi-isolé fortement couplé à son propre spin nucléaire. Les cycles d'hystérésis mesurés s'interprètent très bien en considérant la dynamique quantique du système *moment électronique-spin nucléaire* aux croisements évités dans une représentation à un seul ion. La relaxation des *états métastables* induits par le champ appliqué se fait par effet tunnel et correspond, plus généralement, à un phénomène de *mécanique quantique non-stationnaire d'un système métastable à l'équilibre thermique*. A plus grande vitesse ($v \approx 0.1$ T/s), les interactions spin-phonons et spin-spin dominant la relaxation. En particulier, à cause du goulot d'étranglement des phonons, les moments magnétiques de terres rares ne sont plus à l'équilibre thermique avec le cryostat. A basse température ($T \lesssim 500$ mK), le système de 'spins' lui-même n'est plus à l'équilibre thermodynamique. On observe alors la relaxation d'un système mis *fortement hors d'équilibre* par les variations rapides du champ appliqué, et qui peut évoluer vers son équilibre interne pour des *valeurs résonantes* du champ grâce aux interactions dipolaires. Les cycles d'hystérésis sont complètement

modifiés par rapport aux précédents. Là encore, on peut trouver une interprétation qualitative très satisfaisante sur la base d'une représentation à deux ions faiblement couplés. Des mesures de susceptibilité alternative, réalisées à plus haute température, nous ont aussi permis d'étudier en détail ces relaxations tunnel 'collectives', en l'absence de 'phonon bottleneck' cette fois, et de mettre clairement en évidence l'effet des transitions tunnel décalées. Ces dernières, tout comme les transitions de co-tunnel à deux ions, sont à l'origine d'anomalies de susceptibilité supplémentaires et ne se produisent qu'à l'intérieur de la fenêtre dipolaire.

Un système modèle

L'ensemble de ces études démontrent clairement le rôle majeur joué par le spin nucléaire de la terre rare. En particulier, lors d'une transition quantique, la rotation du moment électronique d'un ion Ho^{3+} est cohérente à celle de son spin nucléaire. Cette situation de couplage fort est tout à fait remarquable et permet de faire abstraction des effets dissipatifs/décohérents dus au spin nucléaire des ions magnétiques (ce qui n'est pas du tout le cas pour les ions $3d$ -de ce point de vue, certains ions de terres rares sont donc en situation de monopole!-). Nous avons aussi cherché à souligner l'importance des très fortes symétries dans le diagramme Zeeman des niveaux électro-nucléaires de plus basse énergie, dans les deux représentations, indépendamment de l'amplitude du couplage hyperfin ou de celle de l'interaction entre les différents ions dilués. Ces symétries sont la conséquence d'un très fort couplage de champ cristallin (la valeur de g_{\parallel} n'est pas modifiée dans la gamme de champ accessible) *et* de la nature dipolaire du couplage hyperfin à l'origine de l'équidistance des niveaux hyperfins. De plus, il est très probable que l'amplitude relative de la partie anisotrope du couplage joue un rôle déterminant dans l'évaluation des probabilités de transitions de co-tunnel à plusieurs corps. Ces propriétés font des ions Ho^{3+} , dilués dans une matrice à forte anisotropie uniaxiale et faiblement couplés par interactions dipolaires, un système modèle pour l'étude des relaxations croisées en régime tunnel.

Les très nombreuses perspectives de ce travail laissent présager un avenir plutôt confortable pour les ions de terres rares fortement dilués en magnétisme mésoscopique, avec notamment l'étude des effets de dissipation/décohérence dus aux porteurs libres dans un semi-conducteur semi-magnétique. Parallèlement, la possibilité d'étudier un centre tunnel dans un environnement *sans spins nucléaires* autres que ceux des terres rares, associée à l'utilisation de techniques de mesures résolues en temps (magnéto-optique), ouvrent une voie très sérieuse vers l'observation de la cohérence quantique en magnétisme par la mesure des oscillations de Rabi. Enfin, ces résultats apportent des éléments nouveaux pour la compréhension des fluctuations quantiques dans des systèmes désordonnés, comme les verres de spin, et soulignent l'intérêt tout particulier des semi-conducteurs semi-magnétiques dopés en ions $3d$ cette fois.

Annexes

A-1 Environnements de champ cristallin

Les terres rares

Les terres rares sont originaires de Suède. Plus précisément, la plupart de ces éléments ont été découverts à Ytterby, qui a donné son nom à l'ytterbium, à l'erbium, au terbium et à l'yttrium. Quant à l'holmium, ce serait le nom latin de Stockholm. D'après [Klintenberg].

L'ion lié

J. Van Vleck a introduit la notion de potentiel cristallin au début des années 30 pour expliquer les propriétés magnétiques de certains sels de terres rares à basse température [Vleck32]. A l'hamiltonien de l'ion libre H_0 (de symétrie sphérique) vient s'ajouter un terme d'énergie dû à un potentiel électrostatique V_{cc} , le potentiel cristallin, qui satisfait l'équation de Laplace $\Delta V = 0$ et qui possède la symétrie de l'environnement local de l'ion. De manière plus générale, V_{cc} contient tout terme d'interaction entre l'ion magnétique et les orbitales électroniques des ions diamagnétiques voisins (voir [Malkin87, Stevens97]). Dans le cadre du champ cristallin intermédiaire (cas des terres rares), ce terme supplémentaire est faible par rapport à l'écart d'énergie entre deux termes (L,S) et (L',S) de la configuration $4f^n$, et il peut être traité par la théorie des perturbations.

Le potentiel de champ cristallin peut se développer sur la base des harmoniques sphériques (l'indice i court sur tous les électrons) :

$$V_{cc} = \sum_{i,k,q} V_k^q(i) = \sum_i \sum_{k,q} b_k^q Y_k^q(\theta_i, \phi_i), \quad (9.1)$$

où les paramètres b_k^q sont limités à la fois par la symétrie de l'environnement et par l'approximation du modèle de champ cristallin, qui consiste à ne considérer que la configuration fondamentale, soit $(k, \Delta m = q) \leq 2l$. Pour une terre rare ($l = 3$), on a $(k, q) \leq 6$. Les termes de degré k impair n'ont pas d'élément de matrice à l'intérieur

d'une configuration et ne participent donc pas au développement. De plus, s'il existe un plan de symétrie passant par l'axe de quantification, les paramètres b_k^q sont réels.

Un autre description, toujours en terme d'opérateurs monoélectroniques, correspond au développement en polynômes homogènes de degré k , non normalisés et proportionnels à $r_i^k(Y_k^q + Y_k^{q*})$, soit :

$$V_{cc} = \sum_{i,k,q>0} A_k^q P_k^q(x_i, y_i, z_i). \quad (9.2)$$

Il est néanmoins avantageux de remplacer les opérateurs à un électron par des opérateurs équivalents à n électrons qui leur sont proportionnels (théorème de Wigner-Eckart). La base couplée $|J, M\rangle$ convient aux champs cristallins faibles. C'est le cas pour la plupart des ions de terres rares. On peut alors calculer les éléments de matrice de l'opérateur V_{cc} à l'intérieur d'un multiplet J , en utilisant notamment les opérateurs équivalents de Stevens O_k^q , soit :

$$V_{cc} = \sum_{k,q} B_{k,q} O_k^q. \quad (9.3)$$

Les opérateurs de Stevens sont construits à partir des composantes J_x, J_y, J_z du moment cinétique total, et sont tabulés dans [Abragam70]. On peut réexprimer les paramètres $B_{k,q} = \alpha_k A_k^q \langle r^k \rangle$ à l'aide des coefficients de Stevens α_k (respectivement notés, α pour $k = 2$, β pour $k = 4$ et γ pour $k = 6$) et des paramètres $A_k^q \langle r^k \rangle$ utilisés entre autres par [Wybourne]. L'intérêt de cette dernière notation est de séparer une partie qui ne dépend que de la terre rare, les coefficients de Stevens, d'une autre qui dépend principalement de la matrice, les paramètres de Wybourne. Par exemple, pour LiYF_4 on a : $B_2^0/\alpha > 0$, $B_4^0/\beta < 0$ et $B_6^0/\gamma < 0$. Les signes des paramètres de Stevens $B_{k,q}$ dépendent alors du choix de la terre rare.

Groupe ponctuel et hamiltonien de champ cristallin

La symétrie locale du champ cristallin correspond à l'un des 32 groupes ponctuels décrits sur la Fig. 9.6. Sur la base des représentations irréductibles d'un groupe de symétrie locale donné, on peut réduire la représentation D_J associée à l'ion libre à l'aide de la table des caractères.

Les paramètres B_k^q non nuls intervenant dans le développement de champ cristallin pour une symétrie locale donnée sont reportés pour chacun des 32 groupes dans le Tab. 9.2 (pour les opérateurs de Stevens qui n'agissent qu'à l'intérieur d'une configuration $4f^n$). Ces paramètres définissent la forme générale de l'hamiltonien de champ cristallin respectant les symétries ponctuelles d'un groupe.

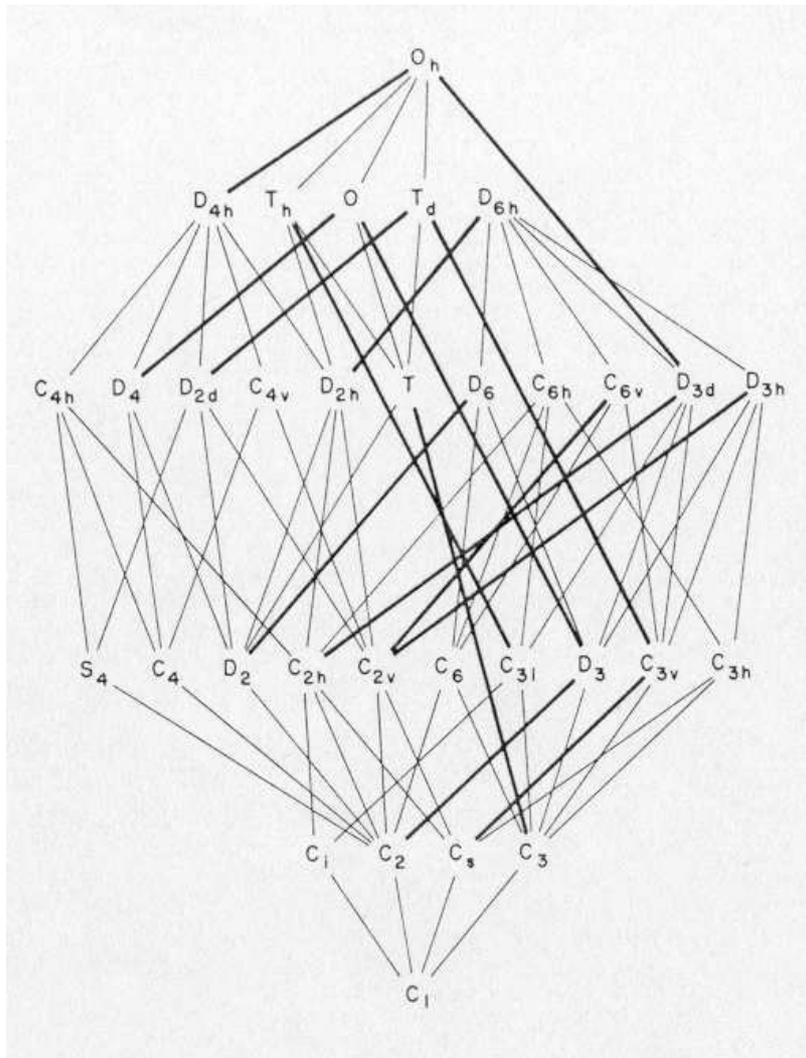


FIG. 9.6 – Les 32 groupes ponctuels. D'après [Koster63].

Groupe ponctuel	Système cristallin	Paramètres de champ cristallin
O_h, T_d, O, T_h, T	Cubique	$B_4^0, \text{Re}(B_4^4), B_6^0, \text{Re}(B_6^4)$
$D_{6h}, D_{3h}, D_6, C_{3h}, C_{6v}, C_{6h}, C_6$	Hexagonal	$B_2^0, B_4^0, B_6^0, \text{Re}(B_6^6)$
D_3, D_{3d}, C_{3v}	Trigonal	$B_2^0, B_4^0, \text{Re}(B_4^3), B_6^0, \text{Re}(B_6^3), \text{Re}(B_6^6)$
C_3, S_6	Trigonal	$B_2^0, B_4^0, \text{Re}(B_4^3), B_6^0, B_6^3, B_6^6$
$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4$	Tétragonal	$B_2^0, B_4^0, \text{Re}(B_4^4), B_6^0, \text{Re}(B_6^4)$
C_4, C_{4h}, S_4	Tétragonal	$B_2^0, \text{Re}(B_2^2), B_4^0, \text{Re}(B_4^2), \text{Re}(B_4^4), B_6^0, B_6^4$
D_2, D_{2h}, C_{2v}	Orthorhombique	$B_2^0, \text{Re}(B_2^2), B_4^0, \text{Re}(B_4^2), \text{Re}(B_4^4), B_6^0, \text{Re}(B_6^2), \text{Re}(B_6^4), \text{Re}(B_6^6)$
C_2, C_{2h}, C_{1h}	Monoclinique	$B_2^0, \text{Re}(B_2^2), B_4^0, B_4^2, B_4^4, B_6^0, B_6^2, B_6^4, B_6^6$
C_1, C_i	Triclinique	$B_2^0, \text{Re}(B_2^1), B_2^2, B_4^0, B_4^1, B_4^2, B_4^3, B_4^4, B_6^0, B_6^1, B_6^2, B_6^3, B_6^4, B_6^5, B_6^6$

TAB. 9.2 – Paramètres de champ cristallin autorisés par les symétries d'un groupe ponctuel donné. Les coefficients B_k^q sont réels pour $q = 0$ et peuvent être complexes sinon. Dans ce dernier cas, si la partie imaginaire est nulle, le coefficient est précédé du symbole *Re*. D'après [Walter].

A-2 Spins nucléaires des ions diamagnétiques

Le Tab. 9.3 décrit les différents isotopes des ions diamagnétiques possédant un spin nucléaire, et leur proportion relative à l'ensemble des isotopes stables d'un élément donné, avec ou sans spin nucléaire. Seules les espèces qui nous intéressent directement dans ce travail de thèse ont été reportées.

Isotope	abondance naturelle (%)	moment nucléaire (magnéton nucléaire)	spin nucléaire I (\hbar)
${}^6\text{Li}$	7.43	0.82191	1
${}^7\text{Li}$	92.57	-3.2560	3/2
${}^{17}\text{O}$	3.7×10^{-2}	-1.8930	5/2
${}^{19}\text{F}$	100	2.6273	1/2
${}^{35}\text{Cl}$	75.4	0.82089	3/2
${}^{37}\text{Cl}$	24.6	0.68329	3/2
${}^{43}\text{Ca}$	0.13	-1.3153	7/2
${}^{79}\text{Br}$	50.57	2.0990	3/2
${}^{81}\text{Br}$	49.43	2.2626	3/2
${}^{89}\text{Y}$	100	-0.1368	1/2
${}^{95}\text{Mo}$	15.78	-0.9099	5/2
${}^{97}\text{Mo}$	9.60	-0.9290	5/2
${}^{99}\text{Ru}$	12.81	–	3
${}^{101}\text{Ru}$	16.98	–	5/2
${}^{111}\text{Cd}$	12.86	-0.5922	1/2
${}^{113}\text{Cd}$	12.34	-0.6195	1/2
${}^{133}\text{Cs}$	100	2.5642	7/2
${}^{183}\text{W}$	14.28	0.115	1/2
${}^{207}\text{Pb}$	21.11	0.5837	1/2

TAB. 9.3 – Isotopes stables d'éléments diamagnétiques possédant un spin nucléaire. D'après [Carter77].

Bibliographie

- [Abarenkova96] N. Abarenkova and J.-C. Anglès d'Auriac. Effect of the magnetic environment on the tunneling of a giant spin. *Phys. Lett. A*, **219**, 335–344, 1996.
- [Abragam58] A. Abragam and W.G. Proctor. Spin temperature. *Phys. Rev.*, **109**, 1441–1458, 1958.
- [Abragam61] A. Abragam. *The principles of nuclear magnetism*. Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [Abragam70] A. Abragam and B. Bleaney. *Electronic paramagnetic resonance of transition ions*. Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [Abramov85] A.P. Abramov, I.N. Abramova, I.Ya. Gerlovin, and I.K. Razumova. Observation of a coupled electron-phonon mode in an LiHoF₄ crystal. *JETP Lett.*, **40**, 937–940, 1984.
- [Agladze85] N.I. Agladze and M.N. Popova. Hyperfine structure in optical spectra of LiYF₄-Ho. *Solid State Communications*, **55(12)**, 1097–1100, 1985.
- [Agladze86] N.I. Agladze, E.A. Vinogradov, and M.N. Popova. Manifestation of quadrupole hyperfine interaction and of interlevel interaction in the optical spectrum of the LiYF₄:Ho crystal. *Sov. Phys. JETP*, **64**, 716–720, 1986.
- [Agladze91] N.I. Agladze, M.N. Popova, G.N. Zhizhin, V.J. Egorov, and M.A. Petrova. Isotope structure in optical spectra of LiYF₄:Ho³⁺. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 477–480, 1991.
- [Ambegaokar82] V. Ambegaokar, U. Eckern, and G. Schön. Quantum dynamics of tunneling between superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1745, 1982.
- [Antipin81] A.A. Antipin, L.A. Bumagina, B.Z. Malkin, and R.M. Rakhmatullin. Anisotropy of the spin–lattice relaxation of Er³⁺ ions in LiYF₄ crystals. *Sov. Phys. Solid State*, **23(9)**, 1583–1587, 1981.
- [Ao89] P. Ao and J. Rammer. Influence of dissipation on the Landau-Zener transition. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 3004–3007, 1989.
- [Ao91] P. Ao and J. Rammer. Quantum dynamics of a two-state system in a dissipative environment. *Phys. Rev. B*, **43**, 5397, 1991.
- [Awschalom92] D.D. Awschalom, D.P. DiVincenzo, and J.F. Smyth. Macroscopic quantum effects in nanometer-scale magnets. *Science*, **258**, 414, 1992.

- [Baker86] J.M. Baker, C.A. Hutchison Jr., P.M. Martineau. Electron paramagnetic resonance of Tm^{3+} ions in lanthanide nicotinate dihydrates. *Proc. R. Soc. London A*, **403**, 221–233, 1986.
- [Barbara90] B. Barbara and E.M. Chudnovsky. Macroscopic quantum tunneling in antiferromagnets. *Phys. Lett. A*, **145**, 205, 1990.
- [Barbara95] 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. Benoit, and L. Thomas. Mesoscopic quantum tunneling of the magnetization. *J. Magn. Magn. Mat.*, **140-144**, 1825–1828, 1995.
- [Barbara98] B. Barbara, L. Thomas, F. Lioni, A. Sulpice, and A. Caneschi. Quantum resonance of the magnetisation in a single-crystal of Mn_{12} -ac. *J. Magn. Magn. Mat.*, **177-181**, 1324–1329, 1998.
- [Barbara99a] B. Barbara. Effet tunnel «macroscopique» en magnétisme. *Images de la Physique – CNRS*, pages 29–35, 1999.
- [Barbara99b] B. Barbara, L. Thomas, F. Lioni, I. Chiorescu, and A. Sulpice. Macroscopic quantum tunneling in molecular magnets. *J. Magn. Magn. Mat.*, **200**, 167–181, 1999.
- [Barbara00] B. Barbara, I. Chiorescu, R. Giraud, A.G.M. Jansen, and A. Caneschi. Mesoscopic spin tunneling in molecular crystals. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A*, **69**, 383–394, 2000.
- [Barnes97] S.E. Barnes, R. Ballou, B. Barbara, and J. Strelén. Quantum coherence in small antiferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 289, 1997.
- [Barra97] A.L. Barra, D. Gatteschi, and R. Sessoli. High-frequency EPR spectra of a molecular nanomagnet : Understanding quantum tunneling of the magnetization. *Phys. Rev. B*, **56**, 8192–8198, 1997.
- [Battison75] J.E. Battison, A. Kasten, M.J.M. Leask, J.B. Lowry and B.M. Wanklyn. Ferromagnetism in lithium holmium fluoride, LiHoF_4 :II. Optical and spectroscopic measurements. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **8**, 4089–4095, 1975.
- [Beauvillain78] P. Beauvillain and J.P. Renard, I. Laursen, P.J. Walker. Critical behavior of the magnetic susceptibility of the uniaxial ferromagnet LiHoF_4 . *Phys. Rev. B*, **18**, 3360–3368, 1978.
- [Beauvillain79] P. Beauvillain. *Magnétisme dipolaire des composés LiRF_4 ($R = \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tb}$) : comportement critique*. Thèse de Doctorat, Université de Paris, Orsay, 1979.
- [Bellessa95] G. Bellessa, N. Vernier and F. Lerbet. Acoustic and magnetic properties of rare-earth-ion-doped glasses : elastic and magnetic tunneling states. Dans L. Gunther and B. Barbara, editors, *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94*, volume 301 of *NATO ASI Series E : Applied Sciences*, pages 171–188. Kluwer Academic Publisher, 1995.

- [Belorizky] E. Belorizky et W. Gorecki. *Introduction à la mécanique statistique*. Presses Universitaires de Grenoble, 1992.
- [Belorizky-DEA] E. Belorizky. *Mécanique quantique*. DEA Matière et Rayonnement, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- [Behringer58] R.E. Behringer. Number of single, double, and triple clusters in a system containing two types of atom. *J. Chem. Phys.*, **29**(3), 537, 1958.
- [Berry84] M.V. Berry. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. *Proc. R. Soc. London A*, **392**, 45, 1984.
- [Binder86] K. Binder and A.P. Young. Spin glasses : experimental facts, theoretical concepts, and open questions. *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 801, 1986.
- [Bleaney88] B. Bleaney. Magnetic Resonance Spectroscopy and Hyperfine interactions. Dans K.A. Gschneider and L. Eyring, editors, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. **11**, p. 323. Elsevier, 1988.
- [Bleaney90] B. Bleaney, M.J.M. Leask, M.G. Robinson, M.R. Wells and C.A. Hutchison Jr. Enhanced nuclear magnetic resonance in holmium nicotinate. *J. Phys. : Condens. Matter*, **2**, 2009–2014, 1990.
- [Bloch46] F. Bloch. Nuclear induction. *Phys. Rev.*, **70**, 460–474, 1946.
- [Bloembergen49] N. Bloembergen. On the interaction of nuclear spins in a crystalline lattice. *Physica*, **15**, 386–426, 1949.
- [Bloembergen59] N. Bloembergen, S. Shapiro, P.S. Pershan and J.O. Artman. Cross-relaxation in spin systems. *Phys. Rev.*, **114**, 445–459, 1959.
- [Bloyet] D. Bloyet et C. Gunther. Les SQUID et leurs applications. Techniques de l'ingénieur, traité *Mesures et Contrôle*.
- [Bokacheva00] L. Bokacheva, A.D. Kent, M.A. Walters. Crossover between thermally assisted and pure quantum tunneling in molecular magnet Mn₁₂-acetate. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4803, 2000.
- [Bonet99a] E. Bonet. *Retournement de l'aimantation des nanoaimants*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1999.
- [Brown63] W.F. Brown. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Phys. Rev.*, **130**, 1677–1686, 1963.
- [Brune96] M. Brune, E. Hagley, J. Dreyer, X. Maître, A. Maali, C. Wunderlich, J.M. Raimond, and S. Haroche. Observing the progressive decoherence of the 'meter' in a quantum measurement. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4887, 1996.
- [Bumagina81] L.A. Bumagina, V.I. Krotov, B.Z. Malkin and A.Kh. Khasanov. Magnetostriction in ionic rare earth paramagnets. *Sov. Phys. JETP*, **53**, 792, 1981.
- [Caldeira81] A.O. Caldeira and A.J. Leggett. Influence of dissipation on quantum tunneling in macroscopic systems. *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 211, 1981.

- [Caldeira83] A.O. Caldeira and A.J. Leggett. Path integral approach to quantum brownian motion. *Physica (Utrecht)*, **121 A**, 587, 1983.
- [Caldeira85] A.O. Caldeira and A.J. Leggett. Influence of damping on quantum interference : an exactly soluble model. *Phys. Rev. A*, **31**, 1059–1066, 1985.
- [Caneschi91] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, R. Sessoli, and C. Zanchini. Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground $S=10$ state in $[\text{Mn}_{12}\dots]$. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5873–5874, 1991.
- [Carter77] G.C. Carter, L.H. Bennett, and D.J. Kahan. Part I – Review chapters NMR tables. Dans B. Chalmers, J.W. Christian, and T.B. Massalski, editors, *Metallic shifts in NMR*, volume 20(I) of *Progress in materials science*. Pergamon Press, London, 1977.
- [Chaminade91] J.P. Chaminade, R.M. Macfarlane, F. Ramaz and J.C. Vial. High resolution laser spectroscopy of rare earth doped CsCdBr_3 . *J. Lumin.*, **48-49**, 531–535, 1991.
- [Chiolero98] A. Chiolero and D. Loss. Macroscopic quantum coherence in molecular magnets. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 169–172, 1998.
- [Chiorescu00a] I. Chiorescu, R. Giraud, A.G.M. Jansen, A. Caneschi, and B. Barbara. Phonon-assisted relaxation in the quantum regime of $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4807, 2000.
- [Chiorescu00d] I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. Müller, H. Bögge, and B. Barbara. Butterfly hysteresis loop and dissipative spin reversal in the $s=1/2$, v_15 molecular complex. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3454, 2000.
- [Chiorescu00e] I. Chiorescu. *Effets quantiques magnétiques dans deux cas limites : molécules à haut spin et à bas spin*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2000.
- [Chiorescu02] I. Chiorescu. Communication privée.
- [Chudnovsky88] E.M. Chudnovsky and L. Gunther. Quantum tunneling of magnetization in small ferromagnetic particles. *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 661, 1988.
- [Cohen] C. Cohen-Tannoudji. *Cohérences quantiques et dissipation*. Cours du collège de France, 1988-1989; <http://www.lkb.ens.fr/cours/college-de-france/>.
- [Cooke75] A.H. Cooke, D.A. Jones, J.F.A. Silva and M.R. Wells. Ferromagnetism in lithium holmium fluoride, LiHoF_4 :I. Magnetic measurements. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **8**, 4083–4088, 1975.
- [Cornia02] A. Cornia, R. Sessoli, L. Sorace, D. Gatteschi, A.L. Barra, C. Daugebonne. Origin of second-order transverse magnetic anisotropy in $\text{Mn}_{12}\text{-acetate}$ *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 257201, 2002.
- [Dietl00] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, **287**, 1019, 2000.

- [Dobrovitski00] V.V. Dobrovitski, M.I. Katsnelson, and B.N. Harmon. Mechanisms of decoherence in weakly anisotropic molecular magnets. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3458–3461, 2000.
- [Dubé98] M. Dubé and P.C.E. Stamp. Dynamics of a pair of interacting spins coupled to an environmental sea. *Int. J. Mod. Phys.*, **B12**, 1191–1245, 1998.
- [Dubé01] M. Dubé and P.C.E. Stamp. Mechanisms of decoherence at low temperatures. *Chemical Physics*, **268**, 257–272, 2001 ; cond-mat/0102156.
- [Enz86] M. Enz and R. Schilling. Spin tunnelling in the semiclassical limit. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **19**, 1765–1770, 1986. Magnetic field dependence of the tunnelling splitting of quantum spins. *ibid.*, **19**, L711–L715, 1986.
- [Erickson75] L.E. Erickson. Fluorescence line narrowing of trivalent praseodymium in lanthanum trifluoride—the resonant transitions. *Opt. Commun.*, **15**, 308–310, 1975.
- [Erickson77] L.E. Erickson. The nuclear quadrupole interaction in $\text{Pr}^{3+} : \text{LaF}_3$ —an optical-RF double resonance measurement of the ground electronic state. *Opt. Commun.*, **21**, 147–149, 1977.
- [Faughnan61] B.W. Faughnan and M.W.P. Strandberg. The role of phonons in paramagnetic relaxation. *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 155–166, 1961.
- [Fert84] K. Baberschke, P. Pureur, A. Fert, R. Wendler, S. Senoussi. Rare-earth spin-glasses with uniaxial anisotropy. *Phys. Rev. B*, **29**, 4999–5006, 1984.
- [Feynman63] R.P. Feynman and F.L. Vernon. The theory of a general quantum system interacting with a linear dissipative system. *Ann. Phys.*, **24**, 118–173, 1963.
- [Feynman65] R.P. Feynman and A.R. Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. McGraw-Hill, New York, 1965.
- [Fort98] A. Fort and A. Rettori, J. Villain, D. Gatteschi and R. Sessoli. Mixed quantum-thermal relaxation in Mn_{12} acetate molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 612–615, 1998.
- [Friedman96] J.R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo. Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3830–3833, 1996.
- [Ganem91] J. Ganem, Y.P. Wang, D. Boye, R.S. Meltzer, W.M. Yen, R.M. Macfarlane. Nonexponential photon-echo decays of paramagnetic ions in the superhyperfine limit. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 695–698, 1991.
- [Garanin91] D.A. Garanin. Spin tunneling : a perturbative approach. *J. Phys. A : Math. Gen.*, **24**, L61–L62, 1991.
- [Garanin97] D.A. Garanin and E.M. Chudnovsky. Thermally activated resonant magnetization tunneling in molecular magnets : Mn_{12} -ac and others. *Phys. Rev. B*, **56**, 11102–11118, 1997.

- [Garanin00] D.A. Garanin, E.M. Chudnovsky, and R. Schilling. Tunneling of a large spin via hyperfine interactions. *Phys. Rev. B*, **61**, 12204, 2000.
- [Garcia93] E. Garcia and R.R. Ryan. Structure of the laser host material LiYF₄. *Acta Crystallogr. C*, **49**, 2053, 1993.
- [Garg93] A. Garg. Topologically quenched tunnel splitting in spin systems without Kramers' degeneracy. *EuroPhys. Lett.*, **22**, 205, 1993.
- [Garg95] A. Garg. Suppression of macroscopic quantum coherence in magnetic particles by nuclear spins. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1458–1461, 1995.
- [Gaudin01] G. Gaudin. *Etude du régime thermiquement activé de l'effet tunnel d'aimantation par mesures de chaleur spécifique dépendante de la fréquence*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2001.
- [Gefen87] Y. Gefen, E. Ben-Jacob, and A. O. Caldeira. Zener transitions in dissipative driven systems. *Phys. Rev. B*, **36**, 2770–2782, 1987.
- [Gider96] S. Gider, J. Shi, D.D. Awschalom, P.F. Hopkins, K.L. Campman, A.C. Gossard, A.K. Kent, and S. von Molnar. Imaging and magnetometry of switching in nanometer-scale iron particles. *Appl. Phys. Lett.*, **69**(21), 3269–3271, 1996.
- [Gider96b] S. Gider, D.D. Awschalom, D.P. DiVincenzo, D. Loss. Does macroscopic quantum coherence occur in ferritin? *Science*, **272**, 424, 1996. Voir aussi, J. Tejada. *ibid.*, **272**, 424, 1996, et A. Garg. *ibid.*, **272**, 424, 1996.
- [Gifeisman78] Sh.N. Gifeisman, A.M. Tkachuk, and V.V. Prizmak. Optical spectra of Ho³⁺ ion in LiYF₄ crystals. *Opt. Spectrosc.*, **44**(1), 68–71, 1978.
- [Gilles] C. Gilles. *Propriétés magnétiques des nanoparticules antiferromagnétiques de ferritine artificielle*. Thèse de Doctorat, Université Paris, Paris, 2000.
- [Giraud01] R. Giraud, W. Wernsdorfer, A.M. Tkachuk, D. Mailly, B. Barbara. Nuclear spin driven quantum relaxation in LiY_{0.998}Ho_{0.002}F₄. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 057203, 2001.
- [Giulini96] D. Giulini, E. Joos, C. Kiefer, J. Kupsch, I.O. Stamatescu, H.D. Zeh. *Decoherence and the appearance of a classical world in quantum theory*. Springer-Verlag, Berlin, 1996 ; 2nd edn., 2003.
- [Goto00] T. Goto, T. Kubo, T. Koshiha, Y. Fujii, A. Oyamada, J. Arai, K. Takeda, and K. Awaga. ⁵⁵Mn NMR and relaxation studies on Mn₁₂-acetate. *Physica B*, **284-288**, 1227–1228, 2000.
- [Griffin80] J.A. Griffin and M. Huster, R.J. Folweiler. Critical behavior of the spontaneous magnetization at marginal dimensionality in LiHoF₄. *Phys. Rev. B*, **22**, 4370–4378, 1980.
- [Griffith63] J.S. Griffith. Spin hamiltonian for even-electron systems having even multiplicity. *Phys. Rev.*, **132**, 316–319, 1963.
- [Guinea84] F. Guinea. Friction and particle-hole pairs. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1268, 1984.

- [Gunther95] L. Gunther and B. Barbara, editors. *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94*, volume 301 of *NATO ASI Series E : Applied Sciences*. Kluwer Academic Publisher, 1995.
- [Gunther97] L. Gunther. Spin tunneling in a swept magnetic field. *EuroPhys. Lett.*, **39**, 1–6, 1997.
- [Haldane83] F.D.M. Haldane. Nonlinear field theory of large-spin Heisenberg anti-ferromagnets : semiclassically quantized solitons of the one-dimensional easy-axis Néel state. *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1153, 1983.
- [Hansen75] P.E. Hansen, T. Johansson, and R. Nevald. Magnetic properties of lithium rare-earth fluorides : Ferromagnetism in LiErF_4 and LiHoF_4 and crystal-field parameters at the rare-earth and Li sites. *Phys. Rev. B*, **12**, 5315–5324, 1975.
- [Hansen77] P.E. Hansen and R. Nevald. Transferred hyperfine interaction at 295 K between the rare-earth ions and the fluorine and lithium nuclei in lithium rare-earth fluorides. *Phys. Rev. B*, **16**, 146–153, 1977.
- [Hartmann95] F. Hartmann-Boutron. A simple derivation of the tunneling splitting for large quantum spins. *J. Phys. I France*, **5**, 1281–1300, 1995.
- [Hartmann96] F. Hartmann-Boutron. Radiofrequency and Mössbauer spectra of a paramagnetic ion in the presence of hyperfine interactions and tunnel effect. *J. Phys. I France*, **6**, 137–147, 1996.
- [Hellwege68] K. H. Hellwege, J. Kötzler, and G. Weber. Differential magnetic susceptibility of HoCl_3 , Ho(Y)Cl_3 and Ho(La)Cl_3 at liquid-helium temperatures. Observation of phonon-bottleneck in Ho(La)Cl_3 . *Z. Physik*, **217**, 373–385, 1968.
- [Hutchings64] M.T. Hutchings. Point-charge calculations of energy levels of magnetic ions in crystalline electric fields. *Solid St. Phys.*, **16**, 227–273, 1964.
- [Jahn37] H.A. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states , I– orbital degeneracy. *Proc. R. Soc. Lond.*, **A161**, 220–235, 1937.
- [Jahn38] H.A. Jahn. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states , II– orbital degeneracy. *Proc. R. Soc. Lond.*, **A164**, 117–131, 1938.
- [Jalabert00] R.A. Jalabert and H.M. Pastawski. Environment-independent decoherence rate in classically chaotic systems. cond-mat/0010094.
- [Jenks97] W.G. Jenks, S.S.H. Sadeghi and J.P. Wikswo Jr. SQUIDs for nondestructive evaluation. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **30**, 293–323, 1997.
- [Jenssen75] H.P. Jenssen, A. Linz, R.P. Leavitt, C.A. Morrison, and D.E. Wortman. Analysis of the optical spectrum of Tm^{3+} in LiYF_4 . *Phys. Rev. B*, **11**, 92–101, 1975.
- [Joos85] E. Joos and H.D. Zeh. The emergence of classical properties through interaction with the environment. *Z. Phys. B*, **59**, 223–243, 1985.

- [Kagan80] Y. Kagan, L.A. Maksimov. Theory of tunnel relaxation in a phonon field. *Sov. Phys. JETP*, **52**(4), 688, 1980.
- [Kahan72] T. Kahan. *Théorie des groupes en physique classique et quantique*. Dunod, Paris, **3**, 1972.
- [Kaminskii96] A.A. Kaminskii. *Crystalline lasers*. CPC Press, New York, 1996.
- [Kane98] B.E. Kane. A silicon-based nuclear spin quantum computer. *Nature (London)*, **393**, 133–137, 1998.
- [Kaplyanskii87] A.A. Kaplyanskii and R.M. Macfarlane, editors. *Spectroscopy of solids containing rare-earth ions*. Elsevier Science Publishers B.V., 1987.
- [Kayanuma98] Y. Kayanuma and H. Nakayama. Nonadiabatic transition at a level crossing with dissipation. *Phys. Rev. B*, **57**, 13099–13112, 1998.
- [Klintenberg] M. Klintenberg. *Rare-earth polarized absorption spectra as a structural tool*. PhD thesis, Uppsala University, Uppsala, 1997; <http://cfi.lbl.gov/~klinten/thesis/Thesis.html>.
- [Koloskova62] N.G. Koloskova. Effects of homogeneous deformation on the paramagnetic resonance spectrum. Dans [Manenkov66].
- [Korenblit78] I. Ya. Korenblit and E.F. Shender. Low-temperature properties of amorphous magnetic materials with random axis of anisotropy. *Sov. Phys. JETP*, **48**, 937–942, 1978.
- [Koster63] G.F. Koster, J.O. Dimmock, R.G. Wheeler, and H. Satz. *Properties of the thirty-two point groups* MIT, Cambridge, Mass., 1963.
- [Kudryashov83] A.A. Kudryashov, S.L. Korableva, M.S. Tagirov, and M.A. Teplov. Local distortions of the symmetry of the crystal electric field in rare-earth compounds having the scheelite structure. *Sov. Phys. Solid State*, **25**(6), 1090–1091, 1983.
- [Kurkijärvi] J. Kurkijärvi. Intrinsic fluctuations in a superconducting ring closed with a Josephson junction. *Phys. Rev. B*, **6**, 832–835, 1972.
- [Laloë] F. Laloë. *Cours sur les symétries*. DEA de Physique Quantique, Paris; <http://www.phys-ens.fr/cours/notes-de-cours/fl-dea>.
- [Landau32] L.D. Landau. Zur theorie der energieübertragung. II. *Phys. Z. Sowjetunion*, **2**, 46–51, 1932.
- [LandauMQ] L.D. Landau and E.M. Lifschitz. *Quantum Mechanics*. Pergamon, London, 1959.
- [Leggett86] A.J. Leggett. Quantum mechanics at the macroscopic level. Dans J. Souletie, J. Vannimenus, R. Stora, editors, *Chance and matter*, Les Houches, session XLVI, pp. 395–507. North-Holland, Amsterdam, 1987.
- [Leggett87] A.J. Leggett, S. Chakravarty, A.T. Dorsey, M.P.A. Fisher, A. Garg, and W. Zwerger. Dynamics of the dissipative two-state system. *Rev. Mod. Phys.*, **59**, 1–85, 1987.

- [Leuenberger00] M.N. Leuenberger and D. Loss. Incoherent Zener tunneling and its application to molecular magnets. *Phys. Rev. B*, **61**, 12200–12203, 2000.
- [Leuenberger00b] M.N. Leuenberger and D. Loss. Spin tunneling and phonon-assisted relaxation in Mn_{12} -acetate. *Phys. Rev. B*, **61**, 1286–1302, 2000.
- [Liang02] W. Liang, M.P. Shores, M. Bockrath, J.R. Long and H. Park. Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature (London)*, **417**, 725–729, 2002.
- [Loss92] D. Loss, D. P. DiVincenzo, and G. Grinstein. Suppression of tunneling by interference in half-integer-spin particles. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3232, 1992.
- [Luis98] F. Luis, J. Bartolomé, and J.F. Fernandez. Resonant magnetic tunneling through thermally activated states. *Phys. Rev. B*, **57**, 505, 1998.
- [Lukac89] M. Lukac, F.W. Otto, and E.L. Hahn. Spin-spin cross relaxation and spin-Hamiltonian spectroscopy by optical pumping of $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$. *Phys. Rev. A*, **39**, 1123–1138, 1989.
- [Macfarlane98] R.M. Macfarlane, R.S. Meltzer, B.Z. Malkin. Optical measurement of the isotope shifts and hyperfine and superhyperfine interactions of Nd in the solid state. *Phys. Rev. B*, **58**, 5692, 1998.
- [Magariño76] J. Magariño, J. Tuchendler, J.P. D’Haenens, A. Linz. Submillimeter resonance spectroscopy of Ho^{3+} in lithium yttrium fluoride. *Phys. Rev. B*, **13**, 2805–2808, 1976.
- [Magariño80] J. Magariño, J. Tuchendler, P. Beauvillain, I. Laursen. EPR experiments in LiTbF_4 , LiHoF_4 , and LiErF_4 at submillimeter frequencies. *Phys. Rev. B*, **21**, 18–28, 1980.
- [Makhlin01] Y. Makhlin, G. Schön, and A. Shnirman. Quantum-state engineering with Josephson-junction devices. *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 357, 2001.
- [Malkin87] B.Z. Malkin. Crystal-field and electron-phonon interaction in rare-earth ionic paramagnets. Dans [Kaplyanskii87].
- [Malkin98] B.Z. Malkin, A.I. Iskhakova, V.F. Tarasov, G.S. Shakurov, J. Heber, M. Altwein. Submillimeter EPR spectroscopy of lanthanide compounds : Pair centers of Ho^{3+} in CsCdBr_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, **275-277**, 209–213, 1998.
- [Malkin02] B.Z. Malkin, communication privée.
- [Manenkov66] A. A. Manenkov and R. Orbach, editors. *Spin-lattice relaxation in ionic solids*. Harper’s Physics Series. Harper & Row, 1966.
- [McCausland79] M.A.H. McCausland, I.S. Mackenzie. Nuclear magnetic resonance in rare earth metals. *Adv. Phys.*, **28**, 305, 1979.
- [Mennenga84] G. Mennenga, L.J. de Jongh and W.J. Huiskamp. Field dependent specific heat study of the dipolar Ising ferromagnet LiHoF_4 . *J. Magn. Magn. Mat.*, **44**, 59–76, 1984.

- [Miyashita95] S. Miyashita. Dynamics of the magnetization with an inversion of the magnetic field. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 3207–3214, 1995.
- [Mujaji93] M Mujaji, G.D. Jones, and R.W.G. Syme. Site-selective spectroscopy of Ho^{3+} ions in CsCdBr_3 crystals. *Phys. Rev. B*, **48**, 710–725, 1993.
- [Mukhin98] A.A. Mukhin, V.D. Travkin, A.K. Zvezdin, S.P. Lebedev, A. Caneschi, and D. Gatteschi. Submillimeter spectroscopy of Mn_{12} -ac magnetic cluster. *EuroPhys. Lett.*, **44**, 778–782, 1998.
- [Nakamura99] Y. Nakamura, Yu.A. Pashkin, J.S. Tsai. Coherent control of macroscopic quantum states in a single-Cooper-pair box. *Nature (London)*, **398**, 786, 1999.
- [Néel49] L. Néel. Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. *Ann. Geophys.*, **5**, 99, 1949.
- [Nikkel01] J. Nikkel and B. Ellman. Testing renormalization group theory at the critical dimension in LiHoF_4 . *Phys. Rev. B*, **64**, 214420, 2001.
- [Novak95] M.A. Novak and R. Sessoli. Ac susceptibility relaxation studies on a manganese organic cluster compound : Mn_{12} -ac. Dans L. Gunther and B. Barbara, editors, *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94*, volume 301 of *NATO ASI Series E : Applied Sciences*, pages 171–188. Kluwer Academic Publisher, 1995.
- [Ohm98a] T. Ohm, C. Sangregorio, and C. Paulsen. Local field dynamics in a resonant quantum tunneling system of magnetic molecules. *Euro. Phys. J. B*, **6**, 195, 1998.
- [Ohm98b] T. Ohm, C. Sangregorio, and C. Paulsen. Non-exponential relaxation in a resonant quantum tunneling system of magnetic molecules. *J. Low Temp. Phys.*, **113**, 1141, 1998.
- [Ohm98c] T. Ohm. *Effet tunnel quantique de l'aimantation dans un aimant moléculaire, Fe_8* . Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1998.
- [Orbach61a] R. Orbach. Spin-lattice relaxation in rare-earth salts. *Proc. Roy. Soc. A*, , 201–211, 1961.
- [Orbach61b] R. Orbach. Spin-lattice relaxation in rare-earth salts : field dependence of the two-phonon process *Proc. Roy. Soc. A*, , 174–200, 1961.
- [Park] C.S. Park and A. Garg. Topological quenching of spin tunneling in magnetic molecules with a four-fold easy axis. *Phys. Rev. B*, **65**, 064411, 2002; cond-mat/0009478.
- [Park02] J. Park, A.N. Pasupathy, J.I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J.R. Petta, M. Rinkoski, J.P. Sethna, H.D. Abruña, P.L. McEuen and D.C. Ralph. Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature (London)*, **417**, 722–725, 2002.

- [Paulsen95] C. Paulsen, J.G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, and A. Caneschi. Novel features in the relaxation times of Mn_{12}Ac . *J. Magn. Magn. Mat.*, **140-144**, 379–380, 1995.
- [Perenboom98] J.A.A.J. Perenboom, J.S. Brooks, S. Hill, T. Hathaway, and N.S. Dalal. Relaxation of the magnetization of Mn_{12} acetate. *Phys. Rev. B*, **58**, 330–338, 1998.
- [Pohjola00] T. Pohjola and H. Schoeller. Spin dynamics of Mn_{12} -acetate in the thermally activated tunneling regime : ac-susceptibility and magnetization relaxation. *Phys. Rev. B*, **62**, 15026–15041, 2000.
- [Poulet72] H. Poulet. Vibration des cristaux : diffusion Raman et absorption infrarouge. Dans [Kahan72].
- [Prokof'ev93] N.V. Prokof'ev and P.C.E. Stamp. Giant spins and topological decoherence : a hamiltonian approach. *J. Phys. : Condens. Matter*, **5**, L663–L670, 1993.
- [Prokof'ev96] N.V. Prokof'ev and P.C.E. Stamp. Quantum relaxation of magnetisation in magnetic particles. *J. Low Temp. Phys.*, **104**, 143–209, 1996.
- [Prokof'ev98] N.V. Prokof'ev and P.C.E. Stamp. Low-temperature quantum relaxation in a system of magnetic nanomolecules. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5794–5797, 1998.
- [Prokof'ev00] N.V. Prokof'ev and P.C.E. Stamp. Theory of the spin bath. *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 669–726, 2000.
- [Prokof'ev00b] N.V. Prokof'ev and P.C.E. Stamp. Spin bath-mediated decoherence in superconductors. cond-mat/0006054.
- [Rabi36] I.I. Rabi. On the process of space quantization. *Phys. Rev.*, **49**, 324–328, 1936.
- [Reich86] D.H. Reich, T.F. Rosenbaum, G. Aeppli, and H.J. Guggenheim. Ferromagnetism, glassiness, and metastability in a dilute dipolar-coupled magnet. *Phys. Rev. B*, **34**, 4956–4958, 1986.
- [Reich90] D.H. Reich, T.F. Rosenbaum, G. Aeppli. Dipolar magnets and glasses : neutron-scattering, dynamical, and calorimetric studies of randomly distributed Ising spins. *Phys. Rev. B*, **42**, 4631, 1990.
- [Reynolds96] P.A. Reynolds, E.P. Gilbert, and B.N. Figgis. Powder neutron diffraction in an applied magnetic field : a novel tool for transition metal chemistry. *Inorganic Chemistry*, **35(3)**, 545–546, 1996.
- [Rose98] G. Rose and P.C.E. Stamp. Short time quantum AC response of a system of nanomagnets. *J. Low Temp. Phys.*, **113**, 1153–1158, 1998.
- [Rosenbaum96] T.F. Rosenbaum. Quantum magnets and glasses. *J. Phys. : Condens. Matter*, **8**, 9759–9772, 1996.
- [Rump96] P.J. Rump, A.F.M. Arts, H.W. de Wijn, M. Nielsen. Dynamics of coupled electron-phonon modes in $\text{LiY}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$. *Physica B*, **219-220**, 760–762, 1996.

- [Saito99] K. Saito and S. Miyashita, H. De Raedt. Effects of the environment on nonadiabatic magnetization process in uniaxial molecular magnets at very low temperatures. *Phys. Rev. B*, **60**, 14553, 1999.
- [Saito00] K. Saito and S. Miyashita. Magnetic Foehn effect in nonadiabatic transition. cond-mat/0004027.
- [Salaun97a] S. Salaün, M.T. Fornoni, A. Bulou, M. Rousseau, P. Simon and J.Y. Gesland. Lattice dynamics of fluoride scheelites : I. *J. Phys : Condens. Matt.*, **9**, 6941–6956, 1997.
- [Salaun97b] S. Salaün, A. Bulou, M. Rousseau, B. Hennion and J.Y. Gesland. Lattice dynamics of fluoride scheelites : II. *J. Phys : Condens. Matt.*, **9**, 6957–6968, 1997.
- [Sangregorio97] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi. Quantum tunneling of magnetization in an iron ion cluster nanomagnet. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4645, 1997.
- [Scharf87] G. Scharf, W.F. Wrezninski and J.L. van Hemmen. Tunnelling of a large spin : mapping onto a particle problem. *J. Phys. A : Math. Gen.*, **20**, 4309–4319, 1987.
- [Schilling95] R. Schilling. Quantum spin-tunneling : a path integral approach. Dans L. Gunther and B. Barbara, editors, *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94*, volume 301 of *NATO ASI Series E : Applied Sciences*, pages 59–76. Kluwer Academic Publisher, 1995.
- [Scott62] P.L. Scott and C.D. Jeffries. Spin–lattice relaxation in some rare-earth salts at helium temperatures ; Observation of the phonon bottleneck. *Phys. Rev.*, **127**, 32–839, 1992.
- [Sessoli93a] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M.A. Novak. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature*, **365**, 141–143, 1993.
- [Sessoli93b] R. Sessoli, H.-L. Tsai, A.R. Schake, S. Wang, J.B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, and D. N. Hendrickson. High-spin molecules : [Mn₁₂...]. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1804–1816, 1993.
- [Shao98] J. Shao and P. Hänggi. Decoherent dynamics of a two-level system coupled to a sea of spins. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 5710–5713, 1998.
- [Shelby78] R.M. Shelby, C.S. Yannoni, and R.M. Macfarlane. Optically detected coherent transients in nuclear hyperfine levels. *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 1739–1742, 1978.
- [Shimshoni93] E. Shimshoni and A. Stern. Dephasing of interference in Landau-Zener transitions. *Phys. Rev. B*, **47**, 9523–9536, 1993.
- [Shytov00] A.V. Shytov. Dissipative Landau-Zener tunneling at marginal coupling. cond-mat/0001012.
- [Simonius78] M. Simonius. Spontaneous symmetry breaking and blocking of metastable states. *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 980–983, 1978.

- [Slaski84] M. Slaski, A. Szytula, J. Leciejewicz and A. Zygmunt. Magnetic properties of RERu_2Si_2 (RE=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Er) intermetallics. *J. Magn. Magn. Mat.*, **46**, 114, 1984.
- [Stamp92] P.C.E. Stamp, E.M. Chudnovsky, and B. Barbara. Quantum tunneling of magnetization in solids. *Int. J. Mod. Phys.*, **B6**, 1355–1473, 1992.
- [Stamp98] P.C.E. Stamp. Quantum environments : spin baths, oscillator baths, and applications to quantum magnetism. Dans S. Tomsovic, editor, *Tunneling in complex systems*, volume 5 of *Proc. from the Inst. for Nuclear Theory*, pages 101–197. World Scientific, 1998.
- [Stevens52] K.W.H. Stevens. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proc. Phys. Soc. A*, **65**, 209, 1952.
- [Stevens67] K.W.H. Stevens. The theory of paramagnetic relaxation. *Rep. Prog. Phys.*, **30**, 189–226, 1967.
- [Stevens97] K.W.H. Stevens. *Magnetic ions in crystals*. Princeton University Press, 1997.
- [Stoner48] E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A*, **240**, 599–642, 1948. reprinted in *IEEE Trans. Magn. MAG-27*, 3475-3518 (1991).
- [Stückelberg32] E.C.G. Stückelberg. Theorie der unelastischen Stöße zwischen Atomen. *Helv. Phys. Acta*, **5**, 369, 1932.
- [Szytula91] A. Szytula. Magnetic properties of ternary intermetallic rare-earth compounds. Dans K.H.J. Buschow, editor, *Handbook of Magnetic Materials*, volume 6, pages 85–180. Elsevier Science Publishers B.V., 1991.
- [Tarasov97] V.F. Tarasov, G.S. Shakurov, B.Z. Malkin, A.I. Iskhakova, J. Heber, M. Altwein. Submillimeter electron-nuclear excitation spectra in $\text{CsCdBr}_3 : \text{Ln}^{3+}$ (Ln=Tm, Ho) crystals. *JETP Lett.*, **65**, 559–565, 1997.
- [Tatara94] G. Tatara and H. Fukuyama. Macroscopic quantum tunneling of a domain wall in a ferromagnetic metal. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 772–775, 1994.
- [Thiaville98] A. Thiaville. Extensions of the geometric solution of the two dimensional coherent magnetization rotation model. *J. Magn. Magn. Mat.*, **182**, 5, 1998.
- [Thoma61] E.R. Thoma, C.E. Weaver, H.A. Fridman, H. Inseley, L.A. Harris, and H.A. Yakel. Phase equilibria in the system LiF-YF_3 . *J. Phys. Chem.*, **65**, 1096–1099, 1961.
- [Thomas96] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara. Macroscopic quantum tunneling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature (London)*, **383**, 145–147, 1996.
- [Thomas98] L. Thomas and B. Barbara. Quantum tunneling of the magnetization in Mn_{12} . *J. Low Temp. Phys.*, **113**, 1055–1060, 1998.

- [Thomas99] L. Thomas, A. Caneschi, and B. Barbara. Nonexponential dynamic scaling of the magnetization relaxation in Mn_{12} . *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2398–2401, 1999.
- [Tupitsyn00] I. Tupitsyn and B. Barbara. Quantum tunneling of magnetization in molecular complexes with large spins : effect of the environment. Dans Miller and Drillon, editors, *Magnetoscience - From Molecules to Materials*. Wiley VCH Verlag GmbH, 2000.
- [Vallade-DEA] M. Vallade. *Mécanique quantique*. DEA Matière et Rayonnement, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- [van Hemmen86] J.L. van Hemmen and S. Sütő. Tunneling of quantum spins. *EuroPhys. Lett.*, **1**, 481, 1986.
- [van Hemmen95] J.L. van Hemmen and A. Sütő. Theory of mesoscopic quantum tunneling in magnetism : a WKB approach. Dans L. Gunther and B. Barbara, editors, *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94*, volume 301 of *NATO ASI Series E : Applied Sciences*, pages 19–57. Kluwer Academic Publisher, 1995.
- [Vernier93] N. Vernier and G. Bellessa. Nonlinear magnetic susceptibility in a Kramers-ion doped glass. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 4063–4066, 1993.
- [Vernier95] N. Vernier, G. Bellessa, and D.A. Parshin. Echoes of magnetic tunneling states in Kramers-ion doped glasses. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3459–3462, 1995.
- [Vernier98] N. Vernier and G. Bellessa. Tunnelling of large magnetic moments in a single crystal. *J. Magn. Magn. Mat.*, **177-181**, 962–963, 1998.
- [Verstelle68] J.C. Verstelle and D.A. Curtis. Paramagnetic relaxation, in *Handbuch Der Physik, Magnetismus*. Springer-Verlag, Berlin, 1968.
- [Villain94] J. Villain, F. Hartman-Boutron, R. Sessoli, and A. Rettori. Magnetic relaxation in big magnetic molecules. *EuroPhys. Lett.*, **27**, 159–164, 1994.
- [Villain97] J. Villain, A. Würger, A. Fort et A. Rettori. Effet tunnel dans les systèmes magnétiques : de la description microscopique et déterministe à l'équation maîtresse. *J. Phys. I France*, **7**, 1583–1594, 1997.
- [Villain00] J. Villain and A. Fort. Magnetic tunneling told to ignorants by two ignorants. *Eur. Phys. J. B*, **17**, 69–83, 2000.
- [Vion02] D. Vion, A. Aassime, A. Cottet, P. Joyez, H. Pothier, C. Urbina, D. Esteve, and M.H. Devoret. Manipulating the quantum state of an electrical circuit. *Science*, **296**, 886, 2002.
- [Vishwamittar74] Vishwamittar and S.P. Puri. Interpretation of the crystal-field parameters in a rare-earth substituted LiYF_4 crystal. *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **7**, 1337–1343, 1974.
- [Vleck32] J. H. Van Vleck. *The theory of electric and magnetic susceptibilities*. Oxford, 1932.

- [Vleck41a] J. H. Van Vleck. Calculation of energy exchange between lattice oscillators. *Phys. Rev.*, **59**, 730–736, 1941.
- [Vleck41b] J.H. Van Vleck. Paramagnetic relaxation and the equilibrium of lattice oscillators. *Phys. Rev.*, **59**, 724–729, 1941.
- [von Delft92] J. von Delft and C.L. Hendey. Destructive quantum interference in spin tunneling problems. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3236, 1992.
- [Wald92] L.L. Wald, E.L. Hahn, M. Lukac. Fluorine spin frozen core in $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ observed by cross-relaxation. *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**(5), 789–793, 1992.
- [Walter] U. Walter. Treating crystal field parameters in lower than cubic symmetries. *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 401–408, 1984.
- [Weiss93] U. Weiss. *Quantum Dissipative Systems*. World Scientific, Singapore, 1993.
- [Würger98] A. Würger. Magnetic relaxation of mesoscopic molecules. *J. Phys. : Condens. Matt.*, **10**, 10075–10099, 1998.
- [Wernsdorfer96] W. Wernsdorfer. *Magnétométrie à micro-SQUID pour l'étude de particules ferromagnétiques isolées aux échelles sub-microniques*. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1996.
- [Wernsdorfer97] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, D. Boivin, H. Pascard, and D. Mailly. Experimental evidence of the Néel–Brown model of magnetization reversal. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1791, 1997.
- [Wernsdorfer99a] W. Wernsdorfer and R. Sessoli. Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters. *Science*, **284**, 133, 1999.
- [Wernsdorfer99b] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, and D. Gatteschi. Nuclear spin driven resonant tunnelling of magnetisation in Mn_{12} acetate. *EuroPhys. Lett.*, **47**, 254, 1999.
- [Wernsdorfer99c] W. Wernsdorfer, T. Ohm, C. Sangregorio, R. Roberta, D. Mailly, C. Paulsen. Observation of the distribution of molecular spin states by resonant quantum tunneling of the magnetization. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3903, 1999.
- [Wernsdorfer00a] W. Wernsdorfer, I. Chiorescu, R. Sessoli, D. Gatteschi, and D. Mailly. Quantum phase interference in magnetic molecular clusters. *Phys. B*, **284-288**, 1231, 2000.
- [Wernsdorfer00b] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Cornia, and D. Mailly. Landau–Zener method to study quantum phase interference of Fe_8 molecular nanomagnets. *J. Appl. Phys.*, **87**, 5481–5486, 2000.
- [Wernsdorfer02a] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D.N. Hendrickson and G. Christou. Exchange-biased quantum tunneling in a supramolecular dimer of single-molecule magnets. *Nature (London)*, **416**, 409, 2002.
- [Wernsdorfer02b] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, C. Boskovic, G. Christou, D.N. Hendrickson. Spin-parity dependent tunneling of magnetization in single-molecule magnets. *Phys. Rev. B*, **65**, 180403(R), 2002.

- [Wernsdorfer02c] W. Wernsdorfer, M. Soler, G. Christou, D.N. Hendrickson. Quantum phase interference (Berry phase) in single-molecule magnets of $[\text{Mn}_{12}]^{2-}$. *J. Appl. Phys.*, **91**, 7164, 2002.
- [Wernsdorfer02d] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, R. Tiron, D.N. Hendrickson, G. Christou. Spin-spin cross-relaxation in single-molecule magnets. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 197201, 2002.
- [Wu91] W. Wu, D. Bitko, T.F. Rosenbaum and G. Aeppli. From classical to quantum glass. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2076, 1991.
- [Wybourne] B.G. Wybourne. *Spectroscopic properties of rare earths*. Interscience publishers, New York, 1965.
- [Wyckoff] R.W.G. Wyckoff. Crystal structures. Dans *Inorganic Compounds $R_x(\text{MX}_4)_y$, $R_x(\text{M}_n\text{X}_p)_y$, Hydrates and Ammoniates*. Interscience publishers, New York.
- [Yosida97] T. Yosida, M. Yamaga, D. Lee, T.P.J. Han, H.G. Gallagher and B. Henderson. The electron spin resonance and optical spectra of Ce^{3+} in LiYF_4 . *J. Phys : Condens. Matt.*, **9**, 3733–3739, 1997.
- [Yu02] Y. Yu, S. Han, Xi Chu, S.I. Chu, Z. Wang. Coherent temporal oscillations of macroscopic quantum states in a Josephson junction. *Science*, **296**, 889, 2002.
- [Zapasskii99] V.S. Zapasskii, G.G. Kozlov. Polarized light in an anisotropic medium versus spin in a magnetic field. *Physics-Uspeski*, **42**(8), 817-822, 1999.
- [Zaslavskii90] O.B. Zaslavskii. Spin tunneling and the effective potential method. *Phys. Lett. A*, **145**, 471–475, 1990.
- [Zeh03] H.D. Zeh. Basic concepts and their interpretation. Dans [Giulini96].
- [Zener32] C. Zener. Non-adiabatic crossing of energy levels. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **137**, 696, 1932.
- [Zhang92] S. Zhang, B.H. Meier, and R.R. Ernst. Polarization echoes in NMR. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2149–2151, 1992.
- [Zurek81] W.H. Zurek. Pointer basis of quantum apparatus : into what mixture does the wave packet collapse? *Phys. Rev. D*, **24**, 1516–1525, 1981.
- [Zvezdin01] A.K. Zvezdin. Nonlinear dynamics of quasiclassical spin moment in a swept field. <http://xxx.lanl.gov/cond-mat/0102198>.

Liste de publications

- R. Giraud, A.M. Tkachuk, B. Barbara, "The quantum dynamics of an assembly of atomic magnets : co-tunneling and dipolar-biased tunneling", *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 257204, 2003.
- R. Giraud, A.M. Tkachuk, B. Barbara, "Ac-response of magnetic moments of diluted Ho^{3+} ions", *J. Appl. Phys.*, **93**, 7077, 2003.
- R. Giraud, A.M. Tkachuk, B. Barbara, "Spin-spin cross relaxation dynamics of diluted Ho^{3+} ions in LiYF_4 : the four-bodies entangled states", en préparation.
- R. Giraud, I. Chiorescu, W. Wernsdorfer, A. G. M. Jansen, A. Caneschi, A.M. Tkachuk, A. Müller, and B. Barbara, "Environmental effects on quantum reversal of mesoscopic spins", ISQM 01' proceedings, en cours de publication par World Scientific.
- R. Giraud, W. Wernsdorfer, A.M. Tkachuk, D. Mailly, B. Barbara, "Tunneling of magnetization versus spin-phonon and spin-spin transitions in $\text{LiY}_{0.998}\text{Ho}_{0.002}\text{F}_4$ ", Proceedings of the 1st Joint European Magnetic Symposia (JEMS01'), *J. Magn. Magn. Mat.*, **242-245**, 1106, 2002.
- R. Giraud, W. Wernsdorfer, A.M. Tkachuk, D. Mailly, B. Barbara, "Nuclear spin driven quantum relaxation in $\text{LiY}_{0.998}\text{Ho}_{0.002}\text{F}_4$ ", *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 057203, 2001.
- I. Chiorescu, R. Giraud, A.G.M. Jansen, A. Caneschi, B. Barbara, "Phonon-assisted relaxation in the quantum regime of $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ ", *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4807, 2000.
- B. Barbara, I. Chiorescu, R. Giraud, A.G.M. Jansen, A. Caneschi, "Mesoscopic Spin Tunneling in Molecular Crystals", Proceedings of The Workshop on Frontiers in Magnetism, October 4-7, 1999, Kyoto, Japan, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, Suppl. A, 383-394, 2000.

Effets quantiques mésoscopiques d'ions de terres rares faiblement couplés.

Quel peut-être l'apport d'ions de terres rares fortement dilués au magnétisme mésoscopique ?

Ce travail décrit l'origine d'une *dynamique quantique lente* du renversement du moment magnétique d'un ion Ho^{3+} , en présence d'une forte anisotropie uniaxiale (retournement d'un *aimant atomique* par effet tunnel sous la barrière d'anisotropie). Dans le monocristal quadratique LiYF_4 , les mécanismes de relaxation paramagnétique dus aux couplages spin-phonons sont inefficaces à très basse température, et l'allure singulière des cycles d'hystérésis observés à faible vitesse de balayage du champ appliqué selon l'axe de facile aimantation, en marches d'escalier, révèle un effet de mécanique quantique non stationnaire. Ces transitions non adiabatiques correspondent au retournement cohérent du moment électronique et du spin nucléaire d'un ion Ho^{3+} quasi-isolé (*couplage hyperfin fort*). La dynamique quantique d'un centre tunnel est cependant rendue incohérente par de faibles couplages à l'environnement de spins nucléaires, ceux des ions diamagnétiques de la matrice d'accueil non magnétique. De plus, en présence d'un phénomène dit de goulot d'étranglement des phonons, l'allure des cycles mesurés est fortement modifiée à plus grande vitesse de balayage du champ. Des sauts supplémentaires, attribués à une *dynamique quantique à plusieurs ions* (relaxations croisées), apparaissent pour d'autres champs résonants. Une interprétation à deux ions démontre que des transitions de *co-tunnel à deux ions* et des transitions tunnel à un ion *décalées* par les interactions dipolaires dominent la relaxation dans ce régime tunnel, en accord avec des mesures de χ_{ac} à $T \geq 1.75$ K.

Les ions dilués de terres rares constituent non seulement une alternative aux aimants moléculaires pour une compréhension plus approfondie du magnétisme mésoscopique, mais ils permettent aussi d'envisager sérieusement l'observation de la cohérence quantique en magnétisme ainsi que l'étude des phénomènes de dissipation/décohérence, notamment dus aux porteurs libres. En outre, la mise en évidence d'une dynamique quantique à plusieurs corps apporte des éléments nouveaux à l'étude de la nature des fluctuations quantiques dans des systèmes complexes, comme dans les verres de spins.

Mots clés : phénomènes quantiques en magnétisme, magnétisme mésoscopique, ions de terres rares dilués, mécanique quantique non stationnaire, effet tunnel, dynamique à N corps, relaxations croisées.

Mesoscopic quantum behavior of diluted rare-earth compounds.

In a weakly Ho^{3+} -doped non magnetic single-crystal, namely LiYF_4 , the usual spin-lattice relaxation time T_1 may be much longer than the experimental time window at very low temperature. Below $T = 200$ mK, staircase-like hysteresis loops are observed at slow field-sweep rates, showing that quantum tunneling of the magnetic moment occurs at resonant applied fields. This mesoscopic behavior is reminiscent of *low-frequency quantum fluctuations* at avoided level crossings in the electro-nuclear Zeeman diagram of a nearly-isolated single-ion (*strong hyperfine coupling*). The dynamics is associated with the coherent rotation of the rare-earth electronic momentum and nuclear spin, although the whole process is incoherent due to weak hyperfine couplings related to diamagnetic near-neighbor anions (the nuclear spin bath). Because of a phonon-bottleneck regime, hysteresis loops are strongly modified at faster field-sweep rates, leading to additional magnetization steps due to spin-spin cross-relaxation tunneling processes. Based on a two-ion representation, it is shown that *two-ion co-tunneling* and *dipolar biased-tunneling* events now dominate the relaxation of the magnetization, in agreement with ac-susceptibility measurements in a higher temperature regime. This many-body behavior may have some connections with the quantum spin glass problem.

In addition to molecular magnets, quantum tunneling of the magnetic moment can now be investigated in details in diluted rare-earth compounds showing a large uniaxial anisotropy. Moreover, such single crystals may become very suitable systems to observe quantum coherence in mesoscopic magnets and to study dissipative/decoherent phenomena in the presence of free carriers.

Keywords : quantum phenomena in magnetism, mesoscopic magnetism, diluted rare-earth compounds, non-stationnary quantum mechanics, quantum tunneling, many-body cross-spin tunneling relaxations.