HAL
open science

Matériaux moléculaires et composé à fermion lourd : ferromagnétisme et antiferromagnétisme, effets de dimensionnalité , transition de phase et phénomène d'avalanche

Elsa Lhotel

To cite this version:

Elsa Lhotel. Matériaux moléculaires et composé à fermion lourd : ferromagnétisme et antiferromagnétisme, effets de dimensionnalité , transition de phase et phénomène d'avalanche. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT : . tel-00008219

HAL Id: tel-00008219

https://theses.hal.science/tel-00008219

Submitted on 21 Jan 2005

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

en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER

Spécialité : PHYSIQUE

Présentée et soutenue publiquement par :

Elsa LHOTEL

le 26 Novembre 2004

MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES ET COMPOSÉ À FERMION LOURD: FERROMAGNÉTISME ET ANTIFERROMAGNÉTISME EFFETS DE DIMENSIONNALITÉ, TRANSITION DE PHASE ET PHÉNOMÈNE D'AVALANCHE

Composition du Jury :

Damien Gignoux, Président
Marco Affronte, Rapporteur
Philippe Mendels, Rapporteur
Béatrice Grenier
Miguel Novak
Carley Paulsen, Directeur de thèse

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

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble du personnel du C.R.T.B.T. de m'avoir accueilli et aidé à réaliser ma thèse dans des conditions agréables au long de ces trois années.

Merci à Carley Paulsen pour avoir dirigé ma thèse et m'avoir initiée aux techniques de magnétométrie à SQUID et à dilution ainsi qu'à l'extraordinaire puissance de HP Basic. Merci également pour ses explications toujours claires sur les mystères du magnétisme.

Je tiens à remercier Vincent Villar, Jean Souletie et Jean-Jacques Préjean pour leur immense disponibilité et pour les nombreuses discussions et conseils qui m'ont permis d'avancer jour après jour.

J'ai pu au cours de ma thèse réaliser des mesures de type très différent grâce à nos collaborations sur le site grenoblois. Je tiens à remercier Marie-Aude Méasson et André Sulpice d'avoir accepté d'effectuer ces mesures pour moi.

Merci également à Wolfgang Wernsdorfer d'avoir consacré du temps de son micro-SQUID pour mes échantillons, ainsi que pour son soutien et ses conseils tout au long de ma thèse.

Virginie Simonet et Eric Ressouche se sont occupés des mesures de neutrons très difficiles étant donné l'échantillon minuscule que je leur avais fourni. Je tiens à les remercier pour leur travail et leur importante aide dans l'analyse des mesures de neutrons.

Je tiens également à remercier David Amabilino et Dominique Luneau qui m'ont aidée à comprendre la chimie et la structure de la chaîne Mn-radical.

La partie de ma thèse consacrée à UGe_2 a été réalisée en collaboration avec Andrew Huxley. Je le remercie pour son aide au cours des mesures et de l'analyse des avalanches sur ce composé.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, et en particulier Marco Affronte et Philippe Mendels pour avoir accepté d'être rapporteurs.

Je tiens enfin à remercier plus spécialement les secrétaires, toujours présentes pour nous sortir d'affaire et en particulier Danièle pour son aide sur LaTex ainsi que l'ensemble des techniciens pour leur disponibilité.

Table des matières

Introduction **1**

I Systèmes expérimentaux **5**

1 Les magnétomètres à SQUID à très basse température **7**
1.1 Magnétométrie à SQUID 7
1.2 La dilution miniature 8
1.2.1 Principe du réfrigérateur à dilution 8
1.2.2 La dilution miniature 10
1.3 Description du système 10
1.4 Thermométrie 13
1.5 Mesures réalisées 13

2 Autres systèmes expérimentaux **17**
2.1 Le micro-SQUID 17
2.1.1 Principe de fonctionnement 17
2.1.2 Dispositif expérimental 18
2.2 Mesures de chaleur spécifique quasi-adiabatique 19
2.2.1 Principe de fonctionnement 20
2.2.2 Dispositif expérimental 20
2.3 Mesures de diffraction de neutrons 22
2.3.1 Principes de la diffraction de neutrons 22
2.3.2 Les dispositifs expérimentaux 24
2.4 Autres systèmes 26

II Propriétés magnétiques de la chaîne de Mn-radical **29**

1 Magnétisme moléculaire et Chaînes de spins **31**
1.1 Magnétisme moléculaire 31
1.1.1 Les amas moléculaires 32
1.1.2 Radicaux nitronyl-nitroxyde 34

1.2 Chaînes de spins 35
1.2.1 Chaînes de spins quantiques 36
1.2.2 Dynamique lente de retournement 37
1.2.3 Ordre tridimensionnel 38
1.2.4 La chaîne de spins Mn-radical 39

2 La chaîne de Mn-radical 41
2.1 Description 41
2.1.1 Synthèse 41
2.1.2 Structure 42
2.2 Caractéristiques magnétiques à "haute" température 43
2.2.1 Interactions d'échange dans les composés moléculaires 44
2.2.2 Caractère unidimensionnel 45

3 Propriétés magnétiques à basse température: 1ère approche 53
3.1 La transition: 1ère approche 53
3.1.1 Susceptibilité alternative 53
3.1.2 Aimantation ZFC-FC 55
3.1.3 Courbes d'aimantation isotherme 56
3.2 L'anisotropie magnétique 57
3.2.1 Première approximation: l'anisotropie uniaxiale 58
3.2.2 Existence de deux axes faciles 60
3.2.3 Mesures dans le plan difficile 62
3.3 Les interactions interchaîne 62
3.3.1 Interactions d'échange 62
3.3.2 Interactions dipolaires 64

4 Détermination de la structure magnétique 67
4.1 Structures magnétiques possibles 67
4.1.1 Détermination d'une structure magnétique 67
4.1.2 Application de la théorie des groupes 68
4.1.3 Détermination des représentations de la chaîne de Mn-radical 69
4.2 Analyse des résultats de diffraction de neutrons 72
4.2.1 Rappel sur la structure de la chaîne 73
4.2.2 Résultats des mesures en champ nul 74
4.2.3 Détermination de la structure magnétique 75
4.3 Influence du champ magnétique 78
4.4 Conclusions et Perspectives 80
4.4.1 Récapitulatif 80
4.4.2 Comparaison avec les mesures magnétiques 81

4.4.3 Perspectives 83

5 Etude de la transition à $T > T_c$ 85

5.1 Introduction au Groupe de Renormalisation 85

5.1.1 Grandeurs thermodynamiques et exposants critiques 86

5.1.2 Théorie de Landau 88

5.1.3 Introduction au Groupe de Renormalisation 88

5.1.4 Dimension et dimensionnalité 94

5.1.5 Le régime critique 95

5.2 La transition dans la chaîne de Mn-radical 98

5.2.1 Etude de la susceptibilité alternative 98

5.2.2 Etude des courbes d'aimantation isotherme 101

5.2.3 Etude de la susceptibilité alternative sous champ 105

5.2.4 Valeurs des exposants critiques 109

5.2.5 Observation du crossover dimensionnel 110

5.3 Conclusions 112

6 Propriétés dynamiques à basse température 115

6.1 Mise en évidence de l'existence d'une barrière d'énergie 116

6.2 Existence d'une distribution de barrières 117

6.2.1 Tracé de Cole-Cole 118

6.2.2 Relaxation de l'aimantation 120

6.3 Origine de la barrière et de sa distribution 124

6.3.1 Energie d'une paroi à 180° dans une chaîne 124

6.3.2 Energie de paroi dans la chaîne de Mn-radical 125

7 Etude des avalanches dans la chaîne de Mn-radical 127

7.1 Techniques de mesures 128

7.1.1 Magnétomètre à SQUID 128

7.1.2 Magnétomètre à micro-SQUID 129

7.2 Principales caractéristiques des avalanches 130

7.2.1 Durée des avalanches 130

7.2.2 Distribution des champs d'avalanches 130

7.3 Comportement des avalanches 132

7.3.1 Comportement des avalanches avec la température 134

7.3.2 Comportement des avalanches avec la vitesse de balayage en champ . . 138

7.3.3 Comportement des avalanches avec l'aimantation 139

7.4 Phénoménologie des avalanches dans Mn-radical 142

7.4.1 Récapitulatif des résultats obtenus 142

7.4.2 Retournement de l'aimantation et champ coercitif 143

7.4.3 Conclusions 145

8 Conclusions **151**

8.1 Nature de la transition 151

8.1.1 Récapitulatif des observations 151

8.1.2 Scénario possible 152

8.2 Propriétés dans le régime ordonné 154

III Etude du phénomène d'avalanche dans d'autres composés **157**

1 Etude des avalanches dans le fermion lourd UGe_2 **161**

1.1 Introduction aux propriétés magnétiques d'UGe_2 161

1.2 Avalanches dans l'échantillon de 3 mg 163

1.2.1 Rôle de la température 164

1.2.2 Rôle de la vitesse de balayage 165

1.3 Avalanches dans l'échantillon de 60.6 mg 165

1.3.1 Rôle de la température 166

1.3.2 Rôle de la vitesse de balayage 166

1.3.3 Distribution des avalanches 167

1.4 Nature des avalanches 171

1.4.1 Effet tunnel quantique de l'aimantation ? 171

1.4.2 "Self Organized Criticality" ? 176

1.4.3 Rôle du champ démagnétisant 179

2 Etude des avalanches dans la chaîne CoTAC **183**

2.1 Propriétés de la chaîne de spins CoTAC 183

2.1.1 Structure 183

2.1.2 Propriétés magnétiques 184

2.2 Mesures selon l'axe $\vec{a}$ 185

2.2.1 Ordre ferromagnétique 185

2.2.2 Dynamique dans le domaine ferromagnétique 186

2.3 Mesures selon l'axe $\vec{c}$ 188

2.3.1 Ordre antiferromagnétique 188

2.3.2 Cycles d'hystérésis et avalanches 189

2.3.3 Effet tunnel résonant de l'aimantation ? 192

Conclusion **199**

Annexes **203**

A Principe du SQUID **205**

B Le champ démagnétisant **209**

C Structure de la chaîne de Mn-radical **211**

Bibliographie **213**

Introduction

Le magnétisme moléculaire est un domaine en plein essor depuis plus d'une vingtaine d'années maintenant [1]. Il permet, en collaboration constante avec les chimistes et par la multiplicité des possibilités en synthèse organique, d'accéder à des systèmes sans cesse nouveaux et originaux.
La pureté des composés ainsi synthétisés permet d'aborder de nouvelles propriétés magnétiques. Une grande diversité de composés magnétiques présentant des propriétés fondamentales nouvelles a été étudiée ces dernières années [2].

Des aimants purement organiques ont été synthétisés: le spin est alors délocalisé sur un radical organique. La température de la transition ferromagnétique maximale obtenue à ce jour est de l'ordre de $30\ K$ [3]. L'obtention de températures d'ordre plus élevées serait prometteur pour utiliser ces aimants organiques dans de nombreux domaines, en médecine (du fait de leur non-toxicité) ou en électrotechnique (car ils sonts isolants et éviteraient l'établissement de courants de Foucault).

Nous pouvons citer également les agrégats moléculaires comme "$Mn_{12}ac$" ou "Fe_8": ils sont composés de macro-spins très faiblement couplés entre eux. La régularité de leur structure a permis de mettre en évidence l'effet tunnel quantique macroscopique de l'aimantation de ces macro-spins [4] [5]. De plus, d'autres phénomènes quantiques, comme la phase de Berry [6], ont pu être observés. Les chimistes tentent aujourd'hui d'isoler ces macro-spins sur des couches minces bidimensionnelles, afin de pouvoir sonder les macro-spins individuellement. Leur réussite pourrait ouvrir la voie à la réalisation de l'ordinateur quantique.

La recherche sur les aimants moléculaires photo-actifs, dont le Bleu de Prusse est un des premiers exemples, reste aussi très importante [7].

Actuellement, de nouveaux composés toujours plus exotiques sont synthétisés, tels les chaînes de spins ou les anneaux moléculaires [8]. La compréhension des phénomènes magnétiques impliqués ainsi que celle du lien entre structure et propriétés magnétiques nécessite toujours des études très poussées et de fortes collaborations entre chimistes et physiciens.
Au-delà des potentielles applications de ces matériaux, les aimants moléculaires soulèvent tou-

jours des problèmes importants de physique fondamentale.

Parmi ces aimants moléculaires, les chaînes de spins sont des systèmes très intéressants: elles sont caractérisées par l'existence d'interactions intrachaîne très fortes. Cette propriété leur confère un fort caractère unidimensionnel qui a permis d'observer des phénomènes comme le gap de Haldane [9].

J'ai consacré une partie importante de ma thèse à l'étude d'une chaîne de spins moléculaire métallo-organique: elle possède un spin $5/2$ porté par le Manganese et un spin organique $1/2$ porté par un radical nitronyl-nitroxyde. Bien que d'autres chaînes de cette catégorie aient déjà été synthétisées, celle-ci présente des propriétés magnétiques très originales à très basse température.

Nous avons mis en évidence son fort comportement unidimensionnel (rapport entre l'interaction intrachaîne et l'interaction interchaîne supérieur à 1000) et une anisotropie uniaxiale telle que les spins s'orientent préférentiellement dans la direction de la chaîne.

Nos mesures magnétiques macroscopiques ont fait apparaître l'existence d'un comportement ferrimagnétique unidimensionnel dans la chaîne. Nous avons alors observé des corrélations de type ferromagnétique mettant en jeu des interactions entre les chaînes et entraînant une transition de type Heisenberg 3D à $3\ K$. Cependant, des questions importantes subsistaient puisque les mesures d'aimantation montraient l'absence d'aimantation spontanée (qui est le paramètre d'ordre de la transition ferromagnétique ...) et l'existence d'une inclinaison des spins. Par la suite, des mesures de diffraction de neutrons ont montré que l'ordre entre les chaînes est antiferromagnétique. Nous essaierons donc de comprendre comment cette transition très originale a lieu et comment l'ordre s'établit au sein du composé.

Dans le domaine ordonné (en-dessous de $3\ K$), nous observons une dynamique intéressante en susceptibilité alternative, caractéristique de l'existence d'une barrière d'énergie, ainsi que des effets d'avalanche dans les cycles d'hystérésis, étonnamment reproductibles d'un échantillon à l'autre. Nous tenterons de comprendre les mécanismes à l'origine de ces comportements. Ainsi, nous verrons le rôle important du caractère unidimensionnel de la chaîne, malgré l'existence d'un ordre tridimensionnel.

Plan du manuscrit

Dans une première partie, nous allons présenter l'ensemble des dispositifs expérimentaux qui nous ont permis de mener cette étude. En particulier, j'ai travaillé sur les magnétomètres à SQUID développés par C. Paulsen au C.RT.B.T.: ils nous permettent d'obtenir des très basses

températures (jusqu'à $70\ mK$), de forts champs magnétiques (jusqu'à $8\ T$) et de travailler sous champ alternatif entre $1\ mHz$ et $1\ kHz$. Un dispositif d'extraction permet de mesurer les valeurs absolues de l'aimantation et de la susceptibilité. Grâce à la multiplicité des types de mesures autorisée par ces magnétomètres, nous avons pu étudier de nombreux aspects (statiques ou dynamiques) du magnétisme des composés mesurés.

Dans une seconde partie, nous allons nous intéresser à la chaîne métallo-organique Mn-radical.

Nous allons étudier l'ordre magnétique, grâce à des mesures de diffraction de neutrons, puis la transition qui a lieu à $3\ K$, grâce à des mesures d'aimantation que nous avons analysées par des lois d'échelle.

Ensuite, nous nous concentrerons sur les propriétés dynamiques du système dans le régime ordonné. Nous mettrons en évidence l'existence d'une barrière d'énergie gouvernant la dynamique au sein du matériau et nous tenterons d'en comprendre l'origine.

A très basse température ($T < 300\ mK$), les cycles d'hystérésis de la chaîne de Mn-radical présentent des avalanches. Nous tenterons de faire une étude systématique de ces avalanches afin de comprendre les mécanismes mis en jeu dans ces avalanches et donc dans le retournement dans l'aimantation.

Dans une troisième partie, nous étudierons les avalanches de l'aimantation dans deux autres composés.

Le premier est un composé à fermion lourd ferromagnétique UGe_2 dans lequel des avalanches multiples sont observées en-dessous de $800\ mK$. Nous présenterons les distributions de champ et de taille de ces avalanches pour un échantillon.

Le second est une chaîne de spins moléculaire antiferromagnétique $CoTAC$. Ses cycles d'hystérésis montrent l'existence de deux avalanches. De plus, à très basse température ($T < 400\ mK$), nous observons des relaxations originales, qui ressemblent aux phénomènes quantiques observés dans les agrégats moléculaires.

Première partie

Systèmes expérimentaux

Chapitre 1

Les magnétomètres à SQUID à très basse température

Nous avons réalisé l'essentiel des mesures magnétiques sur deux magnétomètres différents développés par C. Paulsen au C.R.T.B.T. [10].
Ces deux systèmes sont équipés d'un réfrigérateur à dilution miniature ou diluette et fonctionnent pour des températures allant jusqu'à $75\ mK$. La détection du signal magnétique utilise la technologie des SQUIDs. La méthode d'extraction utilisée permet d'obtenir des grandeurs mesurées (aimantation et susceptiblité alternative) en valeur absolue.

- Le magnétomètre à SQUID haut champ : il est équipé d'une bobine supraconductrice qui peut produire des champs magnétiques continus et uniformes jusqu'à $8\ T$. Il est équipé d'un SQUID DC.

- Le magnétomètre à SQUID bas champ : il est optimisé pour des champs de faible amplitude et pour les mesures en champ alternatif. Les bobines utilisées peuvent produire des champs magnétiques d' environ $H_{ac} < 5\ Oe$ et $H_{dc} < 2000\ Oe$. Le système de détection utilisé est cette fois un SQUID RF.

Ainsi, ces magnétomètres allient une sensibilité élevée, grâce à la détection à SQUID, à la possibilité de mesures absolues, à très basses températures (jusqu'à $75\ mK$) et en présence d'un champ magnétique continu et/ou alternatif.

1.1 Magnétométrie à SQUID

Le principe de fonctionnement d'un SQUID est précisé en Annexe A.

Tout d'abord, il est important que le SQUID soit bien isolé des champs magnétiques existant dans le magnétomètre: il est donc placé à l'extérieur de la bobine de champ (à laquelle on ajoute

une bobine de compensation pour annuler le champ à l'extérieur de la bobine) et isolé par un écran en Plomb.

Dans ces magnétomètres, le SQUID est couplé à une petite bobine supraconductrice par leur inductance mutuelle. Cette bobine est directement liée au gradiomètre qui permet la détection du signal magnétique de l'échantillon.

En sortie du SQUID, nous mesurons une tension proportionnelle au courant critique et qui est donc une fonction périodique du flux à l'intérieur du SQUID.

Il existe également une bobine de rétroaction couplée au SQUID en sortie du SQUID. Lorsque le flux entre dans le SQUID, la tension de sortie commence à augmenter: la bobine de rétroaction apporte alors un flux de façon à ramener la tension à sa valeur d'origine, qui est aussi appelé point de travail. L'intensité de rétroaction nécessaire à garder la tension de sortie constante à chaque instant est alors directement reliée au flux entrant dans le SQUID.

Le système de rétroaction réel est plus compliqué: il utilise un courant alternatif de fréquence très élevé et un détecteur synchrone.

Cette méthode de rétroaction permet d'augmenter considérablement la sensibilité du SQUID par rapport à une mesure simple par comptage de flux. Elle peut atteindre $10^{-4}\Phi_0$.

1.2 La dilution miniature

1.2.1 Principe du réfrigérateur à dilution

La réfrigérateur à dilution à base d'$^3He -^4 He$ est actuellement le seul réfrigérateur permettant d'atteindre des températures inférieures à $300\ mK$ en régime continu. En effet, les systèmes de refroidissement par pompage sur ^3He ($T_{min} \approx 300\ mK$) ou ^4He ($T_{min} \approx 800\ mK$) pur sont limités par la pression de vapeur saturante qui tend vers 0 à très basse température.
Les réfrigérateurs à dilution les plus performants permettent d'atteindre des températures de l'ordre du mK.
Nous allons brièvement présenter leur principe de fonctionnement. Pour plus de détails, on peut, par exemple, consulter l'ouvrage de F. Pobell [11].

Le fonctionnement du réfrigérateur à dilution est basé sur la circulation en circuit fermé d'un mélange d'^3He et d'^4He.
Pour comprendre la cryogénie à dilution, il faut donc s'intéresser aux propriétés du diagramme de phase du mélange $^3He -^4 He$.
L'^4He pur devient superfluide en-dessous de $2.2\ K$. Cette température de transition superfluide diminue lorsqu'on ajoute de l'^3He.

En dessous de $0.87\ K$, pour certaines concentrations, le mélange d'$^3He - ^4He$ se sépare en deux phases : l'une riche en ^3He, et donc plus légère, flotte sur l'autre riche en ^4He.
Cette dernière possède une concentration non nulle en ^3He même à température nulle (environ $6.6\ \%$). C'est cette propriété qui va permettre de produire du froid jusqu'aux plus basses températures.

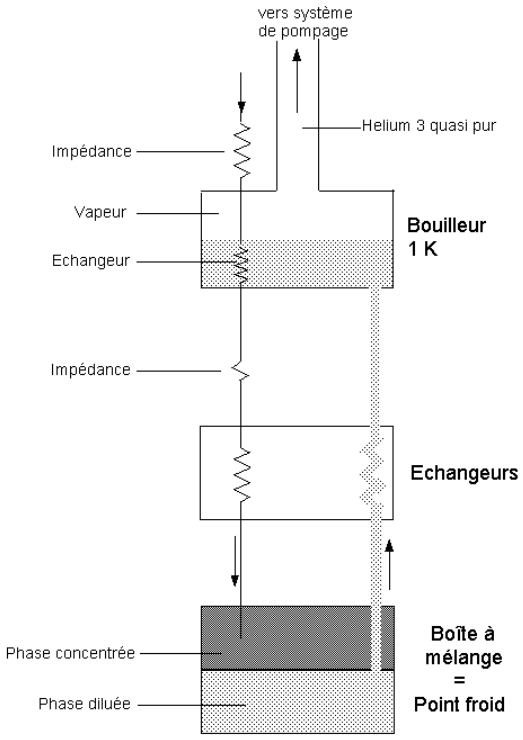


FIG. 1.1: *Schéma du principe de fonctionnement d'une dilution.*

Le mélange est condensé au contact d'un bain d'^4He (communément appelé boîte à $1\ K$) à une température d'environ $1.5\ K$, obtenue par pompage. La partie basse température du réfrigérateur à dilution, représentée sur le schéma de la Figure 1.1, est constituée d'une boîte à mélange, d'un bouilleur et d'un système d'échangeurs de chaleur. Cet ensemble est placé dans un vide d'isolement. Un système de pompage en circuit fermé permet de maintenir une circulation continue du mélange $^3He -^4 He$.

La séparation de phase a lieu dans la boîte à mélange. Le bouilleur est lui maintenu à environ $1\ K$ et ne contient donc qu'une phase. Il est relié à la phase riche en ^4He de la boîte à mélange.

En pompant sur la surface relativement large du bouilleur, l'^3He contenu dans le mélange est évaporé à travers l'^4He superfluide, sa volatilité étant élevée devant celle de l'^4He superfluide. Les atomes d'^3He diffusent alors de la phase riche en ^3He à la phase riche en ^4He dans la boîte

à mélange puis diffusent dans le bouilleur.

Le gaz riche en ^3He ainsi pompé est récupéré par le système de pompage en circuit fermé. Il est d'abord comprimé à température ambiante puis réinjecté dans le réfrigérateur. Le gaz est alors thermalisé à $4.2\ K$ puis refroidi et liquéfié par la boîte à $1\ K$ avant de passer à travers les échangeurs. Grâce à ces échangeurs, au moment où le liquide rejoint la boîte à mélange, il a la même température que celle-ci.

C'est la quasi-évaporation (ou dilution) de l'^3He de la phase concentrée vers la phase diluée dans la boîte à mélange qui absorbe de la chaleur et abaisse la température.

1.2.2 La dilution miniature

Les cannes à dilution que nous utilisons ne possèdent pas d'étage intermédiaire à ^4He pompé. Il est remplacé par un compresseur qui réinjecte le mélange gazeux sous 1.2 bar et deux impédances Joule-Thomson.
Ceci permet l'utilisation d'une géométrie cylindrique avec une canne de diamètre de $30\ mm$ seulement, ce qui confère au système maniabilité et rapidité (refroidissement en 3 heures).
Le porte-échantillon est alors vissé à la boîte à mélange.

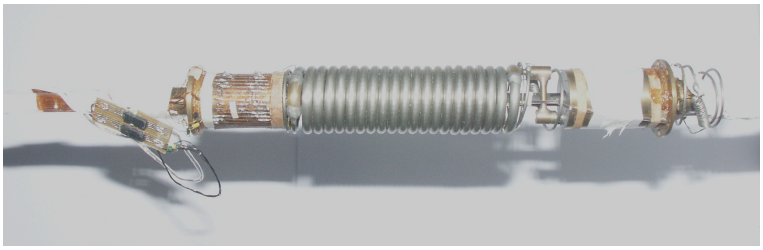


FIG. 1.2: *Image de la diluette.*

Nous pouvons travailler avec ces "diluettes" entre $50\ mK$ et $1.4\ K$ (en réalité $75\ mK$ avec le porte-échantillon). Le processus de dilution s'interrompt pour des températures plus élevées. Compte tenu de la nécessité de réaliser des mesures jusqu'à plus haute température, nous pouvons utiliser une impédance thermique en plaçant un écrou en laiton entre la boîte à mélange et le porte-échantillon. La présence de cette impédance augmente la température minimale accessible (environ $250\ mK$) mais permet de chauffer l'échantillon jusqu'à $4\ K$.

1.3 Description du système

Le schéma du magnétomètre à SQUID haut champ est indiqué sur la Figure 1.4. Le magnétomètre à SQUID bas champ est semblable à ce système, à l'exception des écrans à l'intérieur de la bobine supraconductrice.

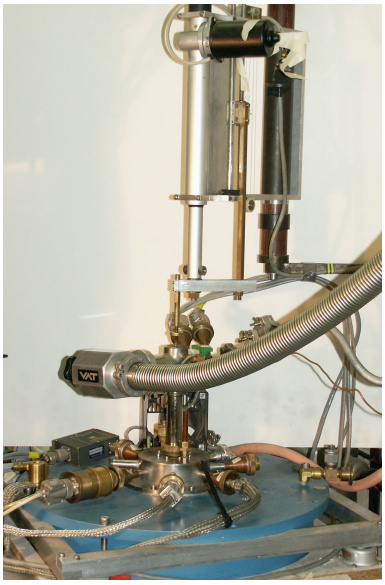


FIG. 1.3: *Image du dispositif d'extraction.*

La partie basse température apparaît sur le côté gauche de la figure. Elle est constituée d'une canne à dilution, immergée dans un bain d'Hélium liquide. Dans cette canne, une longue tresse en cuivre est fixée à la boîte à mélange de la diluette. C'est dans cette tresse qu'est inséré l'échantillon, ainsi que les thermomètres résistifs 10 cm au-dessus de celui-ci. Le porte-échantillon et le système à dilution sont protégés du bain d'hélium par un calorimètre, dont la partie protégeant la tresse est en quartz.

Le moteur d'extraction fixé en haut de la canne permet de déplacer l'ensemble formé par le réfrigérateur à dilution et l'échantillon. Le système peut être déplacé de 4 cm environ sans que l'échantillon ou la boîte à mélange ne chauffe. Les bobines de champ sont fixes.

La partie droite de la figure représente **le dispositif automatique de contrôle et d'acquisition**. L'ensemble des mesures est contrôlé par un ordinateur.

La température est contrôlée par un système ORPX avec un ordinateur Epson PX16 indépendant, qui communique avec l'ordinateur de contrôle. Ce système lit la température des thermomètres (grâce à un pont de résistances) et régule à l'aide d'un chauffage (enroulement de fils de manganin $200\ \Omega$) situé sur le porte-échantillon. La régulation en température est effectuée par un PID.

Le système de bobines est composé d'une bobine continue supraconductrice permettant

d'appliquer des champs magnétiques de $8\ T$ et d'une petite bobine alternative qui baignent dans le bain d'Hélium à $4.2\ K$. La bobine supraconductrice est alimentée par une source de courant dont la tension est contrôlée par un convertisseur analogique-numérique relié à l'ordinateur de contrôle. Elle peut être utilisée en mode persistant, grâce à un "shunt" supraconducteur: cela apporte une meilleure stabilité du champ et économise de l'Hélium du bain.
Afin de limiter le bruit et pour stabiliser le champ, un écran supraconducteur en NbTi est placé entre la bobine de détection et la bobine supraconductrice. Chaque fois que le champ continu est changé, cet écran est chauffé au-dessus de sa température critique ($T_c = 9\ K$) pour s'assurer que le champ appliqué est le même à l'intérieur de l'écran. Avant de faire une nouvelle mesure, il faut que l'écran soit de nouveau refroidi et que les flux qui peuvent y être piégés soient stables, ce qui prend environ 20 secondes.
Le signal alternatif envoyé à la bobine ac provient du générateur de signal du détecteur synchrone ou d'une source de référence aussi contrôlée par l'ordinateur.

Le signal magnétique de l'échantillon est transféré par une bobine supraconductrice de détection (gradiomètre de premier ordre) au SQUID placé à l'extérieur du champ créé par la bobine principale. La sortie analogique du SQUID est numérisée par un multimètre Keithley ou un détecteur synchrone (mesures alternatives), et raccordée à l'ordinateur de contrôle.

La sensibilité du SQUID peut être réduite par une suite de shunts inductifs entre le gradiomètre et le SQUID. Ce système de shunts réduit le signal par un facteur pouvant aller de 10 à 10^6. En effet, les différents bruits causés par la mesure sont importants devant la sensibilité du SQUID.
La sensibilité de détection du système est de l'ordre de 10^{-7} à $10^{-9}\ emu$ selon la mesure effectuée. Cette sensibilité est cependant limitée par les caractéristiques de notre porte-échantillon.

L'extraction permet d'accéder à la valeur absolue de l'aimantation (Voir Figure 1.3): l'échantillon est déplacé entre les deux positions d'induction maximale du gradiomètre. La variation de flux obtenue est proportionnelle à l'aimantation de l'échantillon.
Dans notre système, le gradiomètre est constitué de deux bobines de 4 ou 6 tours d'un fil supraconducteur enroulées dans des sens opposés. L'extraction se fait par un vérin couplé à un moteur. On peut donc positionner précisément l'échantillon dans le gradiomètre.

1.4 Thermométrie

Nos thermomètres sont des thermomètres résistifs de deux types:

- Des thermomètres en Germanium étalonnés, d'une très grande sensibilité puisque leur résistance va de $5\ \Omega$ à $4\ K$ à plus de $50\ k\Omega$ à $100\ mK$. Nous les avons utilisés pour la mesure de la température, excepté pour les mesures sous fort champ, du fait de leur forte magnétorésistance.

- Des thermomètres en films minces d'oxyde de Ruthénium (RuO_2), étalonnés à l'aide de références en Germanium. Ils sont moins sensibles que les thermomètres de Ge: ils nous permettent de réguler la température en évitant les problèmes liés à la gamme de mesure de la résistance. Nous les avons également utilisés pour les mesures sous champ étant donnée leur faible magnétorésistance.

Les thermomètres sont placés sur le porte-échantillon en Cuivre à environ 10 cm de l'échantillon, pour éviter qu'ils n'ajoutent du bruit à la mesure du signal magnétique de l'échantillon. Aux températures auxquelles nous travaillons, cela ne pose pas de problème de thermalisation du fait de la bonne conductivité thermique du Cuivre. La petite taille des sondes leur confère des constantes de couplage thermique courtes.

Nous utilisons pour la régulation et la mesure de la température un pont quatre fils ORPX-2, développé au C.R.T.B.T..

1.5 Mesures réalisées

Ces magnétomètres nous permettent de réaliser des mesures très variées, qui donnent accès aux comportements statique et dynamique des composés étudiés.

- **Mesure de l'aimantation M**

  - **en fonction du champ H** à une température donnée (courbes d'aimantation, cycles d'hystérésis).
    Au cours de ma thèse, nous avons installé une alimentation bipolaire sur le magnétomètre bas champ ($H_{max} = 2000\ Oe$), commandée par une source de tension. Nous avons ainsi pu réaliser des mesures de cycles d'hystérésis en mode relatif en appliquant des rampes continues de champ. Ceci nous a permis d'augmenter les vitesses

de balayage en champ[1] , notamment pour étudier les phénomènes d'avalanche magnétique. De plus, nous avons mis en place un programme de détection de ces avalanches, afin de pouvoir réaliser des études statistiques.

- **en fonction de la température T** sous champ ou non.
  Ceci permet de réaliser les procédures Zero Field Cooled (l'échantillon est refroidi en champ nul, un champ est appliqué à la température souhaitée, puis l'aimantation mesurée sous champ en remontant en température) et Field Cooled (l'échantillon est refroidi sous champ). Cette mesure ZFC-FC est très utilisée pour caractériser les échantillons: elle permet d'observer les transitions de type verre de spins, ferromagnétique ou antiferromagnétique.
- **en fonction du temps**: On effectue un changement de champ magnétique à une température donnée et on mesure la relaxation de l'aimantation en fonction du temps.

- **Mesure de la susceptibilité alternative** χ_{AC}: Elle est obtenue en appliquant un champ alternatif H_{AC} faible et vaut $\chi_{AC} = \left(\frac{dM}{dH_{AC}}\right)_H$.
  Le détecteur synchrone permet d'accéder à la susceptibilité alternative complexe: $\chi_{AC} = \chi' - i\chi"$ où χ' est la partie en phase avec le champ alternatif et $\chi"$ celle en retard. En ce sens, $\chi"$ traduit la dissipation existant au sein de l'échantillon ($\chi" \geq 0$).
  L'amplitude de H_{AC} peut varier entre 10^{-3} Oe et 5 Oe, la fréquence de mesure entre 1 mHz et 3 kHz.
  Nous avons la possibilité d'appliquer un champ continu pendant cette mesure.
  On peut ainsi connaître χ_{AC} en fonction de la température, de l'amplitude du champ continu, de l'amplitude du champ alternatif ou de la fréquence du champ alternatif.

1 – *C'est à présent le porte-échantillon en Cuivre, à cause de l'échauffement par courants de Foucault, qui limite cette vitesse à environ* 100 $Oe.s^{-1}$ *à* 100 mK.

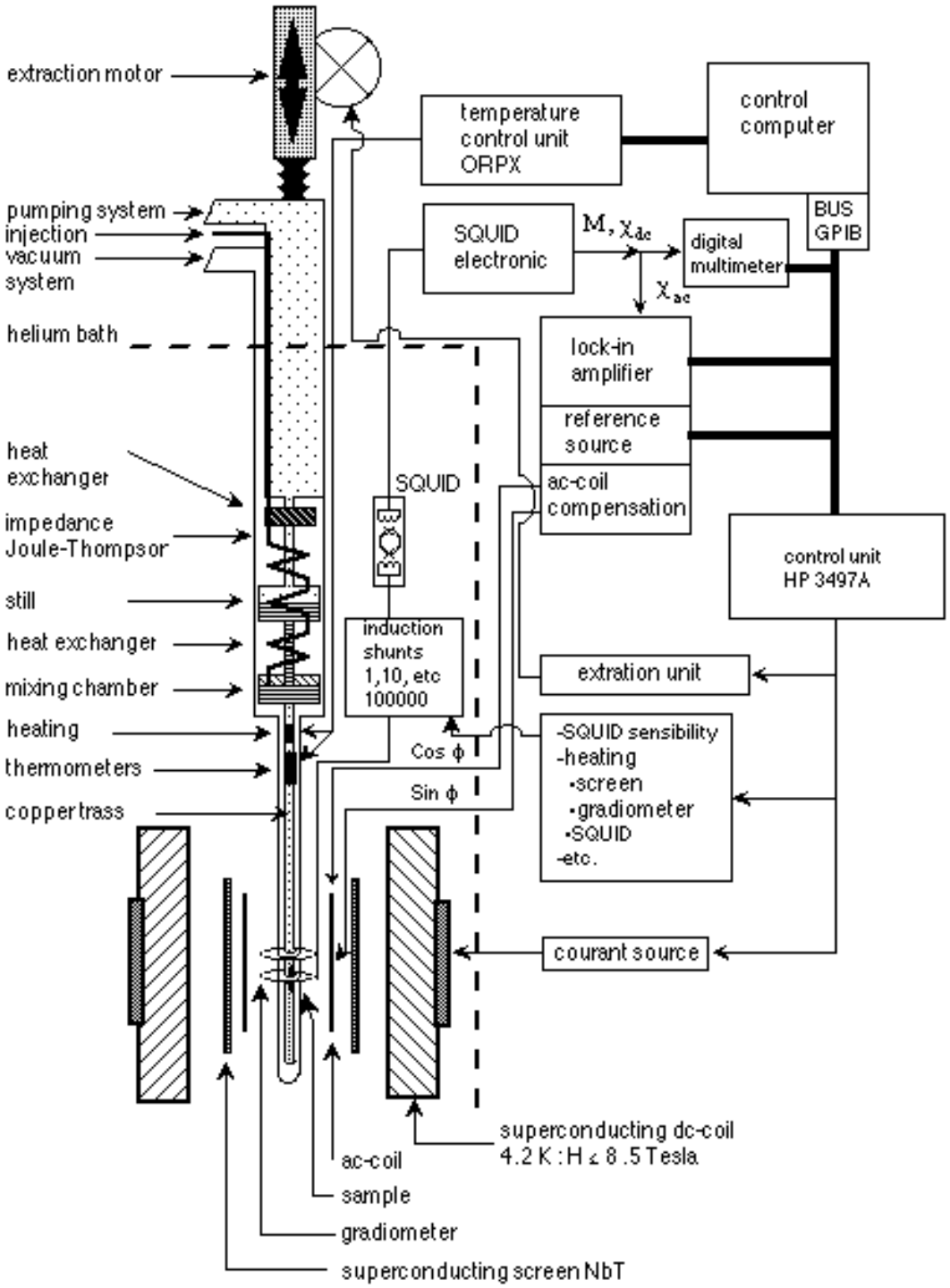


FIG. 1.4: *Schéma du magnétomètre haut champ.*

Chapitre 2

Autres systèmes expérimentaux

2.1 Le micro-SQUID

Le magnétomètre à micro-SQUID a été développé par W. Wernsdorfer, A. Benoit , K. Hasselbach et D. Mailly au C.R.T.B.T. pour mesurer des nanoparticules isolées [12].
Il utilise des SQUID DC avec des micro-ponts (Voir Annexe A). De plus, il est basé sur l'absence de sensibilité d'un SQUID à un champ appliqué dans son plan. Ainsi, il est possible de mesurer le signal magnétique d'une particule posée sur ce SQUID (afin d'assurer un couplage maximum), sans être sensible au champ appliqué (Voir Figure 2.1).

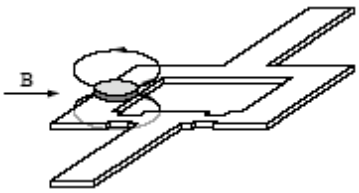
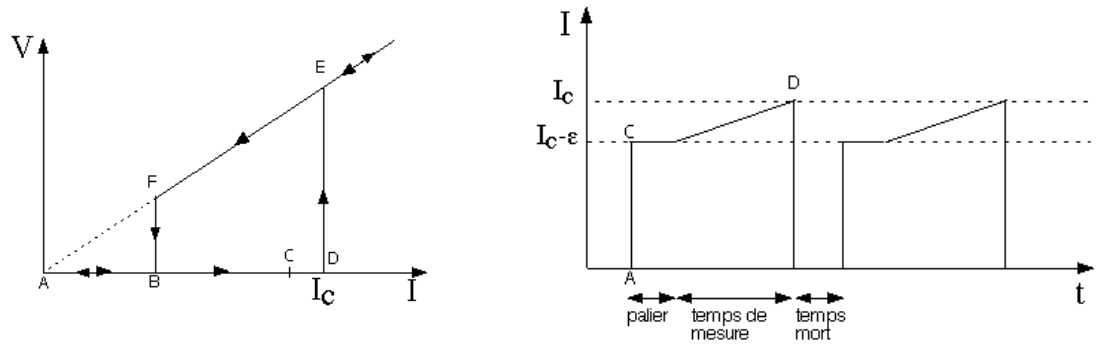


FIG. 2.1: *Schéma d'une particule sur le micro-SQUID.*

2.1.1 Principe de fonctionnement

Les jonctions Josephson utilisées ont un comportement hystérétique représenté sur la Figure 2.2(a). La jonction transite au point D pour le courant I_c. Si l'on diminue le courant dans la jonction, elle revient à l'état supraconducteur au point F pour le courant $I_{c_{min}}$.
La sensibilité de la mesure est liée à la bonne détermination du courant critique I_c. C'est pourquoi, il est nécessaire de balayer lentement le courant entre les points C et D. De plus, la partie EF du cycle est dissipative, il est donc nécessaire de la parcourir très rapidement.
Le cycle de mesure obtenu pour satisfaire ces conditions est représenté sur la Figure 2.2(b). On applique une rampe de courant à partir de l'intensité $I_c - \epsilon$. Dès qu'une tension aux bornes du

SQUID est détectée (passage de D à E sur la Figure 2.2(a)), le courant est ramené à 0. La mesure du courant critique revient alors à une mesure du temps au bout duquel le SQUID transite, la vitesse de la rampe étant connue.
Le temps d'un cycle est typiquement de $300\ \mu s$.



(a) SQUID hystérétique: I *vs.* V (b) Cycle de mesure: I *vs.* t

FIG. 2.2: *Principe de fonctionnement du micro-SQUID.*

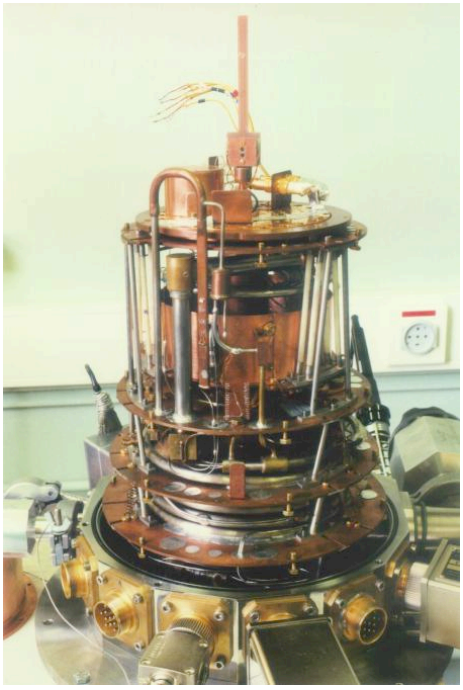
Comme dans le cas de la mesure à SQUID classique, on réalise une rétroaction pour travailler toujours au même point de fonctionnement, c'est-à-dire au même I_c.
Notons que pour des variations rapides du flux, la rétroaction n'a pas toujours le temps de compenser le flux généré par l'échantillon. Il en résulte des sauts dans les cycles d'hystéréris que l'on ne peut pas quantifier.

2.1.2 Dispositif expérimental

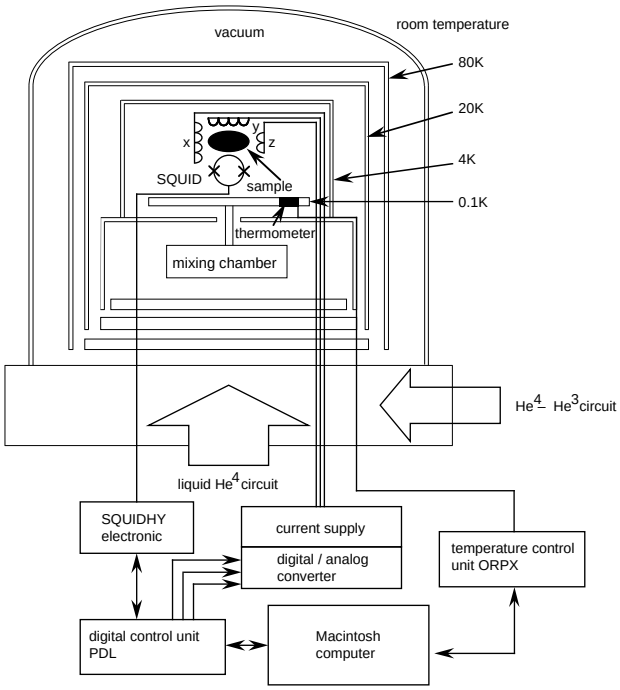
Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure 2.3. Il utilise un système de refroidissement à dilution inversée, la "SionLuDi", dans lequel l'étage froid est en haut du cryostat. Cela permet d'accéder facilement au porte-échantillon. Les températures de travail sont comprises entre $40\ mK$ et $7\ K$ (température de transition du SQUID).
L'ensemble du dispositif de mesure à froid est sous vide.

Un ensemble de trois bobines supraconductrices permet d'appliquer des champs magnétiques dans les trois directions: $1.4\ T$ dans la direction de mesure de l'aimantation de l'échantillon et $0.5\ T$ dans les deux autres directions. Il est donc possible d'étudier l'influence d'un champ transverse. De plus, ces bobines étant de très petite taille (fils ayant un diamètre de l'ordre du dixième de mm), il est possible de balayer le champ très rapidement.

Lors de mesures d'échantillons macroscopiques comme les nôtres, on utilise des réseaux de



(a) Image du micro-SQUID



(b) Schéma du micro-SQUID

FIG. 2.3: *Dispositif à micro-SQUID de W. Wernsdorfer (Laboratoire Louis Néel).*

SQUIDs (en général 4). Ainsi, on peut choisir quel SQUID présente le couplage optimum avec l'échantillon: si l'échantillon est trop loin du SQUID, le couplage est faible et la sensibilité est médiocre, alors que si l'échantillon est trop près, les variations de flux seront trop grandes pour être compensées par la rétroaction et on observera des sauts dans les mesures.

Le microSQUID pemet de réaliser des mesures relatives de l'aimantation en fonction du champ avec une très grande sensibilité sur de très petits échantillons.
Nous l'avons utilisé dans notre étude pour étudier le rôle du champ transverse ainsi que celui de la taille des échantillons.

2.2 Mesures de chaleur spécifique quasi-adiabatique

Le système que nous avons utilisé a été développé par R. Calemczuk au SPSMS-DRFMC au CEA à Grenoble. Il s'agit d'un dispositif à SQUID permettant de mesurer la chaleur spécifique de petits cristaux grâce à sa forte sensibilité. Un dispositif à 3^He pompé permet de descendre jusqu'à $300\ mK$.
Nous allons décrire brièvement le fonctionnement de ce système expérimental.

2.2.1 Principe de fonctionnement

Il s'agit d'une mesure adiabatique à chauffage continu. La chaleur spécifique peut alors s'écrire:

$$C_p = P\frac{dT}{dt}$$

où P est la puissance, connue, fournie au système.
et dT est l'échauffement mesuré pendant l'intervalle de temps dt.

La puissance idéale fournie vaut $P = Ri^2$, où R est la somme de la résistance du thermomètre et d'une résistance de chauffage. L'intensité i est mesurée aux bornes d'une résistance de $1000\,\Omega$.

En réalité, il existe des puissances parasites puisque le système n'est jamais complètement isolé. D'où $P = Ri^2 + P_{parasite}$.

Pour déterminer cette puissance, on réalise au cours de la mesure des périodes dites de statique: on applique une intensité très faible, qui ne suffit pas à chauffer l'échantillon (pratiquement $i/10$). Les variations de température mesurées permettent alors de déduire la puissance parasite:

En mode normal $$P_D = C\dot{T}_D = P_{mesure_D} + P_{parasite} = Ri^2 + P_{parasite}$$

En mode statique $$P_S = C\dot{T}_S = P_{mesure_S} + P_{parasite} = R\left(\frac{i}{10}\right)^2 + P_{parasite}$$

Si on suppose la chaleur spécifique constante juste avant la période de statique et pendant la période de statique, on peut déterminer la puissance parasite:

$$P_{parasite} = \frac{\dot{T}_D P_{mesure_S} - \dot{T}_S P_{mesure_D}}{\dot{T}_S - \dot{T}_D}$$

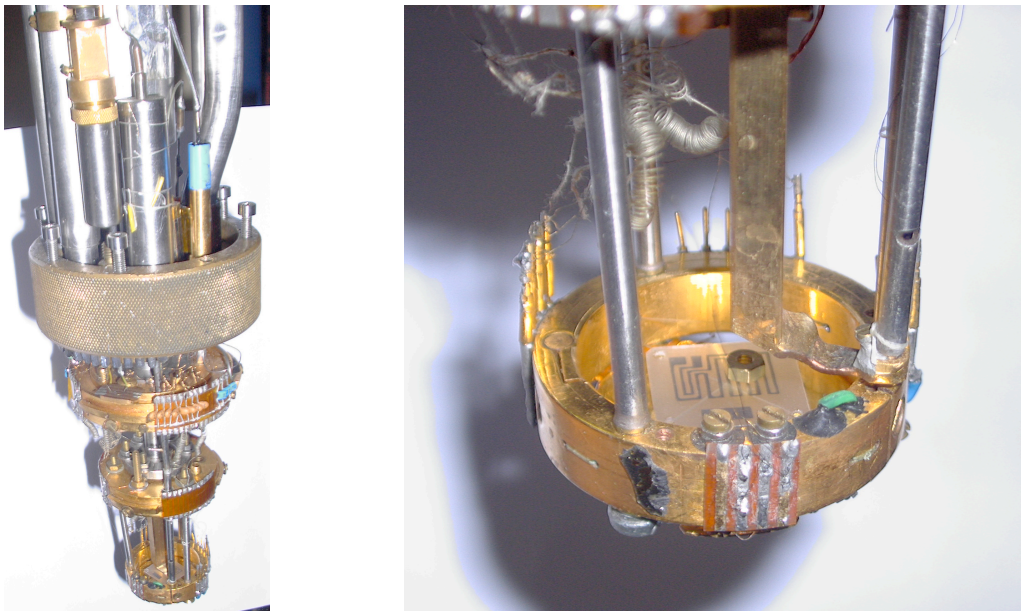
et la chaleur spécifique:

$$C = \frac{P_{mesure_D} - P_{mesure_S}}{\dot{T}_D - \dot{T}_S}$$

La chaleur spécifique de l'échantillon est alors déduite en soustrayant la chaleur spécifique du système sans échantillon à la chaleur spécifique mesurée: $C_{ech} = C_{mesure} - C_{sans\ ech}$.

2.2.2 Dispositif expérimental

Tout d'abord, expérimentalement, il est important d'assurer l'adiabaticité du système.
Le porte-échantillon est une plaque de saphir qui possède une très bonne conductivité thermique et qui est un bon isolant électrique. Il est suspendu sur le dispositif expérimental par quatre fils en polyester qui sont des bons isolants thermiques, afin de limiter les pertes thermiques par conduction.



(a) Ensemble du dispositif (b) Porte-échantillon

FIG. 2.4: *Dispositif à SQUID de mesure de chaleur spécifique développé au SPSMS-DRFMC (CEA Grenoble).*

L'échantillon est fixé sur le porte-échantillon grâce à de la graisse à vide (de chaleur spécifique connue).
Deux écrans de Cuivre permettent de limiter les pertes par rayonnement. L'un est régulé à la température de l'échantillon, l'autre à quelques degrés d'écart.

La température est mesurée sur une résistance de Platine.
L'échantillon est chauffé grâce à une résistance de chauffage de $350\ \Omega$, montée en série avec la résistance de Pt, afin de limiter le nombre de fils.
La puissance envoyée est connue par la mesure du courant aux bornes d'une résistance de $1000\ \Omega$.
Un thermocouple en $Au/Fe - Fe$ mesure la différence de température ΔT entre la couronne (Voir Figure 2.4), sur laquelle est régulée la température, et le porte-échantillon. La tension obtenue est mesurée grâce à une détection à SQUID. Une boucle de rétroaction permet alors d'envoyer la puissance nécessaire pour assurer une différence de température nulle $\Delta T = 0$ à chaque instant. Du fait de l'utilisation de ce dispositif jusqu'à très basse température ($T = 300\ mK$), le SQUID est nécessaire pour détecter avec précision les très faibles tensions aux bornes du thermocouple et donc pour assurer la grande sensibilité, de l'ordre de $10^{-7}\ J$, du système.

2.3 Mesures de diffraction de neutrons

La diffusion de neutrons est une technique très puissante pour le magnétisme grâce aux propriétés élémentaires des neutrons.
En effet, les neutrons sont diffusés par la matière selon deux interactions principales: l'interaction nucléaire et l'interaction magnétique dipolaire avec les électrons non appariés. La première permet d'accéder à la structure cristallographique des composés étudiés, et la seconde à leur structure magnétique.
Les neutrons sont caractérisés par une longueur d'onde de l'ordre des distances interatomiques (1-3 Å) et par un spin $1/2$. Ils ne portent pas de charge: ils interagissent donc peu avec les électrons et possèdent un fort pouvoir de pénétration. Ceci permet d'une part de sonder les matériaux de façon volumique et d'autre part l'utilisation de dispositifs complexes autour de l'échantillon.

Nous allons tout d'abord rappeler les grands principes de la diffraction de neutrons sur monocristaux. Nous présenterons ensuite les spectromètres qui ont été utilisés pour étudier la structure magnétique de la chaîne de Mn-radical.
Pour cela, nous nous sommes référés au chapitre consacré à la diffraction de neutrons dans un ouvrage sur les techniques de caractérisation utilisées en magnétisme moléculaire [13].

2.3.1 Principes de la diffraction de neutrons

Diffusion de neutrons

Considérons un faisceau de neutrons de vecteur d'onde $\vec{k}_i$ et de spin $\vec{\sigma}_i$ ($\vec{\sigma}$ étant la matrice de Pauli), diffusé et dont l'état final est caractérisé par $\vec{k}_f$ et $\vec{\sigma}_f$.
Nous allons nous intéresser ici uniquement à la diffusion élastique de neutrons, c'est-à-dire au cas où $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$. De plus, nous nous plaçons dans l'approximation de Born, qui revient à traiter le potentiel d'interaction V comme une perturbation.
La section efficace différentielle peut alors s'écrire:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_f\ \vec{\sigma}_f, \vec{k}_i\ \vec{\sigma}_i) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \left|\langle \vec{k}_f, \vec{\sigma}_f | V(\vec{r}) | \vec{k}_i, \vec{\sigma}_i \rangle\right|^2 \tag{2.1}$$

où $\vec{r}$ désigne la position du neutron
et m désigne sa masse

Soit le vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$, on peut alors introduire l'opérateur d'amplitude de diffusion $a(\vec{Q})$ tel que:

$$\langle \vec{\sigma}_f | a(\vec{Q}) | \vec{\sigma}_i \rangle = \langle \vec{k}_f, \vec{\sigma}_f | a(\vec{r}) | \vec{k}_i, \vec{\sigma}_i \rangle \qquad \text{avec } a(\vec{r}) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} V(\vec{r}) \tag{2.2}$$

L'Equation (2.1) devient alors:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_f\ \vec{\sigma}_f, \vec{k}_i\ \vec{\sigma}_i) = \left|\langle \vec{\sigma}_f | a(\vec{Q}) | \vec{\sigma}_i \rangle\right|^2 \tag{2.3}$$

Diffraction nucléaire par un cristal

Considérons un cristal contenant plusieurs atomes par maille. Soit $\vec{R}_{n\nu}$ la position de l'atome ν dans la cellule n:

$$\vec{R}_{n\nu} = \vec{R}_n + \vec{r}_\nu$$

où $\vec{R}_n$ désigne la position de la cellule n par rapport à l'origine du cristal, et $\vec{r}_\nu$ désigne la position de l'atome ν dans la cellule unité.
Le potentiel d'interaction nucléaire peut alors s'écrire:

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{n,\nu} b_\nu \delta(\vec{r} - \vec{R}_{n\nu}) \tag{2.4}$$

où b_ν est la longueur de diffusion caractéristique de l'atome considéré

La section efficace différentielle nucléaire peut alors s'écrire:

$$\frac{d\sigma_N}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^3}{V} N \sum_{\vec{H}} \left| F_N(\vec{Q}) \right|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{H}) \tag{2.5}$$

avec $F_N(\vec{Q}) = \sum_\nu b_\nu \exp(i\vec{Q}.\vec{r}_\nu) e^{-2W_\nu}$, le facteur de structure nucléaire

où $\vec{H}$ est un vecteur du réseau réciproque
V est le volume de la maille unité
N est le nombre de cellules unité dans le cristal
W_ν est le facteur de Debye-Waller de l'atome ν

La section efficace est donc non nulle uniquement si la condition de Bragg est respectée, soit $\vec{Q} = \vec{H}$: la diffusion élastique n'a donc lieu que si le vecteur de diffusion est un vecteur du réseau réciproque.

Diffraction magnétique par un cristal

Si les atomes du cristal portent un moment magnétique, à la diffraction nucléaire s'ajoute une diffraction de type magnétique, liée à l'interaction entre le spin du neutron et le champ créé par les moments magnétiques. Dans le cas de neutrons non polarisés, la section efficace différentielle totale est alors la somme des sections efficaces nucléaire et magnétique.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{d\sigma_N}{d\Omega} + \frac{d\sigma_M}{d\Omega}$$

Dans l'état ordonné, la distribution des moments magnétiques $\vec{\mu}_{n\nu}$ dans un cristal peut être développée en série de Fourier (en utilisant les mêmes notations qu'au paragraphe précédent):

$$\vec{\mu}_{n\nu} = \sum_{\vec{k}} \vec{m}_{\nu,\vec{k}} \exp(-i\vec{k}.\vec{R}_n) \tag{2.6}$$

où $\vec{k}$ est appelé vecteur de propagation

$\vec{m}_{\nu,\vec{k}}$ est la composante de Fourier du moment magnétique associée au vecteur $\vec{k}$

Soit le facteur de structure magnétique, $\vec{F}_M(\vec{Q}) = p\sum_\nu f_\nu(\vec{Q})\vec{m}_{\nu,\vec{k}} \exp(i\vec{Q}.\vec{r}_\nu)e^{-2W_\nu}$.
- p est une constante: $p = (m/2\pi\hbar^2)4\pi\gamma\mu_N\mu_B = 0.2696 \times 10^{-12}\ cm$ (γ étant le moment gyromagnétique, μ_N le magnéton de Bohr nucléaire et μ_B le magnéton de Bohr électronique).
- $f(\vec{Q})$ est le facteur de forme de l'ion magnétique, tel que $f(\vec{Q} = \vec{0}) = 1$.

Comme les atomes magnétiques ont des positions périodiques, la section efficace différentielle magnétique peut s'écrire:

$$\frac{d\sigma_M}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^3}{V} N \sum_{\vec{H}} \sum_{\vec{k}} \left| F_{\vec{M}\perp}(\vec{Q}) \right|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{H} - \vec{k}) \tag{2.7}$$

$F_{\vec{M}\perp}(\vec{Q})$ est la projection du facteur de structure magnétique dans le plan perpendiculaire à $\vec{Q}$: $\left| F_{\vec{M}\perp}(\vec{Q}) \right|^2 = \vec{F}_M.\vec{F}_M^* - (\hat{Q}.\vec{F}_M)(\hat{Q}.\vec{F}_M^*)$, avec $\hat{Q} = \vec{Q}/|\vec{Q}|$.

D'après l'Equation (2.7), la section efficace est non nulle si $\vec{Q}$ satisfait la relation $\vec{Q} = \vec{H} + \vec{k}$, $\vec{H}$ étant un vecteur du réseau réciproque. Il y aura donc autant de pics magnétiques dans chaque zone de Brillouin définie par $\vec{H}$ qu'il existe de vecteurs de propagation $\vec{k}$ dans l'Equation (2.6)[1] .

2.3.2 Les dispositifs expérimentaux

Lors des mesures de diffusion élastique de neutrons, la quantité mesurée est l'intensité des pics de Bragg qui correspond à l'intégration de la section efficace différentielle sur l'angle de mesure. Cette intensité est donc proportionnelle aux facteurs de structure $\left| F_N(\vec{Q}) \right|^2$ pour le signal nucléaire et à $\left| F_{\vec{M}\perp}(\vec{Q}) \right|^2$ pour le signal magnétique, à un facteur d'échelle près. Ce facteur d'échelle peut être déterminé en comparant l'intensité nucléaire avec le facteur de structure nucléaire calculé: la valeur du signal magnétique et donc du moment magnétique peut alors être connue en valeur absolue.

1 – *Le moment magnétique $\vec{\mu}_{n\nu}$ doit être réel. Il en résulte que à tout vecteur de propagation $\vec{k}$ tel que $\vec{k}.\vec{R}_n \neq n\pi$ est associé le vecteur $-\vec{k}$, avec $\vec{m}_{\nu,-\vec{k}} = (\vec{m}_{\nu,\vec{k}})^*$.*

Nous avons uniquement réalisé des mesures de diffraction sur monocristaux. Deux géométries existent pour ce type de mesures:

– **Diffractomètre 4-cercles:** Les intensités diffractées par le monocristal sont détectées grâce à un compteur.
  Ce compteur tourne dans le plan horizontal.
  Le principe du dispositif 4-cercles est d'amener le vecteur de diffusion $\vec{Q}$ d'une raie (hkl) dans ce plan, en position bissectrice des directions incidente et diffractée du faisceau.
  Le compteur est placé en position 2θ par rapport au faisceau incident (1 cercle).
  Le cristal est situé au centre du berceau d'Euler vertical (3 cercles).
  La position du support du cristal par rapport à l'axe vertical de l'instrument définit l'angle de rotation χ. Les deux autres rotations possibles du cristal sont la rotation ω autour de l'axe vertical et la rotation ϕ autour de son support.

– **Diffractomètre 2-axes à bras levant:** Le seul mouvement du cristal est une rotation d'angle ω autour de l'axe vertical. Par contre, le détecteur peut non seulement tourner dans le plan horizontal (angle γ) mais il peut aussi être levé au-dessus du plan horizontal d'un angle ν. L'angle de diffusion est alors donné par $\cos 2\theta = \cos\gamma \cos\nu$.

Dans les deux cas, nous sommes limités en Q du fait de la longueur d'onde ($Q < 4\pi/\lambda$) et de l'angle 2θ accessible mécaniquement.
Pour le 2-axes à bras levant, il existe une limitation supplémentaire liée à l'amplitude de l'angle ν accessible.
Par contre, alors que dans le dispositif 4-cercles, l'échantillon (et donc l'environnement complet de l'échantillon) tourne dans 3 directions, l'échantillon est toujours "droit" dans le dispositif 2-axes à bras levant: il est alors possible d'utiliser des environnements pour les échantillons plus lourds tels que des bobine supraconductrices.

Ces deux dispositifs permettent de sonder séparément chacun des vecteurs $\vec{Q}$. Nous les avons utilisés sur les diffractomètres D15 et D23 de l'ILL (Institut Laue-Langevin) à Grenoble. Ces deux diffractomètres sont très "souples" car ils permettent l'utilisation de champs magnétiques, d'inserts à dilution, etc ...

Diffractomètre D15

Le spectromètre est représenté sur la Figure 2.5.
La longueur d'onde utilisée (obtenue par un monochromateur en Cu) était $\lambda = 1.17$ Å.

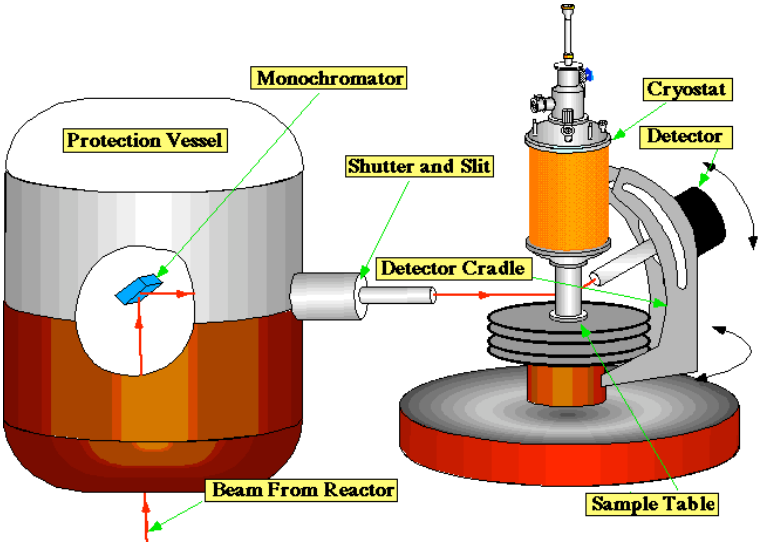


FIG. 2.5: *Image du spectromètre D15.*

L'échantillon était fixé grâce à de la graisse apiezon dans une boîte en Al.

Il a été utilisé dans la configuration 2-axes à bras levant pour étudier l'ordre magnétique de notre échantillon jusqu'à $1.5\ K$. L'échantillon était alors placé dans un cryostat à ^4He pompé.

Il a également été utilisé dans la configuration 4-cercles afin de collecter des réflections nucléaires dans toutes les directions (sans être limité par l'angle ν). Le displex ne permet alors pas d'abaisser la température en-dessous de $10\ K$.

Diffractomètre D23

Seules des mesures avec des neutrons non polarisés ont été effectuées.
La longueur d'onde utilisée était $\lambda = 1.28$ Å.
Le diffractomètre a été utilisé en configuration 2-axes avec bras levant. Un champ magnétique parallèle à l'axe vertical était appliqué à l'aide d'une bobine supraconductrice permettant de descendre l'échantillon à une température de $2\ K$.

2.4 Autres systèmes

Nous avons également réalisé des mesures d'aimantation sur le magnétomètre à SQUID d'A. Sulpice au C.R.T.B.T.. Il permet de travailler entre $2\ K$ et $150\ K$.

Il est intéressant par rapport à un magnétomètre à SQUID commercial classique pour plusieurs raisons:

- Il permet de mesurer de très petits signaux, grâce à la connaissance précise du signal du porte-échantillon.
- Il permet de travailler à petits champs (de l'ordre de l'Oe) avec une connaissance précise du champ magnétique appliqué.

Deuxième partie

Propriétés magnétiques de la chaîne de Mn-radical

Chapitre 1

Magnétisme moléculaire et Chaînes de spins

La chaînes de spins $(R) - MLNN[Mn(hfac)_2]$ que nous appellerons Mn-radical est une chaîne de spins moléculaire. Avant d'en étudier ses propriétés originales, nous allons présenter brièvement dans ce chapitre quelques comportements magnétiques déjà observés dans la même classe de composés, à savoir les matériaux moléculaires et les chaînes de spins.

1.1 Magnétisme moléculaire

Les aimants métalliques sont habituellement synthétisés à très haute température: différents traitements thermiques permettent alors d'obtenir des alliages de propriétés variées, et en particulier de modifier les propriétés de rémanence des aimants.

Les aimants moléculaires sont principalement des matériaux composés de centre métalliques entourés de ligands, comprenant des atomes d'Azote, Oxygène, Carbone, FLuor, Hydrogène . . . . En ce sens, ils sont des aimants dilués par rapport aux alliages classiques.
Ils sont obtenus par la chimie de coordination. La synthèse a lieu dans "un tube à essai", le plus souvent à température ambiante. Si aux débuts du magnétisme moléculaire, la plupart des propriétés exceptionnelles mesurées étaient le fruit du hasard, actuellement, les chimistes élaborent des stratégies de synthèse permettant de prédire la structure du composé obtenu ainsi que ses propriétés magnétiques, souvent avec succès. Ils peuvent ainsi modifier la structure des composés, ajouter des défauts de façon contrôlée . . . ce qui est très intéressant pour étudier la physique impliquée. De plus, la synthèse permet d'obtenir des matériaux d'une grande pureté, ce qui a permis par exemple de mettre en évidence l'effet tunnel résonant de l'aimantation. Cependant,

la complexité de la synthèse rend souvent difficile l'obtention de gros cristaux. Du fait de la présence de nombreux composés organiques, les matériaux synthétisés ne sont pas toujours stable dans le temps. Il faut donc prendre ses précautions pour les conserver !

Notons que de nombreuses perspectives d'application planent aujourd'hui sur le magnétisme moléculaire. L'existence d'aimants purement organiques à température ambiante permettrait d'envisager leur utilisation en tant qu' "aimants plastique" en médecine ou en électrotechnique. Toutefois, la température maximale de transition ferromagnétique obtenue dans les matériaux organiques plafonne à $30\ K\ldots$[3].
Plusieurs études [14] portent sur l'utilisation d'amas moléculaires dits "Single Molecule Magnets" dans la réalisation d'un ordinateur quantique. Mais il faut être capable d'isoler ces molécules: les chimistes tentent donc actuellement de les greffer sur des surfaces de façon contrôlée. Plusieurs aimants moléculaires photomagnétiques à l'ambiante ont été synthétisés et bien caractérisés. Il pourrait donc aussi être envisagé de les utiliser.

Revenons à l'intérêt fondamental que présentent les aimants moléculaires.
La propreté de la chimie de coordination a permis de synthétiser des molécules de différentes dimensions: les amas moléculaires dits à 0D car ce sont des molécules isolées à l'intérieur de la structure tridimensionnelle du cristal; les chaînes de spins ou matériaux 1D dans lesquels les entités sont fortement couplés dans une seule direction; les échelles de spins ou les feuillets sont des matériaux 2D car les molécules sont couplées dans deux directions. Nous allons présenter brièvement les effets observés dans les amas moléculaires. Nous reviendrons sur les propriétés des chaînes de spins au Paragraphe 1.2.

1.1.1 Les amas moléculaires

Les amas moléculaires ou "Single Molecule Magnets" sont des molécules isolées portant un spin bien défini à l'intérieur d'un cristal. En ce sens, ce sont des nanoaimants qui présentent des propriétés quantiques. Mais leur structure tridimensionnelle permet de les mesurer macroscopiquement. Les effets les plus spectaculaires ont été mesurés sur deux molécules: $Mn_{12}ac$ (de formule $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4].4H_2O.2CH_3COOH)$ et Fe_8 (de formule $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]Br_8$), représentée sur la Figure 1.1.

Ces deux molécules ont plusieurs particularités qui ont permis de mettre en évidence l'effet tunnel résonant de l'aimantation:

– elles sont très bien isolées à l'intérieur du cristal

– elles présentent une forte anisotropie uniaxiale à laquelle on peut associer une barrière d'énergie ($62\ K$ pour $Mn_{12}ac$ et $24\ K$ pour Fe_8)

– elles possèdent un spin élevé, $S = 10$.

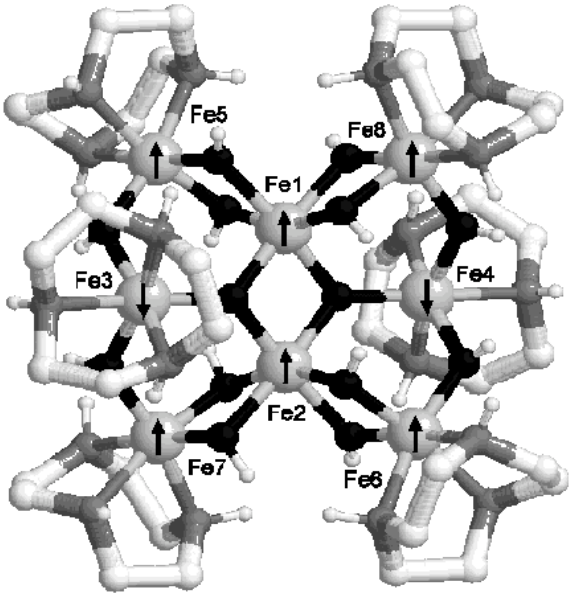


FIG. 1.1: *Représentation d'une molécule de Fe_8. Les spins des atomes de Fe sont représentés: la somme de ces spins forment le macrospin $S = 10$.*

Ce retournement de l'aimantation par effet tunnel a notamment été mis en évidence par des marches dans les cycles d'hystérésis, ainsi que par des mesures de relaxation dans Fe_8. Nous reviendrons plus en détail sur la physique de ce mécanisme dans la Partie III au Paragraphe 1.4.1. Dans l'aimant moléculaire Fe_8, une autre propriété quantique intéressante a été observée [6]: la phase de Berry, qui correspond à une oscillation de l'écart tunnel avec l'application d'un champ transverse.

De nombreux amas ont par suite été synthétisés et montrent également l'effet tunnel, mais le plus souvent de manière moins tranchée que dans $Mn_{12}ac$ et Fe_8, soit parce que les molécules sont mal isolées, soit parce que leur anisotropie n'est pas assez forte, ou que leur spin est trop faible.
Dans cette zoologie d'amas moléculaires, nous pouvons citer l'existence d'une jolie molécule constituée d'anneaux de Ni_{12} (de formule $[Ni_{12}(chp)_{12}(O2CMe)_{12}(H2O)_6(THF)_6]$) [8] (Voir Figure 1.2). Elle possède un spin $S = 12$ et une barrière d'anisotropie de $10\ K$ et a été le premier amas moléculaire à base de Nickel à présenter l'effet tunnel résonant.

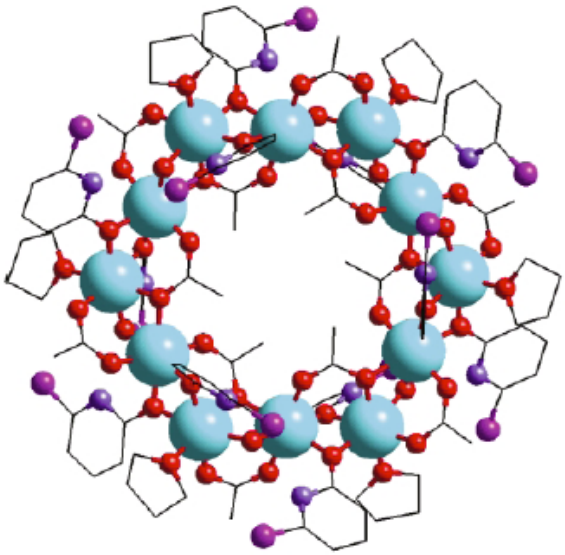


FIG. 1.2: *Représentation d'une molécule de* Ni_{12}.

Récemment, W. Wernsdorfer *et al.* a observé l'existence de l'effet tunnel dans des dimères de Mn_4 [15], dans lesquels il a pu montrer le rôle de l'échange entre les dimères [16]. Jusqu'alors, l'échange entre molécules n'avait jamais été pris en compte et cette étude a montré qu'il ne supprimait pas l'effet tunnel mais modifiait les résonances. Elle ouvre ainsi la porte à une nouvelle compréhension de l'effet tunnel macroscopique de l'aimantation. En particulier, elle pose la question de la possibilité d'observer l'effet tunnel dans des matériaux où l'échange est fort et où il existe un ordre tridimensionnel.

1.1.2 Radicaux nitronyl-nitroxyde

La synthèse d'aimants purement organiques a été une grande innovation dans le magnétisme. En effet, Heisenberg [17] avait prédit qu'il était impossible d'obtenir des composés ferromagnétiques ne contenant que des éléments de nombre quantique principal n inférieur à 3. Les chimistes n'avaient pour autant pas abandonné leurs recherches et ils ont eu raison puisque le premier composé ferromagnétique purement organique a été synthétisé au Japon en 1991 en utilisant le radical nitronyl-nitroxyde associé au groupe p-nitrophényl [18].

D'autres composés purement organiques à base du radical nitroxyde-nitroxyde et ferromagnétiques ont été synthétisés depuis. Leur température critique est de l'ordre de quelques Kelvins. En particulier, l'étude de la transition de phase par des lois d'échelle a été réalisée dans un de ces composés [19]. Ce travail a montré une transition très propre, et a permis de déterminer les exposants critiques, voisins d'un système de type Heisenberg 3D.

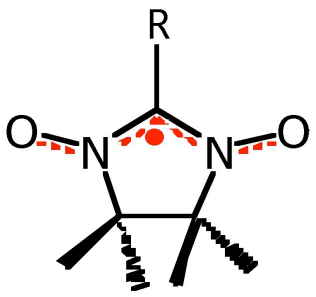


FIG. 1.3: *Représentation d'un radical nitronyl-nitroxyde. R correspond au groupe que l'on peut ajouter.*

Le radical nitronyl-nitroxyde (abrégé NIT par la suite) est représenté sur la Figure 1.3. Il possède un électron délocalisé sur la liaison $O-N-C-N-O$, qui confère un spin $s = 1/2$ à la molécule. En réalité, il a été montré par des mesures de neutrons polarisés que le spin peut être délocalisé sur l'ensemble du radical [20] [21]. De plus, ce radical est isotrope.

Il est actuellement très utilisé en magnétisme moléculaire, de par son aptitude à créer des interactions ferromagnétiques entre radicaux ou des interactions antiferromagnétiques très fortes avec les complexes métalliques (ce qui est le cas dans la chaîne de spins que nous allons étudier).

1.2 Chaînes de spins

Les chaînes de spins sont caractérisées par des interactions magnétiques intrachaînes très grandes devant les interactions interchaînes et sont donc des bons systèmes unidimensionnels. Pour réaliser de tels systèmes, il est nécessaire d'isoler fortement (au moins magnétiquement) les chaînes les unes des autres. C'est pourquoi, les aimants moléculaires sont de bons candidats pour réaliser ces composés: les ligands organiques ne possédant pas de spins peuvent être volumineux et éloigner les chaînes les unes des autres, diminuant ainsi les possibles chemins d'échange. Il est parfois possible de jouer sur la taille de ces ligands et donc sur la distance entre chaînes pour étudier l'évolution des interactions interchaînes. Ceci a été réalisé dans des composés bidimensionnels [22].

Notons que, le plus souvent, les spins sont orientés perpendiculairement à la direction de propagation des chaînes [23].

Les chaînes de spins ont toujours beaucoup intéressé les physiciens: elles permettent en effet

de tester de nombreux modèles résolus à une dimension, alors que leur solution n'est pas connue à trois dimensions.

Notons que si les propriétés thermodynamiques des chaînes de spins de type Ising (= spin à une seule composante) sont connues analytiquement, celles des chaînes de type Heisenberg (= spin isotrope) ne sont toujours pas résolues exactement.

Une grandeur importante en magnétisme est la longueur de corrélation entre les spins. A l'intérieur d'une chaîne de type Ising, la longueur augmente exponentiellement lorsque la température diminue; alors que dans une chaîne de type Heisenberg, elle n'augmente "que" en loi de puissance. Ceci va entraîner des comportements très différents entre ces deux types de chaînes. Ainsi, il est prévu une tansition vers un ordre à longue distance à $T = 0\ K$ dans le modèle de Ising, alors qu'aucune transition n'est prévue dans le modèle de Heisenberg, même à $T = 0$.

1.2.1 Chaînes de spins quantiques

Plusieurs prédictions ont pu être vérifiées avec la synthèse de chaînes de spins. C'est le cas de la conjecture de Haldane [24] qui prévoit l'existence d'un gap entre l'état fondamental singulet et le premier état excité dans les chaînes de spins antiferromagnétiques de spin entier: elle prédit ainsi que la susceptibilité doit tendre vers 0 à très basse température.

Cette conjecture a été vérifiée dans les matériaux moléculaires par le composé NENP (de formule $[Ni(en)_2(NO_2)](ClO_4)$). Il est constitué de chaînes parallèles d'ions Ni^+ portant un spin $S = 1$. Il présente une anisotropie locale d'énergie voisine de $10\ K$ et, en comparaison, une anisotropie planaire faible. L'interaction antiferromagnétique entre les spins est isotrope et vaut environ $48\ K$. Le gap a pu être déterminé par l'ajustement de la susceptibilité ainsi que par des mesures de diffusion inélastique de neutrons [9]. Il a été estimé à $13\ K$.

Une autre propriété intéressante mise en évidence dans les chaînes de spins est la transition de spin-Peierls. En 1955, Peierls a montré qu'une chaîne antiferromagnétique uniforme de spin $1/2$ est instable vis-à-vis de la dimérisation à basse température [25]. On s'attend donc à observer une dimérisation à la température de transition T_{sp}, cette transition étant prévue du second ordre. De plus, aucun ordre à longue distance n'est prévu pour une chaîne de spin-Peierls, même à $0\ K$. Cette transition est liée au couplage entre les structure électronique 1D et les vibrations du réseau 3D. La susceptibilité attendue présente un coude à la température de transition T_{sp} et chute rapidement en-dessous de cette température.

Cette transition est difficile à observer car elle exige un grand rapport entre les interactions interchaînes et intrachaînes (10^{-4}), ainsi qu'une structure de chaîne relativement flexible, afin que la dimérisation ne coûte pas trop d'énergie. Un des premiers exemples est le composé

$(TTF)^+[CuS_4C_4(CF_3)_4]^-$ qui présente une transition de spin-Peierls à $12\ K$ [26].

D'autres aspects des chaînes de spins peuvent être étudiés et comparés à la théorie. Ainsi, le dopage des chaînes avec des composés non magnétiques permet de créer des chaînes de taille finie et dans une certaine mesure connue, d'introduire des spins $1/2$ dans des chaînes de spin $1\ldots$ Les propriétés observées peuvent alors être comparées aux résultats des modèles pour les chaînes finies.

Les propriétés dynamiques des chaînes sont également très riches. En particulier, les solitons qui peuvent être décrits comme des parois de domaines à 180° sont des excitations non linéaires relativistes (en opposition aux ondes de spins qui sont des excitations linéaires) qui ont pu être calculées à une dimension. Nous n'évoquerons pas ici ces propriétés du fait de leur complexité bien qu'elles soient très importantes.

1.2.2 Dynamique lente de retournement

Récemment, deux chaînes de spins très différentes ont montré le même type de comportement: la chaîne $CoNITPhOMe$, dont les spins $1/2$ sont portés par les atomes de Cobalt et les radicaux nitronyl-nitroxyde [27], et la chaîne $[Mn_2(saltmen)_2Ni(pao)_2(py)_2](ClO_4)_2$ où les Mn portent un spin 2 et les Ni portent un spin 1 [28]. Ces chaînes sont de type Ising antiferromagnétique. Elles présentent une relaxation de l'aimantation qui permet d'accéder, par des lois d'Arrhénius (variation exponentielle du temps de relaxation), à des barrières d'énergie très élevées: $E = 150\ K$ pour $CoNIT$ et $E = 72\ K$ pour $Mn(III)Ni(II)$, associées à des temps d'activation τ_0 très rapides, de l'ordre de $10^{-11}\ s$.

Cette relaxation lente a été associée à la dynamique développée dans le modèle de Glauber [29]. Celui-ci calcule la probabilité de retournement d'un spin dans le cas d'une chaîne de type Ising avec l'interaction intrachaîne J. Il montre alors qu'une composante de la susceptibilité imaginaire χ" présentant une dépendance en fréquence caractérisée doit apparaître à des températures telles que $T \leq J$. Le temps de relaxation relatif à cette dépendance en fréquence doit varier exponentiellement avec J/T. C'est effectivement ce qui est observé dans ces chaînes.

L'existence de cette barrière d'anisotropie intrinsèque J dans le système, ainsi que l'absence d'ordre à longue distance observée jusqu'à présent dans ces composés a poussé les auteurs à faire une analogie avec les amas moléculaires ou "Single Molecule Magnets" et à appeler ces nouveaux composés des "Single Chain Magnets".

1.2.3 Ordre tridimensionnel

Il existe toujours des interactions magnétiques entre les chaînes, aussi faibles soient-elles. Il en résulte qu'à très basse température, ces interactions deviennent comparables à la température, et entraînent un basculement d'un comportement unidimensionnel vers un comportement tridimensionnel. Il peut alors apparaître un ordre à longue distance qui ne peut exister dans un système strictement unidimensionnel.
En pratique, aux très basses températures, un ordre antiferromagnétique est observé dans certains composés à gap de Haldane [30] ou à transition de spin-Peierls [31].

Toutes sortes de transitions ont pu être observées dans les chaînes de spins.
Les plus courantes sont des transitions antiferromagnétiques, quelle que soit la nature du couplage intrachaîne, antiferromagnétique ou ferromagnétique. En effet, les interactions interchaînes ont lieu le plus souvent via des ponts Hydrogène (interactions de l'ordre de quelques Kelvins) voire des liaisons Van der Waals (interactions de l'ordre de 10^{-2} K) qui favorisent les interactions antiferromagnétiques.

Cependant plusieurs composés qui présentent une interaction interchaîne ferromagnétique ont été recensés. C'est le cas de la chaîne de spins $(DMeFc\,TCNE)$, dans laquelle le Fe et le radical $TCNE$ portent des spins $1/2$, orientés ferromagnétiquement le long et entre les chaînes [32]. Dans ce système, le Fe est fortement anisotrope. La température de transition vaut 4.8 K. Récemment, des mesures de relaxation de spins par muons ont été réalisées dans la phase quasi-unidimensionnelle (au-dessus de T_c) et ont mis en évidence une dynamique lente des fluctuations de spins [33].

En ce qui concerne les chaînes ferrimagnétiques, la chaîne $Mn(hfa)_2NIT\ iPr$ est une chaîne alternant des atomes de Mn de spin $5/2$ et des radicaux nitronyl nitroxyde de spin $1/2$ [34]. En ce sens, elle est très voisine de "notre" chaîne Mn-radical. Elle présente une très forte interaction antiferromagnétique entre les spins du Mn et du radical à l'intérieur des chaînes. Cette chaîne présente une transition ferromagnétique à 7.6 K. Les spins y sont orientés perpendiculairement à la chaîne. Les auteurs ont conclu, à l'aide de mesures de Résonance Paramagnétique Electronique à une transition causée par les interactions dipolaires [35].

Une transition très originale a été observée dans la chaîne $Gd(hfac)_3NIT\ iPr$ à environ 2 K par des mesures de susceptibilité et de chaleur spécifique à très basse température [36]. Ce composé présente des interactions antiferromagnétiques dans les trois directions. Une forte

anomalie est observée en chaleur spécifique à environ $2\ K$, ainsi qu'une dépendance linéaire de la chaleur spécifique en-dessous de $1\ K$. La susceptibilité ne présente quant à elle qu'une petite anomalie, qui ne peut donc s'expliquer par une transition antiferromagnétique. De plus, les échantillons montrent une forte dégradation de ces propriétés avec le temps. Les auteurs ont conclu à un ordre de type chiral, favorisé par l'existence de cassures à l'intérieur des chaînes.

Un autre composé présentant un comportement très original est la chaîne $\alpha - Fe(II)$ phtalocyanine [37]. Il est constitué de chaînes ferromagnétiques de type Ising, avec un très faible couplage antiferromagnétique entre les chaînes. Un crossover entre un comportement 1D et 3D est observé, ainsi qu'un pic en susceptibilité alternative à environ $10\ K$. Cependant ce pic ne peut être interprété par une transition antiferromagnétique car il présente une forte dépendance en fréquence. Cette suppression de la mise en ordre est supposée due aux impuretés et défauts de réseaux qui créent un gel de la transition et entraînent le piégeage aléatoire des parois de domaines.

1.2.4 La chaîne de spins Mn-radical

Il est important de noter que peu d'études (exceptées celles qui concernent les deux composés ci-dessus) s'intéressent aux propriétés des chaînes de spins dans le régime tridimensionnel. Ceci peut se comprendre puisque le premier intérêt est d'observer les propriétés purement unidimensionnelles. Cependant, le rôle des fortes corrélations unidimensionnelles dans le système doit jouer un rôle, y compris dans le régime 3D et entraîner des propriétés inhabituelles.

C'est pourquoi, nous avons étudié les propriétés à basse température de la chaîne de Mn-radical $(R) - MLNN[Mn(hfac)_2]$.

Les mesures préliminaires de susceptibilité alternative ont montré une transition apparemment ferromagnétique mais avec des courbes d'aimantation isothermes ne présentant pas les caractéristiques classiques d'un matériau ferromagnétique.

En-dessous de la transition, le comportement dynamique observé en susceptibilité alternative apparaît très complexe avec une dépendance en fréquence et un hystérésis en température, cette dynamique ne semblant pas pouvoir être attribuée à une barrière d'anisotropie simple.

A très basse température, les courbes d'aimantation s'ouvrent en cycles d'hystérésis et, en-dessous de $400\ mK$, l'aimantation se retourne brusquement par des avalanches magnétiques. Ce phénomène d'avalanches, relativement courant aux très basses températures, est étonnant dans la chaîne Mn-radical par sa reproductibilité d'un échantillon à l'autre. De plus, il entraîne ici le

rétrécissement des cycles d'hystérésis.

L'ensemble de ces observations nous a interrogés et nous a entraînés à faire l'étude plus approfondie qui est présentée dans la suite. Nous avons en particulier cherché à comprendre l'influence du caractère unidimensionnel sur ces propriétés.

Chapitre 2

La chaîne de Mn-radical

La chaîne de spins $(R) - MLNN[Mn(hfac)_2]$ que nous appellerons par simplicité Mn-radical a été synthétisée pour la première fois par D. Luneau (alors au DRFMC au CEA à Grenoble) et M. Minguet (CSIC de Barcelone), alors en thèse sous la direction de D. Amabilino et J. Veciana. Par la suite, c'est C. Sporer en post-doc au CSIC qui a synthétisé de nouveaux échantillons pour permettre d'approfondir les études magnétiques. L'ensemble des étapes de synthèse et des propriétés structurales de cette chaîne sont détaillées dans la thèse de M. Minguet [38].

2.1 Description

2.1.1 Synthèse

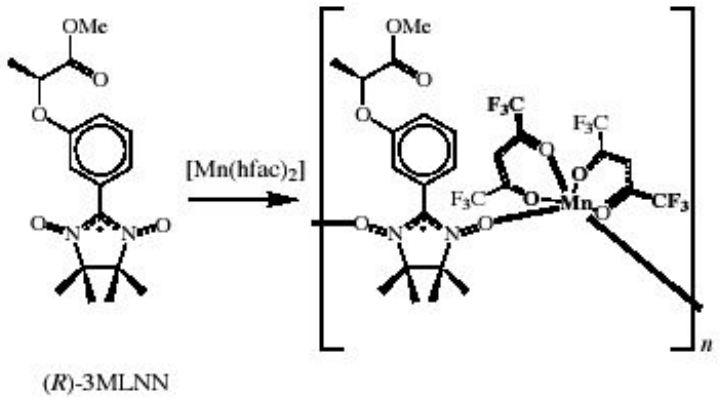


FIG. 2.1: *Obtention d'un maillon de la chaîne à partir du radical organique* $(R) - MLNN$ *et du complexe de Mn* $[Mn(hfac)_2]$*. Les pointillés sur la liaison* $0 - N - C - N - 0$ *indiquent la position de l'électron délocalisé.*

Cette chaîne de spins métallo-organique est formée de deux éléments essentiels:

- Un radical organique, le nitronyl-nitroxyde, bien connu en magnétisme moléculaire car il

possède un électron délocalisé sur la liaison $0-N-C-N-0$ qui lui confère un spin $1/2$ (Voir par exemple [39]). La forme choisie ici pour ce radical est chirale et est appelée $(R)-MLNN$ (Voir Figure 2.1).

- Un complexe de Manganese, le $[Mn(hfac)_2]$ ou "manganese bis (hexafluoroacétylacétonate)", dans lequel le nombre d'oxydation du Mn est II, ce qui lui confère un spin $5/2$.

Le complexe est obtenu en faisant réagir ces deux éléments.

La formule brute du composé est $C_{27}H_{25}F_{12}MnN_2O_9$. Sa masse molaire vaut 804.43 $g.mol^{-1}$ et sa densité vaut 1.54 $g.cm^{-3}$. Sa température de fusion est de 148 °C.

D'autres composés utilisant le complexe de Manganese $[Mn(hfac)_2]$ et le radical nitronyl-nitroxyde ont déjà été synthétisés [34]. Nous reviendrons sur leurs propriétés dans la suite.
La grande nouveauté de la chaîne de $(R)-MLNN[Mn(hfac)_2]$ est l'utilisation d'un radical chiral.

2.1.2 Structure

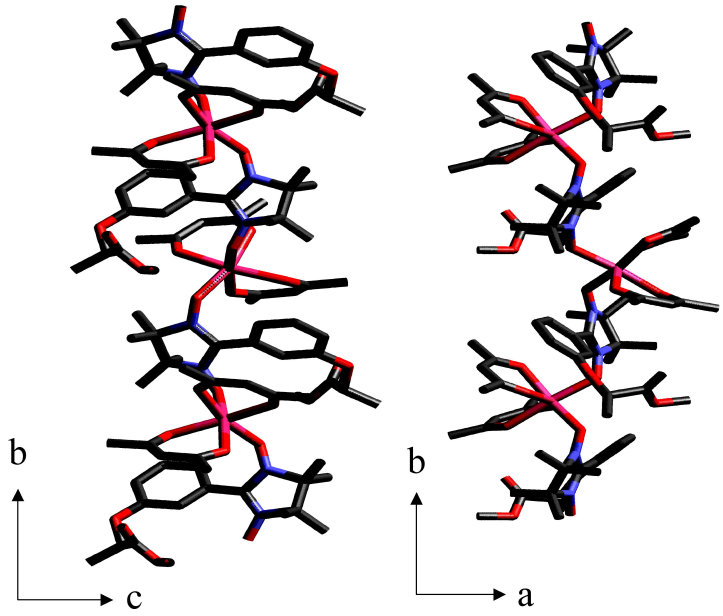


FIG. 2.2: *Vues d'une chaîne de Mn-radical le long de l'axe $\vec{b}$. Les atomes de Mn sont représentés en rose, les atomes d'O en rouge et les atomes d'N (du radical nitronyl-nitroxyde) en bleu.*

Le complexe obtenu se présente sous forme de chaînes hélicoïdales qui se propagent dans la direction $\vec{b}$ (Voir Figure 2.2). Il cristallise dans un groupe d'espace chiral $P2_12_12_1$: chaque chaîne est entourée de 6 chaînes voisines (Voir Figure 2.3). Ce groupe d'espace est non centro-symétrique.
Voici quelques distances caractéristiques de la structure (Pour plus de détails, voir en Annexe C):

- **Paramètres de maille:** a=12,02 Å, b=14,22 Å et c=20,30 Å (selon les conventions des Figures 2.2 et 2.3).

- **Distances les plus courtes Mn-Mn:** Le long de la chaîne (axe $\vec{b}$) d_{intra}^{Mn-Mn}=7.57 Å; Entre les chaînes d_{inter}^{Mn-Mn}=11.33 Å (puis 11.98 Å, 12.00 Å et 12.54 Å).

- **Distances les plus courtes entre les chaînes**: de l'ordre de 2.71 Å. Ce sont les distances entre les atomes de Fluor du groupe CF_3 et des atomes d'hydrogène de groupes CH ou CH_3.

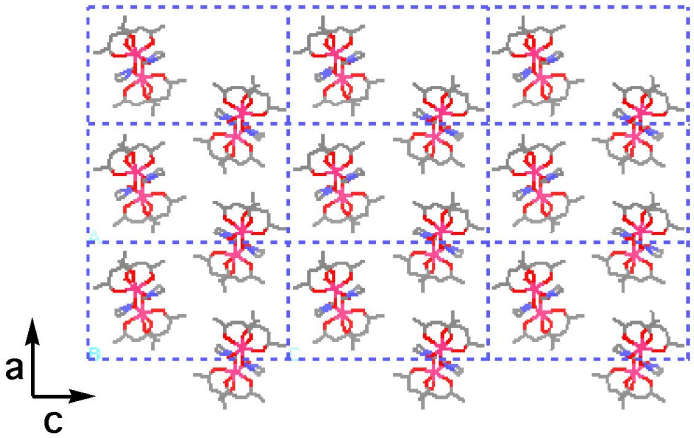


FIG. 2.3: *Vue du complexe Mn-radical dans le plan ($\vec{a}, \vec{c}$) (= chaînes vues de dessus) Les atomes d'Hydrogène et de Fluor ne sont pas représentés pour plus de clarté.*

Le complexe cristallise sous forme d'aiguilles de couleur anthracite de l'ordre du milligramme, dont l'axe le plus long correspond dans une très bonne approximation (à moins de quelques degrés près) à l'axe $\vec{b}$ de la chaîne. Ceci va faciliter énormément l'orientation des échantillons lors des mesures magnétiques. Cependant, ces aiguilles sont très friables et nécessitent donc extrêmement de soin lors des manipulations. Ainsi, les échantillons monocristallins peuvent rarement être récupérés pour de nouvelles mesures. De plus, il est nécessaire de conserver ces cristaux au congélateur pour garder leurs propriétés magnétiques intactes.

Nous avons réalisé nos mesures sur différents échantillons, dans la plupart des cas monocristallins. Nous désignerons ces différents échantillons par leur masse (Voir Tableau 2.1).

2.2 Caractéristiques magnétiques à "haute" température

Les premières mesures magnétiques sur la chaîne de Mn-radical ont été réalisées en 2000 sur un ensemble de six cristaux [38]. Elles ont amené les auteurs à conclure à:

- Un comportement fortement unidimensionnel à "haute température".

- L'existence d'une interaction antiferromagnétique forte entre le spin $5/2$ du Mn et le spin $1/2$ du radical nitronyl-nitroxyde.

Masse	Type d'échantillon	Type de mesures
1.68 mg	Monocristal	SQUID BC et FC 3 directions
1.33 mg	Monocristal	SQUID BC et FC 3 directions
1.08 mg	Monocristal	SQUID BC et FC axe $\vec{b}$
0.818 mg	Monocristal	SQUID BC et FC axe $\vec{b}$
1.59 mg	Monocristal	SQUID BC et FC 2 directions
0.46 mg	Monocristal	SQUID FC axe $\vec{b}$
14.22 mg	Plusieurs monocristaux	Chaleur spécifique
0.68 mg	Monocristal	SQUID Sulpice
7.02 mg	Plusieurs monocristaux	SQUID Sulpice
$\approx$ μg	Monocristal	Micro-SQUID 7 échantillons
$\approx$ 3 mg	Monocristal	Neutrons

TAB. 2.1: *Récapitulatif de l'ensemble des échantillons mesurés (BC= Bas Champ; FC=Fort Champ; Voir Partie I).*

- L'existence d'un ordre tridimensionnel autour de $3K$, caractérisé par un spin $S = 2$.
- L'orientation des spins le long de la chaîne, c'est-à-dire selon l'axe $\vec{b}$.

2.2.1 Interactions d'échange dans les composés moléculaires

Les matériaux moléculaires sont, dans la plupart des cas, isolants; les orbitales électroniques sont donc localisées. Il en résulte que les interactions entre les spins de ces composés proviennent soit d'un mécanisme de superéchange, soit d'interactions dipolaires.
L'interaction dipolaire est une interaction dite à longue portée car son amplitude décroît en $1/r^3$, où r est la distance entre les deux moments magnétiques en interaction. Elle ne peut être à l'origine d'un ordre à longue distance que lorsque les interactions d'échange sont très faibles, et donc les atomes magnétiques très éloignés ou lorsque le système est frustré. Cependant, son rôle est très important dans l'étude des molécules aimants et des phénomènes quantiques associés comme Fe_8 [40].
Le mécanisme de superéchange est quant à lui directement lié au recouvrement des orbitales électroniques [41]. En ce sens, c'est une interaction à courte portée. Il a surtout été étudié dans les oxydes des métaux de transition (tels NiO et MnO) avant l'apparition des aimants moléculaires. L'interaction d'échange a lieu par l'intermédiaire des ions non magnétiques qui séparent les ions magnétiques: en effet, les électrons de ces ions non magnétiques peuvent gagner de l'énergie en se délocalisant vers les orbitales des ions magnétiques. En règle générale, cette in-

teraction est antiferromagnétique, les électrons de spin anti parallèle ayant plus de facilité à se délocaliser si les orbitales ne sont pas orthogonales. Cependant, dans certaines conditions, elle peut être ferromagnétique [42]. Cette interaction est donc fortement dépendante du type d'orbitales considéré, de l'angle et du recouvrement entre ces orbitales. La décroissance de l'amplitude de l'interaction en fonction de la distance entre les atomes magnétiques a été estimée comme étant exponentielle [43].
Ainsi, Ostrovsky *et al.* [44] ont conclu que, dans le cas de spins 1/2, les interactions par superéchange étaient prédominantes pour des distances entre atomes magnétiques inférieures à 10 Å. Au delà, ce sont les interactions dipolaires qui dominent.

Dans notre cas, les distances entre Mn sont différentes dans la chaîne (de l'ordre de 3 distances atomiques) et entre les chaînes (de l'ordre de 5 distances atomiques) (Voir Paragraphe 2.1.2).

Nous nous attendons à ce que les interactions prédominantes le long de la chaîne soient des interactions de superéchange.
Le superéchange est le plus souvent antiferromagnétique et la structure de la chaîne ne semble pas remplir les conditions nécessaires à le rendre ferromagnétique: nous pouvons donc nous attendre à une interaction antiferromagnétique entre le Manganese et le radical le long de la chaîne. Cette interaction devrait donner lieu à un comportement de type ferrimagnétique.
De plus, les chemins d'échange étant quasi symétriques le long de la chaîne de part et d'autre d'un atome de Manganese, l'interaction d'échange devrait avoir la même valeur de chaque côté: on peut considérer que la chaîne est une chaîne régulière.

Les chemins d'échange sont plus limités perpendiculairement à l'axe de la chaîne: l'interaction interchaîne sera donc faible devant l'interaction intrachaîne, donnant ainsi lieu à un comportement magnétique fortement unidimensionnel.
Nous allons vérifier l'ensemble de ces suppositions dans la suite.

2.2.2 Caractère unidimensionnel

L'étude de la susceptibilité à haute température va nous permettre de vérifier le caractère unidimensionnel du comportement magnétique de la chaîne de Mn-radical. Par suite, nous allons pouvoir dans cette gamme de températures négliger l'interaction interchaîne et estimer la valeur de l'interaction intrachaîne.

Introduction à la susceptibilité des chaînes ferrimagnétiques

Une façon intéressante de visualiser la susceptibilité magnétique χ à haute température est de tracer le produit χT en fonction de la température T.
En effet, dans le domaine paramagnétique:

$$\chi T = C \quad \text{avec la constante de Curie } C = \sum_i \mathcal{N}_\mathcal{A} x_i \frac{g_i^2 \mu_B^2 S_i(S_i+1)}{3k_B} \tag{2.1}$$

où i désigne les différentes espèces en présence
$\mathcal{N}_\mathcal{A} = 6.02 \times 10^{23} mol^{-1}$ désigne le nombre d'Avogadro
x_i désigne le nombre d'atomes magnétiques par mole
$\mu_B = 9.27 \times 10^{-21} emu = 9.27 \times 10^{-24} J/T$ désigne le magnéton de Bohr
g_i désigne le facteur de Landé de l'espèce i et S_i son spin

Considérons le cas de chaînes ferrimagnétiques avec 2 espèces A et B en présence.

A très haute température devant les interactions, on retrouve l'expression (2.1): χT tend vers sa limite paramagnétique $C_{A,B} = C_A + C_B$.

Lorsque la température diminue, un ordre à courte distance se crée en premier lieu et tend à former des paires de spins AB non corrélées entre elles: cela revient à ne considérer qu'une seule espèce de spin total $S_{tot} = S_A - S_B$ qui présente un comportement paramagnétique caractérisé par C_{tot}. Cet ordre à courte distance se traduit par un minimum dans la courbe de χT en fonction de la température (puisque $C_{tot} < C_{A,B}$).

Lorsque la température diminue encore, la longueur de corrélation à l'intérieur des chaînes augmente et entraîne une forte augmentation de la susceptibilité et de χT.

La température du minimum de χT est caractéristique de l'interaction intrachaîne existante. De plus, en-dessous de cette température, le comportement magnétique peut être qualitativement décrit par une chaîne de spins S_{tot} couplés ferromagnétiquement entre eux [1].

Il est important de noter que dans un système strictement unidimensionnel, aucun ordre à longue distance n'est permis à température non nulle: l'existence d'interactions ferromagnétiques ou antiferromagnétiques le long de la chaîne ne suffisent pas à faire diverger la longueur de corrélation le long de la chaîne pour $T > 0$[1] .
Ceci peut être compris qualitativement à partir de l'énergie libre $F = U - TS$ dans le cas d'une chaîne de N spins de type Ising (le spin ne peut avoir que deux orientations, "up" ou "down") avec des interactions de type premier voisin. Soit J l'interaction d'échange entre deux spins voisins. La variation d'énergie générée par une cassure de l'ordre dans la chaîne peut s'écrire $\Delta F = 2J - k_B T \ln(N-1)$. Tant que la température est non nulle et lorsque $N \longrightarrow \infty$,

1 – *Ceci sera évoqué au Paragraphe 5.1.4 de la Partie 5 consacrée aux transitions de phase*

l'augmentation de l'énergie interne liée à la cassure reste inférieure au gain correspondant en entropie: il en résulte que l'énergie libre est minimisée en présence de cassures et donc en l'absence d'ordre à longue distance.
Dans le cas de chaînes de spins, il est nécessaire que des interactions entre les chaînes existent pour que le système devienne de type tridimensionnel et puisse présenter un ordre magnétique à longue distance à $T \neq 0$.

Susceptibilité haute température de la chaîne de Mn-radical: $T > 50\ K$

L'aimantation a été mesurée jusqu'à $350\ K$ sur un SQUID commercial Quantum Design à Barcelone sous un champ de $500\ Oe$. Au-dessus de $20\ K$, l'aimantation est linéaire en champ dans cette gamme de champ appliqué, et on peut donc considérer que $\chi = M/H$.

La courbe de χT en fonction de T décroît continuellement jusqu'à $350\ K$. χT atteint à $350\ K$ vaut $5.5\ emu.mol^{-1}.K$, que nous pouvons comparer à la constante de Curie paramagnétique $C_{5/2,1/2} = 4.75\ emu.mol^{-1}.K$ (d'après l'Equation 2.1).

Il est important d'observer que la courbe de χT ne présente pas de minimum (Voir Figure 2.4). Ceci peut s'interpréter de 2 façons: soit la chaîne ne présente que des interactions ferromagnétiques et n'est pas ferrimagnétique, soit l'interaction intrachaîne antiferromagnétique est très grande et notre gamme de température ne nous permet pas de visualiser le minimum de χT.

Les courbes d'aimantation à basse température jusque $8\ T$ saturent à une valeur voisine de $4\ \mu_B$, soit un spin $S = 2$. De plus, les composés connus à base de Mn et du radical nitronyl-nitroxyde [34][35] présentent une interaction antiferromagnétique entre le spin du radical et le spin du Mn, cette interaction étant très forte. Nous pouvons donc supposer l'existence d'une interaction antiferromagnétique intrachaîne très grande, telle que la température ambiante ne suffise pas à casser les paires de spins Mn/radical.

Nous allons tenter d'estimer la valeur de cette interaction par l'analyse de la susceptibilité à haute température en utilisant un modèle introduit par Seiden [45].

On considère une chaîne de spins isotrope alternée constituée de spins quantiques $s = 1/2$ et de spins classiques (par exemple $S = 5/2$). Cette chaîne est régulière (il n'existe qu'un seul type d'interaction) et l'interaction est de type premier voisin. Le hamiltonien caractéristique du système est alors:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N-1} -J[\mathbf{S_i} + \mathbf{S_{i+1}}]\mathbf{s_i} \tag{2.2}$$

où $\mathbf{s_i}$ est le spin $1/2$ traité comme un opérateur quantique

$\mathbf{S_i}$ et $\mathbf{S_{i+1}}$ sont les spins $S = 5/2$, traités comme des vecteurs de longueur S

J est l'interaction entre premiers voisins.

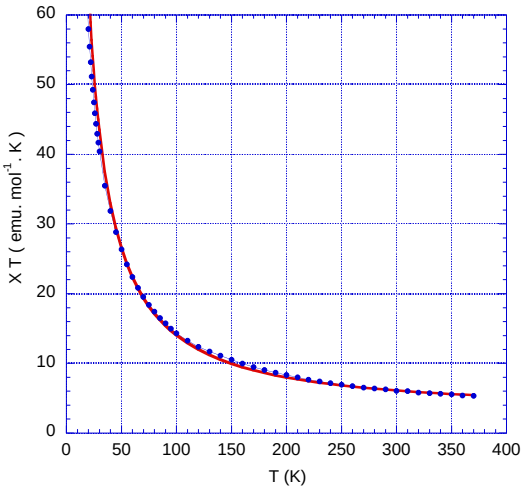


FIG. 2.4: *χT .vs. T mesuré sous un champ de 500 Oe. La ligne rouge représente l'ajustement réalisé selon la formule de Seiden (Equation (2.4)) [45] avec $g = 2$ et $J = 510K$ (Voir texte).*

L'écriture de ce hamiltonien suppose que $\mathbf{s_i}$ n'est couplé qu'à ses deux plus proches voisins $\mathbf{S_i}$ et $\mathbf{S_{i+1}}$. De plus le traitement de $\mathbf{S_i}$ et $\mathbf{S_{i+1}}$ comme spins classiques revient à considérer qu'ils exercent un champ moyen sur le spin quantique $\mathbf{s_i}$.
Ce modèle n'est donc pas une dimérisation.

A partir de ce hamiltonien, Seiden écrit la fonction de partition de la chaîne et son énergie libre. Il calcule ensuite les corrélations à deux spins $\langle S_i^z S_{i+p}^z \rangle$, $\langle s_i^z S_{i+p}^z \rangle$ et $\langle s_i^z s_{i+p}^z \rangle$. Il peut alors calculer la susceptibilité magnétique en champ nul, qui s'écrit:

$$\chi = \beta \mu_B^2 \sum_{i,j} \langle (g_S S_i^z + g_s s_i^z)(g_S S_j^z + g_s s_j^z) \rangle \tag{2.3}$$

où g_S , respectivement g_s, est le facteur de Landé du spin classique S, respectivement quantique s.
et où $\beta = 1/k_B T$, k_B étant le facteur de Boltzmann

En utilisant les expressions obtenues pour les corrélations à deux spins, il en déduit:

$$\chi = \frac{\mathcal{N}_A \beta \mu_B^2}{3} \left[g_S^2 S^2 \left(\frac{S+1}{S} + 2\frac{\delta}{1-\delta} \right) - 4 g_S g_s \Lambda s S \frac{1}{1-\delta} + g_s^2 \left(s(s+1) + 2\Lambda^2 s^2 \frac{1}{1-\delta} \right) \right] \tag{2.4}$$

$$\text{avec} \quad \delta = \frac{a_1}{a_0} \quad \text{et} \quad \Lambda = 2\left[\frac{b_1}{3a_0} + \frac{b_0}{a_0} \right] \quad \text{tels que}$$

$$\begin{cases} a_0 = 4[\gamma^{-1}\sinh\gamma - \gamma^{-2}\cosh\gamma + \gamma^{-2}] \\ a_1 = 12[(\gamma^{-1} + 12\gamma^{-3})\sinh\gamma - (5\gamma^{-2} + 12\gamma^{-4})\cosh\gamma - \gamma^{-2} + 12\gamma^{-4}] \\ b_0 = \gamma^{-1}(\cosh\gamma - 1) \\ b_1 = 3[(\gamma^{-1} + 4\gamma^{-3})\cosh\gamma - 4\gamma^{-2}\sinh\gamma + \gamma^{-1} - 4\gamma^{-3}] \end{cases} \text{, où } \gamma = -\beta J S$$

Ce modèle, de par son approche de type champ moyen est un modèle pour les hautes températures. Nous avons choisi (de façon arbitraire) d'utiliser l'expression (2.4) pour rendre compte de nos données au-dessus de $50\ K$ avec $s = 1/2$, $S = 5/2$.
D'après les mesures de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) [46] sur ce composé, nous pouvons, en très bonne approximation, poser $g_s = g_S = 2$ dans cette gamme de température.
Ainsi, il n'existe plus qu'un seul paramètre ajustable, l'interaction intrachaîne J.

Le meilleur ajustement entre $50\ K$ et $350\ K$ est obtenu pour une valeur de $\mathbf{J \approx -510\ K}$ (Voir Figure 2.4). Notons que, avec cette valeur d'interaction, le minimum dans la courbe de χT est attendu à environ $1150\ K$ (température ou le composé n'existe plus !).

Du fait de la dissymétrie du radical $(R) - MLNN$, il est possible que la chaîne ne soit pas parfaitement régulière et qu'il existe donc deux interactions différentes à l'intérieur de la chaîne. Cependant, on s'attend à ce que la différence entre ces deux interactions soit faible. Le traitement de deux interactions complique fortement le problème [47] et introduit un second paramètre ajustable.

La valeur de l'interaction antiferromagnétique à l'intérieur des chaînes est donc très élevée, mais comparable à celles obtenues dans d'autres chaînes de $[Mn(hfac)_2]$ avec un radical nitronyl-nitroxyde [34].

Susceptibilité de la chaîne de Mn-radical pour $20\ K < T < 90\ K$

Le modèle de Seiden, modèle de type champ moyen, nous a permis de décrire la susceptibilité entre $50\ K$ et $350\ K$. Nous allons maintenant nous intéresser plus précisément aux températures inférieures à $100\ K$.

La Figure 2.5 représente la susceptibilité de la chaîne de Mn-radical entre $3\ K$ et $150\ K$ dans la direction de la chaîne. Pour l'échantillon de 1.08 mg ($T < 20\ K$), la susceptibilité a été mesurée sous champ alternatif alors que pour l'échantillon de 7.02 mg ($T > 10\ K$), elle a été mesurée sous un champ continu de $10\ Oe$, sur le magnétomètre d'A. Sulpice[2] .

Si on suppose que la susceptibilité dans la gamme de température $[20\ K; 90\ K]$ suit une loi

2 – *Notons qu'à ces températures, l'aimantation est linéaire au-delà de* $10\ Oe$*: on a donc bien* $\chi_{ac} = \chi_{dc}$.

de puissance b/T^{α}, le meilleur ajustement est obtenu avec $\alpha = 2$. Cet ajustement a été réalisé pour l'échantillon de 7.02 mg.

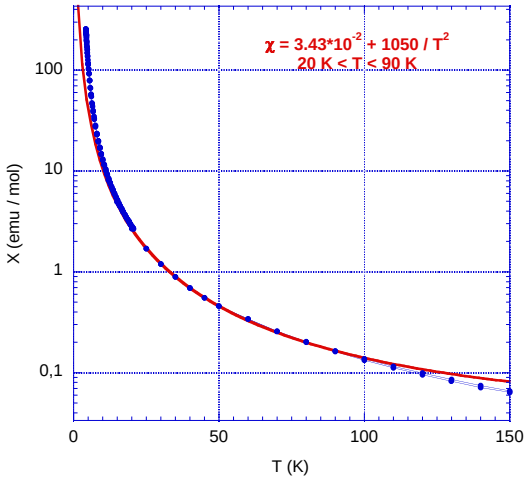


FIG. 2.5: *χ vs. T en échelle semilogarithmique. Ces données sont relatives à 2 mesures différentes: La susceptibilité alternative de l'échantillon de 1.08 mg pour $T < 20\ K$ et l'aimantation sous un champ de $10\ Oe$ de l'échantillon de 7.02 mg pour $T > 10\ K$. L'ajustement avec une loi en $a + b/T^2$ est fait entre $20\ K$ et $90\ K$. La constante $a = 3.4 * 10^{-2}\ emu.mol^{-1}$ obtenue est petite devant la susceptibilité mesurée.*

Nous trouvons ainsi le comportement en $1/T^2$ qui a été prévu dans les modèles décrivant les chaînes ferrimagnétiques [45] [48] dans l'approximation basse température $T \ll |J|$.
En reprenant le modèle de Seiden dans son approximation basse température avec la valeur de l'interaction $J = -510\ K$ obtenue au paragraphe précédent, la susceptibilité attendue est

$$\chi = \mathcal{N}_A \mu_B^2 \beta^2 J S g^2 (S - s) = \frac{1270}{T^2} emu.mol^{-1} \text{ avec } g = 2$$

.

L'ajustement de la susceptibilité nous donne $\chi \approx \dfrac{1050}{T^2}$, ce qui est en relativement bon accord avec la susceptibilité de Seiden, étant données les difficultés expérimentales pour mesurer la susceptibilité des petits cristaux de Mn-radical à haute température.

Il est prédit [1] (Voir Paragraphe 2.2.2) que, lorsque $T \ll |J|$, une chaîne ferrimagnétique composée de spins $S = 5/2$ et $s = 1/2$ peut être considérée comme une chaîne ferromagnétique de spin $S_{tot} = S - s = 2$. Il est alors intéressant d'estimer l'interaction ferromagnétique équivalente J' entre groupes Mn+radical de spin 2 (Voir Figure 2.6).

D'après Suzuki *et al.* [49], dans le modèle de la chaîne ferromagnétique de type Heisenberg et dans l'approximation basse température, la susceptibilité magnétique 1D peut s'écrire:

$$\chi = \frac{\mathcal{N}_A \mu_B^2 g^2}{k_B} \frac{2}{3J'} \left(\frac{J' S_{tot}^2}{T} \right)^2 \tag{2.5}$$

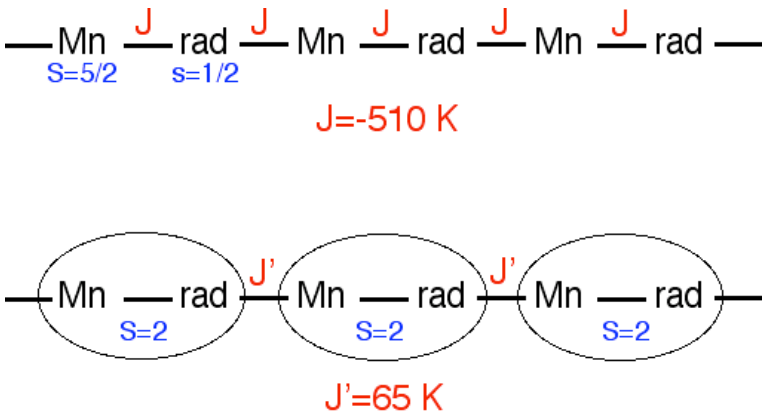


FIG. 2.6: *Schéma des deux modèles utilisés pour estimer l'interaction intrachaîne. En haut, modèle de Seiden de type champ moyen qui nous donne l'interaction antiferromagnétique entre le Manganese $S = 5/2$ et le radical $s = 1/2$: $J = -510\ K$. En bas, modèle de la chaîne ferromagnétique dans lequel on considère un spin $S = 2$ unique pour un ensemble Mn+radical: l'interaction ferromagnétique J' entre deux groupes Mn+radical est estimée selon le modèle de Suzuki à $J' = 65\ K$.*

L'ajustement de la susceptibilité de l'échantillon de 7.02 mg au modèle de Heisenberg de l'Equation (2.5) pour des températures comprises entre $20\ K$ et $90\ K$ nous permet alors de déduire J', l'interaction ferromagnétique équivalente entre groupes Mn+radical de spin 2 à l'intérieur de la chaîne. La valeur obtenue est $\mathbf{J' \approx 65\ K}$.

Les mesures d'aimantation à très basse température semblent confirmer l'équivalence à basse température entre chaîne ferrimagnétique de spins $S = 5/2$ et $s = 1/2$ et chaîne ferromagnétique de spin $S_{tot} = 2$. En effet, à $100\ mK$ et $8\ T$, la saturation est obtenue à une valeur voisine de $4\ \mu_B$, ce qui correspond bien à une valeur du spin total $S_{tot} = 2$.

La susceptibilité de Suzuki en $1/T^2$ est issue d'un modèle basse température où $T \ll S^2 J'$. Bien que la valeur de J' obtenue ne satisfasse pas tout à fait cette approximation, nous l'utiliserons tout de même par la suite pour décrire le comportement de la chaîne de Mn-radical à très basse température.

Au-dessus de $90\ K$, la susceptibilité se rapproche d'un comportement haute température: elle décroît moins vite que $1/T^2$. Au contraire, en-dessous de $20\ K$, les interactions interchaînes commencent à prendre de l'importance: en allant vers les basses températures, la susceptibilité augmente plus vite que $1/T^2$.

Le modèle de Suzuki nous permet également d'estimer la longueur de corrélation ξ_{1D} à

l'intérieur des chaînes: elle peut s'écrire, avec les mêmes notations que ci-dessus:

$$\xi_{1D} = \frac{J'S^2}{T} \tag{2.6}$$

Soit, avec $J' = 65\ K$ et $S = 2$

$$\xi_{1D} = \frac{260}{T}$$

A la transition ($T = 3\ K$), le nombre de pseudo-spins 2 corrélés à l'intérieur d'une chaîne est estimé à $\mathbf{N_{1D}} \approx \mathbf{85}$ spins dans ce modèle.

Chapitre 3

Propriétés magnétiques à basse température: 1ère approche

Nous allons dans ce chapitre nous intéresser aux propriétés à basse température de la chaîne de Mn-radical. Nous avons en effet pu observer grâce notamment aux mesures de susceptibilité alternative une transition de phase et donc l'existence d'un ordre tridimensionnel au voisinage de $3\ K$. De plus, nous avons mis en évidence un axe de facile aimantation dans la direction de la chaîne. Nous essaierons donc de comprendre l'origine des interactions 3D et de l'anisotropie observées.

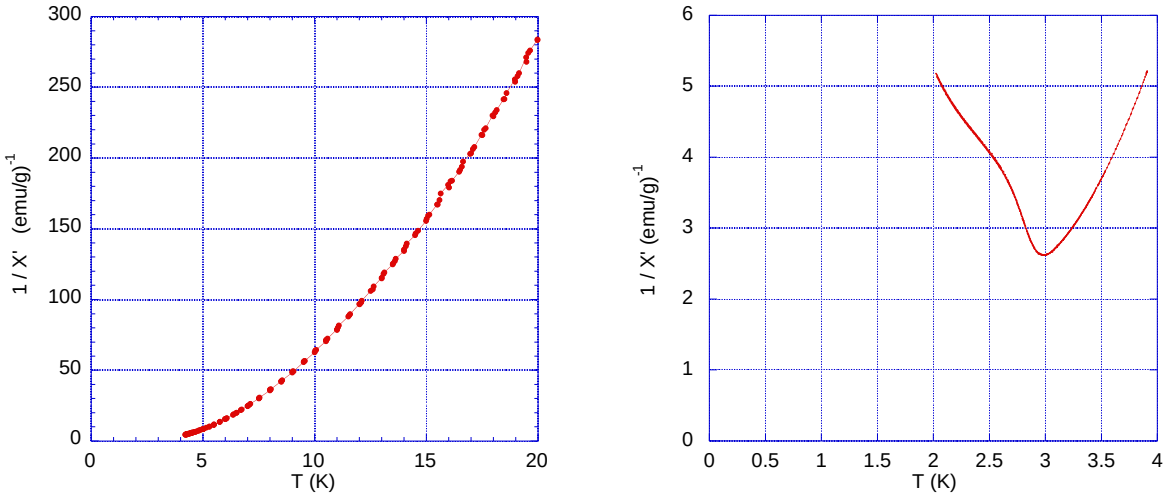
3.1 La transition: 1ère approche

3.1.1 Susceptibilité alternative

La susceptibilité alternative à basse température (en-dessous de $20\ K$) n'est pas équivalente selon les trois directions: elle est plus élevée selon l'axe $\vec{b}$ qui n'est autre que la direction des chaînes. Nous allons donc dans un premier temps ne considérer que la susceptibilité dans cette direction dite facile et reviendrons sur cette anisotropie dans le paragraphe suivant.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent au Paragraphe 2.2.2, Figure 2.5, la susceptibilité à basse température mesurée dans la direction de facile aimantation augmente plus vite que la susceptibilité ferromagnétique unidimensionnelle χ_{1D}. Cela suggère que des corrélations apparaissent entre les chaînes, et que ces corrélations sont de type ferromagnétique.
Nous pouvons également visualiser l'existence de ces corrélations ferromagnétiques interchaines en traçant le produit χT en fonction de la température T: il reste croissant quand la température diminue jusque $3\ K$. De même, le tracé de $1/\chi$ en fonction de T coupe l'axe des températures pour une température positive (Voir Figure 3.1), ce qui est caractéristique de corrélations tridi-

mensionnelles ferromagnétiques.



(a) (b)

FIG. 3.1: $1/\chi'$ *vs.* T *avec un champ alternatif de fréquence* $2.11\ Hz$ *et d'amplitude* $1.4\ Oe$ *mesurée selon l'axe* $\vec{b}$ *(a) pour l'échantillon de 1.08 mg, (b) pour l'échantillon de 1.33 mg.*

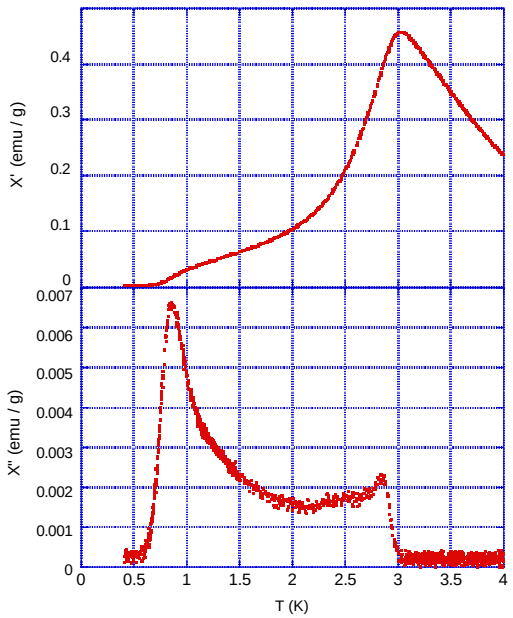


FIG. 3.2: χ_{ac} *vs.* T *avec un champ alternatif de fréquence* $2.11\ Hz$ *et d'amplitude* $0.14\ Oe$ *et en champ continu nul, mesurée selon l'axe* $\vec{b}$ *pour l'échantillon de 1.59 mg. La Figure supérieure représente la partie réelle de la susceptibilité* χ' *et la figure inférieure représente sa partie imaginaire* χ".

La susceptibilité alternative χ' atteint un maximum au voisinage de $3\ K$, qui ne dépend pas de la fréquence du champ alternatif dans notre gamme de mesure ($0.001\ Hz < f < 1000\ Hz$). Ce maximum est lié à l'existence d'une transition de phase. Il est accompagné d'un petit pic dans la

partie imaginaire χ": ceci traduit les phénomènes de dissipation qui ont lieu à la transition (Voir Figure 3.2). Cette transition traduit l'existence d'un ordre tridimensionnel à longue distance, permis par l'existence d'interactions entre les chaînes.

Les échantillons mesurés sont en forme d'aiguille. La direction des chaînes et donc de facile aimantation correspond à la longueur de l'aiguille. La valeur du coefficient de champ démagnétisant dans cette direction peut être estimée voisine de $N_b = 1\ (emu.cm^{-3})^{-1}$. Il est alors intéressant de comparer cette valeur à celle de la susceptibilité en champ nul à la température de transition (Voir Annexe B).
Par exemple, l'échantillon de 1.68 mg est approximativement de dimensions $4.2 \times 0.95 \times 0.95\ mm^3$. Dans le modèle de l'ellipsoïde, le coefficient de champ démagnétisant dans la longue direction pour un échantillon ayant ces proportions est de l'ordre de $0.8\ (emu.cm^{-3})^{-1}$. Pour un cylindre, il vaut environ $1.1\ (emu.cm^{-3})^{-1}$. Ces valeurs sont à comparer avec la valeur de $1/\chi_{max}$ pour cet échantillon, qui est égale à $0.98\ (emu.cm^{-3})^{-1}$.
Nous obtenons, pour l'ensemble des échantillons, des maxima de susceptibilité alternative χ' compris entre $0.59\ emu.cm^{-3}$ et $1.56\ emu.cm^{-3}$, soit des valeurs de $1/\chi_{max}$ comprises entre $1.7\ (emu.cm^{-3})^{-1}$ et $0.64\ (emu.cm^{-3})^{-1}$ (Voir Tableau 3.1).
Nous pouvons donc conclure que $\chi_{max} \approx 1/N$: ceci est la signature d'une transition de type ferromagnétique.

Echantillon	$\chi_{max}\ (emu.cm^{-3})$	$N\ (cgs)$
m=1.68 mg	1.024	0.98
m=1.33 mg	0.588	1.70
m=1.08 mg	0.990	1.01
m=0.818 mg	1.563	0.64
m=1.59 mg	0.710	1.41

TAB. 3.1: *Valeurs du maximum χ_{max} de susceptibilité et du coefficient de champ démagnétisant N correspondant pour plusieurs échantillons.*

En-dessous de $3\ K$, la partie réelle de la susceptibilité alternative χ' décroît alors que sa partie imaginaire χ" reste non nulle. Nous reviendrons par la suite au Chapitre 6 sur ce comportement de la susceptibilité aux plus basses températures.

3.1.2 Aimantation ZFC-FC

L'aimantation en fonction de la température mesurée selon la procédure ZFC-FC (Zero Field Cooled - Field Cooled) (Voir Partie I au Paragraphe 1.5) est représentée sur la Figure 3.3 pour l'échantillon de 1.59 mg, sous un champ de $4.75\ Oe$. Elle peut être comparée à la partie réelle de

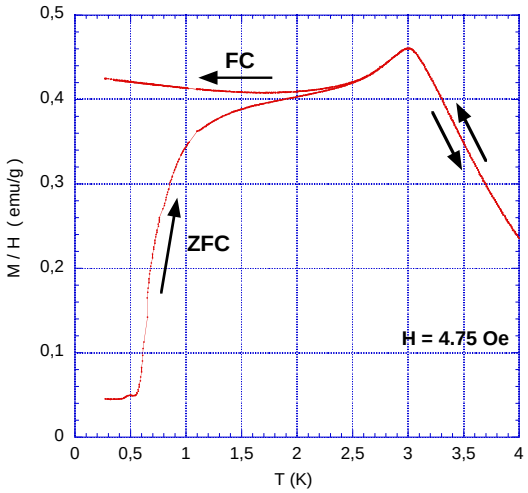


FIG. 3.3: *M/H vs. T sous un champ continu $H = 4.75\ Oe$, mesurée selon l'axe $\vec{b}$ pour l'échantillon de 1.59 mg.*

la susceptibilité alternative de la Figure 3.2. La courbe ZFC-FC sous un champ voisin de $5\ Oe$ présente les mêmes caractéristiques sur tous les échantillons.

Les deux courbes M/H et χ' se superposent pour $T > 3\ K$. Un pic est également observé en aimantation à environ $3\ K$. Il est plus large que le pic mesuré en susceptibilité alternative, mais de même amplitude.

L'allure de la courbe en-dessous de $3\ K$ est proche de celle attendue pour un matériau ferromagnétique, avec une forte irréversibilité entre la courbe pour l'échantillon refroidi en champ nul (ZFC) et la courbe pour l'échantillon refroidi sous champ (FC).

Cependant, l'aimantation reste réversible jusqu'à $2.5\ K$. De plus, dans un ferromagnétique classique, l'aimantation FC en petit champ reste constante en-dessous de T_c: la susceptibilité garde en effet sa valeur égale à $1/N$. Ce n'est pas le cas pour la chaîne de Mn-radical: l'aimantation FC décroît légèrement en-dessous de $3\ K$ avant d'augmenter à nouveau en-dessous de $1\ K$.

L'aimantation ZFC-FC en petit champ ($5\ Oe$) ne nous permet donc pas de conclure sur la nature de la nature de la transition, étant donnée de l'allure singulière de l'aimantation FC en-dessous de $3\ K$.

3.1.3 Courbes d'aimantation isotherme

La susceptibilité semble indiquer une transition ferromagnétique.
Cependant, les courbes d'aimantation isotherme ne suivent pas le comportement habituellement

attendu pour un matériau ferromagnétique: on s'attend dans ce cas à ce que les courbes d'aimantation isotherme à $T < T_c$ suivent à l'origine la droite dite de champ démagnétisant, de pente $1/N$ [50].

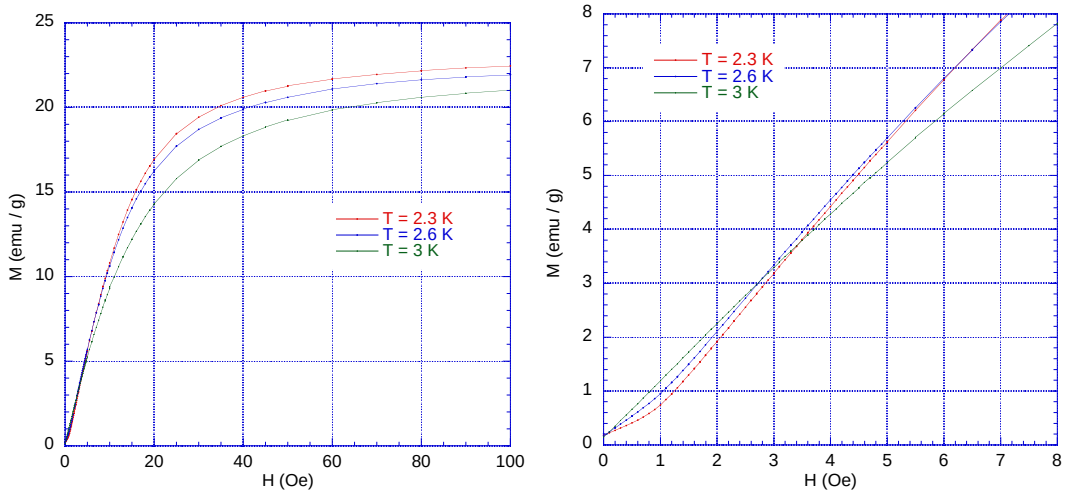


FIG. 3.4: *M vs. H_a à $T < T_c$ pour des petits champs pour l'échantillon de 0.818 mg. A droite: Zoom. Mise en évidence de la courbure à bas champ qui empêche l'extrapolation de l'aimantation spontanée.*

Or, dans le cas de la chaîne de Mn-radical, nous observons une courbure aux petits champs (quelques Oersteds) dès que la température devient inférieure à la température de transition $T_c \approx 3\ K$ (Voir Figure 3.4). Cette courbure est d'autant plus importante que la température est basse.

Ce phénomène est observé sur les courbes de première aimantation des matériaux ferromagnétiques [51]. Il est alors signe d'un retournement de l'aimantation marqué par le piégeage de parois (et non par nucléation). Toutefois, dans ce cas, la courbe attendue n'est pas réversible en champ alors que dans la chaîne de Mn-radical, aucun hystérésis n'est observé au-dessus de $1\ K$. Cette courbure peut également faire penser à ce qui est habituellement observé dans les matériaux antiferromagnétiques, lors d'une transition métamagnétique. Cependant, on s'attend alors à observer un retournement brusque au champ de la transition lorsque la température diminue [52]. Un tel champ n'a pu être mis en évidence dans la chaîne de Mn-radical.

Nous reviendrons sur ces courbes d'aimantation dans le Chapitre suivant au Paragraphe 4.4.

3.2 L'anisotropie magnétique

Nous allons maintenant nous intéresser de façon plus précise à l'anisotropie dans la chaîne de Mn-radical.

3.2.1 Première approximation: l'anisotropie uniaxiale

Des mesures selon les trois directions du cristal nous ont permis de mettre en évidence une anisotropie magnétique (Voir Figure 3.5). Les spins s'orientent préférentiellement selon l'axe $\vec{b}$ de la chaîne (qui correspond à la longue direction des échantillons). Les problèmes liés à l'orientation des échantillons ainsi qu'à la détermination exacte du champ démagnétisant ne nous ont pas dans un premier temps permis de faire une différence entre les axes $\vec{a}$ et $\vec{c}$. Nous avons donc considéré le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ formé par ces deux directions comme plan difficile d'aimantation. Ces résultats ont été confirmés par des mesures de R.P.E. [46].

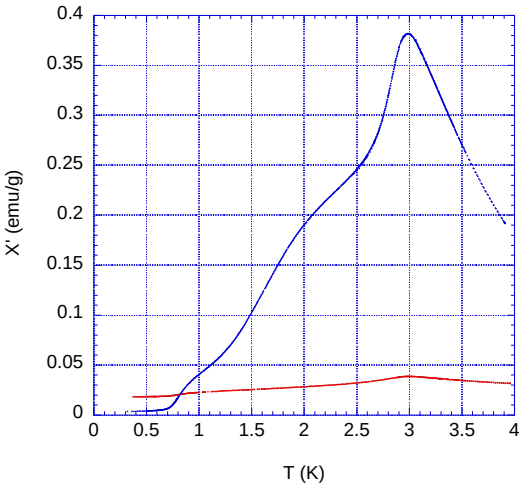


FIG. 3.5: *χ' vs. T dans deux directions pour l'échantillon de 1.33 mg mesurée sous un champ alternatif de fréquence $2.11\ Hz$ et d'amplitude $1.4\ Oe$. Les points bleus représentent les mesures selon l'axe $\vec{b}$; les points rouges, les mesures dans une direction perpendiculaire à l'axe $\vec{b}$. Un maximum apparaît sur la susceptibilité perpendiculaire. Cependant, étant donnée l'incertitude sur l'orientation des échantillons ($\pm 5°$), ce maximum peut être lié à une contribution de la direction $\vec{b}$. Nous ne pouvons donc conclure sur ce point.*

Sur ce point, cette chaîne est très différente des chaînes à base de Manganese et du radical nitronyl-nitroxyde déjà synthétisées. Ces dernières présentaient un plan facile perpendiculaire à l'axe des chaînes [35].

Cependant, cette anisotropie est relativement faible. En effet, le Manganese, lorsqu'il est présent avec un degré d'oxydation II ($S = 5/2$) est peu anisotrope: son moment orbital L est nul et il est donc peu soumis au champ cristallin.

Nous allons essayer de quantifier cette anisotropie malgré les incertitudes déjà évoquées.

Détermination des coefficients de champ démagnétisant (Anisotropie de forme)

Dans un premier temps, nous devons déterminer les coefficients de champ démagnétisant dans les directions de mesure: il ne faut en effet pas confondre l'anisotropie de forme et l'aniso-

tropie propre de l'échantillon. Pour cela nous utilisons le maximum de susceptibilité alternative dans la direction facile: en effet, à la température de transition $\chi_{max} = 1/N$ (Voir au Paragraphe précédent). Ceci va nous permettre de déterminer le coefficient de champ démagnétisant N_b dans la direction facile. Par suite, la forme des échantillons étant complexe, nous allons faire l'approximation que le coefficient de champ démagnétisant est le même dans tout le plan difficile, c'est-à-dire $N_a = N_c = (4\pi - N_b)/2$. Ceci nous permet d'obtenir un ordre de grandeur pour les corrections de champ démagnétisant dans les directions difficiles: nous pouvons maintenant tracer les courbes d'aimantation en fonction du champ interne, ainsi que les courbes de susceptibilité intrinsèque χ_i.
Nous avons réalisé des mesures selon plusieurs directions à bas champ pour deux échantillons: celui de 1.59 mg et celui de 1.33 mg. Les valeurs obtenues pour les coefficients de champ démagnétisant sont récapitulées dans le Tableau 3.2.

Détermination de la constante d'anisotropie (Anisotropie intrinsèque)

Nous allons utiliser une méthode très simple pour estimer la constante d'anisotropie K et le champ d'anisotropie H_A dans la chaîne de Mn-radical (Voir par exemple [53]).
Supposons que l'anisotropie est de type uniaxial dans la direction z et que le matériau présente une symétrie hexagonale. On peut alors écrire le terme d'énergie libre associé à l'anisotropie au premier ordre:

$$F_A = K \sin^2 \theta \tag{3.1}$$

où θ est l'angle que fait l'aimantation avec l'axe z
et où $K > 0$ si z est la direction de facile aimantation

Soit un domaine d'aimantation M_{sat} dans la direction z. L'application d'un champ H perpendiculaire à z va entraîner la rotation de cette aimantation d'un angle θ.
La composante perpendiculaire à z de l'aimantation vaut alors: $M_\perp = M_{sat} \sin\theta$.
Ainsi, l'énergie libre à température nulle peut s'écrire:

$$F = \underbrace{K \sin^2 \theta}_{Energie\ d'anisotropie} - \underbrace{\mu_0 H M_{sat} \sin\theta}_{Energie\ Zeeman} + \underbrace{\frac{1}{2}\mu_0 N_\perp M_{sat}^2 \sin^2 \theta}_{Energie\ de\ champ\ démagnétisant} \tag{3.2}$$

La minimisation de l'énergie libre par rapport à θ nous permet d'accéder à la susceptibilité intrinsèque perpendiculaire à température nulle:

$$\chi_{i\perp} = \frac{\mu_0 M_{sat}^2}{2K} \tag{3.3}$$

Il en résulte que le champ d'anisotropie H_A, pour lequel l'aimantation à saturation M_{sat} est atteinte dans une direction perpendiculaire à la direction de facile aimantation, vaut:

$$H_A = \frac{2K}{\mu_0 M_{sat}} = \frac{M_{sat}}{\chi_{i\perp}} \tag{3.4}$$

Ces deux dernières équations vont nous permettre d'estimer la constante K et le champ H_A à partir des courbes d'aimantation et de la susceptibilité à très basse température.

Nous n'avons envisagé ici qu'un seul type d'anisotropie possible, l'anisotropie d'origine magnétocristalline. Notons que l'introduction d'un terme d'anisotropie uniaxiale d'échange amène à des expressions équivalentes aux équations (3.3) et (3.4), avec des subtilités supplémentaires si les facteurs de Landé sont différents dans les directions facile et difficile [54]. Nos mesures ne nous permettent donc pas de déterminer la nature de l'anisotropie.

Echantillon	$N_b\ (cgs)$	$N_\perp\ (cgs)$	$\chi_{i\perp}\ (emu.cm^{-3})$	$K\ (erg.cm^{-3})$	$H_A\ (Oe)$
m=1.33 mg	1.70	5.4	0.041	2.2×10^4	1000
m=1.59 mg	1.41	5.6	0.031	2.9×10^4	1300

TAB. 3.2: *Valeurs des coefficients de champ démagnétisant et des constantes d'anisotropie obtenues pour les échantillons de 1.33 mg et de 1.59 mg. Les susceptiblités perpendiculaires ont été mesurées respectivement à* $300\ mK$ *et* $200\ mK$ *(Voir Figure 3.5 pour l'échantillon de 1.33 mg).*

Le Tableau 3.2 donne les valeurs obtenues pour les deux échantillons étudiés. Notons qu'au delà de la simplicité de la méthode, les problèmes liés à l'orientation du cristal créent une erreur importante. Il ne faut donc les considérer qu'en tant qu'ordre de grandeur.

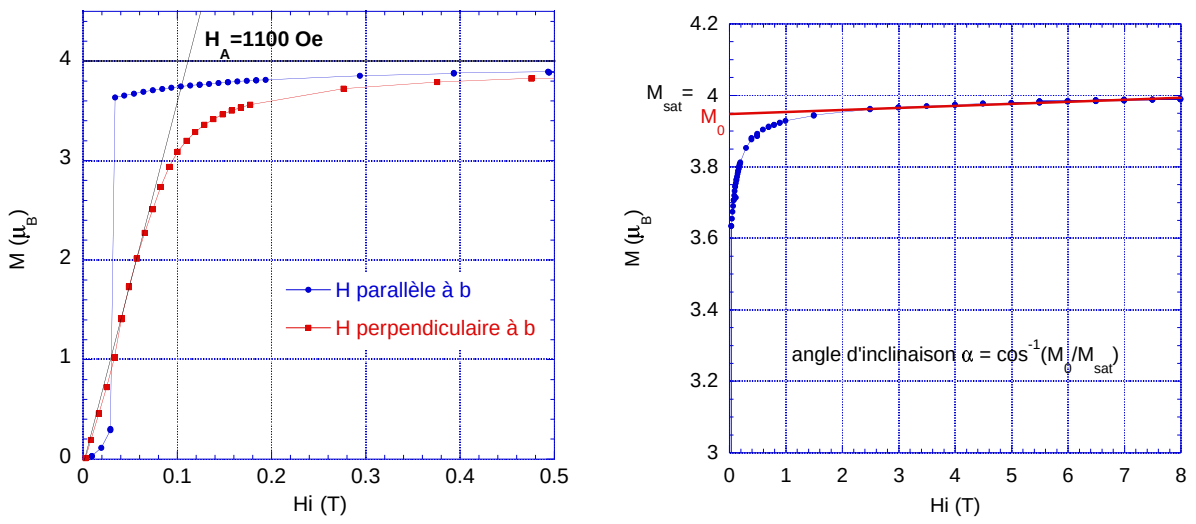
La valeur de la constante d'anisotropie est de l'ordre de $K \approx 2 \times 10^4\ erg.cm^{-3}$, soit $\mathbf{K \approx 2 \times 10^3\ J.m^{-3}}$. Ceci correspond, pour un spin $S = 2$, à une énergie de environ $130\ mK/spin$.

Nous pouvons comparer cette valeur à celles connues pour des métaux de type 3d [55]: $K = 4.8 \times 10^4\ J.m^{-3}$ pour le Fer cubique ou $K = 5 \times 10^5\ J.m^{-3}$ pour le Cobalt hexagonal. Nous retrouvons que l'anisotropie est relativement faible dans la chaîne Mn-radical.

La valeur du champ d'anisotropie obtenue est de l'ordre de $\mathbf{H_A \approx 1000\ Oe}$. Les courbes d'aimantation à basse température confirment cette valeur (voir Figure 3.6(a)).

3.2.2 Existence de deux axes faciles

Les courbes d'aimantation ne saturent pas réellement à $4\ \mu_B$, même sous un champ de $8\ T$ à une température de $100\ mK$: il existe toujours une pente non nulle. Cette pente est caractéris-



(a) (b)

FIG. 3.6: *M vs. H_i à $200\ mK$ pour l'échantillon de 1.59 mg (a) H appliqué parallèlement et perpendiculairement à $\vec{b}$. L'intersection des droites donne approximativement la valeur du champ d'anisotropie. (b) H appliqué parallèlement à $\vec{b}$. Estimation de l'angle d'inclinaison des spins par rapport à l'axe de la chaîne $\vec{b}$.*

tique du fait que les spins ne sont pas alignés avec le champ. Lorsque le champ augmente, les spins se retournent mais restent dans une direction légèrement différente de celle du champ, qui est leur direction de facile aimantation. Il faut alors appliquer un champ de plus en plus fort pour orienter progressivement par rotation l'ensemble des spins dans la direction du champ.

La mesure de la pente de la courbe d'aimantation à fort champ permet alors d'estimer l'angle d'inclinaison des spins avec le champ (Voir Figure 3.6(b)). Notons que cet angle peut être lié soit à un réel angle d'inclinaison des spins, ici par rapport à l'axe $\vec{b}$, soit à une mauvaise orientation du cristal dans le champ.
Nos mesures nous permettent de déterminer un angle d'inclinaison de l'ordre de 10°. Cet angle est bien supérieur à notre incertitude sur l'orientation du cristal (de l'ordre de 5°). Nous pouvons donc conclure que la direction des chaînes, c'est-à-dire l'axe $\vec{b}$ du cristal, n'est pas strictement la direction de facile aimantation de la chaîne de Mn-radical et que les spins sont inclinés par rapport à cette direction.

De plus, la structure de la chaîne laisse supposer que, dans chaque chaîne, il existe deux orientations différentes selon l'atome de Manganèse considéré (Voir Figure 2.2 au Chapitre 2).

Ainsi, nous pouvons prévoir l'existence de deux axes locaux faciles, orientés d'une dizaine de degrés par rapport à l'axe des chaînes.

3.2.3 Mesures dans le plan difficile

Nous avons ensuite cherché à mieux caractériser l'anisotropie dans le plan dit difficile, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe $\vec{b}$ des chaînes. Pour cela, nous avons à nouveau fait des mesures au micro-SQUID en plaçant l'axe $\vec{b}$ de l'échantillon perpendiculairement au micro-SQUID, de façon à ne sonder que l'aimantation du plan difficile.
Nous avons ainsi pu mettre en évidence des directions non équivalentes dans ce plan. Cependant, la difficulté de repérage des directions $\vec{a}$ et $\vec{c}$ du cristal ne nous a pas permis d'aller plus loin jusqu'à présent.

L'analyse de l'ensemble des cycles d'hystérésis mesurés au micro-SQUID dans plusieurs configurations de champ magnétique est en cours. Malgré la complexité de ces cycles, elle devrait nous apporter des informations sur les modes de retournement des spins dans la chaîne de Mn-radical.

3.3 Les interactions interchaîne

Comme nous l'avons vu au Chapitre précédent, l'existence d'un ordre à longue distance tridimensionnel nécessite l'existence d'interactions magnétiques entre les chaînes. Du fait de la nature isolante de la chaîne, cette interaction est soit de type superéchange, soit de type dipolaire.

3.3.1 Interactions d'échange

Si cette interaction provient du superéchange, nous devons être capables de déterminer un chemin d'échange de chaîne à chaîne par lequel les électrons d'une chaîne peuvent polariser ceux de l'autre chaîne. La connaissance de ce chemin permet alors de déterminer le signe de l'interaction. L'étude de la structure de la chaîne de façon tridimensionnelle (en utilisant le logiciel "Diamond" par exemple) ne nous a pas permis de visualiser un chemin évident. Il s'en suit que si l'interaction interchaîne a lieu par superéchange, elle doit être très faible.

Nous pouvons estimer une éventuelle interaction d'échange entre les chaînes dans un composé quasi-unidimensionnel par une approximation de type champ moyen. Cette approximation a tendance à surestimer l'interaction interchaîne car elle ne tient ni compte de l'anisotropie ni de la valeur du spin [56].

Une approche consiste à déterminer l'interaction interchaîne[1] J_{inter} à partir de l'écart entre la susceptibilité mesurée et la susceptibilité 1D prévue en utilisant la relation [57]:

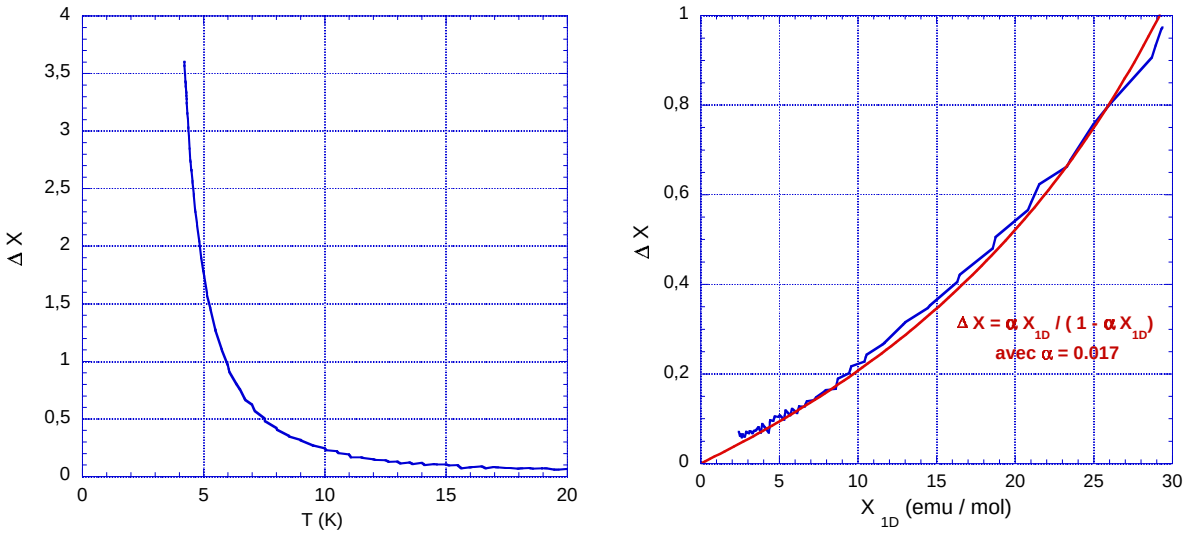
$$\chi_{3D}(T) = \frac{\chi_{1D}(T)}{1 - \frac{zJ_{inter}}{\mathcal{N}_A g^2 \mu_B^2}\chi_{1D}(T)} \tag{3.5}$$

où z désigne le nombre de chaînes 1^{eres} voisines

J_{inter} est l'interaction d'échange interchaîne

χ_{1D} est la susceptibilité prévue dans un modèle unidimensionnel: voir Equation (2.5)

On retrouve ainsi qu'une interaction interchaîne ferromagnétique ($J_{inter} > 0$) implique $\chi_{3D} > \chi_{1D}$.



(a) $\Delta\chi$ *vs.* T (b) $\Delta\chi$ *vs.* χ_{1D} pour $5\ K < T < 20\ K$

FIG. 3.7: $\Delta\chi = (\chi_{3D} - \chi_{1D})/\chi_{1D}$ *pour l'échantillon de 1.08 mg.* χ_{1D} *est la susceptibilité obtenue dans le modèle Heisenberg 1D (Voir Paragraphe 2.2.2).* χ_{3D} *est la susceptibilité mesurée corrigée du champ démagnétisant avec* $N = 1.01\ (emu.cm^{-3})^{-1}$. *(b) En rouge: ajustement entre* $5\ K$ *et* $20\ K$ *à une loi du type (3.6) avec* $\alpha = 0.017\ emu.mol^{-1}$.

Nous avons comparé en-dessous de $20\ K$ la susceptibilité mesurée à la susceptibilité obtenue par les modèles unidimensionnels (Voir Paragraphe 2.2.2). Nous avons ainsi pu tracer la différence $\Delta\chi$ (Voir Figure 3.7(a)), telle que:

$$\Delta\chi = \frac{\chi_{3D} - \chi_{1D}}{\chi_{1D}}$$

$$\text{Soit, d'après (3.5),} \qquad \Delta\chi = \frac{\alpha\chi_{1D}}{1 - \alpha\chi_{1D}} \qquad \text{avec } \alpha = \frac{zJ_{inter}}{\mathcal{N}_A g^2 \mu_B^2} \tag{3.6}$$

1 – J_{inter} *est désignée selon les mêmes conventions pour le hamiltonien que dans le cas des modèles de Seiden ou de Suzuki (Voir Paragraphe 2.2.2), à savoir* $H = -J_{inter}\sum_{\langle i,j\rangle} S_i.S_j$.

Cette différence est positive et augmente lorsque la température diminue: nous sommes donc en présence d'interactions ferromagnétiques. Nous avons alors cherché à déterminer la valeur de cette interaction. L'ajustement à l'Equation (3.6) obtenu n'est pas de très bonne qualité (Voir Figure 3.7(b)) mais nous permet d'estimer la valeur de α. Nous obtenons: $\alpha \approx 0.017\ emu.mol^{-1}$, soit, en considérant 6 chaînes premières voisines, $\mathbf{J_{inter}} \approx \mathbf{2\ mK}$.

Il est également possible de déduire J_{inter} directement à partir de la température de transition et de la susceptibilité $1D$:

$$\frac{z|J_{inter}|}{\mathcal{N}_A g^2 \mu_B^2} \chi_{1D}(T_c) = 1 \tag{3.7}$$

L'utilisation de cette relation (3.7) avec $T_c = 3\ K$ nous amène au même résultat: $J_{inter} \approx 2\ mK$.

La valeur obtenue pour l'interaction interchaîne entre 2 pseudo-spins Mn-radical $S = 2$ est de l'ordre de $2\ mK$, ce qui est très faible et confirme le fort caractère unidimensionnel de la chaîne de Mn-radical. Ceci explique également la difficulté à déterminer un chemin d'échange entre les chaînes. Nous reviendrons par la suite sur la validité et les conséquences de cette faible valeur.

3.3.2 Interactions dipolaires

Nous avons considéré dans le paragraphe précédent une interaction d'échange, qui agit localement, de spin à spin; sa valeur est donc indépendante des corrélations existant à l'intérieur des chaînes. Au contraire de l'interaction d'échange, l'interaction dipolaire est une interaction à longue distance, et elle sera d'autant plus importante que le nombre de moments impliqués dans l'interaction sera grand. En particulier, dans le cas de chaînes interagissant entre elles, il ne faut pas considérer l'interaction entre chaînes d'un spin à l'autre, mais par paquets de spins corrélés. L'énergie dipolaire entre chaînes va alors dépendre directement de la longueur de corrélation intrachaîne.
L'energie dipolaire entre deux spins $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ s'écrit:

$$E_{ij\ dip} = \mu_B^2 g^2 \frac{1}{r_{ij}^3} \left[\vec{S}_i.\vec{S}_j - \frac{3(\vec{S}_i.\vec{r}_{ij})(\vec{S}_j.\vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \tag{3.8}$$

où $\vec{r}_{ij}$ désigne la distance séparant les deux spins

Soit θ_{ij} l'angle entre le spin $\vec{S}_i$ et $\vec{r}_{ij}$.
Si les spins sont parallèles, l'Equation (3.8) devient:

$$E_{ij\ dip} = \mu_B^2 g^2 \frac{S_i S_j}{r_{ij}^3} \left[1 - 3\cos^2\theta_{ij}\right]$$
$$\text{minimum pour } \theta_{ij} = 0$$

Si ils sont antiparallèles,

$$E_{ij\ dip} = \mu_B^2 g^2 \frac{S_i S_j}{r_{ij}^3} \left[-1 + 3\cos^2\theta_{ij}\right]$$
$$\text{minimum pour } \theta_{ij} = \frac{\pi}{2}$$

Si l'on considère deux spins $S = 2$ espacés de 10 Å (qui est de l'ordre de la distance interchaîne), cette énergie est de l'ordre du milliKelvin.

L'interaction dipolaire va donc conforter les corrélations ferromagnétiques établies par les interactions d'échange le long de la chaîne, bien qu'elle soit très faible ($\approx mK$) devant l'échange présent dans les chaînes ($J' = 65\ K$).

Entre les chaînes, l'interaction dipolaire de spin à spin est donc du même ordre de grandeur que l'interaction d'échange estimée au paragraphe précédent (de l'ordre du mK). Cependant, alors que l'interaction d'échange obtenue est ferromagnétique, l'interaction dipolaire va favoriser des corrélations antiferromagnétiques entre les chaînes. Elle ne nous permet donc pas de décrire simplement la susceptibilité observée au-dessus de $3\ K$.

Chapitre 4

Détermination de la structure magnétique

Afin de déterminer la structure magnétique de la chaîne de Mn-radical, des expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées à l'ILL en collaboration avec V. Simonet (LLN) et E. Ressouche (SPSMS-DRFMC CEA Grenoble), essentiellement sur le diffractomètre D15 et en partie sur le diffractomètre D23 (Voir Partie I, Paragraphe 2.3), jusqu'à des températures de l'ordre de $1.5\ K$.
Ces mesures ont permis de confirmer l'établissement d'un ordre magnétique tridimensionnel dans ce composé à la température de $3\ K$.
Nous allons dans ce chapitre déterminer, grâce à l'ensemble des mesures réalisées, la nature de la structure magnétique dans la phase ordonnée de la chaîne de Mn-radical.
Pour traiter les données des expériences de neutrons, nous avons supposé, en première approximation, que le moment magnétique était entièrement porté par les atomes de Mn, sans tenir compte de la présence du nitronyl-nitroxyde. Cette approximation se justifie par la différence d'amplitude du moment sur le métal par rapport à celui du radical ($m_{Mn}/m_{radical} = 5$). Un traitement plus complet et plus rigoureux est en cours.

4.1 Structures magnétiques possibles

4.1.1 Détermination d'une structure magnétique

La détermination d'une structure magnétique par diffraction de neutrons consiste à :

- Identifier le ou les vecteurs de propagation.
- Mesurer les intensités intégrées des différents pics de Bragg magnétiques.
- Affiner les amplitudes et orientations des différents moments magnétiques dans la maille à partir de ce jeu d'intensités intégrées.

Si la maille est compliquée, c'est-à-dire si elle comprend beaucoup d'atomes et/ou plusieurs sites par maille élémentaire, beaucoup de paramètres interviennent dans le calcul des intensités intégrées. L'affinement devient alors très complexe.
Le nombre de paramètres indépendants peut être réduit en utilisant les symétries du système par l'application de la théorie des groupes. On se place alors dans le cadre de la théorie de Landau des transitions de phase du second ordre avec un hamiltonien d'ordre 2 [58]. Dans cette théorie, la structure magnétique qui s'établit à la transition correspond à un mode magnétique qui persiste tandis que tous les autres s'annulent.

4.1.2 Application de la théorie des groupes

Nous allons utiliser la méthode développée dans l'article [58] de J. Schweizer. Elle peut se résumer en ces différentes étapes (d'après [58]):

1. Détermination expérimentale du vecteur de propagation $\vec{k}$ de la structure.

2. Sélection dans le groupe d'espace G de tous les éléments de symétrie qui laissent $\vec{k}$ inchangé. On arrive ainsi au groupe G_k.
   Ces éléments peuvent être obtenus à partir des tables de Kovalev [59].

3. Ecriture de la représentation vectorielle axiale $\Gamma(G_k)$ des moments magnétiques: elle indique comment les différents opérateurs du groupe G_k transforment les composantes de Fourier des moments magnétiques $m^k_{j\alpha}$, où j désigne le "numéro" de l'atome magnétique et α désigne la composante (x, y ou z) du moment[1] .

4. En utilisant les tables de Kovalev [59], détermination des représentations irréductibles τ_ν du groupe G_k.

5. Réduction de la représentation $\Gamma(G_k)$ en représentations irréductibles du groupe G_k:
   $$\Gamma = \sum_\nu a_\nu \tau_\nu \qquad \text{avec } a_\nu = \frac{1}{g}\sum_{G_i} \chi_\Gamma(G_i)\ \chi^*_{\tau_\nu}(G_i) \tag{4.1}$$
   où la somme se fait sur tous les éléments du groupe
   χ_β est la trace de la matrice β
   g est l'ordre du groupe = nombre d'éléments du groupe

6. Recherche des vecteurs de base ψ^α_ν pour chaque représentation irréductible τ_ν.
   On applique pour cela l'opérateur de projection P^ν à chacune des composantes $m^k_{j\alpha}$:
   $$P^\nu = \sum_{G_i} \tau^*_\nu(G_i)\ G_i \tag{4.2}$$

1 – *Si $\vec{k} = \vec{0}$, $\vec{m}^k_j = \vec{\mu}_j$, où $\vec{\mu}_j$ désigne le moment magnétique.*

7. Détermination à partir des intensités des raies magnétiques de la structure magnétique (qui correspond à une des solutions possibles.
   Les structures magnétiques compatibles avec une représentation irréductible τ_i sont celles où les vecteurs ψ_i^α existent alors que tous les autres vecteurs ψ_ν^α sont nuls.

4.1.3 Détermination des représentations de la chaîne de Mn-radical

Le groupe d'espace G de la chaîne de Mn-radical est le groupe orthorombique $P2_12_12_1$. Nous considérons ici uniquement les atomes de Mn. Ils sont au nombre de 4 par maille.
Le vecteur de propagation de la structure magnétique déterminé expérimentalement est $\vec{k} = \vec{0}$.
Le groupe associé G_k possède 4 opérateurs de symétrie g_i (associés à 4 molécules magnétiques par maille):

$$\begin{array}{cccc} g_1 & x & y & z \\ g_2 & 1/2+x & 1/2-y & -z \\ g_3 & -x & 1/2+x & 1/2-z \\ g_4 & 1/2-x & -y & 1/2+z \end{array}$$

Ces opérateurs transforment les différents sites des atomes ainsi que leurs moments selon les schémas suivants:

Site \ Opérateur	g_1	g_2	g_3	g_4
1	1	3	4	2
2	2	4	3	1
3	3	1	2	4
4	4	2	1	3

Moment \ Opérateur	g_1	g_2	g_3	g_4
m_x	m_x	m_x	$-m_x$	$-m_x$
m_y	m_y	$-m_y$	m_y	$-m_y$
m_z	m_z	$-m_z$	$-m_z$	m_z

Nous allons maintenant pouvoir déterminer les 4 représentations Γ_i correspondant aux opérateurs g_i:

$$\Gamma_1 \qquad \begin{pmatrix} m_{1x} \\ m_{1y} \\ m_{1z} \\ m_{2x} \\ m_{2y} \\ m_{2z} \\ m_{3x} \\ m_{3y} \\ m_{3z} \\ m_{4x} \\ m_{4y} \\ m_{4z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & & & & & & & & & \\ 0 & 1 & 0 & & & & & & & & & \\ 0 & 0 & 1 & & & & & & & & & \\ & & & 1 & 0 & 0 & & & & & & \\ & & & 0 & 1 & 0 & & & & & & \\ & & & 0 & 0 & 1 & & & & & & \\ & & & & & & 1 & 0 & 0 & & & \\ & & & & & & 0 & 1 & 0 & & & \\ & & & & & & 0 & 0 & 1 & & & \\ & & & & & & & & & 1 & 0 & 0 \\ & & & & & & & & & 0 & 1 & 0 \\ & & & & & & & & & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{1x} \\ m_{1y} \\ m_{1z} \\ m_{2x} \\ m_{2y} \\ m_{2z} \\ m_{3x} \\ m_{3y} \\ m_{3z} \\ m_{4x} \\ m_{4y} \\ m_{4z} \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_2 \qquad \begin{pmatrix} m_{3x} \\ -m_{3y} \\ -m_{3z} \\ m_{4x} \\ -m_{4y} \\ -m_{4z} \\ m_{1x} \\ -m_{1y} \\ -m_{1z} \\ m_{2x} \\ -m_{2y} \\ m_{2z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & & & & & & 1 & 0 & 0 & & & \\ & & & & & & 0 & -1 & 0 & & & \\ & & & & & & 0 & 0 & -1 & & & \\ & & & & & & & & & 1 & 0 & 0 \\ & & & & & & & & & 0 & -1 & 0 \\ & & & & & & & & & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & & & & & & & & & \\ 0 & -1 & 0 & & & & & & & & & \\ 0 & 0 & -1 & & & & & & & & & \\ & & & 1 & 0 & 0 & & & & & & \\ & & & 0 & -1 & 0 & & & & & & \\ & & & 0 & 0 & -1 & & & & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{1x} \\ m_{1y} \\ m_{1z} \\ m_{2x} \\ m_{2y} \\ m_{2z} \\ m_{3x} \\ m_{3y} \\ m_{3z} \\ m_{4x} \\ m_{4y} \\ m_{4z} \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_3 \quad \begin{pmatrix} -m_{4x} \\ m_{4y} \\ -m_{4z} \\ -m_{3x} \\ m_{3y} \\ -m_{3z} \\ -m_{2x} \\ m_{2y} \\ -m_{2z} \\ -m_{1x} \\ m_{1y} \\ -m_{1z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & & & & & & & & & -1 & 0 & 0 \\ & & & & & & & & & 0 & 1 & 0 \\ & & & & & & & & & 0 & 0 & -1 \\ & & & & & & -1 & 0 & 0 & & & \\ & & & & & & 0 & 1 & 0 & & & \\ & & & & & & 0 & 0 & -1 & & & \\ & & & -1 & 0 & 0 & & & & & & \\ & & & 0 & 1 & 0 & & & & & & \\ & & & 0 & 0 & -1 & & & & & & \\ -1 & 0 & 0 & & & & & & & & & \\ 0 & 1 & 0 & & & & & & & & & \\ 0 & 0 & -1 & & & & & & & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{1x} \\ m_{1y} \\ m_{1z} \\ m_{2x} \\ m_{2y} \\ m_{2z} \\ m_{3x} \\ m_{3y} \\ m_{3z} \\ m_{4x} \\ m_{4y} \\ m_{4z} \end{pmatrix}$$

$$\Gamma_4 \quad \begin{pmatrix} -m_{2x} \\ -m_{2y} \\ m_{2z} \\ -m_{1x} \\ -m_{1y} \\ m_{1z} \\ -m_{4x} \\ -m_{4y} \\ m_{4z} \\ -m_{3x} \\ -m_{3y} \\ m_{3z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & & & -1 & 0 & 0 & & & & & & \\ & & & 0 & -1 & 0 & & & & & & \\ & & & 0 & 0 & 1 & & & & & & \\ -1 & 0 & 0 & & & & & & & & & \\ 0 & -1 & 0 & & & & & & & & & \\ 0 & 0 & 1 & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & -1 & 0 & 0 \\ & & & & & & & & & 0 & -1 & 0 \\ & & & & & & & & & 0 & 0 & 1 \\ & & & & & & -1 & 0 & 0 & & & \\ & & & & & & 0 & -1 & 0 & & & \\ & & & & & & 0 & 0 & 1 & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{1x} \\ m_{1y} \\ m_{1z} \\ m_{2x} \\ m_{2y} \\ m_{2z} \\ m_{3x} \\ m_{3y} \\ m_{3z} \\ m_{4x} \\ m_{4y} \\ m_{4z} \end{pmatrix}$$

La trace de la matrice associée à Γ_1 vaut $\chi_1 = 12$.

Les traces des 3 autres matrices sont nulles.

Nous pouvons alors décomposer les représentations Γ_i obtenues en représentations irréductibles τ d'apès l'Equation (4.1) : $\Gamma = \sum_{\nu} a_\nu \tau_\nu$.

Ici, l'ordre du groupe $g = 4$ ce qui implique $a_\nu = 3$, $\forall\, \nu$.

D'où: $\Gamma = 3\tau_1 \oplus 3\tau_2 \oplus 3\tau_3 \oplus 3\tau_4$.

D'après les tables de Kovalev,

	g_1	g_2	g_3	g_4
τ_1	1	1	1	1
τ_2	1	1	-1	-1
τ_3	1	-1	1	-1
τ_4	1	-1	-1	1

Il nous reste à déterminer les vecteurs de base ψ_ν^α de chaque représentation en utilisant les opérateurs de projection P^ν (Voir Equation (4.2)) tels que:

$$P^1 = g_1 + g_2 + g_3 + g_4 \qquad \text{soit,} \qquad \begin{cases} \psi_1^x = P^1 m_{1x} = m_{1x} - m_{2x} + m_{3x} - m_{4x} \\ \psi_1^y = P^1 m_{1y} = m_{1y} - m_{2y} - m_{3y} + m_{4y} \\ \psi_1^z = P^1 m_{1z} = m_{1z} + m_{2z} - m_{3z} - m_{4z} \end{cases}$$

$$P^2 = g_1 + g_2 - g_3 - g_4 \qquad \text{soit,} \qquad \begin{cases} \psi_2^x = P^2 m_{1x} = m_{1x} + m_{2x} + m_{3x} + m_{4x} \\ \psi_2^y = P^2 m_{1y} = m_{1y} + m_{2y} - m_{3y} - m_{4y} \\ \psi_2^z = P^2 m_{1z} = m_{1z} - m_{2z} - m_{3z} + m_{4z} \end{cases}$$

$$P^3 = g_1 - g_2 + g_3 - g_4 \qquad \text{soit,} \qquad \begin{cases} \psi_3^x = P^3 m_{1x} = m_{1x} + m_{2x} - m_{3x} - m_{4x} \\ \psi_3^y = P^3 m_{1y} = m_{1y} + m_{2y} + m_{3y} + m_{4y} \\ \psi_3^z = P^3 m_{1z} = m_{1z} - m_{2z} + m_{3z} - m_{4z} \end{cases}$$

$$P^4 = g_1 - g_2 - g_3 + g_4 \qquad \text{soit,} \qquad \begin{cases} \psi_4^x = P^4 m_{1x} = m_{1x} - m_{2x} - m_{3x} + m_{4x} \\ \psi_4^y = P^4 m_{1y} = m_{1y} - m_{2y} + m_{3y} - m_{4y} \\ \psi_4^3 z = P^4 m_{1z} = m_{1z} + m_{2z} + m_{3z} + m_{4z} \end{cases}$$

Les structures magnétiques compatibles avec la représentation τ_ν sont celles où les vecteurs ψ_ν^α existent alors que les autres vecteurs $\psi_{\nu'}^\alpha$ sont nuls. Il suffit donc de résoudre un système d'équations pour chaque composante des vecteurs de base et pour chaque représentation.
Par exemple, pour la première composante du vecteur de base et la représentation τ_1, le système à résoudre est le suivant:

$$\begin{cases} \psi_1^x = m_{1x} - m_{2x} + m_{3x} - m_{4x} = m \\ \psi_2^x = m_{1x} + m_{2x} + m_{3x} + m_{4x} = 0 \\ \psi_3^x = m_{1x} + m_{2x} - m_{3x} - m_{4x} = 0 \\ \psi_4^x = m_{1x} - m_{2x} - m_{3x} + m_{4x} = 0 \end{cases}$$

Nous obtenons alors 4 structures magnétiques possibles, relatives à chacune des représentations irréductibles. Elles sont récapitulées dans le Tableau 4.1. Nous pouvons d'hors-et-dejà remarquer qu'aucune de ces structures n'est entièrement ferromagnétique.

4.2 Analyse des résultats de diffraction de neutrons

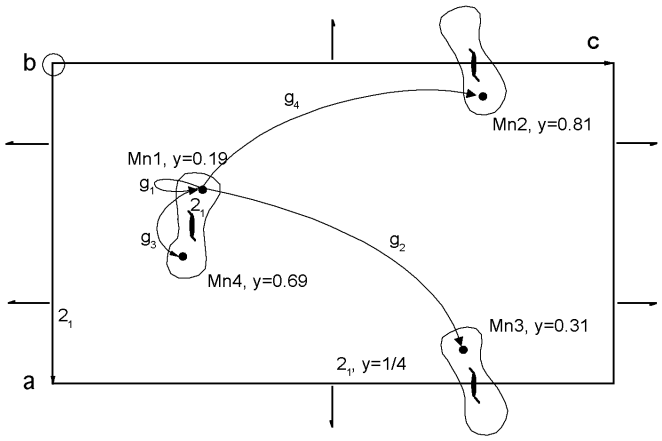
Nous allons maintenant grâce aux mesures de diffraction de neutrons déterminer laquelle des 4 configurations magnétiques possibles caractérise le régime ordonné de la chaîne de Mn-radical.

N° atome de Mn		1	2	3	4
τ_1	m_x	+	-	+	-
	m_y	+	-	-	+
	m_z	+	+	-	-
τ_2	m_x	+	+	+	+
	m_y	+	+	-	-
	m_z	+	-	-	+
τ_3	m_x	+	+	-	-
	m_y	+	+	+	+
	m_z	+	-	+	-
τ_4	m_x	+	-	-	+
	m_y	+	-	+	-
	m_z	+	+	+	+

TAB. 4.1: *Récapitulatif des 4 structures magnétiques possibles dans la chaîne de Mn-radical.*

4.2.1 Rappel sur la structure de la chaîne

Comme nous l'avons vu au Chapitre 2, la chaîne de Mn-radical $(R)-3MLNN\ Mn(hfac)_2$ cristallise dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$, orthorhombique, non centro-symétrique et chiral. Chaque maille comprend 4 formules. Les chaînes se propagent selon l'axe $\vec{b}$.



$$\begin{array}{ll} Mn_1 & (0.396; 0.187; 0.267) \\ Mn_2 & (0.104; 0.813; 0.767) \\ Mn_3 & (0.896; 0.313; 0.733) \\ Mn_4 & (0.604; 0.687; 0.232) \end{array}$$

FIG. 4.1: *Schéma des atomes de Mn de la cellule unité dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$, avec les différents éléments de symétrie. Les g_i sont les transformations détaillées au paragraphe précédent. Les positions de chaque atome de Mn sont précisées à côté du schéma.*

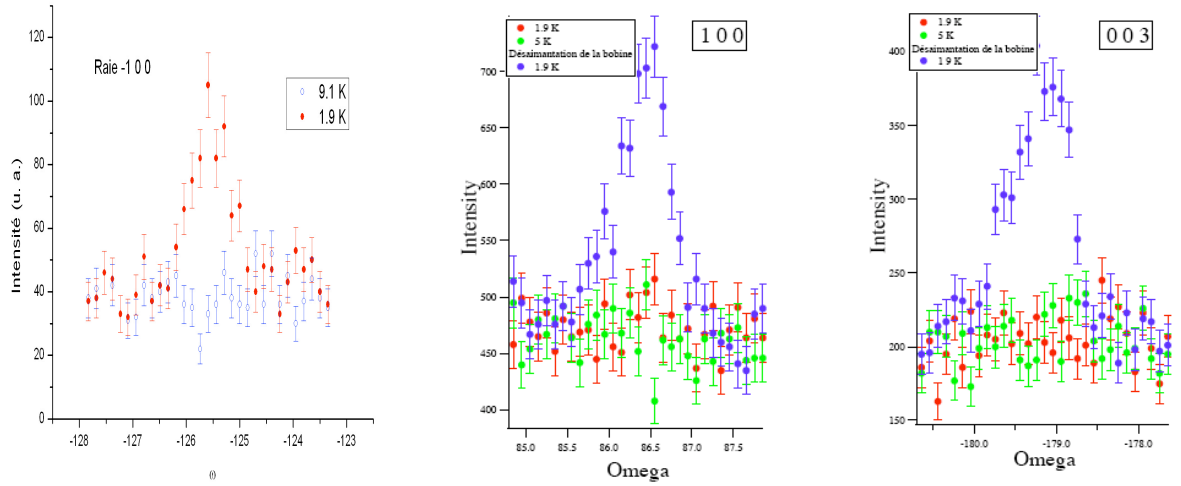
La Figure 4.1 représente une projection dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ des atomes de Mn dans une cellule unité. La numérotation des atomes reprend la convention que nous avons utilisée au Paragraphe

précédent. Les positions des atomes de Mn ont été déterminées avec la structure cristallographique par des mesures de diffraction de rayons X réalisées par M. Minguet à Barcelone à température ambiante (Voir résultats détaillés en Annexe C) et par les mesures 4-cercles de neutrons à $10\ K$.

Les règles d'extinction pour les réflexions (hkl) dans ce groupe d'espace sont les suivantes: $(h00)$ avec $h = 2n + 1$, $(0k0)$ avec $k = 2n + 1$ et $(00l)$ avec $l = 2n + 1$.

4.2.2 Résultats des mesures en champ nul

Afin de déterminer la structure magnétique, deux séries de mesure ont été réalisées sur le spectromètre D15 puis sur le spectromètre D23: l'une à environ $10\ K$ ($T > T_c$) pour collecter les raies nucléaires et l'autre à environ $1.5\ K$ ($T < T_c$) pour détecter un éventuel signal magnétique.
Notons que la petite taille de l'échantillon ($\approx 1 \times 1.5 \times 3\ mm^3$), et donc la faible intensité du signal, a rendu très difficile ces mesures.



(a) D15: Raie (-100) (b) D23: Raie (100) (c) D23: Raie (003)

FIG. 4.2: *Intensités I vs. ω ("Rocking curves") au-dessus et en-dessous de T_c pour 3 raies magnétiques, pour un temps de comptage de l'ordre de 15 min.*

Le vecteur de propagation obtenu lors de cette expérience est $\vec{k} = (0; 0; 0)$.
Des raies interdites ($h00$ avec h impair et $00l$ avec l impair[2]) apparaissent à basse température

2 – *Le dispositif expérimental ne permet pas de sonder les raies en $(0k0)$ (axe vertical du spectromètre).*

(Voir Figure 4.2): c'est la signature d'un ordre magnétique qui brise la symétrie nucléaire à l'intérieur de la maille.

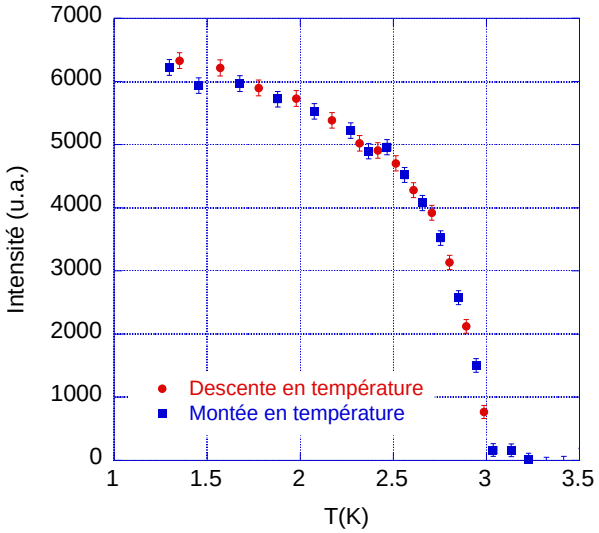


FIG. 4.3: *Intensité au sommet de la raie* (-100) *(à laquelle le bruit de fond a été soustrait) vs.* T *mesurée sur D15.*

Le suivi de l'amplitude de la raie (-100) en température sur la Figure 4.3 montre que cette raie, et donc l'ordre magnétique, disparaît à $3\ K$. La transition détectée aux neutrons est donc bien la même que celle que nous avons observée par les mesures magnétiques.

Nous pouvons remarquer sur cette Figure qu'un hystérésis apparaît entre la montée et la descente en température au voisinage de $1.5\ K$. Cet hystérésis semble sortir des barres d'erreur et est peut-être lié à celui mesuré en susceptibilité alternative que nous étudierons au Chapitre 6, Figure 6.1. De mesures suplémentaires sont nécessaires pour le confirmer.
Une anomalie est également observée à $2.5\ K$, mais l'état actuel des mesures ne nous permet pas de conclure si elle est significative.

4.2.3 Détermination de la structure magnétique

Pour déterminer la structure magnétique à partir des intensités collectées, il faut calculer les facteurs de structure magnétique dans chacune des configurations possibles et les comparer avec l'expérience.
L'analyse des résultats a été réalisée en première approximation en considérant que seuls les atomes de Mn étaient magnétiques, grâce à deux programmes: *Fullprof* et *Igor*.

Principe

L'intensité des raies est proportionnelle au carré $|\vec{F}_{M\perp}|^2$ de la projection du facteur de structure magnétique dans le plan perpendiculaire à $\vec{Q}$ (Voir Partie I, Paragraphe 2.3.1). Voici les étapes nécessaires pour le calculer:

- Calcul du facteur de forme sphérique pour l'ion libre Mn^{2+} (approximation dipolaire, valeurs tabulées [60]):

$$f_{Mn} = A_1 \exp(-A_2 x^2) + B_1 \exp(-B_2 x^2) + C_1 \exp(-C_2 x^2) + D$$

où $A_1 = 0.422,\ A_2 = 17.684,\ B_1 = 0.595,\ B_2 = 6.005,\ C_1 = 0.0043,\ C_2 = 0.609$ et $D = -0.0219$ et $x = \dfrac{\sin\theta}{\lambda} = \dfrac{1}{2d_{hkl}} = \dfrac{1}{2}\sqrt{\left(\dfrac{h}{a}\right)^2 + \left(\dfrac{k}{b}\right)^2 + \left(\dfrac{l}{c}\right)^2}$

- Calcul du facteur de structure magnétique dans la représentation choisie:

$$\begin{aligned}\vec{F}_M(\vec{Q}) = p\, f_{Mn}(\vec{Q})\Big[&\vec{m}_1 \exp\big(2i\pi(hx + ky + lz)\big)\\ &+ \vec{m}_2 \exp\big(2i\pi(h(1/2 - x) - ky + l(1/2 + z)\big)\\ &+ \vec{m}_3 \exp\big(2i\pi(h(1/2 + x) + k(1/2 - y) - lz\big)\\ &+ \vec{m}_4 \exp\big(2i\pi(-hx + k(1/2 + y) + l(1/2 - z)\big)\Big]\end{aligned} \tag{4.3}$$

où $(x; y; z)$ sont les coordonnées de l'atome de Manganese Mn_1.

- Calcul du vecteur unitaire selon $\vec{Q}$:

$$\hat{Q} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \times \left(\frac{h}{a}; \frac{k}{b}; \frac{l}{c}\right)$$

- Calcul de $|\vec{F}_{M\perp}|^2$:

$$|\vec{F}_{M\perp}|^2 = |\vec{F}_M|^2 - |\hat{Q}.\vec{F}_M|^2$$

On peut alors comparer $|\vec{F}_{M\perp}|^2$ pour chaque représentation aux intensités intégrées des différentes réflexions (hkl), en utilisant un facteur d'échelle (obtenu à partir de l'affinement de la structure nucléaire) et en ajustant la valeur des composantes des moments selon une méthode de moindre carré.

Exemples

Prenons le cas des **réflexions de type** $(\mathbf{h00})$ **avec** $\mathbf{h}$ **impair**.
On peut alors écrire, d'après l'Equation (4.3):

$$\frac{\vec{F}_M(\vec{Q})}{p f_{Mn}(\vec{Q})} = \vec{m}_1 \exp(2i\pi hx) - \vec{m}_2 \exp(-2i\pi hx) - \vec{m}_3 \exp(2i\pi hx) + \vec{m}_4 \exp(-2i\pi hx)$$

On peut alors calculer les facteurs de structures magnétiques relatifs à chaque représentation, en utilisant les résultats du Tableau 4.1.
Ainsi pour la représentation τ_1 (au facteur $1/pf_{Mn}$ près):

$$\begin{cases} F_{Mx} = m_x \exp(2i\pi hx) + m_x \exp(-2i\pi hx) - m_x \exp(2i\pi hx) - m_x \exp(-2i\pi hx) \\ F_{My} = m_y \exp(2i\pi hx) + m_y \exp(-2i\pi hx) + m_y \exp(2i\pi hx) + m_y \exp(-2i\pi hx) \\ F_{Mz} = m_z \exp(2i\pi hx) - m_z \exp(-2i\pi hx) + m_z \exp(2i\pi hx) - m_z \exp(-2i\pi hx) \end{cases}$$

Soit,
$$\begin{cases} F_{Mx} = 0 \\ F_{My} \propto 4m_y \cos(2\pi hx) \\ F_{Mz} \propto 4im_z \sin(2\pi hx) \end{cases}$$

On obtient alors pour la représentation τ_1:

$$|\vec{F}_{M\perp}|^2 \propto 16m_y^2 \cos^2(2\pi hx) + 16m_z^2 \sin^2(2\pi hx) \neq 0$$

De la même manière, pour la représentation τ_2:

$$|\vec{F}_{M\perp}|^2 \propto 16m_y^2 \sin^2(2\pi hx) + 16m_z^2 \cos^2(2\pi hx) \neq 0$$

Pour la représentation τ_3: $|\vec{F}_{M\perp}|^2 = 0$
Pour la représentation τ_4: $|\vec{F}_{M\perp}|^2 = 0$

De la même façon, pour les **réflexions de type** $(00\mathrm{l})$ **avec** l **impair**.

$$\frac{\vec{F}_M(\vec{Q})}{pf_{Mn}(\vec{Q})} = \vec{m}_1 \exp(2i\pi lz) - \vec{m}_2 \exp(2i\pi lz) + \vec{m}_3 \exp(-2i\pi lz) - \vec{m}_4 \exp(-2i\pi lz)$$

On a alors: Pour τ_1 , $|\vec{F}_{M\perp}|^2 \propto 16m_x^2 \cos^2(2\pi lz) + 16m_y^2 \sin^2(2\pi lz) \neq 0$
Pour τ_2 , $|\vec{F}_{M\perp}|^2 = 0$
Pour τ_3 , $|\vec{F}_{M\perp}|^2 = 0$
Pour τ_4 , $|\vec{F}_{M\perp}|^2 \propto 16m_x^2 \sin^2(2\pi lz) + 16m_y^2 \cos^2(2\pi lz) \neq 0$

Les mesures de diffraction de neutrons ont montré l'existence de réflexions magnétiques en-dessous de $3\ K$, à la fois pour les raies $(h00)$ et $(00l)$ avec h et l impairs. La seule représentattion compatible avec ces résultats est la représentation τ_1. C'est en effet la seule qui présente une intensité magnétique non nulle pour ces deux types de raies.

Cette représentation τ_1 (Voir Tableau 4.1) correspond à une structure de type antiferromagnétique canté. Le long de chaque chaîne, les moments sont cantés avec leurs composantes m_y couplées ferromagnétiquement. Entre les chaînes, le couplage est antiferromagnétique.

Représentation	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4
χ^2(Intensité)	1.51	7.85	23.9	14.4
m_x (μ_B)	2.1 $\pm$ 0.5	-3.15 $\pm$ 1.2	3 $\pm$ 1.0	4.4 $\pm$ 0.4
m_y (μ_B)	4.00 $\pm$ 0.08	-1.2 $\pm$ 0.8	3.5 $\pm$ 0.8	1.0 $\pm$ 1.7
m_z (μ_B)	-0.6 $\pm$ 1	3.9 $\pm$ 0.2	1.4 $\pm$ 1.7	2.0 $\pm$ 1.0

TAB. 4.2: *Résultats des affinements pour chacune des représentations obtenus avec le programme Fullprof.χ^2 traduit la qualité de l'affinement: χ^2 est d'autant plus petit que l'affinement est bon.*

Affinement de la structure

L'analyse des résultats par les programmes *Fullprof* et *Igor* amène à la même conclusion, à savoir que la structure magnétique correspond à la représentation τ_1. Elle permet de plus d'accéder à la valeur des moments dans chacune des directions (toujours en supposant ici que tout le signal magnétique est porté par les atomes de Mn):

$$\begin{cases} m_x = 2.1 \pm 0.5\ \mu_B \\ m_y = 4.0 \pm 0.1\ \mu_B \\ m_z \approx 0\ \mu_B \end{cases} \qquad \text{Soit un moment total} \quad m = 4.5 \pm 0.3\ \mu_B \tag{4.4}$$

4.3 Influence du champ magnétique

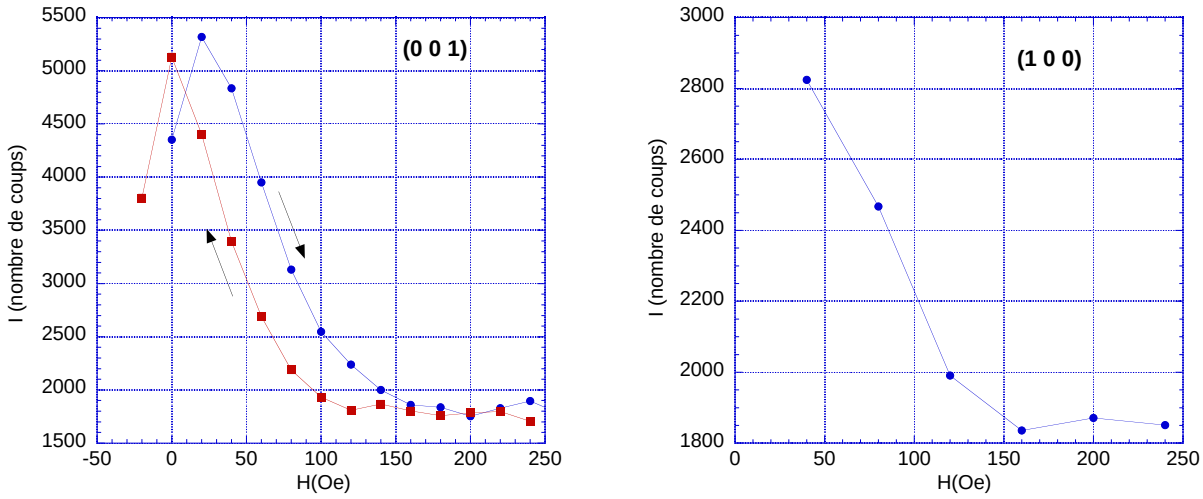
La structure magnétique obtenue pour la chaîne de Mn-radical grâce aux neutrons est antiferromagnétique entre les chaînes pour la composante m_y du moment magnétique. Ceci apparaît en contradiction avec les mesures magnétiques macroscopiques réalisées précédemment (Voir Chapitre 3). Nous nous sommes alors interrogés sur l'effet de l'application d'un champ magnétique.

De nouvelles mesures ont été réalisées sur le diffractomètre D23 (Voir Partie I, Paragraphe 2.3.2), en configuration 2 axes avec bras levant. Le manque de temps, ainsi que la baisse de qualité de l'échantillon, n'ont pas permis d'étude systématique en fonction de la température et du champ magnétique.

L'ensemble des mesures a été réalisé à $1.85\ K$, le champ magnétique étant appliqué selon l'axe $\vec{b}$ de l'échantillon.

Les composantes antiferromagnétiques de la structure sont caractérisées par les réflexions $(h00)$ et $(00l)$, h et l impairs: la variation de l'intensité de ces raies avec le champ magnétique

va donc nous donner des informations sur l'évolution de l'ordre antiferromagnétique. C'est pourquoi les mesures en fonction du champ ont été réalisées sur les raies (100) et (001).



(a) (b)

FIG. 4.4: *Intensité au sommet I vs. H à $T = 1.85\ K$ (a) pour la raie (001): cercles bleus, I à la montée en champ; carrés rouges, I à la descente en champ. (b) pour la raie (100).*

Lors du premier refroidissement, les raies (001) et (100) étaient éteintes à cause du champ rémanent de la bobine supraconductrice[3] . Ce champ a donc suffi pour supprimer l'ordre antiferromagnétique mesuré en champ nul. Au deuxième refroidissement, après un cycle de désaimantation de la bobine, ces réflexions ont été à nouveau observées. Leur intensité a été mesurée en fonction du champ magnétique appliqué (Voir Figure 4.4). Elle diminue fortement avec le champ et s'annule pour un champ magnétique H_F voisin de $150\ Oe$.
Les données relatives à la raie (001) (Voir Figure 4.4(a)) montrent un hystérésis en champ. Cependant, le manque de précision quant à la valeur du champ magnétique ne permet pas de conclure sur ce point.

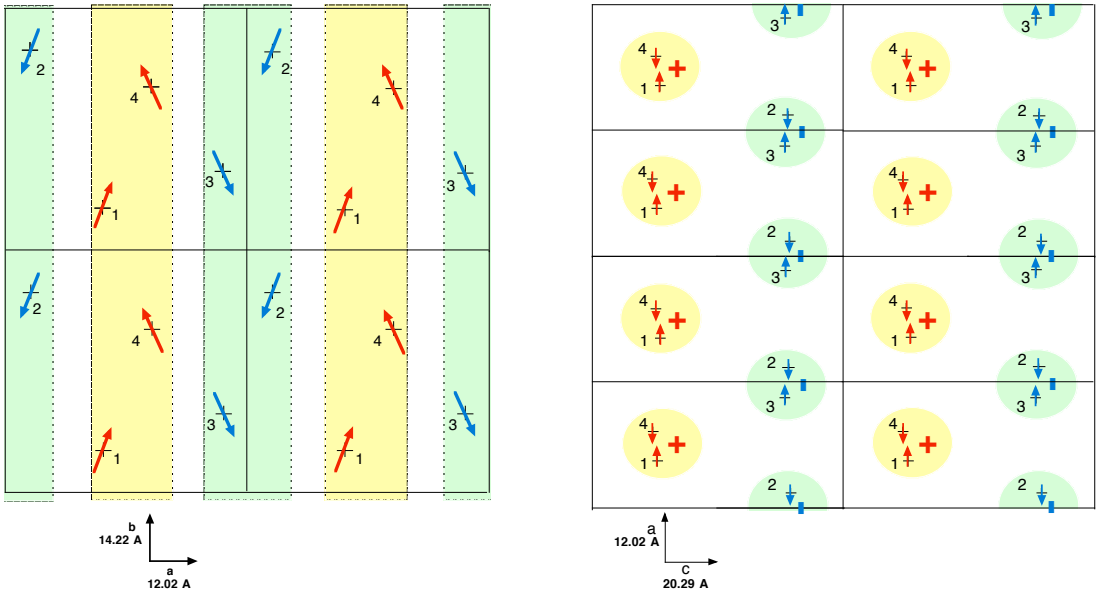
Pour s'assurer qu'il existe encore un ordre magnétique pour des champs supérieurs à $H_F \approx 150\ Oe$, il est nécessaire de sonder d'autres raies magnétiques. Ceci a été fait sur la raie (-210): il existe encore une différence de signal significative sous $240\ Oe$ entre les mesures réalisées à $5\ K$ et celles réalisées à $1.85\ K$.
Les raies antiferromagnétiques ont disparu, mais la présence d'un signal magnétique sur la raie (-210) montre qu'il existe un nouvel ordre magnétique pour cette valeur du champ.

La seule repésentation compatible avec l'absence d'intensité selon (001) et (100) et un signal magnétique sur la raie (-210) est la représentation τ_3 (Voir au Paragraphe précédent). Cette représentation correspond à un ordre ferromagnétique entre les moments m_y à l'intérieur et entre les chaînes.

3 – *La bobine supraconductrice possède une rémanence de plusieurs dizaines d'Oersteds.*

4.4 Conclusions et Perspectives

4.4.1 Récapitulatif



(a) Plan $(\vec{a}, \vec{b})$ (b) Plan $(\vec{a}, \vec{c})$

FIG. 4.5: *Schéma de la structure magnétique de la chaîne de Mn-radical en champ nul (représentation τ_1). Les numéros sont relatifs aux atomes de Mn. Les cadres en trait plein correspondent à la cellule unité. Les cadres colorés délimités par des pointillés schématisent la chaîne: en jaune (spins rouges) sont représentées les chaînes de type A et en vert (spins bleus) sont représentées les chaînes de type B. La taille des moments magnétiques n'est pas pertinente. Sur la Figure (b), les signes + et - indiquent l'orientation des moments dans la direction $\vec{b}$.*

Les mesures de diffraction de neutrons ont permis de confirmer l'existence d'une transition magnétique à $3\ K$. Elles ont de plus permis de déterminer la structure magnétique en champ nul, en supposant que la totalité des moments magnétiques est portée par les atomes de Manganese. Celle-ci est représentée sur la Figure 4.5.

Nous pouvons distinguer les chaînes de type A contenant les atomes de Manganese Mn_1 et Mn_4, et celles de type B contenant les atomes Mn_2 et Mn_3.

L'ordre magnétique présente les caractéristiques suivantes:

- Valeur absolue du moment magnétique: $m \approx 4.5\ \mu_B$.

- Principale composante des moments magnétiques selon l'axe $\vec{b}$ ($m_y \approx 4\mu_B$).
  Présence également d'une composante selon $\vec{a}$ ($m_x \approx 2\mu_B$).
  Absence de composante selon $\vec{c}$.
  L'angle d'inclinaison des moments est donc de l'ordre de 25°.

– Ordre ferromagnétique entre les moments m_y le long de la chaîne.
  Ordre antiferromagnétique entre les moments m_x d'une même chaîne.

– Moments m_y couplés antiferromagnétiquement entre chaînes de type différent.
  Moments m_y couplés ferromagnétiquement entre chaînes du même type: il en résulte que les plans $(\vec{b}, \vec{c})$ sont ferromagnétiques pour la composante m_y du moment (Voir la Figure 4.5(b)).

Les mesures de diffraction sous champ magnétique dans la direction $\vec{b}$ ont mis en évidence la disparition de l'ordre antiferromagnétique interchaîne à un champ H_F d'environ $150\ Oe$. Au-dessus de ce champ, les chaînes se couplent ferromagnétiquement.
L'absence de mesures plus poussées ne nous permet pas de savoir si, à l'intérieur d'une même chaîne, les moments restent cantés ou non (c'est-à-dire s'il existe ou non une composante m_x).

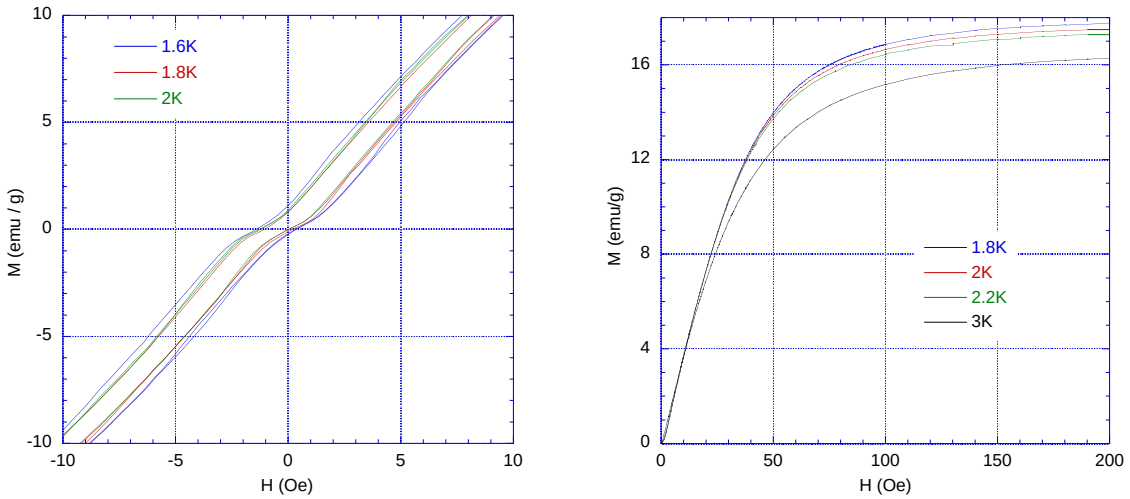
4.4.2 Comparaison avec les mesures magnétiques

Ces résultats confirment l'existence de fortes corrélations ferromagnétiques le long de la chaîne. De plus, elles indiquent, comme nous l'avions prévu à partir des mesures d'aimantation, que les spins sont inclinés par rapport à l'axe $\vec{b}$. Cependant, la structure magnétique obtenue aux neutrons semble en contradiction avec les mesures de susceptibilité alternative à $T > T_c$. Elle s'oppose en effet à l'idée de corrélations ferromagnétiques tridimensionelles déduite de la susceptibilité. Toutefois, l'existence d'une structure antiferromagnétique cantée peut expliquer l'absence de pente en $1/N$ dans les courbes d'aimantation en-dessous de T_c (Voir Paragraphe 3.1.3 au Chapitre précédent).

Nous avons signalé la présence de plans $(\vec{b}, \vec{c})$ ferromagnétiques (lorsqu'on considère la composante m_y du moment). Cependant, il paraît difficile d'envisager un comportement de type bidimensionnel: d'une part, la susceptibilité alternative ne montre pas ce type de comportement (on s'attend alors à une susceptibilité $\chi \sim \frac{1}{T}\exp(a/T)$ [49]); d'autre part, il n'existe pas a priori de chemin d'échange privilégié dans cette direction.

Nous pouvons alors imaginer qu'il existe des interactions ferromagnétiques tridimensionnelles dues au superéchange, qui se manifestent à $T > T_c$, tandis que des interactions antiferromagnétiques, de type dipolaire s'opposent à l'établissement d'un ordre ferromagnétique au voisinage de la transition: ce sont ces dernières interactions qui prédominent en-dessous de la

température de la transition, générant ainsi l'ordre antiferromagnétique observé grâce à la diffraction de neutrons.



(a) (b)

FIG. 4.6: *Courbes d'aimantation M vs. H dans la direction $\vec{b}$ (a) pour l'échantillon de 0.818 mg à $1.6\ K$, $1.8\ K$ et $2\ K$ pour des champs inférieurs à $10\ Oe$, à une vitesse de balayage de $2\ Oe.s^{-1}$. L'hystérésis disparaît lorsque le champ est balayé plus lentement. (b) pour l'échantillon de 1.33 mg à $2\ K$, $2.2\ K$ et $3\ K$.*

Notons que le champ H_F auquel disparaît l'ordre antiferromagnétique (environ $150\ Oe$ à $1.85\ K$) est élevé devant le champ appliqué lors des mesures de susceptibilité alternative ($H_{ac} < 1\ Oe$): la transition de type ferromagnétique observée en susceptibilité alternative ne correspond donc a priori pas au régime ferromagnétique sous champ observé aux neutrons à $1.85\ K$ sous $240\ Oe$.

Il est intéressant de remarquer que l'ordre antiferromagnétique disparaît progressivement avec le champ magnétique appliqué: ceci semble donc exclure une transition de type métamagnétique, dans laquelle le changement de régime est abrupt. Nous pouvons comparer ces résultats avec les mesures d'aimantation en-dessous de la température critique (Voir aussi au Chapitre précédent, Paragraphe 3.1.3).

La non-linéarité des courbes d'aimantation déjà observée en-dessous de $3\ K$ est toujours présente à $1.8\ K$ (Voir Figure 4.6(a)); même à cette température, la courbure a lieu pour des champs très faibles, inférieurs à $5\ Oe$. Elle ne peut donc être directement reliée à la disparition de l'ordre antiferromagnétique observée aux neutrons et n'est pas caractéristique d'une transition métamagnétique.

La Figure 4.6(b) montre des courbes d'aimantation au voisinage de $1.8\ K$ jusqu'à des champs

plus élevés, de l'ordre de $H_F \approx 150\,Oe$. Aucune anomalie qui serait caractéristique de la disparition de l'ordre antiferromagnétique selon $\vec{b}$ ne peut être observée autour de ce champ; cependant, au-dessus de $100\,Oe$, la pente de la courbe d'aimantation devient plus faible et l'accroissement de l'aimantation avec le champ est quasi-linéaire. Il serait nécessaire de faire une étude aux neutrons plus précise en champ et en température afin de relier de façon plus certaine le champ de disparition de l'antiferromagnétisme selon $\vec{b}$ avec l'aplatissement des courbes d'aimantation.

Dans l'état actuel, nous ne sommes donc pas capables à partir des courbes d'aimantation de définir un critère qui permettrait de suivre la valeur du champ H_F avec la température.

4.4.3 Perspectives

L'analyse des mesures déjà effectuées peut être plus poussée en tenant compte de la présence du radical nitronyl-nitroxyde. Cette étude est en cours, mais est plus compliquée en partie à cause de la modélisation du facteur de forme du radical. Le moment du radical provient en effet d'un électron non apparié délocalisé sur l'ensemble de la molécule. Le facteur de forme ne se calcule alors plus comme pour un ion libre selon les équations du Paragraphe 4.2.3.
Les résultats de cette étude donneront plus d'informations sur l'orientation des moments du Manganèse et du radical.

Il serait également intéressant de refaire une expérience plus approfondie sous champ magnétique, dans le but d'affiner la structure magnétique sous champ. De plus, cela pemettrait d'étudier précisément l'établissement de cette structure "ferromagnétique" en fonction de la température et du champ. Cependant, il sera difficile d'obtenir un échantillon de bonne qualité suffisamment gros pour faire cette expérience.

Chapitre 5

Etude de la transition à $T > T_c$

Les mesures de diffraction de neutrons indiquent que l'ordre tridimensionnel est de type antiferromagnétique canté. Cependant, comme nous l'avons vu au Paragraphe 3.1.1, la susceptibilité alternative au-dessus de la température de transition $3\ K$ semble plutôt caractéristique d'une transition ferromagnétique, notamment par son amplitude qui est de l'ordre de l'inverse du coefficient de champ démagnétisant.
Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés magnétiques de la chaîne de Mn-radical au-dessus de la température de transition. En particulier, nous allons voir comment la théorie du Groupe de Renormalisation pour les transitions ferromagnétiques s'applique à la chaîne de Mn-radical.

5.1 Introduction au Groupe de Renormalisation

L'étude des transitions de phase et du régime critique a connu son essor dans les années 60-70 avec le développement de la théorie du Groupe de Renormalisation. Cette théorie succède à de nombreux essais pour décrire les phénomènes critiques, qui, malgré une réussite qualitative n'ont pas permis de décrire quantitativement les effets observés à la transition. Ceci est dû à la difficulté de traiter les comportements singuliers.

Après une brève introduction sur les grandeurs thermodynamiques que nous allons utiliser, nous aborderons une théorie dite classique, la théorie de Landau, avant de s'intéresser aux grandes hypothèses de la théorie du Groupe de Renormalisation: l'énergie libre comme fonction homogène et l'invariance d'échelle. Nous essaierons ensuite d'introduire les principes du Groupe de Renormalisation et de son utilisation pour décrire les phénomènes critiques. L'ensemble de cette partie est basé sur 3 ouvrages: l'un de S.-K. Ma [61], l'autre de G. Toulouse et P. Pfeuty [62] et le dernier, plus général de H. E. Stanley [63], ainsi que sur un article de M. E. Fisher [64], surtout intéressant pour l'aspect historique.

Notons enfin que nous n'aborderons ici que les propriétés critiques statiques (et non les propriétés dynamiques).

5.1.1 Grandeurs thermodynamiques et exposants critiques

Nous allons nous intéresser ici à la transition ferromagnétique, qui est une transition de second ordre. Cela signifie qu'elle peut-être décrite par un paramètre d'ordre (ici l'aimantation) qui est nul au-dessus de la transition et non nul dans la phase ordonnée. La variation de ce paramètre d'ordre est continue au passage du point critique.

Grandeurs thermodynamiques

Rappelons brièvement quelques définitions sur les grandeurs thermodynamiques que nous allons utiliser dans cette partie.

L'énergie interne $U(S, M)$: $$dU = \delta Q + HdM \tag{5.1a}$$
L'enthalpie $E(S, H)$: $$E = U - MH \tag{5.1b}$$
L'énergie libre $F(T, M)$: $$F = U - TS \tag{5.1c}$$
L'enthalpie libre $G(T, H)$: $$G = U - TS - MH \tag{5.1d}$$

On peut par suite définir:

L'aimantation: $$M = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T \tag{5.2a}$$
Le champ externe: $$H = \left(\frac{\partial G}{\partial M}\right)_T \tag{5.2b}$$
La chaleur spécifique à champ constant: $$C = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_H \tag{5.2c}$$
La susceptibilité isotherme: $$\chi = -\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2}\right)_T \tag{5.2d}$$
$$\tag{5.2e}$$

Les exposants critiques

Les exposants critiques décrivent le comportement en loi de puissance observé au voisinage du point critique. Nous introduisons ici les exposants auxquels on accède le plus facilement expérimentalement.

- **L'exposant β** décrit la variation avec la température du paramètre d'ordre, l'aimantation dite spontanée M. En l'absence de champ magnétique extérieur et en-dessous de la température critique T_c, l'aimantation M est une fonction décroissante de la température et

s'annule à T_c. Au voisinage de T_c, elle suit une loi de puissance,

$$M \propto (T_c - T)^{\beta} \tag{5.3}$$

– **L'exposant δ** décrit la variation du paramètre d'ordre avec le champ extérieur à la température critique T_c. Dans la limite des petits champs H, on peut écrire

$$M \propto H^{1/\delta} \tag{5.4}$$

– **Les exposants γ et γ'** caractérisent la divergence de la susceptiblité magnétique χ au voisinage de T_c:

$$\begin{cases} \chi \propto (T - T_c)^{-\gamma} & \text{pour } T > T_c \\ \quad \propto (T_c - T)^{-\gamma'} & \text{pour } T < T_c \end{cases} \tag{5.5}$$

Expérimentalement, les constantes de proportionnalité sont différentes mais $\gamma = \gamma'$.

– **Les exposants α et α'** traduisent la singularité observée dans la chaleur spécifique à T_c en champ nul.

$$\begin{cases} C \propto (T - T_c)^{-\alpha} & \text{pour } T > T_c \\ \quad \propto (T_c - T)^{-\alpha'} & \text{pour } T < T_c \end{cases} \tag{5.6}$$

Comme pour la susceptibilté, les constantes de proportionnalité mesurées sont différentes mais $\alpha = \alpha'$.

– **Les exposants ν, ν' et η** se réfèrent au comportement de la fonction de corrélation de paire (statique) dans la région critique. Celle-ci s'écrit $\Gamma(R) =< M(R)M(0) >$ et est reliée aux grandeurs thermodynamiques évoquées ci-dessus par le théorème fluctuation-dissipation. Elle peut être obtenue par l'intermédiaire de sa transformée de Fourier $\Gamma(q)$ grâce à des expériences de diffusion de neutrons.
La longueur de corrélation ξ est en quelque sorte une mesure de l'extension spatiale contenue dans la fonction de corrélation. Elle diverge au voisinage de T_c. En champ nul,

$$\begin{cases} \xi \propto (T - T_c)^{-\nu} & \text{pour } T > T_c \\ \quad \propto (T_c - T)^{-\nu'} & \text{pour } T < T_c \end{cases} \tag{5.7}$$

De plus, en champ nul et à $T = T_c$, la fonction de corrélation $\Gamma(R)$ elle-même à tombe à 0 quand la distance R grandit et suit une loi de puissance:

$$\Gamma(R) \propto \frac{1}{R^{d-2+\eta}} \quad \text{où d est la dimension de l'espace} \tag{5.8}$$

5.1.2 Théorie de Landau

En 1937, Landau propose l'idée nouvelle d'écrire la densité locale d'énergie libre comme une fonction analytique du paramètre d'ordre M, c'est-à-dire de la variable qui apporte la contribution la plus importante au voisinage de la transition. En supposant que l'aimantation est uniforme et en l'absence de champ magnétique, il écrit alors l'énergie libre comme une fonction des puissances paires de M jusqu'à l'ordre 4.

$$F - F_0 = AM^2 + BM^4 \tag{5.9}$$

$$\text{Soit} \quad G - G_0 = AM^2 + BM^4 - HM$$

où A et B sont des fonctions de la température et $B > 0$

F_0 comprend les termes d'énergie libre ne dépendant pas de M

G_0 comprend les termes d'enthalpie libre ne dépendant pas de M

D'après cette expression, la minimisation de l'énergie libre amène $M^2 = -\dfrac{A}{2B}$.
Il est alors intéresssant de considérer les températures telles que A soit proche de 0. Dans ce petit domaine de température, B varie peu avec T et A peut être linéarisé en T: $A = A'(T - T_0)$. On obtient alors:

$$\begin{cases} M = 0 & \text{pour } T > T_0 \\ M = \sqrt{\frac{A'}{2B}}(T - T_0)^{1/2} & \text{pour } T < T_0 \end{cases}$$

$$\Longrightarrow \quad \beta = 1/2 \quad \text{et} \quad T_0 = T_c$$

Ainsi, d'après les équations (5.2), on peut obtenir les exposants critiques suivants:
$\gamma = 1, \quad \delta = 3, \quad \alpha = 0, \quad \eta = 0 \quad$ et $\quad \nu = 1/2$.

Les exposants obtenus sont les mêmes que ceux prévus par la théorie de champ moyen: ils ne dépendent pas de la dimension de l'espace et de la dimensionnalité du paramètre d'ordre. De plus, ils ne correspondent pas aux résultats mesurés et ne peuvent expliquer la divergence de la chaleur spécifique qui est parfois observée. En effet, le développement de l'équation (5.9) suppose que toutes les dérivées de l'énergie libre sont finies. La grosse lacune de cette théorie (comme toutes les théories dites de champ moyen) est qu'elle ne tient pas compte des fluctuations qui existent au voisinage du point critique.

5.1.3 Introduction au Groupe de Renormalisation

Les fonctions homogènes

Avant la théorie de Groupe de Renormalisation, une approche nouvelle des phénomènes critiques a été introduite dans les années 60. Il s'agit de l'hypothèse d'homogénéité au voisinage

d'un point critique. Cette hypothèse sera confirmée dans l'application du Groupe de Renormalisation aux phénomènes critiques.

Cette approche introduit une nouvelle forme pour l'enthalpie libre: elle est composée d'une partie régulière G_r et d'une partie singulière G_s. C'est cette partie singulière G_s qui au voisinage du point critique est responsable des propriétés observées.

Nous présentons ici uniquement un aspect simplifié de l'utilisation des fonctions homogènes appliqué directement aux transitions magnétiques. On suppose que la partie singulière de l'énergie libre est une fonction homogène des variables $h = \dfrac{H}{T_c}$ et $t = \dfrac{T - T_c}{T_c}$ de degré $2 - \alpha$. Ceci s'écrit:

$$G_s \propto |t|^{2-\alpha} f^{\pm}\left(\frac{H}{|t|^{\Delta}}\right) \tag{5.10}$$

où α est l'exposant relié à la chaleur spécifique
et Δ est appelé l'exposant de saut

Pour $x \in \mathbb{R}^+$, la fonction $f^{\pm}(x)$ est analytique pour $x \sim 0$ et une loi de puissance pour $x \longrightarrow \infty$. Notons que l'équation (5.10) définit une loi asymptotique qui n'est satisfaite que pour h et t tendant vers 0.
Les dérivées de G_s sont aussi des fonctions homogènes (dans la limite où h et t sont voisins de 0), et les dérivées de $f^{\pm}(x)$ (que nous nommerons $g^{\pm}(x)$ ou $h^{\pm}(x)$ dans la suite) ont les mêmes propriétés que $f^{\pm}$.

De plus, le théorème fluctuation-dissipation impose aussi l'hypothèse d'homogénéité pour la fonction de corrélation: celle-ci est une fonction homogène de R (ou du vecteur d'onde k) et de la longueur de corrélation ξ. Cette dernière joue alors le rôle d'échelle de grandeur pour les distances spatiales.

La théorie complète inclut les lois d'homogénéité généralisées, qui permettent de tenir compte d'autres facteurs que le champ magnétique et la température et de décrire notamment les phénomènes de crossover. Soient g_i ce nouveau paramètre, et Φ_i l'exposant associé. G_s s'écrit alors

$$G_s \propto |t|^{2-\alpha} f\left(\frac{h}{|t|^{\Delta}}, \frac{g_i}{|t|^{\Phi_i}}\right) \tag{5.11}$$

Cette expression est valable pour h, t et g_i voisins de 0.

Si $\Phi_i < 0$, le terme ajouté devient correctif quand $|t| \to 0$. Au voisinage de T_c, ce paramètre g_i n'est alors plus pertinent et on peut décrire le phénomène critique uniquement par le paramètre h.

Au contraire, si $\Phi_i > 0$, g_i est un paramètre pertinent, et il faut en tenir compte dans l'étude du comportement critique. En particulier, lorsque $g_i >> |t|^{\Phi_i}$, on observe soit la suppression du comportement critique soit l'existence d'un autre comportement critique, relié à une autre température critique.

Φ_i est appelé exposant de crossover et t^* telle que $|t^*| \sim g_i^{1/\Phi_i}$ est appelée température de crossover: c'est en effet la température à partir de laquelle le paramètre g_i devient non négligeable.

Relations entre exposants

Le calcul des grandeurs évoquées dans le Paragraphe 5.1.1 permet d'établir des relations entre les différents exposants critiques. Ces relations avaient été établies sous forme d'inégalités avant la théorie du Groupe de Renormalisation.
En dérivant l'équation (5.10), on obtient (d'après les équations (5.2)):

$$\begin{cases} M \propto |t|^{2-\alpha-\Delta}\, g^{\pm}\left(\dfrac{h}{|t|^{\Delta}}\right) & \text{soit} \quad \beta = 2-\alpha-\Delta \\ \chi \propto |t|^{2-\alpha-2\Delta}\, h^{\pm}\left(\dfrac{h}{|t|^{\Delta}}\right) & \text{soit} \quad \gamma = 2-\alpha-2\Delta \end{cases} \tag{5.12}$$

$$\Longrightarrow \alpha + 2\beta + \gamma = 2 \qquad \text{Loi d'échelle de Rushbrooke} \tag{5.13}$$

En se plaçant à $h = 0$ et au voisinage du point critique, on retrouve bien $C \propto |t|^{-\alpha}$.
En se plaçant au point critique $t = 0$ et pour $h \neq 0$,

$$\begin{cases} x = \dfrac{h}{|t|^{\Delta}} \longrightarrow \infty \\ h \propto M^{1/\delta} \Longrightarrow g^{\pm}(x) \propto x^{1/\delta} \end{cases} \Longrightarrow \Delta = \beta\delta$$

$$\Longrightarrow \gamma = \beta(\delta - 1) \qquad \text{Loi d'échelle de Widom} \tag{5.14}$$

Le lien entre la susceptibilité et la fonction de corrélation via le théorème fluctuation-dissipation nous donne:

$$\begin{cases} \Gamma(k,t) \propto \dfrac{1}{k^{2-\eta}} f_1(k\xi) \quad \Longrightarrow \quad \Gamma(k=0,t) \propto t^{-\nu(2-\eta)} \\ \chi = \beta\Gamma(k=0,t) \propto t^{-\gamma} \end{cases}$$

$$\Longrightarrow \gamma = \nu(2-\eta) \qquad \text{Loi d'échelle de Fisher} \tag{5.15}$$

Il existe une quatrième relation que nous ne pouvons obtenir directement par cette méthode, c'est la relation de Josephson qui fait intervenir la dimension de l'espace. On peut par contre l'obtenir (ainsi que les 3 précédentes) par analyse dimensionnelle:

$$d\nu = 2 - \alpha \qquad \text{Loi d'échelle de Josephson} \tag{5.16}$$

Ces 4 relations sont très utiles expérimentalement puisque la détermination de 2 exposants permet d'accéder à tous les autres exposants (ou de vérifier leur valeur).

Invariance d'échelle et transformation d'échelle

Invariance d'échelle L'hypothèse d'invariance d'échelle ("scaling hypothesis" en anglais) repose sur l'idée suivante: au voisinage de T_c, ce sont les corrélations à longue distance des fluctuations de spins qui sont responsables des comportements singuliers observés. Il en résulte que la divergence de la longueur de corrélation ξ définie dans l'équation (5.7) est responsable des dépendances singulières en $T - T_c$ des différentes grandeurs physiques. En ce sens, la longueur de corrélation ξ est la seule longueur pertinente du système au voisinage de T_c.

Transformation d'échelle La transformation d'échelle est une dilatation (ou contraction) de l'unité de longueur, par un facteur que nous nommerons s. Par cette transformation,

- l'unité de longueur a est multipliée par ce facteur s : $a \to sa$.
- la distance R devient $R \to R' = R/s$.
- le vecteur d'onde k devient $k \to k' = sk$.
- en règle générale, la grandeur A devient $A \to A' = s^{y_A} A$.

y_A est appelée dimension anormale de A. Elle vaut -1 pour R et 1 pour k. Les règles usuelles de l'analyse dimensionnelle peuvent alors s'appliquer.
Selon l'hypothèse de l'invariance d'échelle, la dimension de la longueur de corrélation ξ vaut -1. On peut alors par analyse dimensionnelle retrouver les lois d'échelle (Equations (5.13) à (5.16)) citées dans le paragraphe précédent.

Opérations de Renormalisation

Le Groupe de Renormalisation est défini comme un ensemble de transformations de symétries, au même titre que les translations ou les rotations. Ces dernières ne peuvent être utilisées dans le cas de l'étude des phénomènes critiques du fait de l'absence d'invariance par ces symétries des hamiltoniens considérés. On peut résumer les opérations du Groupe de Renormalisation en 3 étapes:

– **Intégration partielle, ou transformation de Kadanoff** = Formation de blocs de spins de taille $(sa)^d$ (où a est la paramètre de réseau initial, aussi appelé paramètre de coupure, et d la dimension de l'espace) dans l'espace réel. Dans l'espace réciproque, cela revient à réaliser une intégration sur les fluctuations de grands vecteurs d'onde (tels que $\frac{1}{sa} < k < \frac{1}{a}$). Cette opération permet de réduire le nombre de degrés de liberté du système.

– **Réajustement du paramètre de coupure** = Ramène le réseau de blocs à l'échelle du réseau primitif. Il s'agit d'une simple transformation d'échelle, une contraction des longueurs de rapport s. Notons que cette transformation diminue la taille du système d'un facteur s. Cependant, nous supposons que la taille du système est suffisamment grande pour ne pas avoir à en tenir compte dans l'expression des paramètes.

– **Renormalisation du paramètre d'ordre**

L'ensemble de ces transformations $\mathcal{R}_s$ avec le facteur de renormalisation $s \geq 1$ est appelé Groupe de Renormalisation. Il constitue un semi-groupe (mais pas un groupe car les transformations inverses ne sont pas définies). Il possède par conséquent la propriété $\mathcal{R}_s\mathcal{R}_{s'} = \mathcal{R}_{ss'}$.
Il peut exister des points, appelés points fixes, invariants par cette transformation $\mathcal{R}_s$, c'est-à-dire tels que $\mu^* = \mathcal{R}_s\mu^*$. C'est la physique autour de ces points fixes qui va être intéressante dans la description des phénomènes critiques.

Une fonction homogène devient par ce groupe de transformations,

$$F(g_i, g_j, \ldots) = s^\lambda F(s^{y_i} g_i, s^{y_j} g_j, \ldots) \tag{5.17}$$

où λ est la dimension de la fonction F et les y_i sont les dimensions des variables g_i.

Du Groupe de Renormalisation aux phénomènes critiques

Si l'on suppose l'existence d'un point fixe, on peut définir autour de ce point fixe une surface critique, telle que tous les points μ de cette surface satisfassent la relation:

$$\lim_{s\to\infty} \mathcal{R}_s\mu = \mu^* \tag{5.18}$$

Dans le cas d'un matériau ferromagnétique, le point critique correspond à la température $T = T_c$ et au champ magnétique $H = 0$. On peut l'écrire $\mu(T_c, 0)$ dans l'espace des paramètres. L'hypothèse principale reliant le groupe de renormalisation aux phénomènes critiques est que $\mu(T_c, 0)$ appartient à la surface critique d'un point fixe μ^* et satisfait donc la relation (5.18). De plus, $\mu(T, H)$ n'est pas sur la surface critique si $T \neq T_c$ ou $H \neq 0$.

C'est l'étude de la déviation de $\mu(T, H) - \mu^*$ lorsqu'on applique le groupe de renormalisation pour de grands s qui va permettre d'accéder aux propriétés critiques. Les exposants critiques seront alors reliés aux valeurs propres s^{y_i} de la transformation $\mathcal{R}_s$ linéarisée au voisinage du point fixe.

Notons que, dans cette description, on s'attend à ce que des matériaux très différents soient représentés à leur point critique par différents points sur la même surface critique, ce qui implique l'égalité de leurs exposants critiques. Il est alors important de classifier tous les points fixes possibles et leur surface critique associée.

Le cas gaussien

Le modèle gaussien reprend les idées de la théorie de Landau, mais utilise la formulation dite de Ginzburg-Landau, qui inclut les fluctuations dans le système (=l'aimantation n'est plus considérée comme uniforme). Le hamiltonien peut s'écrire alors:

$$\mathcal{H} = \mu_0 + \frac{1}{2} r_0 \sum_i M_i^2 + u_0 \left(\sum_i M_i^2 \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_i (\vec{\nabla} M_i)^2 \tag{5.19}$$

Ce modèle ne prend pas en compte les contributions quadratiques du paramètre d'ordre: soit $u_0 = 0$.

On peut alors appliquer la procédure de renormalisation évoquée au Paragraphe (5.1.3) (en réécrivant ce hamiltonien dans l'espace des $\vec{k}$).
Le point fixe obtenu, dit point fixe gaussien, correspond alors à $r_0 = u_0 = 0$.
L'étude du comportement au voisinage de ce point fixe (tel que $\mathcal{H} = \mathcal{H}^* + \Delta\mathcal{H}$) permet de déterminer les dimensions y_i et d'accéder aux exposants critiques.
De plus, il permet d'étudier (par les valeurs y_i) les propriétés du point fixe: si plusieurs dimensions sont positives, le système est instable car il faut tenir compte de plusieurs paramètres pertinents et il n'existe alors pas de surface critique.

Dans le cas gaussien, il existe 2 valeurs propres, relatives à r_0 et u_0 de dimensions $y_1 = 2$ et $y_2 = 4 - d$.
Ainsi, pour $d > 4$, le paramètre u_0 est dit non pertinent ($y_2 < 0$), et pour $d = 4$, il est dit marginal (car inchangé par l'opération de renormalisation): le comportement critique est bien décrit par le cas gaussien et les exposants critiques ont les valeurs classiques de la théorie de Landau (Voir Paragraphe 5.1.2). Par contre, pour $d < 4$, u_0 devient un paramètre pertinent et le point fixe devient instable: il n'est plus approprié pour décrire les phénomènes critiques. La dimension 4 est appelée dimension caractéristique de ce problème (cas de forces à courtes portées).
Notons que la loi d'échelle de Josephson (Equation (5.16)) : $d\nu = 2-\alpha$ s'applique aux exposants classiques pour la valeur $d = 4$.

Dans le cas d'autres types de problèmes, la dimension caractéristique peut être différente: par exemple, elle vaut 6 dans les systèmes des verres de spins.

Développement en $4 - \epsilon$

L'instabilité du point fixe gaussien évoqué ci-dessus est liée à l'existence d'un point fixe non trivial. Pour $d > 4$, le point fixe gaussien est plus stable que le point fixe non trivial. Ce point fixe non trivial se rapproche du point fixe gaussien quand d se rapproche de $d = 4$ et les 2 points sont confondus à $d = 4$. C'est le point fixe non trivial qui est le plus stable pour $d < 4$.
Au voisinage de $d = 4$, c'est-à-dire pour $d = 4 - \epsilon$, les 2 point fixes sont proches. C'est cette

propriété qui va être utilisée pour calculer les exposants critiques par le développement dit en $4 - \epsilon$. D'autres méthodes basées sur la même idée ont ensuite été développées. Ces calculs ont permis de déterminer très précisément les exposants critiques des transitions ferromagnétiques [65] (voir Tableau 5.2).

5.1.4 Dimension et dimensionnalité

Nous avons évoqué dans la partie précédente l'importance de la dimension de l'espace d. Nous avons ainsi vu que dans le cas du point fixe étudié (interactions à courte portée), les exposant critiques varient en fonction de la dimension d si celle-ci est inférieure à 4, ce qui est le cas dans la plupart des cas physiques rencontrés.
Cependant, la théorie du Groupe de Renormalisation montre aussi que les exposants critiques varient en fonction de ce que nous appellerons la dimensionnalité n du paramètre d'ordre, qui indique son nombre de composantes.
Notons que dans la théorie de Landau (Voir Paragraphe 5.1.2) et dans le cas gaussien (Voir Paragraphe 5.1.3), $n = 1$ mais que cela n'a aucune incidence sur le résultat car les différentes composantes du paramètre d'ordre M sont découplées dans ces modèles.
Lorsque $n = 1$, nous sommes dans le cas du modèle dit d'Ising. Cela correspond par exemple à un système magnétique possédant un axe facile (et une anistropie infinie).
Lorsque $n = 2$, nous sommes dans le cas du modèle XY, qui revient à un système magnétique possédant un plan facile.
Lorsque $n = 3$, nous sommes dans le cas du modèle d'Heisenberg, qui correspond à un système magnétique isotrope.

Revenons à l'influence de la dimension d de l'espace et à la dimensionnalité n du paramètre d'ordre dans l'établissement d'une transition de phase. A basse dimension, les fluctuations jouent un rôle plus important et il va donc être plus difficile d'établir une phase ordonnée à longue distance. Inversement, un paramètre d'ordre de faible dimensionnalité est plus stable: par exemple un spin de dimensionnalité 1 aura plus de mal à se retourner et favorisera donc l'ordre à longue distance, tandis qu'un paramètre d'ordre de dimensionnalité plus élevée sera plus sensible aux fluctuations.
Ces "prévisions" sont confirmées dans le cadre de la théorie du Groupe de Renormalisation: en dimension 1, aucune transition de phase n'existe à $T > 0$. En dimension 2, alors que l'ordre à longue distance apparaît dans le modèle d'Ising ($n = 1$), il n'existe pas dans le modèle d'Heisenberg ($n = 3$). Les résultats relatifs à l'existence de l'ordre à longue distance sont récapitulés dans le Tableau 5.1.

n \ d	1	2	3
1	$T_c = 0$	$T_c > 0$	$T_c > 0$
2	pas d'ordre	$\xi \to \infty$ à $T = T_{KT}$	$T_c > 0$
3	pas d'ordre à longue distance		$T_c > 0$

TAB. 5.1: *Existence d'un ordre à longue distance en fonction de la valeur de la dimensonnalité n du paramètre d'ordre et de la dimension d de l'espace.*

Notons 2 cas particuliers: dans le modèle d'Ising unidimensionnel, la transition vers l'ordre à longue distance n'existe pas à $T > 0$, mais est prévue à $T = 0$. Dans le modèle XY bidimensionnel, aucun ordre à longue distance n'est prévu mais il existe une transition à la température T_{KT} (de Kosterlitz et Thouless qui ont prévu l'existence de cette transition) en-dessous de laquelle la longueur de corrélation ξ et la susceptibilité χ divergent [66].

Le Groupe de Renormalisation a montré que la valeur des exposants critiques pour un type de point critique donné est universelle et ne dépend que de la dimension d de l'espace et de la dimensionnalité n du paramètre d'ordre. La valeur de la température critique, la symétrie du réseau ainsi que la valeur du spin n'ont aucune influence sur les exposants critiques, même s'ils ont par ailleurs un rôle déterminant dans les comportements observés. De plus, la valeur de ces exposants critiques est la même au-dessus et en-dessous de T_c: la distinction que nous avons faites aux équations (5.5) à (5.7) entre α et α', ou entre γ et γ' n'a plus lieu d'être. Nous avons relevé dans le Tableau 5.2 les valeurs des principaux exposants en dimension 3 dans les cas $n = 1$ et $n = 3$.

	γ	ν	β	α
Ising $n = 1$	1.24	0.63	0.33	0.12
Heisenberg $n = 3$	1.39	0.71	0.37	-0.13
Champ moyen	1	0.5	0.5	0

TAB. 5.2: *Valeur des exposants critiques d'après Le Guillou et al. [65] en dimension d=3, pour les modèles d'Ising et d'Heisenberg, dans le cas d'interactions à courte portée. A titre indicatif sont rappelés les exposants de champ moyen (d=4).*

5.1.5 Le régime critique

Jusqu'ici, nous avons toujours considéré les transitions de phase "au voisinage de T_c" ou "dans la limite où $H \to 0$". Ces conditions sont en effet nécessaires pour assurer la validité de l'ensemble des hypothèses faites liées à la singularité du point critique: rigoureusement, les

valeurs des exposants ne sont exactes qu'au point critique.

Expérimentalement va alors se poser la problème de la détermination de ce domaine critique. Dans quelle limite peut-on considérer que l'on est toujours dans le régime critique ?
Il n'y a pas de réponse absolue à cette question. Cependant, il semble que la grandeur pertinente pour déterminer la taille du régime critique soit la longueur de corrélation du fait de l'hypothèse d'invariance d'échelle (Voir Paragraphe 5.1.3). La décroissance de la longueur de corrélation va donc jouer un rôle déterminant.
Par exemple, dans la transition superfluide de l'He^4, le régime critique est très étroit: les lois de puissance ne sont observées que pour $\dfrac{T - T_c}{T_c} < 10^{-6}$ [67].

Exposant de Kouvel-Fisher

Avant même la théorie du Groupe de Renormalisation, Kouvel et Fisher [68] se sont intéressés à la validité de l'exposant γ lorsque l'on s'éloigne de la température critique dans le Nickel. Ils ont introduit le désormais célèbre exposant de Kouvel-Fisher γ^* défini comme suit:

$$\begin{aligned} \gamma^*(T) &= (T - T_c)\,\frac{d\ln(\chi^{-1})}{dT} \qquad \text{où } \chi \text{ est la susceptibilité en champ nul} \\ &= (T - T_c)\,\chi\,\frac{d\chi^{-1}}{dT} \end{aligned} \tag{5.20}$$

Ainsi, dans le régime critique, où l'on peut écrire $\chi \propto (T - T_c)^{\gamma}$, on obtient $\gamma^* = \gamma$. Par contre, dans la limite haute température, où l'on peut appliquer l'équation de Curie-Weiss, $\chi = C(T - T_c)^{-1}$ (où C est la constante de Curie), on obtient $\gamma^* = 1$.
On s'attend donc à observer une décroissance de γ^* avec la température. De plus, le domaine dans lequel γ^* reste proche de sa valeur à $T = T_c$ à quelques pourcents près peut être défini comme le régime critique adéquat.

Dans le cas du Nickel, Kouvel et Fisher ont trouvé une décroissance rapide de γ^*. De sa valeur 1.35 à $T = T_c$, γ^* vaut 1.25 à $T \approx 1.08\,T_c$: le régime critique défini tel que $\gamma^* > 0.9\,\gamma$ n'excède pas $1.1\,T_c$.

Utilisation d'une autre variable réduite

Nous avons jusqu'à présent utilisé les variables réduites $t = \dfrac{T - T_c}{T_c}$ et $\dfrac{H}{T_c}$ pour décrire le comportement critique. Il est cependant possible d'utiliser une autre variable réduite non linéarisée pour la température et sa variable de champ associée:

$$t' = \frac{t}{1+t} = 1 - T_c/T \quad \text{et} \quad h' = \frac{h}{1+t} = H/T \tag{5.21}$$

Au voisinage de T_c, la variable t' est équivalente à la variable linéarisée t.
Notons que la variable t' avait été utilisée avant le Groupe de Renormalisation dans les développements en série de puissance à haute température [69].

Appliquons alors les principes des lois d'échelle en utilisant la variable t'. On obtient [70] (à comparer avec les relations (5.10) et (5.12)):

Soit la longueur de cohérence	$\xi = \xi_0 t'^{-\nu}$	alors,	(5.22)
L'énergie libre de Gibbs s'écrit	$G/T = \xi^{-d} f_2 \left(\frac{h'}{t'^{\gamma+\beta}} \right)$		(5.23)
L'aimantation s'écrit	$M \simeq t'^{\beta} g_2 \left(\frac{h'}{t'^{\gamma+\beta}} \right)$		(5.24)
La susceptibilité s'écrit	$\chi T = c t'^{-\gamma} h_2 \left(\frac{h'}{t'^{\gamma+\beta}} \right)$		(5.25)
La chaleur spécifique s'écrit	$CT^2 \propto t'^{-\alpha}$		(5.26)

En utilisant ces variables dans le cas du Nickel, Souletie *et al.* [71] ont montré que, en champ nul, les corrections définies par la fonction g_2 sont beaucoup plus petites que celles de la fonction g de l'équation (5.12). Ils ont ainsi suggéré d'étendre le domaine où l'on peut appliquer les lois d'échelle en utilisant ces variables non-linéarisées. En particulier, en supposant ces corrections petites jusqu'aux très hautes températures, on peut retrouver l'équation de Curie-Weiss obtenue dans la théorie du champ moyen:

$$\chi^{-1}(T \to \infty) \sim (T - T_c^{MF}) \quad \text{avec} \quad T_c^{MF} = \gamma T_c \tag{5.27}$$

On peut définir l'analogue $\hat{\gamma}$ de l'exposant de Kouvel-Fisher:

$$\begin{aligned} \hat{\gamma} &= -\frac{d \ln(\chi T)}{dt'} \\ &= \gamma^* \frac{T}{T_c} - (\frac{T}{T_c} - 1) \end{aligned} \tag{5.28}$$

Par construction, $\hat{\gamma} = \gamma^* = \gamma$ quand $T = T_c$.

Fähnle *et al.* [72] ont utilisé les développements en série à haute température par la méthode des approximants de Padé dans les cas du modèle d'Ising et d'Heisenberg pour étudier la dépendance de $\hat{\gamma}$ avec la température. Ils ont ainsi montré que, à haute température, c'est-à-dire quand la longueur de cohérence ξ diminue, $\hat{\gamma}$ s'éloigne de sa valeur universelle γ et devient sensible au type de réseau et à la valeur du spin. Ainsi, $\hat{\gamma}(T \to \infty)$ s'approche de la valeur de la théorie de champ moyen 1 quand le nombre de premiers voisins et le spin S sont grands. Ceci est cohérent avec les hypothèses du Groupe de Renormalisation qui ne prévoit l'universalité des exposants que lorsque l'hypothèse d'invariance d'échelle (et donc ξ très grand) est respectée.

Cependant, cette étude montre que l'on peut utiliser les hypothèses des lois d'échelle sur une échelle de température beaucoup plus grande que celle communément admise (à savoir

$T < 1.1\ T_c$). De plus, elle montre l'intérêt d'utiliser la variable $\hat{\gamma}$ pour étudier l'évolution des corrélations en fonction de la température. Le même résultat a été obtenu parallèlement par Arrott [73].

Notons que ceci est valable à condition qu'il n'y ait pas d'accident dans l'énergie libre: il faut en effet que les paramètres considérés pertinents dans les lois d'échelle le restent lorsque la température s'éloigne de T_c. Si un crossover intervient (changement de paramètre pertinent), l'extension du domaine critique n'aura plus de sens. C'est ce qui se passe en particulier dans le cas de la transition superfluide de l'He^4.

5.2 La transition dans la chaîne de Mn-radical

Nous allons maintenant nous intéresser au comportement magnétique de la chaîne de Mn-radical au voisinage de la température de transition T_c, pour les températures supérieures à T_c. En effet, nous avons mis en évidence au Chapitre 3 l'existence de corrélations ferromagnétiques au-dessus de T_c dans la direction de facile aimantation. Nous allons donc étudier plus en détail les courbes d'aimantation et de susceptibilité alternative au-dessus de T_c pour tenter de déterminer des exposants critiques si ils existent.

5.2.1 Etude de la susceptibilité alternative

Comme nous l'avons vu au Paragraphe 3.1.1 du Chapitre 3, la susceptibilité alternative dans la direction de facile aimantation $\vec{b}$ présente un maximum d'amplitude voisine de $1/N$, et qui semble donc caractéristique d'une transition ferromagnétique.

Par l'étude des courbes de susceptibilité alternative en fonction de la température, nous allons dans un premier temps estimer la valeur du coefficient de champ démagnétisant N dans la direction de facile aimantation. Nous pouvons ensuite obtenir la susceptibilité intrinsèque qui nous permet de déterminer l'exposant critique γ et la température critique T_c. Plusieurs échantillons ont été mesurés et l'ensemble des résultats est récapitulé dans le Tableau 5.3.
Ces mesures ont été réalisées en l'absence de champ continu appliqué. Cependant, l'échantillon était soumis au champ terrestre de l'ordre de quelques dizièmes d'Oersted. Nous nous sommes assurés par l'application de champs de cet ordre de grandeur que ce champ rémanent n'a pas d'influence sur le pic de susceptibilité alternative. La fréquence du champ alternatif choisie vaut $2.11\ Hz$ et son amplitude varie selon les échantillons entre $0.28\ Oe$ et $1.4\ Oe$ (nous nous sommes également assurés que cette variation d'amplitude n'avait pas d'influence sur la susceptiblité).

Utilisation de la variable réduite linéarisée t

En utilisant la variable $t = \dfrac{T - T_c}{T_c}$, nous pouvons déterminer l'exposant γ et la température critique grâce à la fonction $X(T)$ (utilisée notamment par Kouvel et Fisher [68]) telle que:

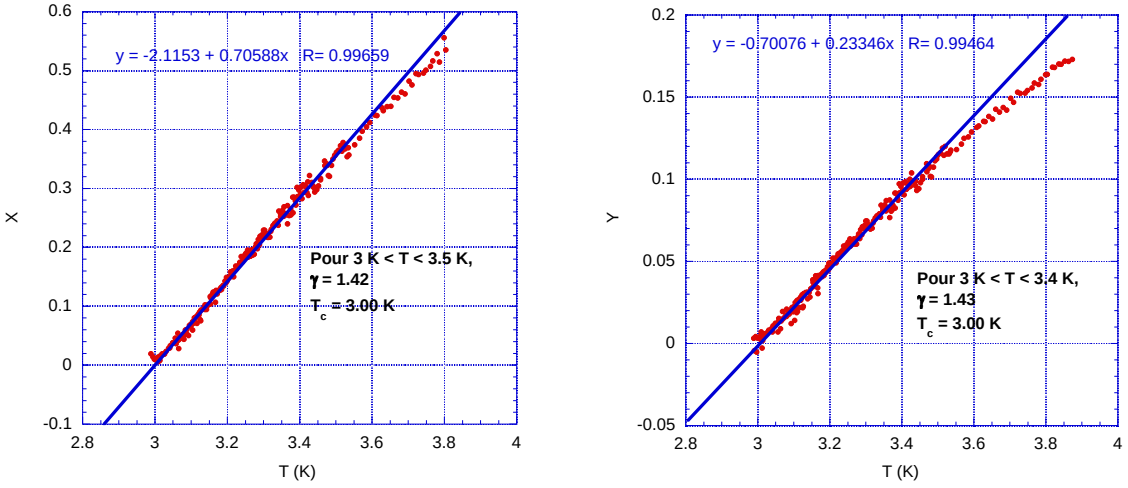
$$X(T) = \frac{1}{\chi}\left(\frac{d\chi^{-1}}{dT}\right)^{-1} \tag{5.29}$$

En effet, au voisinage de la transition, lorsque la susceptiblité s'écrit $\chi(T) \propto t^{-\gamma}$ la fonction $X(T)$ devient:

$$X(T) = \frac{T - T_c}{\gamma} \tag{5.30}$$

Le tracé de $X(T)$ en fonction T doit alors être linéaire et nous permet d'accéder directement à T_c et à γ. La déviation à cette droite indique la fin du régime critique.

Nous obtenons une température critique voisine de $3.0\ K$ et un coefficient γ voisin de 1.4. La Figure 5.1(a) montre la détermination de ces paramètres pour l'échantillon de 1.33 mg. Le domaine sur lequel la droite est obtenue est compris entre $3\ K$ et $3.4-3.5\ K$ selon les échantillons, soit un régime critique pour $t \in [0; 0.15]$.



(a) $X(T) = \dfrac{1}{\chi}\left(\frac{d\chi^{-1}}{dT}\right)^{-1}$ *vs.* T (b) $Y(T) = -\dfrac{d\ln T}{d\ln(\chi T)}$ *vs.* T

FIG. 5.1: *Détermination de γ et T_c en utilisant les 2 variables t et t' pour l'échantillon de 1.33 mg avec $N = 1.70$. (a) La droite obtenue pour $T \in [3\ K; 3.5\ K]$ nous donne les valeurs $T_c = 3.00\ K$ et $\gamma = 1.42$. (b) La droite obtenue pour $T \in [3\ K; 3.4\ K]$ nous donne les valeurs $T_c = 3.00\ K$ et $\gamma = 1.43$.*

Utilisation de la variable réduite non linéarisée t'

Dans le cas de la variable non linéarisée $t' = 1 - T_c/T$ introduite par Souletie, la susceptibilité dans le régime critique suit la relation $\chi T \propto t'^{-\gamma}$. On peut alors tracer la fonction $Y(T)$ telle

que [74]:

$$Y(T) = -\frac{d\ln T}{d\ln(\chi T)} \tag{5.31}$$

En effet, dans le régime critique,

$$Y(T) = \frac{1}{\gamma}\left(\frac{T - T_c}{T_c}\right), \tag{5.32}$$

ce qui nous permet de déterminer γ et T_c.

La Figure 5.1(b) montre le résultat obtenu pour l'échantillon de 1.33 mg.
Les valeurs obtenues sont sensiblement les mêmes qu'en utilisant la variable habituelle t et sa fonction associée X (ce qui est rassurant), aux erreurs expérimentales près (notamment de thermométrie). Comme il apparaît sur la Figure 5.1, la gamme de température dans laquelle $Y(T)$ est linéaire est plus étroite. Cette tendance est observée pour les 4 échantillons et s'oppose à ce qu'on pouvait attendre (Voir Paragraphe 5.1.5). Cependant, la différence ne paraît pas significative et permet de définir un régime critique pour $T < 1.15\ T_c$.
De plus, l'exposant de Kouvel-Fisher γ^* (Equation (5.20)) et son équivalent $\hat{\gamma}$ (Equation (5.28)) augmentent lorsqu'on s'éloigne de la température critique. γ^* atteint une valeur de l'ordre 1.5 pour $T = 4\ K$ contre 1.7 pour $\hat{\gamma}$.
Ceci indique que de fortes corrections dans l'énergie libre vont intervenir dès que la température est supérieure à $1.15\ T_c$, quelle que soit la variable t ou t' utilisée. Nous reviendrons sur leurs causes, et conséquences par la suite (Voir Paragraphe 5.2.5).

Echantillon	Thermomètre	N	Kouvel Fisher		Souletie	
		(cgs)	γ	$T_c\ (K)$	γ	$T_c\ (K)$
m=1.33 mg	Tge53	1.70	1.42	3.00	1.43	3.00
m=1.08 mg	RuO2 A3	1.01	1.43	3.05	1.45	3.05
m=0.818 mg	Tge58	0.64	1.42	3.01	1.42	3.01
m=1.59mg	Tge58	1.41	1.43	3.02	1.43	3.03

TAB. 5.3: *Valeur de la température de la transition T_c et de l'exposant critique γ obtenus par la susceptibilité alternative pour quatre échantillons différents. Les coefficients de champ démagnétisant N sont faibles dans cette direction du fait de la forme en aiguille des échantillons. Les différentes températures critiques T_c observées peuvent s'expliquer par l'incertitude sur la température.*

Les résultats pour les différents échantillons sont récapitulés dans le Tableau 5.3. Ils présentent une très bonne homogénéité et nous permettent de conclure à une température de transition ferromagnétique $\boldsymbol{T_c = 3.0\ K}$ et à un exposant critique $\boldsymbol{\gamma = 1.42}$. Cette valeur est proche de celle attendue dans le modèle d'Heisenberg 3D (Voir Tableau 5.2), à savoir $\gamma = 1.39$. Ceci

semble indiquer le faible rôle que joue l'anisotropie dans l'établissement des corrélations ferromagnétiques.
De plus, ce résultat paraît exclure la possibilité d'une transition liée à des forces d'interactions dipolaires à longue portée: en effet, dans ce cas, les exposants seraient décalés vers leur valeur dans la théorie de champ moyen (1 pour γ) [75].

5.2.2 Etude des courbes d'aimantation isotherme

Détermination de l'aimantation spontanée

L'étude des courbes d'aimantation isotherme d'un ferromagnétique classique au voisinage de la température critique permet d'accéder à l'exposant β. En effet, en-dessous de T_c, une aimantation spontanée apparaît telle que $M_s \propto t^\beta$ (Voir Equation (5.3) au Paragraphe 5.1.1).

Cependant, les courbes d'aimantation isotherme de la chaîne de Mn-radical en-dessous de la température critique ne correspondent pas à ce qui est attendu pour un ferromagnétique classique: elles présentent une courbure à faible champ (Voir Figure 3.4 au Paragraphe 3.1.3) et il n'est pas possible d'extraire une aimantation spontanée (Voir Figure 5.2). Nous retrouvons donc ici l'impossiblité à $T < T_c$ de décrire le comportement observé dans un modèle ferromagnétique conventionnel avec l'aimantation M comme paramètre d'ordre.

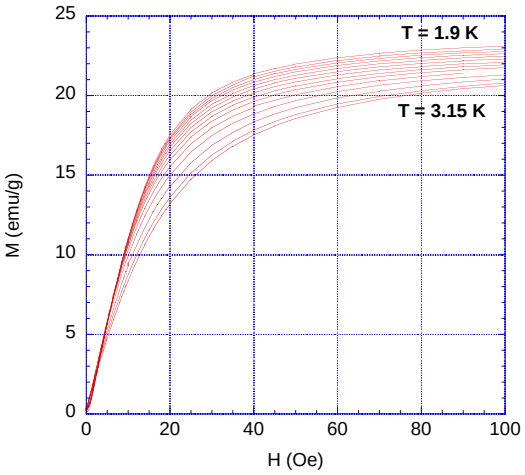


FIG. 5.2: *M vs. H pour l'échantillon de 0.818 mg pour des températures comprises entre $1.9\ K$ et $3.15\ K$.*

Les graphiques d'Arrott

Une façon usuelle de déterminer les exposants β et γ à partir des courbes d'aimantation est d'utiliser les graphiques d'Arrott.

Soit $h' = \dfrac{H}{|t|^{\gamma+\beta}}$ et $m' = \dfrac{M}{|t|^{\beta}}$, on peut développer h' comme une fonction impaire de m' [63]:

Alors, $h' = f_{\pm}(m') = b_1 m' + b_3 m'^3 + b_5 m'^5 + \dots$

Si H suffisamment petit, on peut alors écrire: $$\frac{H}{M|t|^{\gamma}} = b_1 + b_3 \frac{M^2}{|t|^{2\beta}} \tag{5.33}$$

Cette méthode est très "jolie" lorsqu'on peut l'appliquer, car elle permet de visualiser l'ensemble des courbes d'aimantations isothermes sur 3 droites correspondant à $T < T_c$, $T = T_c$ et $T > T_c$ [63].

Dans notre cas, on voit aisément qu'en-dessous de T_c, le développement de h' en une fonction impaire de m' ne peut décrire la courbure obtenue à bas champ. Mais à $T > T_c$, cette méthode n'est pas non plus satisfaisante. Des hypothèses peuvent être faites pour l'expliquer:

- l'une d'ordre théorique: l'hypothèse de la fonction impaire est trop forte, ou tout du moins sa limitation à l'ordre 3; ceci serait lié au fait que nous n'avons pas affaire à un ferromagnétique classique.

- l'aute d'ordre expérimental: l'utilisation des variables en M^2 et en H/M accentue les problèmes liés aux incertitudes aux petits champs et/ou petites aimantations, à savoir le champ démagnétisant, le champ rémanent et l'erreur de mesure de l'aimantation.

Détermination des exposants γ et β

Nous avons donc choisi d'utiliser les lois d'échelle décrivant le comportement de l'aimantation au-dessus de la température critique. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (Equations (5.12) et (5.24)), l'aimantation peut s'écrire au-dessus de T_c:

$$\frac{M}{t^{\beta}} = g^{+}\left(\frac{h}{t^{\gamma+\beta}}\right) \qquad \text{avec} \quad h = \frac{H}{T_c} \qquad \text{et} \quad t = \frac{T - T_c}{T_c} \tag{5.34}$$

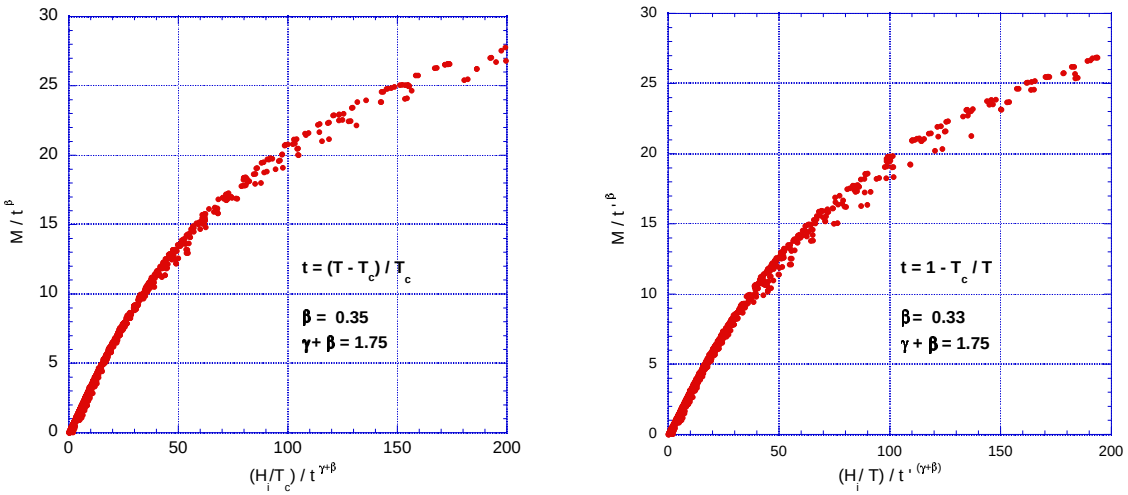
$$\text{ou} \qquad \frac{M}{t'^{\beta}} = g_2^{+}\left(\frac{h'}{t'^{\gamma+\beta}}\right) \qquad \text{avec} \quad h' = \frac{H}{T} \qquad \text{et} \quad t' = 1 - T_c/T \tag{5.35}$$

Cela signifie qu'il n'existe qu'une seule courbe de M/t^{β} (respectivement M/t'^{β}) en fonction de $h/t^{\gamma+\beta}$ (respectivement $h'/t'^{\gamma+\beta}$): on va donc pouvoir ajuster les valeurs de γ et β de façon à superposer l'ensemble des courbes d'aimantation isotherme.

Expérimentalement, nous sommes de nouveau confrontés au problème de la détermination de la température critique T_c et du facteur de champ démagnétisant N; s'ajoute ici le problème

du champ rémanent existant. Ces 3 facteurs vont jouer un rôle très important au voisinage de la température de transition et pour les petits champs.

L'étude a été faite sur l'échantillon de 1.59 mg. Ses caractéristiques déterminées par la susceptibilité alternative (Voir Tableau 5.3) sont les suivantes: $N = 1.41$ et $T_c = 3.03\ K$. La courbe d'aimantation à la température critique nous donne un coefficient de champ démagnétisant plus faible $N = 1.38$; c'est celui que nous utiliserons ici. Le champ rémanent est déterminé grâce à l'aimantation en champ nul: on obtient $H_r = -0.36\ Oe$.



(a) M/t^{β} *vs.* $h/t^{\gamma+\beta}$ (b) M/t'^{β} *vs.* $h'/t'^{\gamma+\beta}$

FIG. 5.3: *Détermination de γ et β à $T > T_c$ en utilisant la loi d'homogénéité pour l'aimantation sur l'échantillon de 1.59 mg. (a) Utilisation des variables t et h: $\beta = 0.35$ et $\gamma = 1.40$. (b) Utilisation des variables t' et h': $\beta = 0.33$ et $\gamma = 1.42$.*

Le résultat est satisfaisant et permet de superposer les courbes telles que $T \in [3.10\ K; 3.85\ K]$ (Voir Figure 5.3). Nous avons exclu du graphique la courbe à $T = 3.05\ K$, les fluctuations de température liées à la régulation étant trop importantes devant $T - T_c$.
Les points de la courbe correspondent à différentes gammes de champ magnétique appliqué selon la température: en effet, plus la température est proche de T_c, plus l'échantillon sera sensible au champ magnétique. Les gammes retenues sont les suivantes:

- pour les plus basses températures, le champ appliqué est compris entre $0.6\ Oe$ et $15\ Oe$.
- pour les plus hautes températures, le champ appliqué est compris entre $0.4\ Oe$ et $50\ Oe$.

Les exposants ainsi obtenus sont:

$$\begin{cases} \beta = 0.35 \quad \text{et} \quad \gamma = 1.40 & \text{avec les variables } t \text{ et } h \\ \beta = 0.33 \quad \text{et} \quad \gamma = 1.42 & \text{avec les variables } t' \text{ et } h' \end{cases}$$

A titre indicatif, nous avons représenté sur la Figure 5.4 les résultats (non satisfaisants) obtenus pour l'ajustement des courbes à $T < T_c$ pour l'échantillon de 0.818 mg.

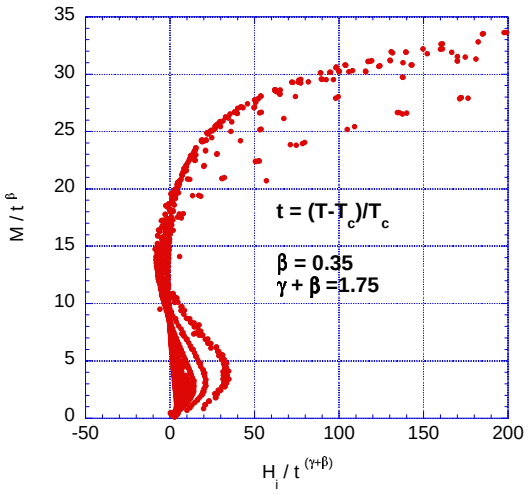


FIG. 5.4: *Tentative d'ajustement, selon la loi d'homogénéité pour l'aimantation avec les variables t et h, des courbes d'aimantation de l'échantillon de 0.818 mg à $T < T_c$, pour des températures comprises entre $1.9\ K$ et $2.9\ K$. Ici, $\gamma = 1.4$ et $\beta = 0.35$. Quelle que soit la gamme de champ choisie, aucune valeur des paramètres γ et β ne donne un meilleur ajustement.*

La courbe d'aimantation isotherme à $T = T_c$ permet de déterminer l'exposant δ (Voir Equation (5.4)). Cependant, l'erreur de détermination du champ interne, ainsi que le manque de stabilité en température, ne nous ont pas permis d'exploiter cette courbe.

Antiferromagnétisme et aimantation de sous-réseau

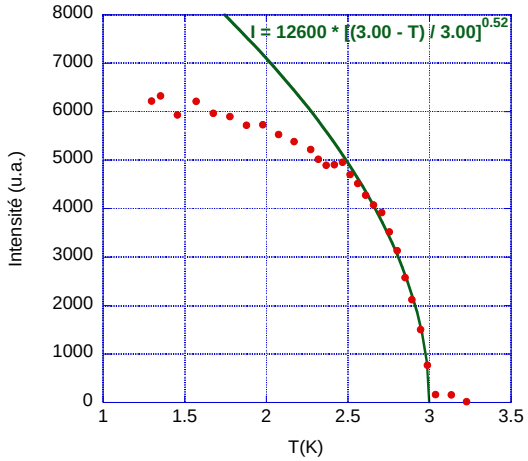


FIG. 5.5: *Intensité de la raie antiferromagnétique (-100) vs. T. Trait plein: ajustement par une loi d'échelle du type $I = I_0((T_c - T)/T_c)^{2\beta}$ avec $I_0 = 12600$, $T_c = 3.00\ K$ et $\beta = 0.26$, pour des températures comprises entre $2.6\ K$ et $3\ K$.*

Nous avons vu au Chapitre 4, qu'en-dessous de $3\ K$, la chaîne de Mn-radical présente une structure de type antiferromagnétique.

Dans un composé antiferromagnétique, le paramètre d'ordre n'est pas l'aimantation spon-

tanée, puisqu'elle reste nulle en-dessous de T_c, mais l'aimantation de sous-réseau. Cette aimantation de sous-réseau doit varier, comme l'aimantation spontanée ferromagnétique, en t^β au voisinage de T_c.

Les mesures de diffusion de neutrons permettent de déterminer cette aimantation en fonction de la température en-dessous de la température critique grâce à l'évolution de l'intensité des pics antiferromagnétiques. En effet, cette intensité varie comme l'aimantation au carré: $I \propto M^2$, soit $I \propto \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{2\beta}$ au voisinage de la transition.
Nous avons représenté sur la Figure 5.5 l'ajustement de l'intensité à cette loi d'échelle pour les températures comprises entre $2.6\ K$ et $3\ K$. Nous obtenons $\beta \approx 0.26$: cette valeur ne correspond pas a priori à une valeur connue pour l'exposant β (Voir Tableau 5.2 au Paragraphe 5.1.4). Des mesures plus précises en température sont nécessaires pour s'assurer de la validité de ce résultat.

5.2.3 Etude de la susceptibilité alternative sous champ

Une autre méthode pour déterminer les exposants critiques dans les composés ferromagnétiques est l'étude de la susceptibilité alternative sous un champ continu [76]. Nous avons été amenés à l'utiliser étant données les difficultés que nous avons rencontrées avec l'étude des courbes d'aimantation isotherme. Cette méthode a été notamment utilisée systématiquement par G. Williams *et al.* dans différents types de ferromagnétiques [77].

Sous champ magnétique, le maximum de susceptibilité s'applatit. Lorsque le champ magnétique augmente, il se scinde en deux parties: un maximum se décale vers les plus basses températures et l'autre se décale vers les plus hautes températures. En champ plus fort, ce dernier devient prépondérant. C'est l'étude du déplacement et de l'amplitude de ce maximum avec le champ magnétique qui va permettre d'accéder aux exposants critiques.

Lois d'échelle associées à la variable réduite linéarisée t

Comme nous l'avons vu à plusieurs reprises, la susceptibilité magnétique peut s'écrire au voisinage de la transition ferromagnétique en fonction des variables $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ et $h = H/T_c$ (Voir Equation(5.12)):

$$\begin{aligned} & \chi(h,t) = t^{-\gamma} F\left(\frac{h}{t^{\gamma+\beta}}\right) \\ \text{Soit} \quad & \chi(h,t) = h^{1/\delta-1} G\left(\frac{h}{t^{\gamma+\beta}}\right) \\ & \text{avec} \quad G\left(\frac{h}{t^{\gamma+\beta}}\right) = \left(\frac{h}{t^{\gamma+\beta}}\right)^{-\frac{\gamma}{\gamma+\beta}} F\left(\frac{h}{t^{\gamma+\beta}}\right) \end{aligned} \tag{5.36}$$

Sous champ constant, il existe un maximum de χ en fonction de la température, en ce maximum de température T_m, $G'\left(\frac{h}{t_m^{\gamma+\beta}}\right) = 0$. De plus, si l'on fait l'hypothèse que la fonction G est monovaluée et ne possède qu'un maximum en température, $G\left(\frac{h}{t_m^{\gamma+\beta}}\right) = cte \Longrightarrow \frac{h}{t_m^{\gamma+\beta}} = cte$. On peut alors déduire les lois de puissance suivantes:

$$\begin{cases} \chi_m \propto h^{1/\delta-1} \\ \chi_m \propto t_m^{-\gamma} \qquad \text{avec} \quad \mu = \dfrac{1}{\gamma+\beta} \\ t_m \propto h^{\mu} \end{cases} \tag{5.37}$$

De plus, $\boldsymbol{\frac{\chi}{\chi_m}}$ **est une fonction de** $\boldsymbol{\frac{t}{h^{\mu}}}$, ce qui permet de déterminer μ en superposant les courbes $\frac{\chi}{\chi_m}$ pour chaque champ.

Utilisation de la variable réduite non linéarisée t'

Nous avons tenté d'appliquer le même formalisme en utilisant la variable non linéarisée $t' = 1 - T_c/T$ et sa variable asociée $h' = H/T$. La susceptibilité s'écrit alors (voir Equation (5.25)):

$$\begin{aligned} & \chi(h',t')T = t'^{-\gamma} F_2\left(\frac{h'}{t'^{\gamma+\beta}}\right) \\ \text{Soit} \quad & \chi(h',t') = \frac{H^{1/\delta-1}}{T^{1/\delta}} G_2\left(\frac{h'}{t'^{\gamma+\beta}}\right) \\ & \text{avec} \quad G_2\left(\frac{h'}{t'^{\gamma+\beta}}\right) = \left(\frac{h'}{t'^{\gamma+\beta}}\right)^{-\frac{\gamma}{\gamma+\beta}} F_2\left(\frac{h'}{t'^{\gamma+\beta}}\right) \end{aligned} \tag{5.38}$$

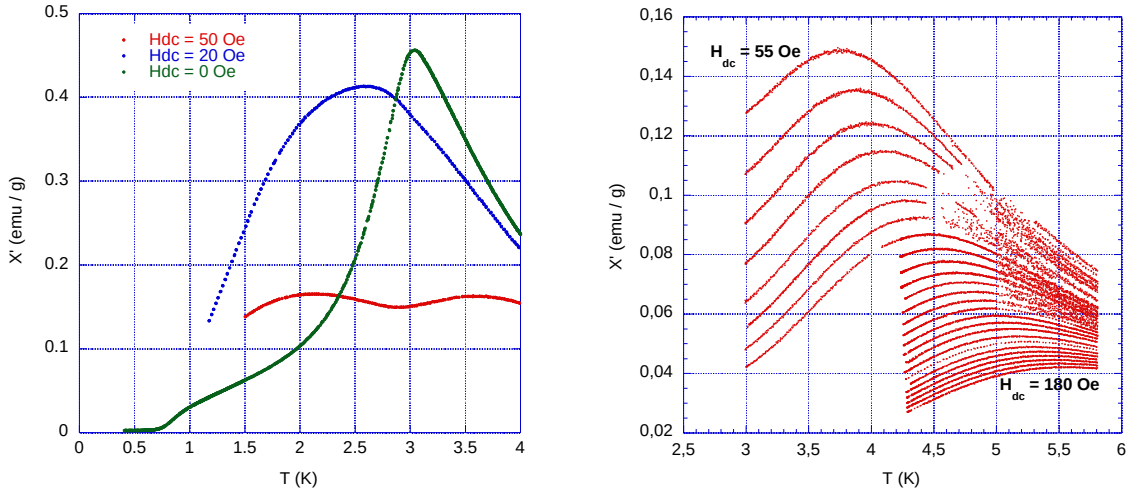
Si l'on dérive la fonction $\chi T^{1/\delta}$ par rapport à la température, on obtient:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\chi T^{1/\delta})}{\partial T} = -\frac{H^{1/\delta-1}}{T} H_2\left(\frac{h'}{t'^{\gamma+\beta}}\right) a(T) \\ & \qquad \text{avec} \quad a(T) > 0 \quad \text{pour} \quad T > T_c \\ \Longrightarrow \quad & \frac{\partial(\chi T^{1/\delta})}{\partial T} = 0 \quad \text{si} \quad H_2\left(\frac{h'}{t'^{\gamma+\beta}}\right) = 0 \end{aligned} \tag{5.39}$$

Si l'on fait l'hypothèse comme précédemment que H_2 est monovaluée et ne possède qu'un maximum, alors $\chi T^{1/\delta}$ est maximum pour H et T_m tels que $\frac{h'}{t_m'^{\gamma+\beta}} = cte$.
De plus, comme on s'attend à une valeur de $1/\delta$ de l'ordre de 0.2, $T^{1/\delta}$ varie peu avec T: on peut donc supposer que le maximum de $\chi T^{1/\delta}$ correspond au maximum de la susceptiblité χ en fonction de T.

On ne peut dans ce cas déduire de lois de puissance permettant d'accéder simplement aux exposants critiques. Par contre, on peut déterminer les exposants μ et δ par la superposition de l'ensemble des courbes expérimentales en traçant $\boldsymbol{\frac{\chi T^{1/\delta}}{\chi_m T_m^{1/\delta}}}$ **en fonction de** $\boldsymbol{\frac{t'}{h'^{\mu}}}$.

Détermination des exposants



(a) (b)

FIG. 5.6: χ'_{ac} *vs.* T *avec* $H_{ac} = 0.14\ Oe$ *et* $f = 2.11\ Hz$ *pour différents champs continus* H_{dc} *appliqués selon l'axe* $\vec{b}$ *de l'échantillon de 1.59 mg.* *(a)* $0\ Oe < H_{dc} < 50\ Oe$. *(b)* $55\ Oe < H_{dc} < 180\ Oe$.

Nous avons mesuré la susceptibilité alternative sous champ continu pour des valeurs du champ appliqué allant jusqu'à $180\ Oe$ et pour un champ alternatif de $0.14\ Oe$ et de fréquence $2.11\ Hz$ sur l'échantillon de 1.59 mg. Nous avons effectivement observé la disparition du maximum de susceptibilité à la température critique (Voir Figure 5.6(a)) et l'apparition d'un pic à des températures plus élevées avec l'application d'un champ continu (Voir Figure 5.6(b)). Ceci indique à nouveau l'existence d'un comportement de type ferromagnétique à $T > T_c$. A partir de la Figure 5.6, nous allons pouvoir étudier le déplacement du pic vers les hautes températures pour un champ appliqué supérieur à $55\ Oe$.

Ces mesures ont été réalisées à champ appliqué constant, et non à champ interne constant comme nous l'avons supposé en traitant les Equations (5.36) et (5.38). Comme $H_i = H_a - NM$ (Voir Annexe B), nous avons mesuré les courbes d'aimantation isotherme entre 3 et $6\ K$ pour tous les champs appliqués afin de déterminer en chaque point la valeur du champ interne. La Figure 5.7 représente la variation du champ interne en fonction de la température pour quelques valeurs du champ appliqué. On observe que pour un champ appliqué de $55\ Oe$, la valeur du champ interne entre $3\ K$ et $6\ K$ varie de $17\ Oe$ à $47\ Oe$ ... On est loin de l'hypothèse de champ interne constant. Cet effet est d'autant plus important que le champ est faible et que la température est voisine de T_c.

La détermination du maximum de susceptibilité pour les plus petits champs et les plus basses températures est donc approximative: on s'attend à observer des écarts sur le diagramme de su-

perposition $\dfrac{\chi T^{1/\delta}}{\chi_m T_m^{1/\delta}}$ *vs.* $\dfrac{t'}{h'^{\mu}}$ à basse température et à bas champ.

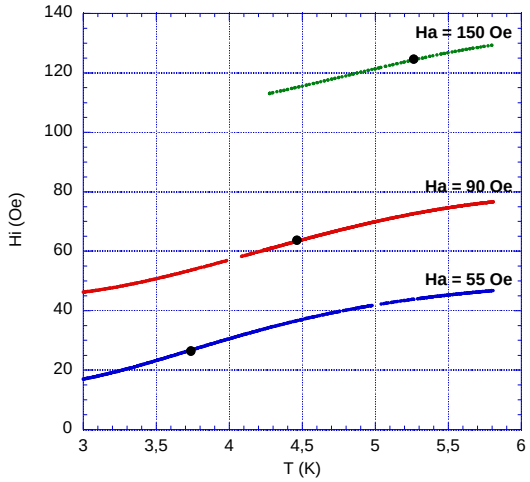


FIG. 5.7: *H_i vs. T pour 3 différents champs appliqués $H_a = 55, 90$ et $150\ Oe$ pour l'échantillon de 1.59 mg. Le coefficient de champ démagnétisant utilisé pour obtenir H_i est $N = 1.41$. Les points noirs indiquent les maxima en susceptibilité relevés pour chacun des 3 champs appliqués.*

Nous avons utilisé la variable non linéarisée t' et tracé $\dfrac{\chi T^{1/\delta}}{\chi_m T_m^{1/\delta}}$ en fonction de $\dfrac{t'}{h'^{\mu}}$ (où χ et h' sont corrigés du champ démagnétisant), en ajustant δ et μ de façon à superposer l'ensemble des courbes. Les valeurs choisies pour N et T_c sont celles obtenues par la susceptibilité en champ nul de cet échantillon, à savoir, respectivement, 1.41 et $3.03\ K$.

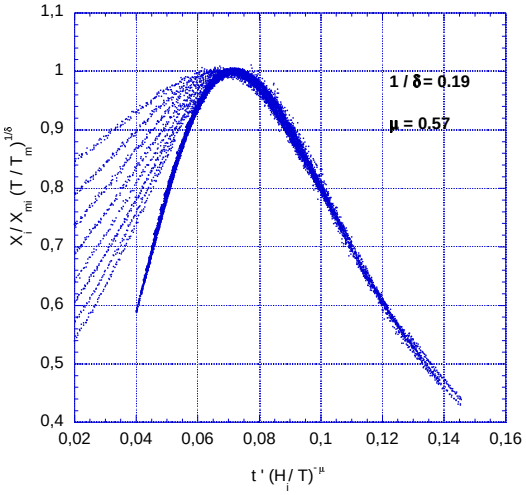


FIG. 5.8: $\dfrac{\chi_i}{\chi_{mi}}\left(\dfrac{T}{T_m}\right)^{1/\delta}$ *vs.* $\dfrac{t'}{h_i'^{-\mu}}$ *pour des valeurs de $T_c = 3.03\ K$, $1/\delta = 0.19$ et $\mu = 0.57$. Les courbes qui ne se superposent pas pour $\dfrac{t'}{h_i'^{-\mu}} < 0.06$ correspondent aux plus basses températures et petits champs. La valeur de $1/\delta$ n'est pas déterminante pour la superposition.*

Le résultat est satisfaisant puisque nous arrivons à superposer plus de 20 courbes les unes sur les autres (Voir Figure 5.8), excepté, comme on pouvait s'y attendre, pour la partie basse température des plus petits champs ($H_a \in [55\ Oe; 90\ Oe]$). La valeur obtenue pour μ, à savoir 0.57, correspond à $\gamma + \beta = 1/\mu = 1.75$[1] . La détermination de δ est ici très approximative: du fait de la dépendance en $1/\delta$, une variation de δ influe peu sur l'allure de la courbe. Seul l'ordre de grandeur de $1/\delta$ peut être obtenu. Nous avons donc ici plus choisi que déterminé la valeur de $1/\delta = 0.19$.

Nous avons bien sûr aussi essayé d'appliquer la même méthode avec la variable linéarisée t. Mais, même si l'allure de la courbe est satisfaisante, les valeurs des exposants obtenues sont peu réalistes: l'équation (5.37) nous donne un exposant γ de 1.42, alors que la superposition des courbes amène à $\mu = 0.67$, soit $\gamma + \beta = 1.5$, ce qui nous donne $\beta < 0.1 \ldots$ Nous travaillons jusqu'à des températures de $6K$, soit $t = (T - T_c)/T_c = 1$. Nous sommes donc loin de l'hypothèse de t petit devant 1. Nous pouvons donc supposer que dans ce cas, il est important d'utiliser une variable qui permet aussi de décrire les corrélations à plus haute température: c'est la raison pour laquelle la variable non linéarisée t' fonctionne mieux ici.
Les auteurs qui ont utilisé cette méthode n'ont pas rencontré ce problème. En effet, ils travaillent à beaucoup plus haute température (par exemple $T_c = 120\ K$ dans la référence [78]): même si le décalage absolu qu'ils mesurent est du même ordre que pour la chaîne de Mn-radical, la variable t reste petite.
Notons que nous avons fait la même analyse sur l'échantillon de 0.818 mg dans une gamme de champs appliqués plus réduite: les résultats sont tout à fait similaires à ceux énoncés ci-dessus.

Même si l'étude de la susceptibilité sous champ n'a pas été suffisante dans notre cas pour déterminer l'ensemble des exposants critiques, elle nous a permis de déduire $\boldsymbol{\gamma + \beta = 1.75}$. Cette valeur est cohérente avec celle obtenue grâce aux courbes d'aimantation isotherme.

5.2.4 Valeurs des exposants critiques

Notre étude de la susceptibilité alternative et de l'aimantation au voisinage de la transition à $T > T_c$ nous a permis de déterminer les exposants critiques γ et β. Les relations entre exposants

1 – *En réalité, l'ajustement est satisfaisant pour* $\mu \in [0.55; 0.60]$

(Equations (5.13) à (5.16)) nous permettent de déduire l'ensemble des exposants critiques:

$$T_c = 3.02\ K \pm 0.02\ K \quad \text{et} \quad \begin{cases} \gamma = 1.42 \pm 0.02 \\ \beta = 0.33 \pm 0.02 \\ \alpha = -0.08 \pm 0.02 \\ \delta = 5.3 \pm 0.3 \\ \nu = 0.69 \pm 0.01 \\ \eta = -0.05 \pm 0.05 \end{cases} \tag{5.40}$$

Ces exposants sont voisins de ceux obtenus dans le modèle d'Heisenberg 3D (Voir Tableau 5.2). L'anisotropie uniaxiale présente dans la chaîne semble donc trop petite pour jouer un rôle dans le régime critique de la transition ferromagnétique. En réalité, dans les composés où l'anisotropie est faible, un crossover entre un comportement critique de type Heisenberg et un comportement critique de type Ising est prédit [79] dans le voisinage très proche de la transition [54]. Nos mesures ne sont pas assez précises en température pour détecter ce crossover.

5.2.5 Observation du crossover dimensionnel

Nous avons étudié dans la première partie le comportement magnétique à haute température de la chaîne de Mn-radical. Ce comportement est fortement unidimensionnel. Nous nous attendons donc à observer un crossover dimensionnel lorsque le système passe de l'état 1D avec des interactions uniquement intrachaînes à un état 3D avec des interactions interchaînes qui permettent la transition ferromagnétique.
Nous n'allons pas étudier ce crossover au sens du Groupe de Renormalisation mais simplement déterminer dans quelle gamme de température il a lieu.

Pour cela, nous avons utilisé les mesures d'aimantation sous petit champ à "haute température" sur un ensemble de cristaux pesant 7.02 mg et les mesures de susceptibilité alternative sur l'échantillon de 1.08 mg (Voir Figure 2.5 au Chapitre 2).

Une façon intéressante de visualiser le crossover est de tracer $Y(T) = -d\ln T/d\ln(\chi T)$ en fonction de la température, entre $3\ K$ et $50\ K$.
En effet, comme nous l'avons vu au Paragraphe 5.2.1 (Equation (5.32)), dans le régime critique de la transition ferromagnétique, $Y(T)$ est une droite qui coupe l'axe des températures en T_c.
De plus, nous avons pu décrire la susceptibilité de la chaîne de Mn-radical entre $20\ K$ et $90\ K$ par une loi en $1/T^2$, caractéristique d'un système ferromagnétique de type Heisenberg 1D à basse température ($T \ll J$) (Voir Paragraphe 2.2.2). Dans ce régime, $Y(T) = 1$.

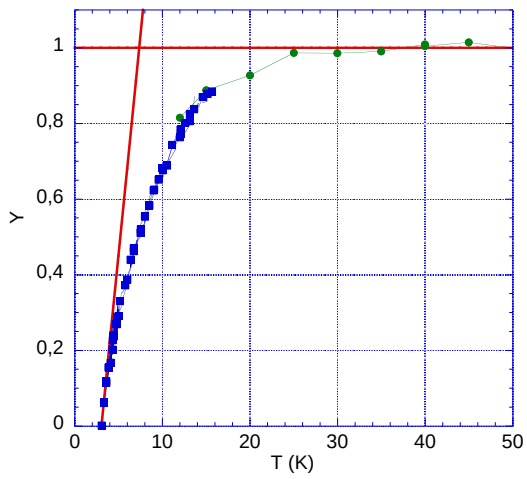


FIG. 5.9: $Y(T) = -d\ln T/d\ln(\chi T)$ *vs.* T *pour l'échantillon de 1.08 mg (*$T < 15\ K$*, carrés bleus) et de 7.02 mg (*$T > 10\ K$*, cercles verts). Les droites correspondent d'une part à l'ajustement obtenu dans le régime critique ferromagnétique, d'autre part au comportement de type Heisenberg 1D.*

Le passage d'un régime à l'autre peut ainsi être observé (Voir Figure 5.9). Il s'étale sur des températures comprises entre $20\ K$ et $3.5\ K$. Ce crossover permet d'expliquer la forte déviation de $\hat{\gamma}$ (Voir Paragraphe 5.2.1) observée à $T > 3.5\ K$.

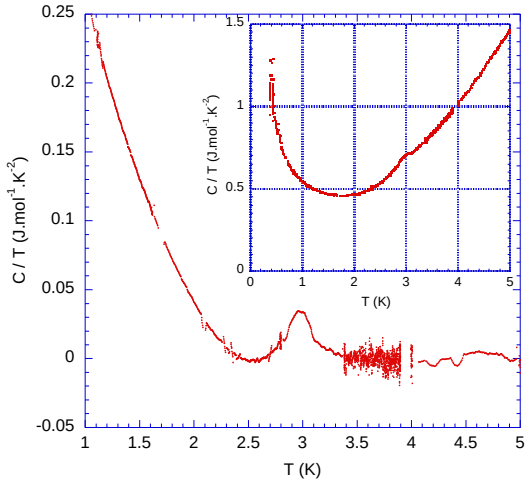


FIG. 5.10: C/T *vs.* T*, pour un ensemble de cristaux de masse 14.22 mg par une mesure quasi-adiabatique. L'insert montre la chaleur spécifique mesurée, sur laquelle la transition n'est signifiée que par une petite anomalie. Sur la Figure, une composante en* $A - BT^2$*, avec* $A = 0.225\ J.mol^{-1}.K^{-2}$ *et* $B = 0.0494\ J.mol^{-1}.K^{-4}$*, a été retirée pour permettre la visualisation du pic à la transition. La remontée de* C/T *en-dessous de* $2\ K$ *est due à la contribution du spin nucléaire des atomes de* Mn*.*

L'existence de ce crossover rappelle que le matériau est déjà partiellement ordonné le long des chaînes avant l'apparition de l'ordre tridimensionnel.

Ceci apparaît sur les mesures de chaleur spécifique quasi-adiabatique que nous avons réalisées en-dessous de $5\ K$ (Dispositif de mesure décrit dans la Partie I, au Paragraphe 2.2): une anomalie est observée à la transition, mais d'amplitude très faible par rapport à celle attendue dans les transitions ferromagnétiques ou antiferromagnétiques classiques. En particulier, elle ne permet pas de déterminer l'exposant critique α.

Nous pouvons estimer l'entropie d'ordre magnétique impliquée dans ce pic en extrayant la chaleur spécifique magnétique C_m de nos données. Pour cela nous avons soustrait une contribution en $AT - BT^3$ de la chaleur spécifique mesurée[2] de façon à annuler C_m au-dessus de T_c (Voir Figure 5.10). Ceci nous donne approximativement:

$$S_m \approx \int_{2.5}^{3.5} \frac{C_m}{T} dT \approx 0.01\ J.mol^{-1}.K^{-1}$$

où C_m est la chaleur spécifique après soustraction de la contribution supposée du réseau.
Nous pouvons comparer cette valeur à l'entropie d'ordre magnétique pour un système isotrope de spins 2: $S_m = R \ln 5 = 13.4\ J.mol^{-1}.K^{-1}$ (avec $R = 8.31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$). Le pic représente donc moins de $0.1\ \%$ de l'entropie magnétique totale. Ceci s'explique par le fait que l'essentiel de l'entropie liée à l'ordre magnétique est déjà impliqué dans la mise en ordre (à courte distance) unidimensionnelle à plus haute température [80]. Il serait nécessaire de réaliser des mesures de chaleur spécifique à plus haute température et sous champ pour le confirmer.

5.3 Conclusions

Nous avons étudié les courbes d'aimantation et de susceptibilité de la chaîne de Mn-radical dans l'approche du Groupe de Renormalisation dans le régime non ordonné. Nous avons pu alors déterminer précisément une température de transition de $3.0\ K$, qui correspond à la température d'ordre mesurée par diffraction de neutrons.

Cependant, l'approche du Groupe de Renormalisation a confirmé les observations faites au Chapitre 3: les comportements de l'aimantation et de la susceptibilité alternative (en présence ou non d'un champ continu appliqué) semblent caractéristiques d'une transition de type ferromagnétique et peuvent être caractérisés par des exposants critiques de type Heisenberg 3D, ce qui traduit la faible anisotropie du système. De plus, nous avons pu montrer que les corrélations ferromagnétiques entre les chaînes prennent effet en-dessous de $20\ K$.

Dans le régime ordonné, nous n'avons pu exploiter nos mesures magnétiques pour obtenir les exposants critiques. Ceci est cohérent avec l'existence de l'ordre de type antiferromagnétique déterminé aux neutrons. L'apparition de l' aimantation de sous-réseau (proportionnelle à

2 – *Nous n'avons pas déterminé l'origine de l'existence de $A \neq 0$. Il est possible qu'elle soit liée à la chaleur spécifique magnétique 1D.*

la racine carrée de l'intensité des raies "magnétiques" aux neutrons) en-dessous de T_c permet d'estimer au voisinage inférieur de T_c un exposant critique β voisin de 0.26, qui ne nous permet pas de conclure quant aux interactions impliquées. Cependant, la structure magnétique dans le régime ordonné laisse penser à des interactions dipolaires (Voir Chapitre précédent).

Il apparaît donc que la transition de phase existant dans la chaîne de Mn-radical n'est pas conventionnelle. En effet, deux types de comportement apparemment antagonistes sont observés en-dessous et au-dessus de la température de transition. Alors qu'au-dessus de T_c tout semble indiquer une transition ferromagnétique liée à des interactions d'échange, nous sommes en présence en-dessous de T_c d'un ordre antiferromagnétique qui semble gouverné par les interactions dipolaires. Nous reviendrons sur cet aspect très original dans le Chapitre 8.

Chapitre 6

Propriétés dynamiques à basse température

En-dessous de la température critique, la susceptibilité alternative de la chaîne de Mn-radical présente un comportement original dans la direction de facile aimantation, avec notamment une forte dépendance en fonction de la fréquence du champ alternatif.
L'étude de cette susceptibilité alternative, ainsi que d'autres mesures dynamiques comme la relaxation de l'aimantation en fonction du temps vont nous permettre de déterminer les énergies caractéristiques du système ordonné. Nous tenterons ensuite de comprendre l'origine de leur existence.

La Figure 6.1 représente la susceptibilité alternative mesurée sur l'échantillon de 1.33 mg. Elle peut être comparée à la Figure 3.2 du Chapitre 3 relative à l'échantillon de 1.59 mg.

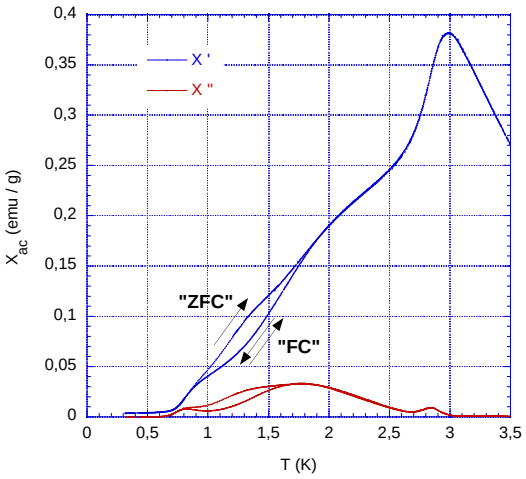


FIG. 6.1: χ_{ac} *vs.* T *sous un champ d'amplitude* $1.4\ Oe$ *pour une fréquence de* $2.11\ Hz$.

Outre le pic observé à $3\ K$ caractéristique de la transition de phase, la susceptibilité alterna-

tive présente plusieurs caractéristiques intéressantes à basse température.

- Elle est hystérétique en température. Toutefois, cet hystérésis disparaît lorsque l'échantillon est refroidi sous champ alternatif ("Field-Cooled"). Cette différence entre l'état "Zéro Field Cooled" (ZFC), refroidi sans champ et "Field Cooled" (FC) en champ alternatif est liée aux réarrangements de domaines au sein du matériau. Dans la procédure FC, la configuration la plus stable est atteinte. Les déplacements de parois de domaines sont alors plus difficiles et ne dépendent pas du cycle en température. Il en résulte une réponse (pour χ' comme pour χ") plus faible que dans la procédure ZFC. La susceptibilité ZFC-FC pour un échantillon donné est reproductible.

- χ' comme χ" s'annulent en-dessous de $700\ mK$. A ces basses températures, le champ alternatif appliqué (de l'ordre de l'Oersted dans toutes nos expériences) n'est plus suffisant pour retourner les spins et déplacer les parois de domaines. Notons, que cette température "limite", $700\ mK$, correspond à l'ouverture des cycles d'hystérésis dans les mesures d'aimantation.

- La susceptibilité alternative, aussi bien ZFC que FC, dépend fortement de l'échantillon dans la gamme de température $700\ mK - 3\ K$. Elle est également très sensible à l'amplitude du champ alternatif et à l'application d'un faible champ continu. Ceci traduit le faible piégeage de la structure en domaines de la chaîne de Mn-radical.

- Quels que soient les échantillons, nous observons toujours un pic dans la partie imaginaire de la susceptibilité χ" au voisinage de $1\ K$. Ce pic est d'une forme différente selon les échantillons mais sa position dépend peu des conditions expérimentales évoquées ci-dessus, amplitude du champ alternatif et application d'un faible champ continu. Par contre, il présente une dépendance en fonction de la fréquence du champ alternatif qui est très reproductible d'un échantillon à l'autre. C'est cette dépendance que nous allons étudier par la suite.

6.1 Mise en évidence de l'existence d'une barrière d'énergie

La partie dissipative de la susceptibilité χ" de l'échantillon est représentée en fonction de la température et de la fréquence sur la Figure 6.2. Le déplacement du pic en fonction de ces deux paramètres est caractéristique du franchissement d'une barrière d'énergie.

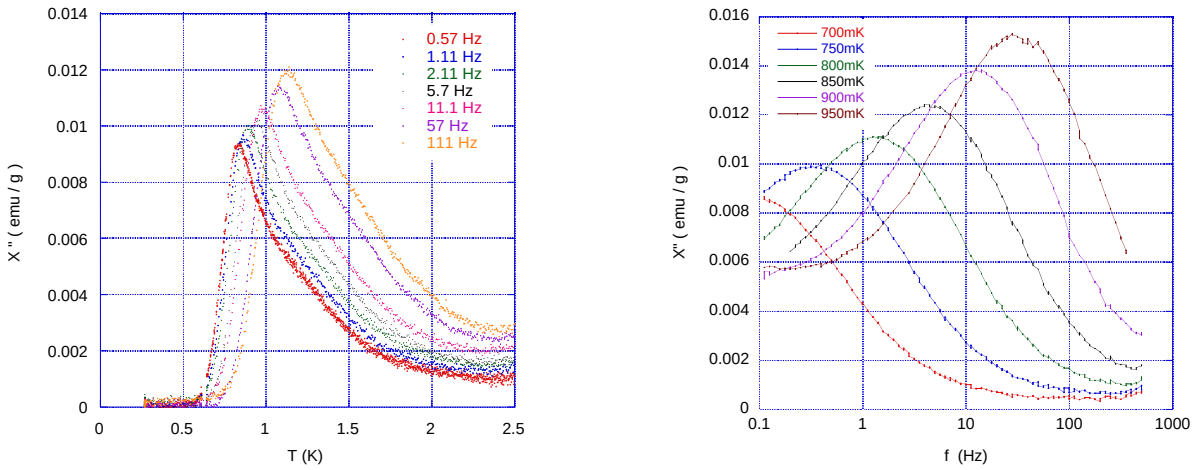
Le temps de franchissement de la barrière par activation thermique suit une loi de Boltzmann-Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T) \tag{6.1}$$

où τ_0 est le temps de retournement d'un spin en l'absence de barrière d'énergie

E est la barrière d'énergie à franchir

T est la température



(a) (b)

FIG. 6.2: *(a) χ" vs. T pour un champ alternatif d'amplitude $0.14\ Oe$ et de fréquence comprise entre $0.57\ Hz$ et $111\ Hz$, pour l'échantillon de 1.59 mg. (b) χ" vs. f pour des températures comprises entre $700\ mK$ et $950\ mK$ et un champ alternatif d'amplitude $0.28\ Oe$, pour l'échantillon de 0.818 mg.*

La fréquence du champ alternatif appliqué définit le temps sur lequel le système est sondé, d'où la relation $\tau = 1/2\pi f$ lorsque χ" est maximum. Le tracé de $\ln \tau$ en fonction de l'inverse de la température du pic permet alors de déterminer la barrière d'énergie.

Les résultats obtenus pour quatre échantillons différents sont représentés sur la Figure 6.3. La dépendance de $\ln \tau$ en fonction de l'inverse de la température du pic est bien linéaire: ceci confirme l'hypothèse d'une barrière franchie par activation thermique. Elle élimine ainsi la possibilité d'une transition de type verre de spins. De plus, la bonne reproductibilité obtenue montre que la barrière est caractéristique du système étudié.
La barrière obtenue vaut $\mathbf{E = 16\ K}$ avec un temps de retournement $\tau_0 \approx \mathbf{10^{-10}s}$ (selon les échantillons, $7 \times 10^{-11}s \leq \tau_0 \leq 5 \times 10^{-10}s$).

6.2 Existence d'une distribution de barrières

Si cette barrière d'énergie est unique, ce qui revient à considérer une distribution de barrières de type pic de Dirac, plusieurs autres comportements sont attendus: relation de Debye entre les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité alternative ou relaxation de l'aimantation en fonction du temps de type exponentiel. Nous allons donc nous intéresser dans cette partie à l'étude de ces caractérisitiques.

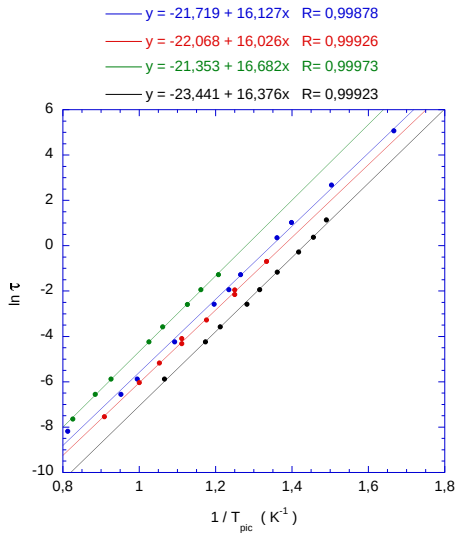


FIG. 6.3: $\ln\tau$ *vs.* $1/T$ *pour 4 échantillons différents ("poudre", 0.818 mg, 1.33 mg et 1.59 mg), avec* $\tau = 1/2\pi f$. *Les droites sont des ajustements linéaires selon la loi* $\ln\tau = \ln\tau_0 + E/k_BT$, *soit* $\ln\tau_0 \approx -22$ *et* $E/k_B \approx 16\ K$.

6.2.1 Tracé de Cole-Cole

Dans le cas d'une barrière d'énergie unique, ce qui correspond à un temps de relaxation τ unique, la susceptibilité alternative complexe peut être décrite par l'équation de Casimir-du Pré:

$$\chi(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} \tag{6.2}$$

où χ_S et χ_T sont respectivement les susceptibilités adiabatique et isotherme

ω est la pulsation

τ est le temps de relaxation

$$\text{Il en résulte:} \quad \begin{cases} \chi' = \chi_S + \dfrac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \chi" = \omega\tau\,\dfrac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2\tau^2} \end{cases} \tag{6.3}$$

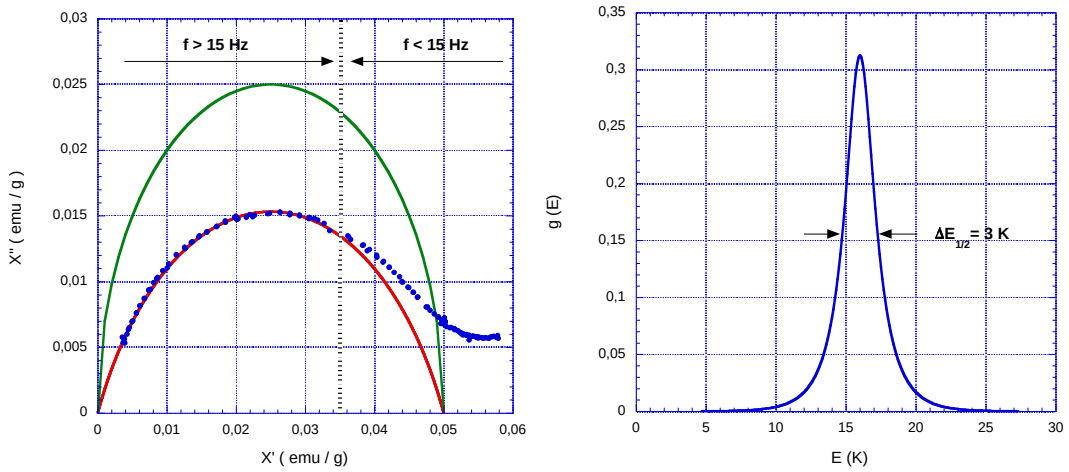
$$\text{où} \quad \chi(\omega) = \chi' - i\chi"$$

Notons que χ_T est alors la susceptibilité mesurée dans la limite où $\omega\tau \to 0$, alors que χ_S est la susceptibilité mesurée dans la limite où $\omega\tau \to \infty$: χ_S est la susceptibilité hors-équilibre. Dans ces deux limites, $\chi"$ est alors nulle.
On retrouve également que le maximum de $\chi"$ correspond à $\omega = 1/\tau$, relation que nous avions utilisée au paragraphe précédent.

Le tracé de Cole-Cole, également appelé diagramme d'Argand, est la représentation de $\chi"(\omega)$ en fonction de $\chi'(\omega)$. Dans l'hypothèse d'un temps de relaxation unique, d'après l'Equation

(6.3), la courbe obtenue est un demi-cercle dont le maximum correspond à $\omega\tau = 1$.

Le tracé obtenu dans le cas de la chaîne de Mn-radical est représenté sur la Figure 6.4(a): la courbe n'est pas le demi-cercle attendu, mais un demi-cercle aplati.



(a) χ" *vs.* χ' à $950\ mK$ (b) $g(E)$ *vs.* E à $1\ K$

FIG. 6.4: *(a)* χ" *vs.* χ' *à* $950\ mK$ *pour des fréquences comprises entre* $0.1\ Hz$ *et* $500\ Hz$ *pour l'échantillon de 0.818 mg. La courbe verte représente le demi-cercle attendu en présence d'un seul temps de relaxation. La courbe rouge représente le meilleur ajustement obtenu dans le cas d'une distribution de temps de relaxation avec* $\alpha = 0.3$. *(b) Distribution* $g(E)$ *vs.* E *obtenue à* $1\ K$ *avec* $\alpha = 0.3$, *centrée sur l'énergie moyenne* $E_m = 16\ K$ *(Voir texte).*

Un formalisme introduisant une distribution de temps de relaxation a été développé par Mydosh et ses collaborateurs [81] [82], notamment pour décrire le comportement des verres de spins.

On peut introduire la distribution $g(\ln\tau)$ de temps de relaxation dans l'Equation (6.2):

$$\chi(\omega) = \chi_S + (\chi_T - \chi_S)\int_0^\infty \frac{g(\ln\tau)}{1+i\omega\tau} d(\ln\tau) \tag{6.4}$$

De plus, le demi-cercle aplati observé dans le tracé de Cole-Cole peut être décrit en écrivant la susceptibilité sous la forme suivante:

$$\chi(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1+(i\omega\tau_m)^{1-\alpha}} \tag{6.5}$$

τ_m est le temps de relaxation moyen, obtenu à partir du maximum de susceptiblité de χ".

$\alpha \in [0;1]$ est le paramètre qui décrit la largeur de la distribution.

$\alpha = 0$ correspond au cas d'un temps de relaxation unique et nous redonne l'Equation (6.2).

En mettant en relation les Equations (6.4) et (6.5), la largeur de distribution peut alors être écrite en fonction de α:

$$g(\ln\tau) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{\sin\alpha\pi}{\cosh[(1-\alpha)\ln(\tau/\tau_m)] - \cos\alpha\pi}\right) \tag{6.6}$$

Ceci revient, en utilisant l'Equation (6.1), à une distribution de barrières d'énergie centrée sur l'énergie moyenne E_m:

$$g(E/k_BT) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{\sin\alpha\pi}{\cosh[(1-\alpha)\frac{E-E_m}{k_BT}] - \cos\alpha\pi}\right) \tag{6.7}$$

La susceptiblité alternative de la chaîne de Mn-radical peut être décrite dans le cadre de ce modèle. La Figure 6.4(a) représente l'ajustement obtenu à $950\ mK$. La valeur de α est 0.3: ceci correspond à une largeur à mi-hauteur de la distribution de barrières $\Delta E_{1/2} = 3\ K$ (Voir Figure 6.4(b)). Nous avons trouvé que α ne dépend pas de la température dans la gamme étudiée, à savoir entre $700\ mK$ et $1\ K$.

Notons cependant que l'ajustement à l'Equation (6.5) n'est valable que pour les fréquences supérieures à $15\ Hz$. En-dessous de cette fréquence, la valeur de χ" reste supérieure à la valeur attendue: ceci traduit l'existence dans le système d'autres processus de dissipation, à plus basse énergie, que la barrière d'énergie étudiée ici.

De plus, la susceptibilité adiabatique $\chi_S = \chi"(\chi' = 0)$, quasi-nulle à $1\ K$, devient non négligeable en-dessous de $800\ mK$.

6.2.2 Relaxation de l'aimantation

Nous avons vu que dans le cas d'un processus d'activation thermique et en présence d'une barrière d'énergie E, la probabilité de retournement d'un spin vaut $1/\tau$, où τ suit la loi d'Arrhenius (Equation (6.1)): $\tau = \tau_0 \exp(E/k_BT)$. Si la barrière est unique, il en résulte que l'aimantation en champ nul, après saturation, décroît selon une loi exponentielle et, en l'absence d'aimantation rémanente:

$$M(T,t) = M_{sat}\exp(-t/\tau) \tag{6.8}$$

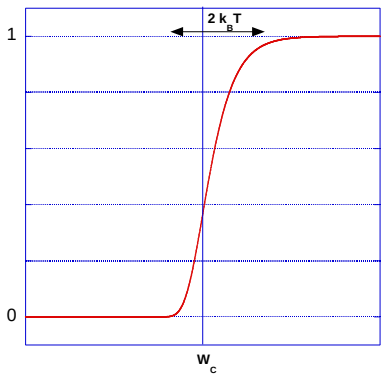


FIG. 6.5: $\exp(-t/\tau)$ *vs.* W_{eff}.

Nous avons observé que dans le cas de la chaîne de Mn-radical, nous ne pouvons ajuster les courbes de relaxation de l'aimantation selon des lois exponentielles avec une barrière d'énergie unique.

Nous avons cherché à décrire ces courbes de relaxation (Voir Figure 6.6(a)) en utilisant un modèle simple, introduit par Préjean et Souletie [83], de système à deux niveaux tenant compte d'une distribution de barrières.

On considère alors que chaque spin, ou groupe de spins, voit une barrière d'énergie effective W_{eff}, qu'il peut franchir par activation thermique.
Introduisons une énergie de coupure $W_C = k_B T \ln(t/\tau_0)$.
La fonction $\exp(-t/\tau)$ peut alors être décrite comme une fonction escalier (Voir Figure 6.5):

- $t > \tau$ soit $W_{eff} < W_C \implies$ Etat relaxé $\implies \exp(-t/\tau) = 0$
- $t < \tau$ soit $W_{eff} > W_C \implies$ Etat non relaxé $\implies \exp(-t/\tau) = 1$

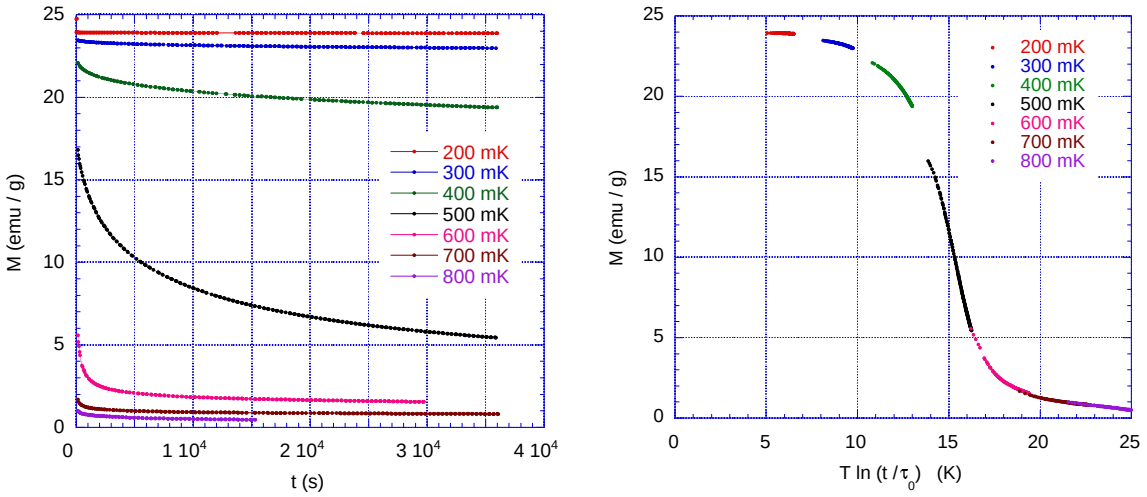
Cette approximation est justifiée si la distribution de barrières d'énergie considérée est très large devant $k_B T$.

Soit $P(W)$ la distribution de barrières d'énergie, on peut alors écrire l'aimantation:

$$M(T,t) = \int_0^\infty M_{sat} \exp(-t/\tau) P(W) dW \tag{6.9}$$

$$\text{Soit,} \quad M(T,t) = M_{sat} \int_{W_C}^\infty P(W) dW = f(T \ln(t/\tau_0))$$

$$\implies -\frac{1}{M_{sat}} \times \frac{dM}{dW_C} = P(W_C)$$



(a) (b)

FIG. 6.6: *(a) M vs. t en champ nul après saturation sous $2000\ Oe$ pour l'échantillon de 0.818 mg pour des températures comprises entre $200\ mK$ et $800\ mK$. (b) M vs. $T \ln(t/\tau_0)$: Superposition des courbes de la Figure (a) avec $\ln \tau_0 = -22$, soit $\tau_0 = 2.8 \times 10^{-10} s$.*

Les courbes de relaxation de l'aimantation en fonction du temps devraient donc nous permettre d'accéder à la forme de la distribution de barrières: après saturation, l'aimantation est mesurée en champ nul et à température fixée en fonction du temps. Nous pouvons alors tracer l'aimantation M en fonction de la barrière de coupure $W_C = k_B T ln(t/\tau_0)$: en ajustant le paramètre τ_0, l'ensemble des courbes de relaxation doivent se juxtaposer.
Cette étape est représentée sur la Figure 6.6(b): la valeur obtenue pour τ_0 est $3 \times 10^{-10} s$, ce qui est en accord avec les résultats issus de la susceptibilité alternative (Voir Paragraphe 6.1). Dans un second temps, nous pouvons dériver la courbe obtenue afin de déterminer la distribution de barrières.

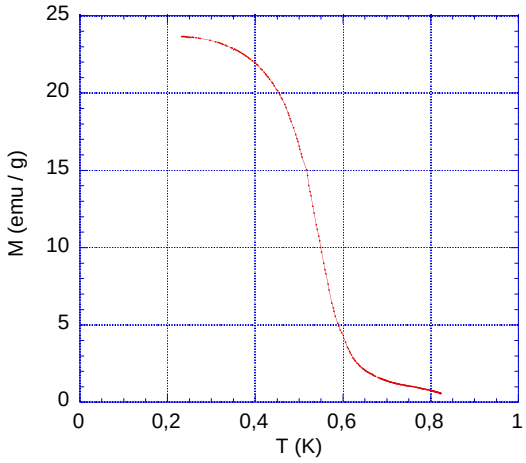


FIG. 6.7: *M vs. T à $H = 0$ après saturation sous $2000\ Oe$ à basse température pour l'échantillon de 0.818 mg.*

Selon ce modèle en $T \ln(t/\tau_0)$, nous pouvons également étudier la relaxation de l'aimantation en fonction de la température pour accéder à la distribution de barrières: l'échantillon est saturé à basse température, le champ est ensuite remis à 0 et l'aimantation est mesurée en augmentant la température.
La courbe obtenue a la même allure que celle issue des courbes de relaxation (Figure 6.6(b)) et est représentée sur la Figure 6.7. Elle peut par la suite être ajustée en abscisse à la courbe de relaxation en multipliant par le facteur $\ln(t/\tau_0) = 28.5$.

La Figure 6.8 représente les distributions de barrières obtenues à partir de mesures de relaxation de l'aimantation en fonction du temps sur deux échantillons différents (1.68 mg et 0.818 mg) ainsi qu'à partir de la relaxation en fonction de la température mesurée sur l'échantillon de 0.818 mg. La distribution est sensiblement la même dans les trois cas: elle est centrée sur l'énergie $\mathbf{E = 15.5\ K}$ avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de $\mathbf{\Delta E_{1/2} = 3\ K}$.
Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans l'analyse de la susceptibilité alternative (Voir Paragraphe 6.2.1).
La forme de la distribution n'est pas symétrique: alors qu'elle s'éteint rapidement aux plus

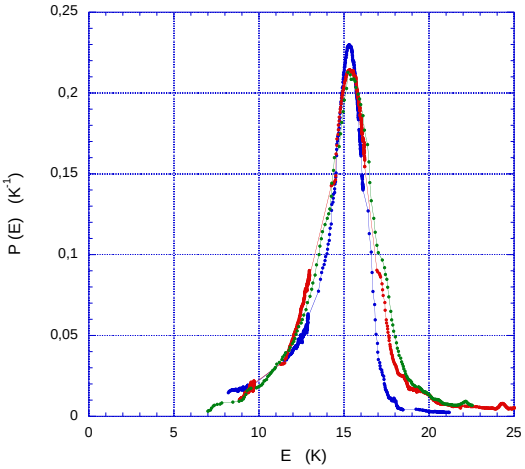
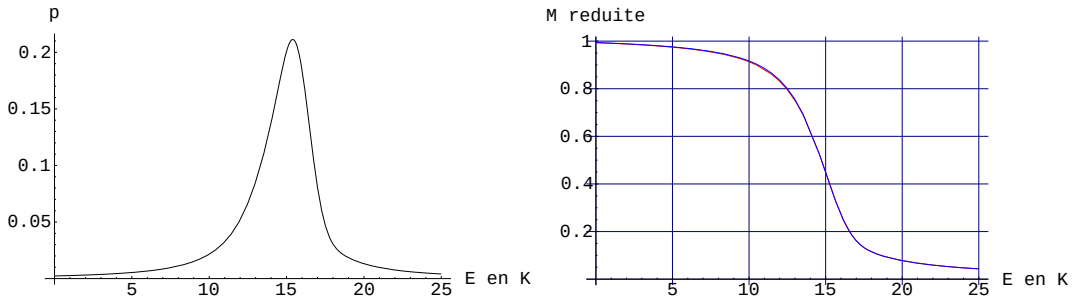


FIG. 6.8: *Distribution de barrières* $P(E) = -\frac{1}{M_{sat}} \times \frac{dM}{d(T\ln(t/\tau_0))}$ *vs.* $E = T\ln(t/\tau_0)$. *En bleu, respectivement en rouge: pour l'échantillon de 1.68 mg, respectivement de 0.818 mg, à partir des courbes de relaxation de l'aimantation en fonction du temps avec* $\ln\tau_0 = -22$. *En vert: pour l'échantillon de 0.818 mg, à partir de la courbe de relaxation en fonction de la température avec* $\ln(t/\tau_0) = 28.5$.

hautes énergies au-dessus de $20\ K$, elle semble persister vers les plus basses énergies.

Contrairement aux approximations faites dans ce modèle, la distribution obtenue n'est pas très large ($\Delta E_{1/2} = 3\ K$), en comparaison avec les températures de travail ($T < 800\ mK$). Cependant, nous avons vérifié la validité de notre résultat en calculant la courbe M *vs.* $T\ln(t/\tau_0)$ à température T fixée, puis à temps t fixé à partir de la distribution, sans faire d'approximation sur la fonction $\exp(-t/\tau)$ (Equation (6.9)). Le résultat est satisfaisant, excepté aux extrémités de la distribution (Voir Figure 6.9).



(a) (b)

FIG. 6.9: *(a) Distribution* $p(E)$ *vs.* E *modélisée par la somme d'une gaussienne et d'une lorentzienne. (b)* $M_{reduite} = M/M_{sat}$ *vs.* $T\ln(t/\tau_0)$ *obtenue selon l'Equation (6.9) à partir de la distribution de la Figure (a). En rouge, courbe obtenue à température* $T = 500\ mK$ *constante. En bleu, courbe obtenue pour* $\ln(t/\tau_0) = 28.5$ *constant.*

6.3 Origine de la barrière et de sa distribution

Nous pouvons supposer que la barrière d'énergie que nous avons observée est liée à l'énergie nécessaire pour nucléer une paroi à l'intérieur de la chaîne.

Revenons sur les types de mesures qui nous ont permis de visualiser la barrière d'énergie.
Tout d'abord, nous avons étudié la susceptibilité alternative en l'absence de champ continu. Dans ces conditions, nous sommes dans le régime antiferromagnétique avec la structure cantée déterminée au Chapitre 4.
Ensuite, nous nous sommes intéressés à la relaxation de l'aimantation en champ nul après saturation de l'aimantation. Dans ce cas, nous regardons le retour à l'équilibre depuis une structure de type ferromagnétique induite par le champ (Voir Chapitre 4, Paragraphe 4.3) vers le régime antiferromagnétique.
Dans les deux cas nous avons observé la même barrière d'énergie ainsi que le même temps caractéristique de franchissement. Cela suggère que le type de retournement est le même dans les deux situations.

Nous allons supposer que la barrière d'énergie est liée au mécanisme de propagation de parois à l'intérieur de la chaîne.
Entre les chaînes, l'échange étant très faible, il est raisonnable de considérer qu'il n'existe pas de parois de domaines (d'autant plus dans le régime antiferromagnétique).

Nous avons vu au Paragraphe 2.2.2 qu'à basse température, nous pouvons modéliser les chaîne par des pseudo-spins $S = 2$ couplés entre eux par l'interaction d'échange $J' = 65\ K$.
A l'intérieur d'une chaîne, le coût en énergie pour créer un domaine de spins "up" et un domaine de spins "down" est l'énergie d'échange pour tourner un spin: JS^2, soit $65 * 4 = 260\ K$ dans une chaîne de Mn-radical. Cette énergie est très élevée et c'est pourquoi le retournement se fait petit à petit sur un grand nombre de spins au sein d'une paroi. C'est l'existence d'anisotropie qui limite la longueur de la paroi [84].

6.3.1 Energie d'une paroi à 180° dans une chaîne

Nous allons calculer l'énergie impliquée dans une paroi à 180° (c'est-à-dire entre domaines "up" et "down"), en supposant que l'angle d'inclinaison de spin à spin est toujours le même.
L'énergie associée à une telle paroi est une compétition entre un terme d'échange F_{ech} et un terme d'anisotropie F_A.

Considérons une chaîne de spins S couplés par une interaction d'échange J, avec une aniso-

tropie uniaxiale caractérisée par la constante d'anisotropie K.

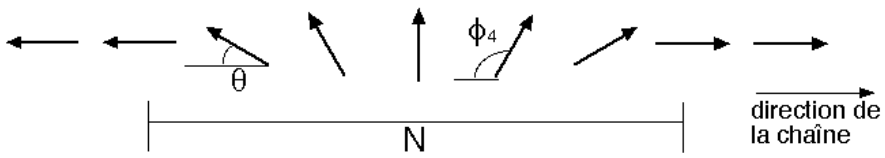


FIG. 6.10: *Schéma d'une paroi.*

L'énergie d'échange entre deux spins inclinés d'un angle θ vaut: $F_{ech} = -JS^2 \cos\theta$.
Le coût en énergie par rapport à la situation où les spins sont parallèles est donc:
$F_{ech} = JS^2(1 - \cos\theta)$.
Soit une paroi à 180°, composée de N spins inclinés d'un angle θ (Voir Figure 6.10). Si N est suffisamment grand (et donc θ suffisamment petit) $\theta = \dfrac{\pi}{N}$ et $\cos\theta \approx 1 - \dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\pi}{N}\right)^2$.
Le coût de la paroi en énergie d'échange est alors:

$$F_{ech} \approx NJ\frac{S^2}{2}\left(\frac{\pi}{N}\right)^2 = \frac{JS^2\pi^2}{2N} \tag{6.10}$$

Soit ϕ_i l'angle que le spin i fait avec la direction de facile aimantation. L'énergie d'anisotropie associée vaut: $F_A = K\sin^2\phi_i$.
Si N est suffisamment grand, $\phi_i \approx \frac{\pi}{N}i$. Le coût en énergie d'anisotropie pour la paroi est:

$$F_A = \sum_{i=1}^{N} K\sin^2\phi_i \approx \frac{N}{\pi}\int_0^{\pi} K\sin^2\phi\, d\phi$$

Soit, $$F_A \approx \frac{NK}{2} \tag{6.11}$$

L'énergie d'une paroi comprenant N spins vaut alors:

$$F_{paroi} = \frac{JS^2\pi^2}{2N} + \frac{NK}{2} \tag{6.12}$$

Cette énergie est minimisée pour un nombre N de spins tel que:

$$N = \sqrt{\frac{JS^2\pi^2}{K}} \tag{6.13}$$

6.3.2 Energie de paroi dans la chaîne de Mn-radical

L'anisotropie du composé peut être décrite en première approximation par une anisotropie uniaxiale de constante d'anisotropie $K = 2 \times 10^3\ J.m^{-3}$ (Voir Paragraphe 3.2), soit $K = 0.126\ K$ par spin.

Nous avons estimé l'interaction d'échange J' dans la chaîne entre pseudo-spins $S = 2$: $J' = 65\ K$.

Dans le cadre de ces hypothèses et d'après les Equations (6.12) et (6.13), les parois dans la chaîne de Mn-radical sont caractérisées par:

$$\begin{cases} N = 140 \text{ spins} \\ F_{paroi} = 18\ K \end{cases}$$

Ces valeurs nous donnent seulement un ordre d'idée sur la taille des parois puisque nous avons fait de nombreuses approximations:

- Nous avons supposé une rotation uniforme des spins.
- Nous n'avons pas tenu compte de l'inclinaison des spins dans la structure magnétique réelle ni de la présence du radical nitronyl-nitroxyde.
- Nous avons utilisé des valeurs approchées de l'anisotropie et de l'échange.

Cependant, l'énergie de paroi obtenue est très voisine de la barrière d'énergie $E \approx 15.5\ K$ que nous avons mesurée.
Nous pouvons donc supposer que **la barrière d'énergie correspond à l'énergie nécessaire pour nucléer une paroi à l'intérieur d'une chaîne**.

Nous avons dans cette description considéré une barrière unique, alors que nous avons vu au Paragraphe précédent qu'il existe une distribution de barrières. En particulier, nous avons observé que la distribution s'éteint rapidement aux énergies supérieures à E, alors qu'elle est non nulle aux plus basses énergies.
Nous pouvons imaginer que cette distribution est liée à la présence de défauts dans la chaîne qui rendent plus favorables l'installation d'une paroi et qui abaissent donc son coût en énergie.

Chapitre 7

Etude des avalanches dans la chaîne de Mn-radical

Nous allons, dans cette partie, nous intéresser au comportement de l'aimantation de la chaîne de Mn-radical à très basse température. En effet, en-dessous de $800\ mK$, les cycles d'hystérésis commencent à s'ouvrir significativement jusqu'à atteindre un champ coercitif maximum $H_{c_{max}}$ de l'ordre de $300\ Oe$ à $300\ mK$. En-dessous de cette température, le retournement de l'aimantation a lieu brusquement à un champ inférieur à $H_{c_{max}}$ par un mécanisme que nous nommerons avalanche. Plusieurs sauts (deux ou trois) peuvent être nécessaires pour obtenir le retournement complet de l'aimantation. Un exemple de cycles d'hystérésis mesurés en fonction de la température est représenté sur la Figure 7.1 pour l'échantillon de 1.68 mg.

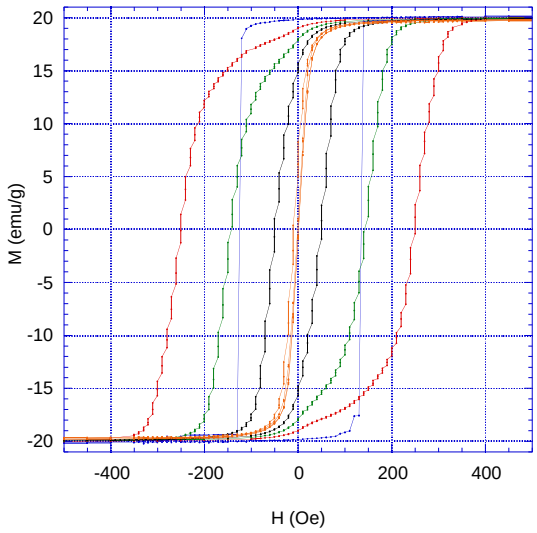


FIG. 7.1: *M vs. H à plusieurs températures:* $135\ mK$ *(bleu),* $300\ mK$ *(rouge),* $400\ mK$ *(vert),* $500\ mK$ *(noir) et* $600\ mK$ *(orange). Le pas en champ est de* $\Delta H = 10\ 0e$ *toutes les 160 s.*

Ces avalanches sont interprétées en terme d'effet magnétothermique. Lorsqu'un spin ou un

groupe de spins se retourne, il libère une énergie ΔMH. A très basse température, la chaleur spécifique est très faible (de l'ordre de $0.4\ J.mol^{-1}.K^{-1}$ pour la chaîne de Mn-radical): l'énergie libérée peut alors être suffisante pour "chauffer" les spins voisins et leur permettre de se retourner à leur tour. Il en résulte une propagation du retournement par mouvement des parois de domaines tout au long de l'échantillon par réaction en chaîne, d'où l'appellation avalanche. Il est alors intéressant d'essayer de comprendre quel est le mécanisme de déclenchement de ces avalanches.

C'est pourquoi nous allons maintenant étudier ce phénomène d'avalanches, par différentes mesures et sur plusieurs échantillons. Nous avons notamment, pour les échantillons de 0.818 mg et de 1.68 mg répété des centaines de fois les cycles d'hystérésis afin d'établir la distribution des avalanches. A partir de ces mesures, nous essaierons de comprendre le mécanisme de retournement impliqué dans ces avalanches.

7.1 Techniques de mesures

Nous avons utilisé plusieurs types de mesures pour caractériser les cycles d'hystérésis.

7.1.1 Magnétomètre à SQUID

L'essentiel de ces mesures a été réalisé sur le magnétomètre à SQUID bas champ (Voir Partie I au Paragraphe 1). Il nous permet de connaître avec précision la valeur du champ magnétique et de varier ce champ rapidement.
Cependant, nous pouvons seulement atteindre un champ de $2000\ Oe$: les échantillons de Mn-radical ne sont alors pas complètement saturés. Toutefois, à cette valeur de champ magnétique, la courbe d'aimantation est totalement réversible. De plus, à $2000\ Oe$, la non-saturation de l'aimantation paraît surtout liée à l'inclinaison des spins et non à l'existence de domaines d'aimantation opposée au champ.

Les cycles en valeur absolue

Tout d'abord, des cycles obtenus par extraction (comme ceux de la Figure 7.1) nous permettent de connaître directement la valeur absolue de l'aimantation. Cependant, ce type de mesure est long (prohibant ainsi une étude statistique) et ne permet pas de varier continument le champ. Nous préciserons lorsque nous ferons référence à ce type de mesures le pas en champ et le temps passé à chaque champ, ainsi qu'une vitesse moyenne de balayage en champ.

Les cycles en valeur relative

Ces cycles permettent un balayage en champ relativement rapide[1] , jusqu'à $200\ Oe/s$. Bien qu'ils ne permettent pas de connaître la valeur absolue de l'aimantation, ces cycles en valeur relative permettent d'accéder à la taille de l'avalanche, ainsi qu'à sa durée. De plus, en utilisant le saut du SQUID causé par l'avalanche comme déclencheur, le champ auquel a lieu l'avalanche peut être obtenu précisément. La rapidité des cycles nous permet alors de répéter des centaines de fois les cycles dans les mêmes conditions.
Nous avons utilisé deux méthodes de balayage en champ pour mesurer les cycles en valeur relative:

- Soit par une méthode que nous pourrions appeler semi-continue: le champ est augmenté par pas de $1\ 0e$ avec un temps d'attente (en général 2.5 s) entre chaque champ pendant lequel la variation d'aimantation est mesurée. Cette méthode a été utilisée pour l'échantillon de 1.68 mg.

- Soit en appliquant une rampe en champ de fréquence connue, la mesure de l'aimantation se faisant alors indépendamment du balayage en champ. Cette méthode a été utilisée pour l'échantillon de 0.818 mg.

7.1.2 Magnétomètre à micro-SQUID

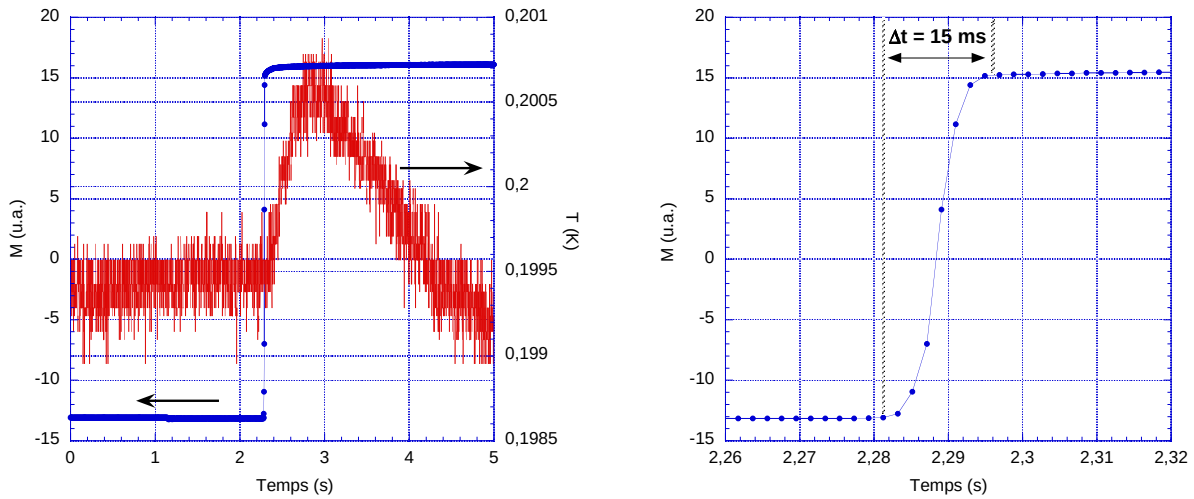
Nous avons également réalisé quelques mesures sur le magnétomètre à micro-SQUID développé par W. Wernsdorfer au LLN (Voir Partie I au Paragraphe 2.1).
Le micro-SQUID permet notamment de travailler à des vitesses de balayage plus élevées et d'appliquer un champ plus fort ($1.4\ T$).
De plus, les échantillons utilisés pour faire des mesures avec le micro-SQUID sont beaucoup plus petits que ceux dont nous avons besoin pour le magnétomètre à SQUID: typiquement $1000\ \mu m^3$, contre $1\ mm^3$. Ceci nous a ainsi permis de comparer le comportement des avalanches pour des échantillons de taille très différente.
Cependant, la forte sensibilité du micro-SQUID rend difficile le suivi de l'évolution des avalanches et ne nous a pas permis d'accéder à la taille des avalanches.

1 – *La vitesse de balayage est limitée par les courants de Foucault qui se développent sur le porte-échantillon en cuivre: ces courants chauffent l'échantillon empêchant ainsi toute mesure à très basse température.*

7.2 Principales caractéristiques des avalanches

7.2.1 Durée des avalanches

Tout d'abord, nous pouvons noter que les avalanches s'accompagnent d'un échauffement de l'échantillon: cet échauffement provoque une montée de la température de nos thermomètres et est lié à l'énergie libérée lors du retournement des spins. L'avalanche peut donc être un effet thermiquement activé. Toutefois, l'échauffement mesuré est assez faible (Voir Figure 7.2(a)), de l'ordre de $1\ mK$ pour un échantillon de 1 mg, notamment à cause de la distance entre l'échantillon et le thermomètre.



(a) (b)

FIG. 7.2: *Détail d'une avalanche à $200\ mK$ pour l'échantillon de 1.68 mg. (a) A gauche M vs. t , A droite T vs. t: observation d'un dégagement de chaleur à la suite de l'avalanche. (b) M vs. t (zoom): la durée de l'avalanche est d'environ $15\ ms$.*

Nous avons pu mesurer la durée d'une avalanche correspondant au retournement total de l'aimantation au magnétomètre à SQUID: $\mathbf{\Delta t = 15\ ms}$ (Voir Figure 7.2(b)). Ce temps est long par rapport à celui mesuré dans $Mn_{12}ac$, qui était plutôt de l'ordre de la milliseconde [85] [86]. Cela indique que la propagation de l'avalanche est plus difficile dans la chaîne de Mn-radical que dans le composé super-paramagnétique $Mn_{12}ac$.

7.2.2 Distribution des champs d'avalanches

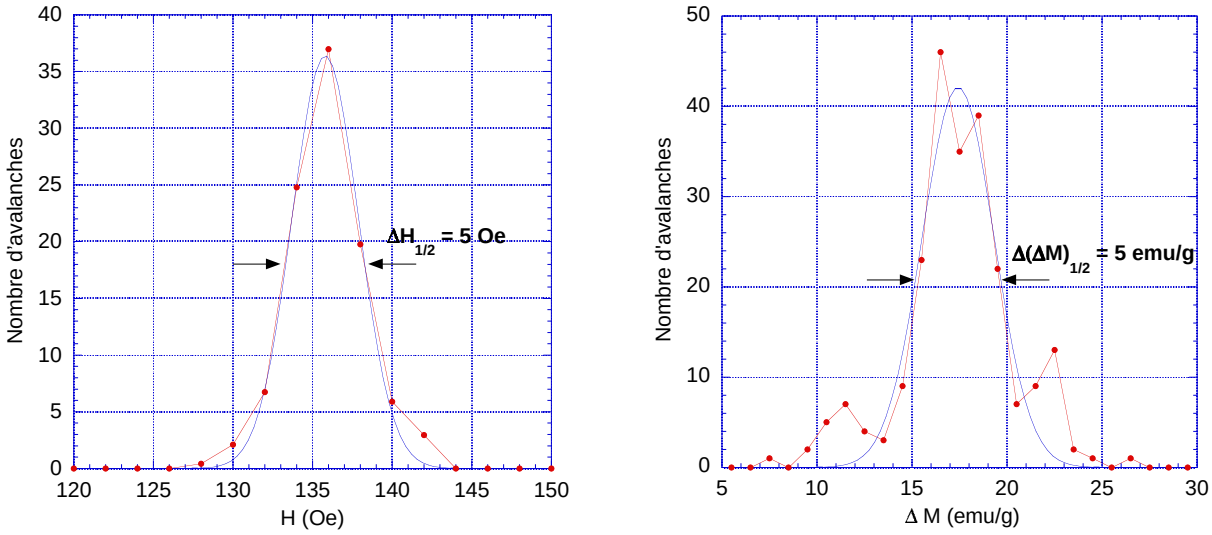
L'étude des avalanches sur plusieurs centaines de cycles d'hystérésis pour deux échantillons différents nous a permis de déterminer les distributions des champs auxquels ont lieu les avalanches.

Pour un échantillon donné, dans des conditions expérimentales données (température, vitesse

de balayage en champ), les avalanches mesurées sont très reproductibles. De plus, à très basse température (en-dessous de $200\ mK$) et pour les deux échantillons, alors que le champ de l'avalanche principale est de l'ordre de $140\ Oe$, la distribution de champs d'avalanche peut facilement être ajustée à une gaussienne d'écart-type inférieur à $5\ Oe$ (Voir Figure 7.3(a)). Cette valeur pour l'écart-type est du même ordre que l'erreur de détermination du champ d'avalanche induite par notre méthode de détection des avalanches.

Lorsque le retournement total a lieu en plusieurs avalanches, la distribution des deuxième et troisième champs d'avalanche est plus large: l'écart-type est alors d'environ $10\ Oe$.

L'étroitesse des distributions considérée ici va nous permettre d'étudier de façon précise l'évolution des champs d'avalanche avec la température et la vitesse de balayage en champ. Notons que les avalanches et leur distribution sont identiques quel que soit le signe du champ appliqué.



(a) (b)

FIG. 7.3: *Nombre d'avalanches détectées : (a) au champ H, par intervalle de$2\ Oe$. Trait plein: ajustement de la courbe par une gaussienne d'équation $36.4 \exp\left(-\left(\frac{H-136}{2.96}\right)^2\right)$. (b) de taille ΔM, par intervalle de $1\ emu.g^{-1}$. Trait plein: ajustement de la courbe par une gaussienne d'équation $42.1 \exp\left(-\left(\frac{\Delta M-17.4}{2.67}\right)^2\right)$. Résultats obtenus sur un ensemble de 237 cycles, à $150\ mK$ pour l'échantillon de 1.68 mg. La mesure a été réalisée avec un pas en champ de $\Delta H = 1\ 0e$ toutes les 2.5 s, soit $v = 0.4\ Oe.s^{-1}$.*

Il est aussi intéressant d'étudier la taille des avalanches. Les distributions obtenues pour les tailles d'avalanches sont plus larges que celles relatives aux champs d'avalanches. Cependant, elles sont symétriques et sont donc bien caractérisées par leur valeur moyenne.

7.3 Comportement des avalanches

Nous avons étudié le comportement des avalanches pour plusieurs échantillons dans la direction de facile aimantation en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux: la température, la vitesse de balayage en champ et l'aimantation de départ de l'échantillon.
Dans cette étude, il intervient des paramètres supplémentaires comme la taille de l'échantillon ou son coefficient de champ démagnétisant.
Notons que nous n'avons pu mener une étude systématique (en fonction de la température, de la vitesse de balayage et de l'aimantation) que sur l'échantillon de 0.818 mg.

Pour simplifier les notations, nous désignerons chacune des conditions expérimentales de la façon suivante (Voir Tableau 7.1):

- *Ech1a*: Echantillon de 0.818 mg mesuré en aimantation relative, avec une rampe continue en champ de vitesse $\mathbf{v = 38\ Oe.s^{-1}}$.

- *Ech2a*: Echantillon de 1.68 mg mesuré en aimantation relative, avec une rampe semi-continue en champ de vitesse moyenne $\mathbf{v = 0.4\ Oe.s^{-1}}$.

- *Ech2b*: Echantillon de 1.68 mg mesuré en aimantation relative, avec une rampe semi-continue en champ de vitesse moyenne $\mathbf{v = 0.05\ Oe.s^{-1}}$.

Pour ces trois échantillons, des centaines de cycles ont été mesurés et toutes les données présentées sont les valeurs moyennes obtenues.

- *Ech1b*: Echantillon de 0.818 mg mesuré en valeur absolue avec un pas de $10\ Oe$ toutes les $130\ s$ soit une vitesse moyenne $\mathbf{v = 0.07\ Oe.s^{-1}}$.

- *Ech3*: Echantillon mesuré au micro-SQUID de masse de l'ordre du μg. En l'absence d'autre indication, la rampe en champ utilisée avait une vitesse $\mathbf{v = 350\ Oe.s^{-1}}$.

Si d'autres conditions expérimentales ont été utilisées, elles seront alors précisées.

Echantillon	Masse	Mesure	Balayage	v ($Oe.s^{-1}$)	N (cgs)
Ech1a	0.818 mg	Relative	Rampe continue	38	∼1
Ech1b	0.818 mg	Absolue	Pas en champ	0.07	∼1
Ech2a	1.68 mg	Relative	Rampe semi-continue	0.4	∼1
Ech2b	1.68 mg	Relative	Rampe semi-continue	0.05	∼1
Ech3	≈ 1 μg	Relative	Rampe continue	350	∼2.5

TAB. 7.1: *Récapitulatif des conditions expérimentales de mesure des avalanches.*

Il est important de noter que les échantillons de 0.818 mg et de 1.68 mg (*Ech1* et *Ech2*) sont tout deux en forme d'aiguille et possèdent donc un coefficient de champ démagnétisant N voisin de $1\ (emu.cm^{-3})^{-1}$ dans la direction de l'aiguille, qui est aussi notre direction de mesure.

L'échantillon 3 ne possède pas cette forme allongée: on s'attend donc à un coefficient de champ démagnétisant plus élevé. Le rapport $\frac{\text{longueur}}{\text{largeur}}$ mesuré est de l'ordre de 2: ceci nous donne, dans le modèle de l'ellipsoïde $N \approx 2.5\ (emu.cm^{-3})^{-1}$.

La Figure 7.4 représente une partie d'un cycle d'hystérésis mesuré à $100\ mK$ sur l'échantillon *Ech1b*. Sur cette Figure, l'ensemble des notations que nous utiliserons pour décrire les avalanches est récapitulé, à savoir:

- H_{aval1} et H_{aval2}: les champs auxquels ont lieu la première et la deuxième avalanche.
- ΔM: la taille de l'avalanche.
- M_b: la valeur de l'aimantation avant l'avalanche.
- M_{start}: la valeur de l'aimantation à $H = 0$.

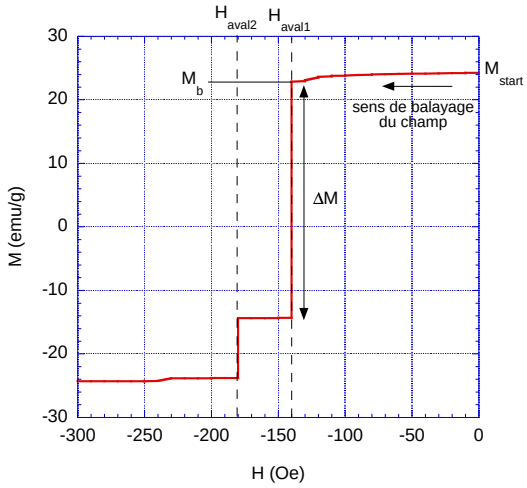


FIG. 7.4: *M vs. H à $100\ mK$ pour l'échantillon Ech1b, après saturation en champ positif ($H = 2000\ Oe$) et pour des champs décroissants.*

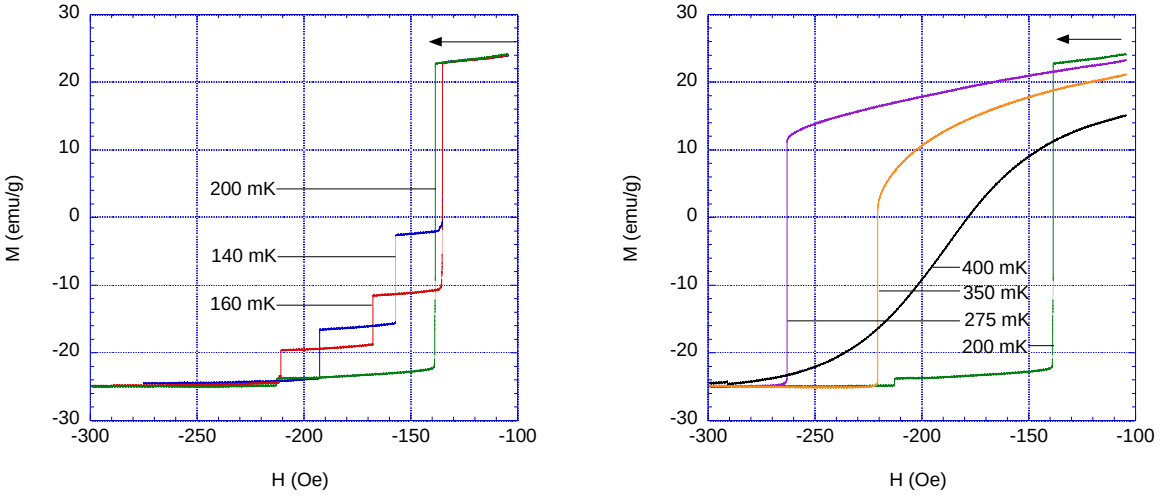
Par la suite, nous utiliserons la convention suivante pour les signes: l'échantillon est saturé en champ positif et on s'intéresse à la partie du cycle d'hystérésis correspondant aux champs décroissants.
L'aimantation M_b est donc positive, alors que les champs auxquels ont lieu les avalanches sont négatifs. Toutefois, le plus souvent, nous considèrerons la valeur absolue des champs d'avalanche.

Nous appellerons champ coercitif le champ pour lequel l'aimantation est nulle.

7.3.1 Comportement des avalanches avec la température

Notons tout d'abord que les cycles d'hystérésis disparaissent au-dessus de $800\ mK$ et que les avalanches diparaissent au-dessus de $400\ mK$ (Voir Figure 7.5).

De plus, les cycles sont réalisés entre $-2000\ Oe$ et $+2000\ Oe$[2] . A ces valeurs du champ, l'aimantation est la même quelle que soient les températures considérées ($T < 800\ mK$) et est voisine de $25\ emu.g^{-1}$, ce qui correspond à un moment de $3.6\ \mu_B$.



(a) $T \leq 200\ mK$ (b) $T \geq 200\ mK$

FIG. 7.5: *M vs. H pour l'échantillon Ech2a. (a) $T < 200\ mK$: H_{aval1} est constant et plusieurs avalanches ont lieu. (b) $T > 200\ mK$: Les avalanches ont lieu à des champs plus élevés et disparaissent à $400\ mK$.*

Très basses températures: $T < 200\ mK$

Nous allons dans un premier temps nous intéresser au champ auquel a lieu la première avalanche $|H_{aval1}|$. Sa dépendance avec la température est représentée par les symboles pleins sur la Figure 7.6(a).

En-dessous de $200\ mK$, ce champ est indépendant de la température, quel que soit l'échantillon observé (Voir aussi Figure 7.5(a)). Il vaut $140\ Oe$ pour les échantillons 1 et 2 et $100\ Oe$ pour l'échantillon 3.

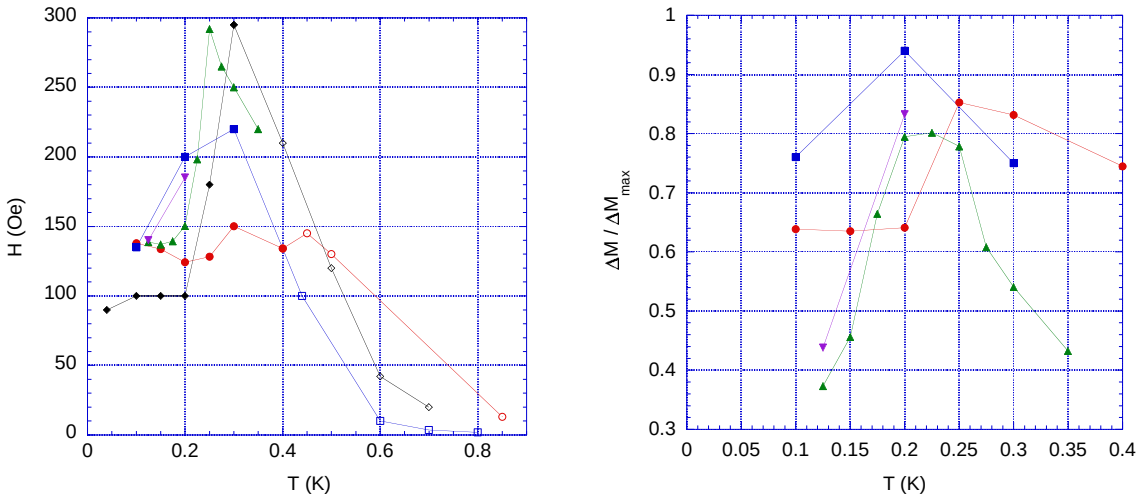
L'aimantation étant homogène avant l'avalanche (échantillon quasi-saturé), nous pouvons estimer le champ interne de l'échantillon avant la première avalanche: l'aimantation avant l'avalanche est voisine de $M_b = 24\ emu.g^{-1} = 37\ emu.cm^{-3}$ et pour les échantillons 1 et 2, $N \approx 1\ (emu.cm^{-3})^{-1}$. Il en résulte un champ interne $H_{i_{aval}} = H_{aval1} - NM_b \approx -170\ Oe$. Pour l'échantillon 3, le champ d'avalanche $|H_{aval1}|$ est plus faible, mais N est plus élevé: en estimant

2 – *Sauf pour les échantillons mesurés au micro-SQUID pour lesquels le champ maximum appliqué vaut $1.4\ T$.*

N de l'ordre de $2.5\ (emu.cm^{-3})^{-1}$, le champ interne obtenu vaut $H_{i_{aval}} \approx -170\ Oe$.

Il semble donc que, à basse température, le champ d'avalanche $H_{i_{aval}}$ soit indépendant des conditions expérimentales, à savoir la taille de l'échantillon, la température et la vitesse de balayage en champ (Voir aussi Figure 7.9(a)).

De plus, à ces basses températures, la première avalanche n'est pas complète: une seconde avalanche est observée dans plus de $80\ \%$ des cycles à un champ d'avalanche $|H_{aval2}|$ de l'ordre de $170\ Oe$ (Voir Figure 7.7).



(a) (b)

FIG. 7.6: *(a) H vs. T. Symboles pleins: Champ de la première avalanche. Symboles vides: Champ coercitif, pour des températures où aucune avalanche n'est observée. (b) $\Delta M/\Delta M_{max}$ vs. T: Taille de la première avalanche normalisée par rapport à la taille maximum $\Delta M_{max} = 2M_{sat}$ d'avalanche observable. Cercles rouges: Ech1a. Carrés bleus: Ech1b. Triangles verts: Ech2a. Triangles inversés violets: Ech2b. Losanges noirs: Ech3.*

Températures intermédiaires: $200\ mK < T < 800\ mK$

Au-dessus de $200\ mK$, le champ d'avalanche $|H_{aval1}|$, qui est alors aussi le champ coercitif, augmente lorsque la température augmente (Voir Figure 7.5(b)). Il atteint un maximum à environ $300\ mK$ avant de décroître jusqu'à la température de disparition des avalanches (entre $300\ mK$ et $400\ mK$ selon les échantillons). Sur la Figure 7.6(a), le champ coercitif mesuré lorsque les avalanches n'ont plus lieu est représenté par des cercles vides. Ce champ coercitif décroît lui aussi avec la température jusqu'à s'annuler à environ $800\ mK$.

Cependant, l'échantillon *Ech1a* (rampe continue de vitesse $v = 38\ Oe.s^{-1}$ ne présente pas une dépendance aussi claire: le maximum de $|H_{aval1}|$ est faible $150\ Oe$, contre plus de $200\ Oe$ pour les autres conditions de mesure (que la vitesse de balayage soit plus lente ou plus rapide). De plus la diminution du champ coercitif commence seulement au-dessus de $500\ mK$.

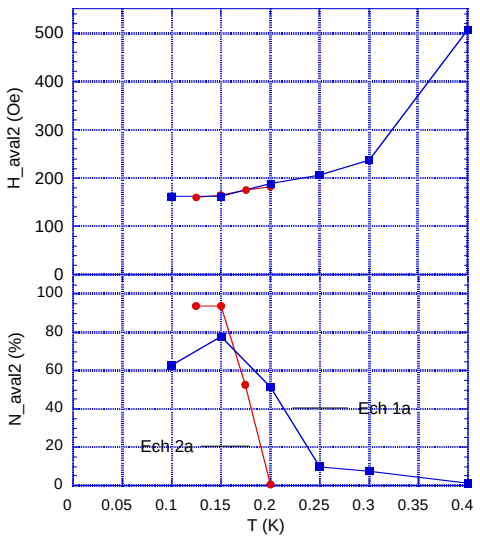


FIG. 7.7: *En haut: Champ de la deuxième avalanche* $|H_{aval2}|$ *vs* T*. En bas: Pourcentage de cycles dans lesquels une deuxième avalanche a lieu* N_{aval2} *vs.* T*. Les carrés bleus correspondent à l'Ech1a (0.818 mg, rampe continue,* $v = 38\ Oe.s^{-1}$*), les points rouges à l'Ech2a (1.68 mg, rampe semi-continue,* $v = 0.4\ Oe.s^{-1}$*).*

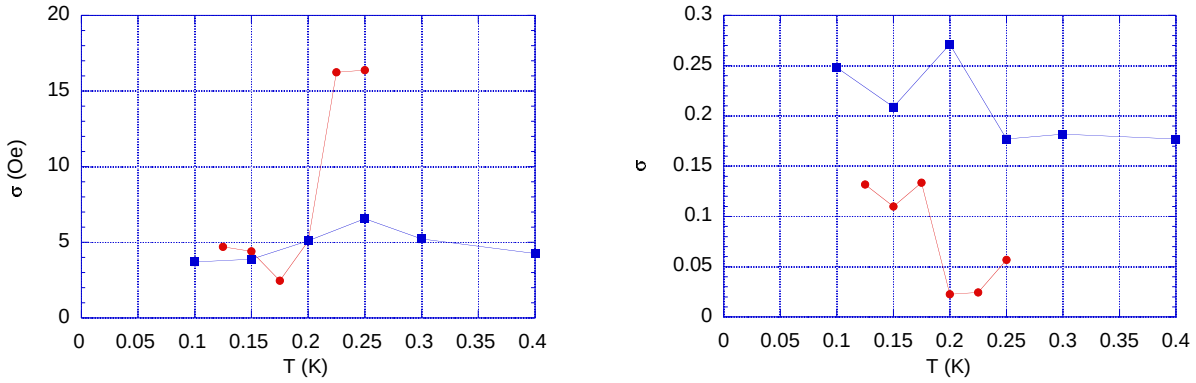
Distribution des champs d'avalanche

Nous avons déterminé les distributions des champs d'avalanche à partir de centaines de cycles d'hystérésis sur les échantillons *Ech1a* et *Ech2a*.

La taille de la distribution des champs d'avalanche ne semble pas évoluer significativement avec la température (Voir Figure 7.8(a)). Toutefois, les deux échantillons étudiés ne donnent pas le même résultat: l'*Ech1a* montre une stagnation de l'écart-type $\sigma(H_{aval1})$ de la distribution à environ $5\ Oe$, alors que l'*Ech2a* montre un élargissement de la distribution au-dessus de $200\ mK$ avec $\sigma(H_{aval1}) \approx 15\ Oe$.
Cette différence de comportement de la distribution peut être mise en relation avec les écarts observés dans la valeur moyenne du champ de l'avalanche. Il serait nécessaire de faire des mesures complémentaires pour conclure sur ce point.

La probabilité d'observer une deuxième avalanche diminue très rapidement au-dessus de $150\ mK$ (Voir Figure 7.7) pour les deux échantillons *Ech1a* et *Ech2a*, et elle est quasi-nulle au-dessus de $200\ mK$.
De plus, $|H_{aval2}|$ augmente avec la température, alors que la taille de l'avalanche correspondante diminue. En effet, lorsque la température augmente, la propagation de la première avalanche est facilitée par l'accroissement de l'activation thermique. Plus la température est haute, et plus le retournement de l'aimantation est complet à la fin de la première avalanche. Il en résulte une

seconde avalanche qui, si elle existe, est de taille réduite.



(a) $\sigma(H_{aval1})$ *vs.* T (b) $\sigma(\Delta M/2M_{sat})$ *vs.* T

FIG. 7.8: *(a) Ecart-type de la distribution des champs de la première avalanche* $\sigma(H_{aval1})$ *vs.* T. *(b) Ecart-type réduit de la distribution de taille des avalanches* $\sigma(\Delta M/2M_{sat})$ *vs.* T *Les carrés bleus correspondent à l'Ech1a, les points rouges à l'Ech2a.*

Taille des avalanches

L'évolution de la taille de la première avalanche en fonction de la température est représentée sur la Figure 7.6(b). Sur ce graphique, la taille des avalanches est normalisée par rapport à sa taille théorique maximale, à savoir $2M_{sat}$ [3] .

Les avalanches ont leur taille maximale autour de $200\ mK$, correspondant à un retournement d'environ $90\ \%$ de l'aimantation. En effet, à très basse température ($T < 200\ mK$), l'énergie thermique est faible et ne suffit pas à provoquer un retournement complet de l'aimantation. En revanche, à plus haute température ($T > 300\ mK$), cette énergie thermique a permis à un grand nombre de spins de se retourner avant que l'avalanche n'ait lieu. L'aimantation a donc déjà relaxé avant l'avalanche: la taille de l'avalanche est réduite. Ces résultats sont en accord avec les observations faites au paragraphe précédent sur la présence d'une deuxième avalanche.
Une nouvelle fois, l'*Ech1a* présente un "retard" par rapport aux autres mesures: la taille maximum des avalanches est obtenue à $250\ mK$.
Malheureusement, nous ne pouvons comparer ces résultats sur la taille des avalanches à l'*Ech3*, plus petit, nos mesures micro-SQUID n'étant pas assez poussées pour déterminer la taille des avalanches.

La distribution de taille des avalanches est relativement large (Voir Figure 7.8(b)): l'écart-type normalisé $\sigma(\Delta M/2M_{sat})$ est de l'ordre de 0.1 pour l'*Ech2a* contre 0.2 pour l'*Ech1a*. La

3 – M_{sat} *désigne ici l'aimantation maximale avant le cycle, sous un champ de* $2000\ Oe$, *et non l'aimantation à saturation égale à* $4\mu_B$.

différence entre les deux échantillons n'est pas caractéristique ici, les deux types de mesures ne présentant pas la même précision. Cet écart-type semble toutefois diminuer lorsque la température augmente.
Le processus d'arrêt de l'avalanche peut en effet être considéré comme plus aléatoire aux plus basses températures: l'énergie thermique n'étant pas suffisante, l'avalanche est piégée dès qu'elle rencontre un défaut. A l'inverse, à plus haute température, l'énergie thermique est suffisante pour permettre la propagation de l'avalanche au-delà des petits défauts: l'avalanche s'arrêtera alors sur des centres de piégeage plus importants. Ces derniers étant moins nombreux, l'avalanche aura plus de chances d'être piégée au même endroit d'un cycle à l'autre.

7.3.2 Comportement des avalanches avec la vitesse de balayage en champ

La valeur $|H_{aval1}|$ du champ de la première avalanche en fonction de la vitesse de balayage est représentée sur la Figure 7.9 à deux températures différentes: $100\ mK$ et $200\ mK$.

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, à $100\ mK$, une fois corrigé du champ démagnétisant, le champ de la première avalanche H_{iaval1} peut être considéré comme indépendant de la vitesse de balayage.

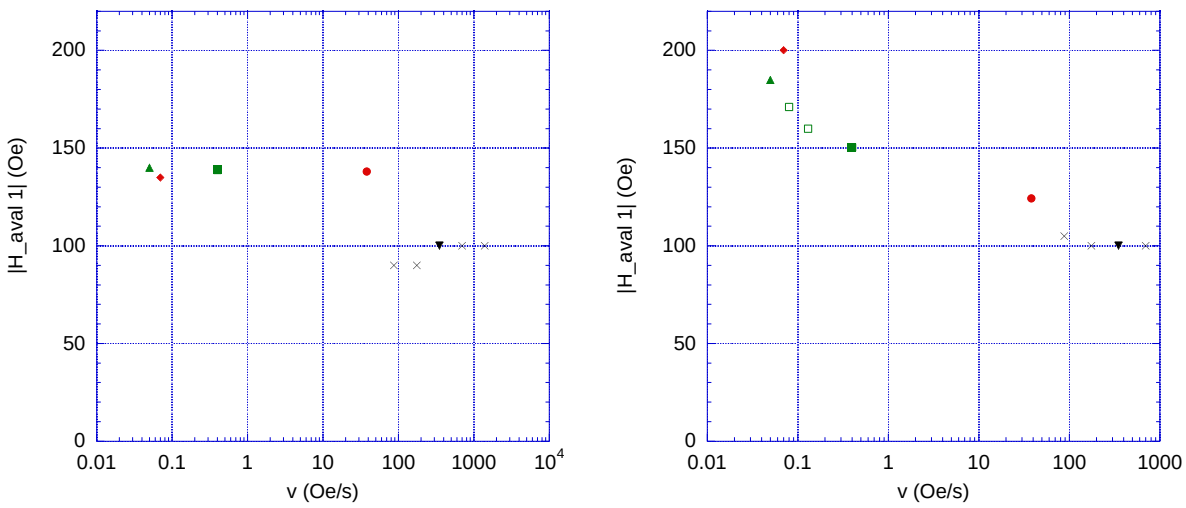
A $200\ mK$, une forte dépendance de $|H_{aval1}|$ avec la vitesse est observée: plus le balayage est lent, plus le champ auquel a lieu l'avalanche est élevé. Pour des vitesses supérieures à $30\ Oe.s^{-1}$, H_{aval1} atteint alors sa valeur basse-température.

A l'inverse, pour des températures supérieures à $300\ mK$ (c'est-à-dire au-delà du maximum de champ d'avalanche - voir Figure 7.6(a)), le champ $|H_{aval1}|$, qui est aussi le champ coercitif, est d'autant plus élevé que la vitesse de balayage est grande.

Ces observations peuvent être comprises en termes de relaxation de l'aimantation:

- A très basse température, $100\ mK$, la relaxation de l'aimantation est très lente: les différentes vitesses de balayage auxquelles nous avons travaillé sont très grandes devant le temps de relaxation de l'échantillon. Aucune dépendance de l'aimantation avant le saut avec la vitesse de balayage en champ n'est donc observée. Par suite, le champ d'avalanche est lui aussi indépendant de la vitesse de balayage.

- A $200\ mK$, lorsque la vitesse de balayage est faible, l'activation thermique est suffisante pour permettre à l'aimantation de relaxer. Le retournement des spins a lieu par petits paquets à chaque instant durant le balayage en champ. Le mécanisme de réaction en chaîne de l'avalanche est alors retardé: l'avalanche a lieu à des champs d'autant plus élevés que le balayage est lent et donc que l'aimantation avant le saut M_b est faible.
Par contre, lorsque le balayage est rapide (ici $v > 30\ Oe.s^{-1}$), l'échantillon se retrouve dans le cas précédent: la vitesse de balayage est trop élevée devant les temps caractéristiques du sys-



(a) $T = 100\ mK$ (b) $T = 200\ mK$

FIG. 7.9: $|H_{aval1}|$ *vs* v *en échelle semi-logarithmique pour différents échantillons. Cercle rouge: Ech1a. Losange rouge: Ech1b. Carré plein vert: Ech2a. Triangle vert: Ech2b. Triangle inversé noir: Ech3. Carrés verts vides: Echantillon de 1.68 mg à plusieurs vitesses. Croix noires: Echantillon micro-SQUID à plusieurs vitesses. Le décrochement du champ d'avalanche observé sur la Figure (a) est supprimé lorsque l'on réalise les corrections de champ démagnétisant, qui sont différentes entre les échantillons 1 et 2 et les échantillons mesurés au micro-SQUID.*

tème. H_{aval1} atteint sa valeur basse température et ne varie plus lorsqu'on continue à augmenter la vitesse de balayage.

- Aux plus hautes températures, le comportement observé est plus classique et n'est plus propre au phénomène d'avalanches. Plus la vitesse de balayage est faible, plus l'aimantation a le temps de se retourner à chaque champ et donc plus le champ coercitif est faible.

Il serait intéressant d'étudier le comportement des distributions de champ et de taille des avalanches en fonction de la vitesse de balayage, mais nous n'avons pas le nombre de données nécessaire à l'obtention de résultats fiables.

7.3.3 Comportement des avalanches avec l'aimantation

Etant donnée l'importance apparente de la relaxation sur les avalanches, nous avons cherché à étudier la dépendance des caractéristiques de l'avalanche (champ et taille) en fonction de l'état d'aimantation de l'échantillon.

Pour cela nous avons préparé différents états d'aimantation initiale par la procédure suivante: l'échantillon est chauffé en l'absence de champ magnétique à environ $2\ K$ de sorte que son

aimantation rémanente soit nulle[4] . Les courbes d'aimantation M *vs.* H étant connues à cette température, un champ magnétique est appliqué de façon à atteindre l'aimantation souhaitée. L'état d'aimantation est alors gelé en refroidissant brusquement l'échantillon jusque $100\ mK$ puis en supprimant le champ magnétique. Nous pouvons alors mesurer l'aimantation en fonction du champ appliqué.

Nous avons réalisé deux séries de mesures sur l'échantillon de 0.818 mg, l'une en valeur absolue avec un pas en champ $\Delta H = 10\ Oe$ toutes les $85\ s$, soit $v_{moy} = 0.12\ Oe.s^{-1}$ (Voir Figure 7.10(a)), et l'autre en valeur relative avec une rampe en champ de vitesse $v = 9.6\ Oe.s^{-1}$ (Voir Figure 7.10(b)).
Les résultats semblent reproductibles, mais nous nous n'avons pu répéter ces mesures suffisamment pour obtenir la distribution des avalanches, le processus expérimental étant assez complexe et long.

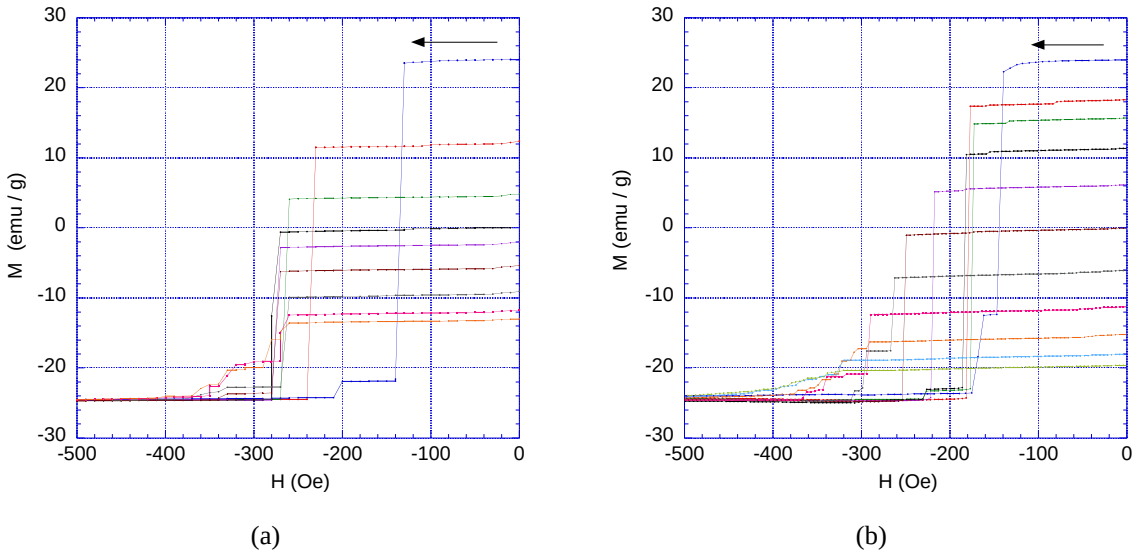
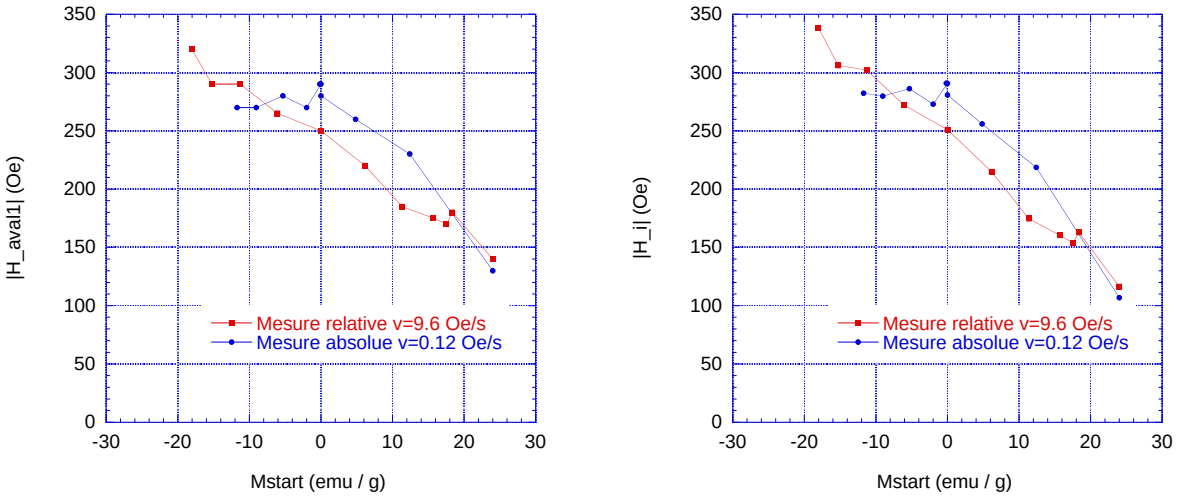


FIG. 7.10: *M vs H à $100\ mK$ à différentes aimantations de départ pour l'échantillon de 0.818 mg et pour deux vitesses de balayage: (a) Mesures absolues avec un pas $\Delta H = 10\ Oe$ toutes les $85\ s$, soit $v_{moy} = 0.12\ Oe.s^{-1}$. (b) Mesures relatives avec une rampe de vitesse $v = 9.6\ Oe.s^{-1}$.*

Les graphiques de la Figure 7.10 montrent que quel que soit l'état d'aimantation M_{start} en champ nul, les avalanches ont toujours lieu. Cependant, lorsque l'aimantation à $H = 0$ est déjà négative (notamment pour $M_{start} < -10\ emu.g^{-1}$), un grand nombre de petites avalanches est observé, qui semblent s'apparenter à des sauts de Barkhausen classiques.
De plus, quel que soit l'état d'aimantation de départ, l'aimantation atteint $-M_{sat}$ au voisinage de $-500\ Oe$.

4– *L'absence de boîte à $1\ K$ sur la diluette nous empêche de chauffer au-dessus de $T_c = 3\ K$ et d'atteindre le régime paramagnétique.*



(a) $|H_{aval1}|$ *vs* M_{start} (b) $|H_i|$ *vs.* M_{start}

FIG. 7.11: $|H|$ *vs.* M_{start} *pour l'échantillon de 0.818 mg, à* $100\ mK$ *et pour des vitesses de balayage de* $9.6\ Oe.s^{-1}$ *et* $0.12\ Oe.s^{-1}$ *(Voir Figure 7.10).* M_{start} *désigne l'aimantation en champ nul. Le champ interne* $H_i = H_{aval1} - NM_b$ *a été calculé avec un coefficient de champ démagnétisant* $N = 0.64\ cgs$ *(Voir Tableau 3.1 au Chapitre 3, Paragraphe 3.1.1).*

La Figure 7.11(a) représente la variation du champ de la première avalanche $|H_{aval1}|$ en fonction de l'état d'aimantation initial M_{start}, pour les deux vitesses de balayage en champ étudiées.
L'amplitude du champ H_{aval1} augmente dans les deux cas quand M_{start} diminue, ce qui confirme la description faite au paragraphe précédent: la relaxation de l'aimantation favorise un champ d'avalanche plus élevé. La différence observée entre les deux vitesses de balayage ne semble pas significative: une étude plus approfondie serait nécessaire pour conclure sur ce point.

Nous avons corrigé H_{aval1} du champ démagnétisant moyen, mais cela n'apporte pas d'information supplémentaire (Voir Figure 7.11(b)). En particulier, les avalanches n'ont pas lieu à un champ interne $H_{i_{aval}} = H_{aval1} - NM_b$ constant. Ceci peut s'expliquer, car lorsque l'aimantation n'est pas saturée, les corrections de champ démagnétisant ne sont en général pas pertinentes: elles représentent un champ moyen, alors que la structure en domaines crée de grosses fluctuations de champ interne à l'intérieur de l'échantillon.

La taille des avalanches ΔM quant à elle décroît lorsque M_{start} diminue (Voir Figure 7.12). Il n'y a ici aucune surprise puisque la taille maximum possible de l'avalanche diminue avec M_{start}. Toutefois, il est intéressant de noter que les deux vitesses de balayage donnent les mêmes valeurs de ΔM. De plus, ΔM semble varier linéairement avec M_{start}, au bruit de mesure près, jusqu'à l'observation d'un comportement type Barkhausen évoqué ci-dessus.

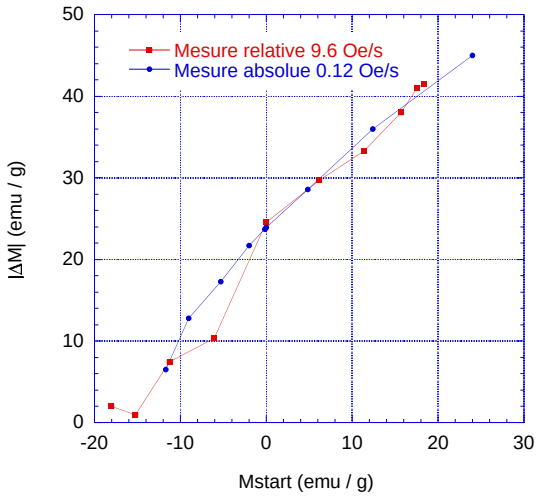


FIG. 7.12: *ΔM vs. M_{start}, où M_{start} désigne l'aimantation en champ nul, pour l'échantillon de 0.818 mg, à $100\ mK$ et pour des vitesses de balayage de $9.6\ Oe.s^{-1}$ et $0.12\ Oe.s^{-1}$ (Voir Figure 7.10).*

7.4 Phénoménologie des avalanches dans Mn-radical

7.4.1 Récapitulatif des résultats obtenus

Après saturation de l'échantillon, deux types de comportement selon que $T < 200\ mK$ ou $T > 200\ mK$:

- Champ d'avalanche constant en-dessous de $200\ mK$ correspondant à un champ interne $H_{i_{aval}} \approx 170\ Oe$. Indépendant de la vitesse de balayage et de la taille de l'échantillon.
- A partir de $200\ mK$, variation non monotone du champ coercitif H_c: H_c maximum à environ $250\ mK$ et voisin de $300\ Oe$.
- Taille de l'avalanche maximale à $200\ mK$, équivalente au retournement de $90\ \%$ de l'aimantation.
- Existence d'une seconde, voire troisième avalanche en-dessous de $200\ mK$.
- Distribution des champs d'avalanche symétrique et relativement étroite à basse température: Ecart-type voisin de $5\ Oe$. Par contre, distribution des tailles d'avalanche assez large: Ecart-type de l'ordre de $15\ \%$.
- A $200\ mK$, diminution de $|H_{aval1}|$ jusqu'à sa valeur basse température lorsque la vitesse de balayage augmente. A $T > 250\ mK$, augmentation du champ coercitif avec la vitesse de balayage.

A $100\ mK$, augmentation de $|H_{aval1}|$ lorsque l'aimantation en champ nul M_{start} diminue.

7.4.2 Retournement de l'aimantation et champ coercitif

Nous allons dans cette partie comparer les résultats obtenus pour les avalanches dans les chaînes de Mn-radical avec d'autres composés.

Modèle de Kurkijärvi

Ce modèle a été proposé en 1972 [87] pour traiter le franchissement d'une barrière dans un SQUID avec une jonction Josephson: il considère deux états d'équilibre séparés par une barrière d'anisotropie.
Il a été repris notamment par W. Wernsdorfer [12] pour étudier le retournement de l'aimantation de particules magnétiques. Nous allons reprendre son approche et comparer ses résultats avec notre système.
Soit une barrière d'énergie E_0, qui sépare deux états d'équilibre. A température non nulle, cette barrière peut être franchie par activation thermique. L'application d'un champ magnétique H favorise un des deux états d'équilibre en réduisant la hauteur de barrière. Cette dernière peut alors s'exprimer, dans l'approximation des petites hauteurs de barrière:

$$\Delta E = E_0\, h^{\alpha} \qquad \text{avec } h = 1 - H/H^0_{sw} \qquad ,\ h << 1 \tag{7.1}$$

où H^0_{sw} est le champ de retournement de l'aimantation à $T = 0$
α est un exposant voisin de 1.5

En supposant que la probabilité de passage suit une loi d'Arrhenius, on peut déduire la distribution du champ de retournement. Cette distribution n'est pas symétrique. Sa valeur la plus probable $\bar{H}_{sw}$ et l'écart-type σ sont alors donnés par:

$$\bar{H}_{sw} \approx H^0_{sw}\left(1 - \left[\frac{k_B T}{E_0}\ln\left(\frac{cT}{vh^{\alpha-1}}\right)\right]^{1/\alpha}\right) \tag{7.2}$$

$$\sigma \approx H^0_{sw}\frac{1}{\alpha}\left(\frac{k_B T}{E_0}\right)^{1/\alpha}\left[\ln\left(\frac{cT}{vh^{\alpha-1}}\right)\right]^{(1-\alpha)/\alpha} \tag{7.3}$$

où $c = \dfrac{k_B H^0_{sw}\Gamma_0}{\alpha E_0}$
$h = 1 - H/H^0_{sw}$
v est la vitesse de balayage en champ
Γ_0 est le taux de passage en l'absence de barrière, tel que $\Gamma = \Gamma_0 \exp(-\Delta E/k_B T)$

En choisissant $\alpha = 1.5$, l'Equation (7.2) donne un champ de retournement moyen $\bar{H}_{sw}$ qui augmente lorsque la température diminue ou lorsque la vitesse de balayage augmente.
L'écart-type σ de la distribution (Equation (7.3)) quant à lui augmente avec la température et la vitesse de balayage en champ.

Nous n'avons pas assez de données pour tenter d'ajuster ce modèle à trois paramètres (H_{sw}^0, E_0 et Γ_0) à nos résultats. De plus, ce modèle est surtout adapté pour décrire le retournement dans des systèmes monodomaines, donc nanoscopiques et non dans les systèmes macroscopiques comme le nôtre. Nous pouvons simplement remarquer que les comportements du champ de retournement déduits des Equations (7.2) et (7.3) correspondent qualitativement au comportement observé du champ d'avalanche dans la chaîne de Mn-radical au-dessus de $200\ mK$. Ceci confirme le rôle de l'activation thermique au-delà de $200\ mK$ dans le retournement de l'aimantation.

Comparaison avec les composés désordonnés

Les avalanches ont surtout été observées dans des matériaux amorphes, dilués ou désordonnés.
Plusieurs exemples montrent un maximum de champ coercitif comme dans la chaîne de Mn-radical. Malheureusement, il ne semble pas que les phénomènes à l'origine de ce comportement puissent s'adapter au cas de la chaîne de Mn-radical ...

1. Dans les films de Gd [88], le maximum du champ coercitif H_c correspond à une transition de réorientation des moments liée à la variation de l'anisotropie avec la température. Cette transition se manifeste également par un pic en susceptiblité alternative en fonction de la température. Nous pouvons donc d'hors-et-dejà exclure ce type de phénomène dans la chaîne de Mn-radical.

2. Dans les poudres de $N - Fe - B$ [89], des avalanches apparaissent aussi à basse température, mais elles ne sont pas complètes. Le champ coercitif possède également un maximum, autour de $11\ K$. Mais les auteurs relient ce comportement à la transition ferromagnétique qui existe dans le Bore autour de cette température: le Bore étant un matériau mou, les grains riches en Bore se retournent plus vite induisant ensuite une avalanche. Nos échantillons étant monocristallins, il paraît difficile d'envisager ce phénomène dans la chaîne de Mn-radical.

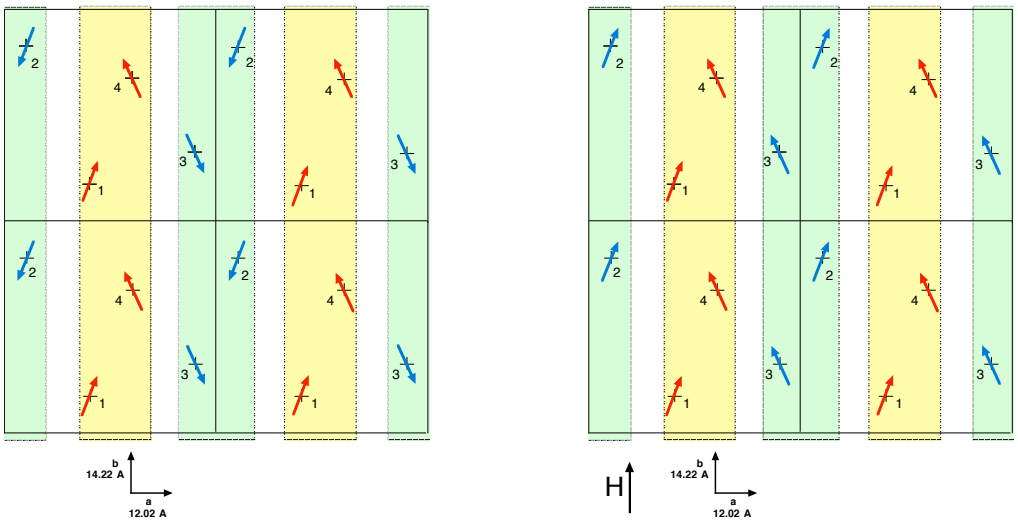
3. Le matériau amorphe $TbFe_2$ est étudié depuis une trentaine d'années dans le cadre de la théorie de l'anisotropie magnétique aléatoire, "Random Magnetic Anisotropy" [90]. $TbFe_2$ présente une transition de phase autour de $400\ K$. L'interaction d'échange entre les atomes de Fe est ferromagnétique, alors que l'interaction entre le Tb et le Fe est

antiferromagnétique. L'ordre obtenu est spérimagnétique. Le champ coercitif augmente considérablement en-dessous de $120\ K$ pour atteindre un maximum à $5\ K$ de l'ordre de $3\ T$ [91]; ce phénomène est associé à l'apparition d'avalanches. Il peut être décrit par un modèle de type Kurkijärvi. En-dessous de $5\ K$, le champ coercitif diminue quand la température diminue et quand la vitesse de balayage augmente. Ce comportement est similaire à celui observé dans la chaîne de Mn-radical. Cependant, une nouvelle fois, le composé $TbFe_2$, par son état amorphe et son absence d'axe de facile aimantation, peut difficilement être directement comparé à la chaîne de Mn-radical.

4. Dans les matériaux désordonnés à base de $SmCo$ [92], des sauts de l'aimantation sont observés dans les cycles d'hystérésis à basse température. L'apparition des sauts de l'aimantation correspond à un maximum du champ coercitif en fonction de la température. En particulier, des études plus approfondies sur un monocristal de $SmCo_{3.5}Cu_{1.5}$ [93] ont montré que ces multiples sauts (plus de 10 sauts pour obtenir un retournement complet) sont reproductibles et qu'ils correspondent à un mouvement simultané (environ 1 ms pour un échantillon de quelques mm) des parois de domaines. La variation du champ coercitif en-dessous de $50\ K$ ne peut être décrite par un modèle d'activation thermique. D'après les auteurs, le mouvement de parois est généré par les fluctuations quantiques des parois entre domaines magnétiques [94], puis amplifié par effet d'avalanche.

7.4.3 Conclusions

Nous avons mis en évidence dans ce Chapitre l'existence d'un champ caractéristique auquel ont lieu les avalanches à très basse température. Ce champ, une fois corrigé des effets de champ démagnétisant, est indépendant des échantillons, de la température en-dessous de $200\ mK$ et de la vitesse à laquelle sont réalisés les cycles d'hystérésis.
Ceci est assez étonnant pour des échantillons macroscopiques. En effet, le retournement de l'aimantation est souvent gouverné par les défauts au sein du matériau et présente donc souvent des caractéristiques différentes d'un échantillon à l'autre (C'est le cas, par exemple, du fermion lourd UGe_2 étudié dans la Partie III au Chapitre 1).
Cependant, les matériaux moléculaires présentent une pureté rarement atteinte dans les autres types de matériaux. Il semble donc que le champ de retournement mesuré peut être considéré comme une propriété intrinsèque de la chaîne de Mn-radical. Nous allons donc tenter de comprendre l'origine de ce champ.



(a) Structure antiferromagnétique en champ nul (b) Structure ferromagnétique induite sous champ

FIG. 7.13: *Structure magnétique de la chaîne de Mn-radical dans le plan* $(\vec{a}, \vec{b})$*, voir Chapitre 4.*

Etapes du retournement

Nous avons vu au Chapitre 4 que, en champ nul, les composantes m_y du moment magnétique dans la chaîne Mn-radical sont orientés, selon les schémas de la Figure 7.13(a) et de la Figure 7.14:

- ferromagnétiquement entre eux au sein d'une même chaîne et entre chaînes du même type
- antiferromagnétiquement entre chaînes de type différent.

Sous champ appliqué dans la direction des chaînes (axe $\vec{b}$ ou direction y), un ordre ferromagnétique apparaît entre les composantes m_y du moment, selon le schéma de la Figure 7.13(b).

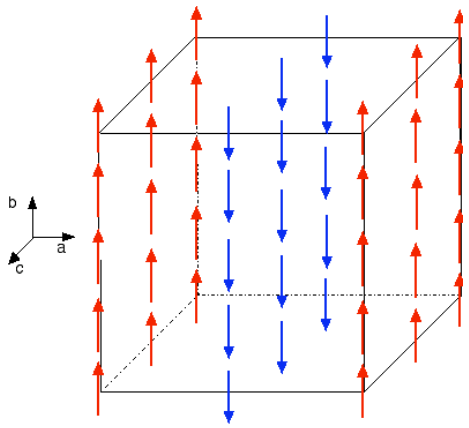


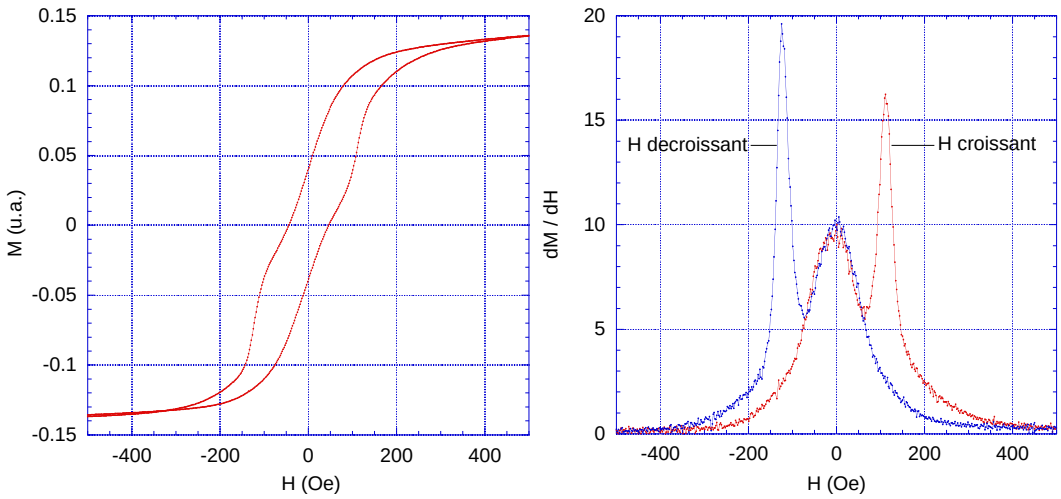
FIG. 7.14: *Schéma des composantes* m_y *du moment dans la configuration antiferromagnétique.*

Lorsque nous réalisons un cycle d'hystérésis avec un champ selon l'axe $\vec{b}$, le système traverse

les états d'équilibre suivants: dans l'état saturé, l'état d'équilibre est ferromagnétique. Lorsque le champ est voisin de 0, l'état d'équilibre est antiferromagnétique. Lorsque le champ augmente à nouveau, l'état d'équilibre devient ferromagnétique.

A haute température (c'est-à-dire quand l'activation thermique est suffisante), l'allure des cycles d'hystérésis et donc le type de retournement de l'aimantation va être liée à cette succession d'états d'équilibre. Nous pouvons alors supposer que le retournement va avoir lieu par plans de chaînes (Voir Figure 7.14).

L'application d'un champ transverse constant, tout en mesurant les cycles d'hystérésis selon l'axe $\vec{b}$ va dans le sens de cette hypothèse. Nous avons réalisé ce type de mesures sur un dispositif à micro-SQUID avec W. Wernsdorfer (Voir Paragraphe 2.1 de la Partie I).
A basse température, lors de cycles d'hystérésis dans la direction facile $\vec{b}$, l'application d'un champ transverse entraîne le retournement de l'aimantation en deux marches (Voir Figure 7.15(a)). L'une de ces marches a lieu en champ nul (Voir Figure 7.15(b)): cette forte relaxation peut s'expliquer par le retour vers l'état antiferromagnétique favorisé par le champ transverse.



(a) M *vs.* H (b) dM/dH *vs.* H

FIG. 7.15: *Cycle d'hystérésis à* $40\ mK$ *selon l'axe* $\vec{b}$ *en présence d'un champ transverse* $H_{tr} = 700\ Oe$ *avec une vitesse de balayage en champ selon* $\vec{b}$ *de* $140\ Oe.s^{-1}$*, réalisé au micro-SQUID avec W. Wernsdorfer (LLN).*

Origine du champ d'avalanche

A très basse température (et en l'absence de champ transverse), la relaxation de l'aimantation est très faible en champ nul. Le retournement ne peut donc pas être décrit par le mécanisme

évoqué ci-dessus.

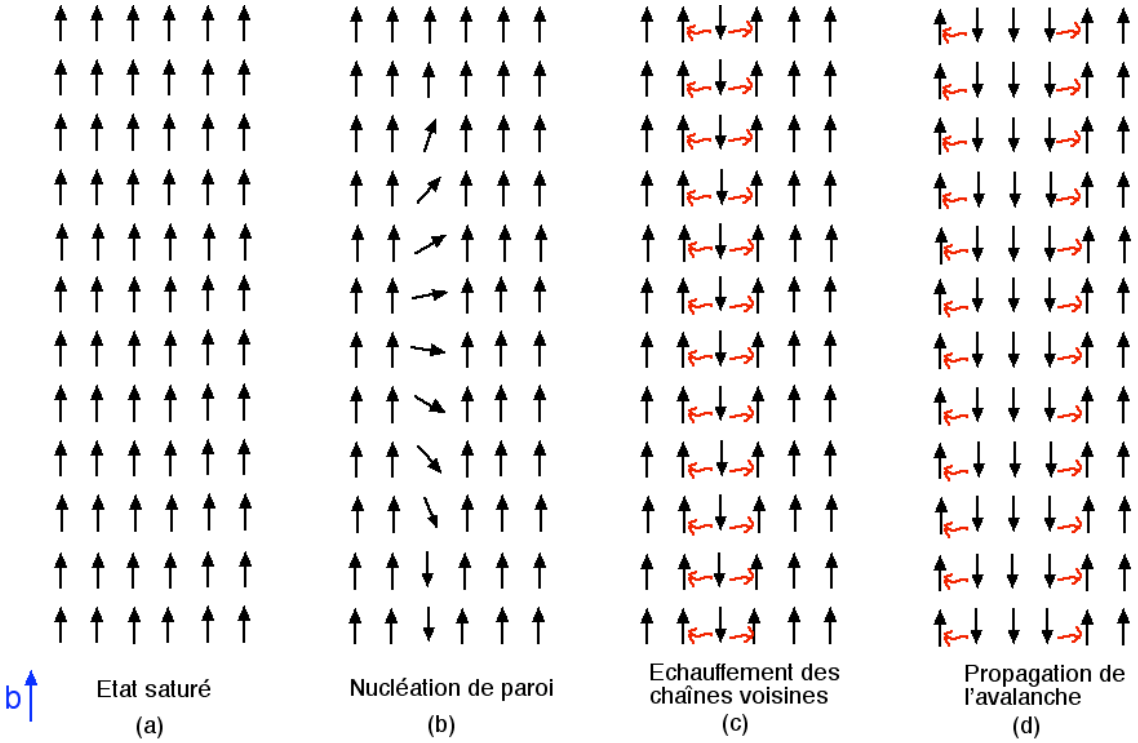


FIG. 7.16: *Schéma du mécanisme possible de propagation des avalanches.*

Nous avons déterminé un champ d'avalanche "intrinsèque" à très basse température, $H_{i_{aval}} \approx 170\ Oe$.
Nous pouvons supposer que ce champ correspond à un champ de nucléation: à ce champ, une ou plusieurs parois seraient créées dans le système (Etape (b) de la Figure 7.16).

Notons que l'énergie d'interaction J_{inter} (dipolaire et/ou d'échange) entre les chaînes est très faible (de l'ordre du mK). L'épaisseur d'une paroi étant proportionnelle à $\sqrt{J_{inter}/K}$ (où K est la constante d'anisotropie), nous pouvons considérer qu'il n'existe pas de parois entre deux chaînes orientées "up" et "down". C'est pourquoi nous avons considéré des parois à l'intérieur des chaînes.

Nous avons vu au Chapitre 6, Paragraphe 6.3, que la longueur des parois au sein d'une chaîne peut être estimée à N=140 spins.
L'énergie Zeeman fournie par le champ d'avalanche sur les 140 spins impliqués dans la création de la paroi vaut: $E_{H_{i_{aval}}} = g\mu_B NSH_{i_{aval}} = 6.4\ K$ (avec $g = 2$ et $S = 2$).
La barrière d'énergie que nous avons mesurée vaut $E = 15.5\ K$. Nous l'avons assimilée au Paragraphe 6.3 à une barrière de nucléation. Si la paroi est nucléée sur des défauts (comme une cassure de chaîne) ou en surface, nous pouvons supposer que la barrière à franchir pour créer cette paroi est inférieure à la barrière d'énergie E. Il paraît donc possible que l'énergie $E_{H_{i_{aval}}}$

soit suffisante pour nucléer une telle paroi.

Par suite, ces parois se propageraient très rapidement le long des chaînes, provoquant le retournement de l'aimantation au sein de ces chaînes (Etape (c) de la Figure 7.16). L'énergie ainsi libérée pourrait alors suffire à générer l'effet d'avalanche.

La chaleur spécifique à basse température vaut, d'après nos mesures de chaleur spécifique quasi-adiabatique (Voir Partie I et Chapitre 5, Figure 5.10):

$$C_{BT} \approx 0.4\ J.mol^{-1}.K^{-1}$$

Nous pouvons, à partir de cette valeur, déterminer l'écart de température généré par le retournement d'un spin et en déduire la chaleur reçue par ses voisins.

$$E = g\mu_B\mu_0\Delta S H_{i_{aval}} = C_{BT}\Delta T = 1.26 \times 10^{-24}\ J \qquad \text{Soit} \quad \frac{E}{k_B} = 0.091\ K \tag{7.4}$$

$$\text{Avec} \begin{cases} \Delta S = 4 \text{ et } g = 2 \\ H_{i_{aval}} = 170\ Oe \\ C_{BT} = 0.4\ J.mol^{-1}.K^{-1} \end{cases} \Longrightarrow \quad \Delta T \approx 1.9\ K$$

En première approximation, considérons que cette chaleur est répartie entre six spins des chaînes voisines du spin qui s'est retourné: l'échauffement de chacun de ces spins est de l'ordre $300\ mK$ (Etape (c) de la Figure 7.16).
Cet échauffement pourrait suffire à retourner ces spins et ainsi à propager l'avalanche dans l'ensemble de l'échantillon (Etape (d) de la Figure 7.16).

Nous avons vu au Paragraphe 4.3 du Chapitre 4 que, à 1.8 K, sous l'application d'un champ magnétique selon $\vec{b}$, les deux structures (ferromagnétiques et antiferromagnétiques) coexistent jusqu'à un champ appliqué H_F voisin de $150\ Oe$. Au-delà de ce champ, seule la structure ferromagnétique est présente dans le matériau. Il est notable que ce champ H_F est du même ordre de grandeur que le champ d'avalanche $H_{i_{aval}}$. Il est donc possible que l'avalanche ait lieu lorsque le système atteint le champ H_F qui correspond à l'extinction du mode antiferromagnétique.

Cependant, le champ H_F a été déterminé à $1.8\ K$, alors que le champ $H_{i_{aval}}$ correspond à des avalanches ayant lieu en-dessous de $200\ mK$. Il serait donc nécessaire d'étudier la dépendance de H_F avec la température pour comparer ces deux champs caractéristiques.

Nous avons insisté au Paragraphe précédent, sur l'existence d'un maximum de champ d'avalanche. En effet, pour des températures inférieures à $200\ mK$, les cycles d'hystérésis mesurés

sont plus étroits qu'à $250\ mK$ ou $300\ mK$. Ainsi, nous ne pouvons pas justifier simplement l'existence du champ caractéristique $H_{i_{aval}}$ par la nucléation. En effet, le mécanisme de nucléation devrait aussi avoir lieu à plus haute température et, l'avalanche étant thermiquement activée, ce champ $H_{i_{aval}}$ devrait être le champ maximum de retournement de l'aimantation.

Nous pouvons donc imaginer que le mécanisme à l'origine du retournement (et donc de la nucléation) à très basse température est de nature quantique, comme dans $SmCo$ (Voir Paragraphe précédent) [94], même si les caractéristiques des avalanches sont très différentes dans la chaîne de Mn-radical: en effet, seules quelques avalanches sont observées dans Mn-radical contre plus d'une dizaine dans $SmCo$ pour obtenir le retournement complet de l'aimantation. Cette différence peut être liée au désordre présent dans $SmCo$ qui gêne la propagation des avalanches, alors que la structure 1D de la chaîne de Mn-radical favorise la propagation.
Cette hypothèse est justifiée par l'absence de dépendance de $H_{i_{aval}}$ avec la température en-dessous de $200\ mK$.

Chapitre 8

Conclusions

8.1 Nature de la transition

8.1.1 Récapitulatif des observations

La chaîne de Mn-radical présente une transition de phase magnétique à $T_c = 3\ K$. L'étude détaillée de cette transition au-dessus et en-dessous de la température critique nous a montré que cette transition est très originale. En effet:

- Nous avons observé des corrélations ferromagnétiques au-dessus de T_c.
  L'étude de la transition au-dessus de T_c nous a permis d'accéder à des exposants critiques caractéristiques d'un système Heisenberg 3D.
  Par ailleurs, l'utilisation d'un modèle de champ moyen nous a mené à estimer une interaction interchaîne ferromagnétique de l'ordre de $2\ mK$.

- La détermination de la structure par diffraction de neutrons montre l'existence d'un ordre antiferromagnétique canté à $T < T_c$.
  Dans la structure antiferromagnétique, nous pouvons distinguer deux types de chaînes: les chaînes de type A avec les atomes de Manganèse Mn_1 et Mn_4 et les chaînes de type B avec les Mn_2 et les Mn_3 (en utilisant les notations du Chapitre 4).
  Les chaînes de même type sont ferromagnétiques entre elles.
  Les chaînes de type différent sont antiferromagnétiques entre elles.

8.1.2 Scénario possible

Nous pouvons tenter d'expliquer l'existence de cette transition très originale en faisant intervenir des interactions de nature différente.

Quelle que soit l'interaction impliquée, nous pouvons distinguer deux amplitudes d'interaction interchaîne: chaque chaîne est en effet entourée de deux chaînes du même type et de quatre chaînes de type différent (Voir par exemple Figure 8.1(b)) et les distances entre atomes magnétiques ne sont pas les mêmes dans les deux cas.

Tout d'abord, il intervient une interaction dipolaire entre les spins.
Cette interaction favorise l'alignement des spins ferromagnétiquement à l'intérieur des chaînes. Elle est cependant de faible importance devant la force de l'interaction d'échange intrachaîne.
Elle favorise un ordre antiferromagnétique entre les chaînes. De plus, comme il existe deux types de chaînes, il est possible que l'interaction dipolaire stabilise des plans ferromagnétiques de chaînes de même type, qui sont antiferromagnétiques entre eux.
Nous pouvons donc supposer que l'interaction dipolaire est responsable de la structure magnétique obtenue en-dessous de T_c.

L'autre interaction qui peut intervenir est une interaction de superéchange entre les chaînes. Malheureusement, l'étude de la structure ne permet pas de déterminer de chemins d'échange privilégiés entre les atomes magnétiques et il n'est donc pas possible de vérifier l'existence et la nature de ces interactions.
Nous pouvons supposer qu'il existe une interaction de superéchange J_1 entre chaînes de même type et une interaction J_2 entre chaînes de type différent. Si ces interactions sont ferromagnétiques, elles permettraient d'expliquer les corrélations de type ferromagnétique que nous observons au-dessus de T_c.

Comme nous l'avons vu au Chapitre 3, Paragraphe 3.3, l'interaction d'échange a lieu de spin à spin. Son amplitude reste donc constante lorsque la température diminue. Un groupe de ξ spins corrélés à l'intérieur d'une chaîne va ainsi être couplé aux spins de la chaîne voisine par ξ fois l'interaction de superéchange.
L'interaction dipolaire quant à elle est proportionnelle à S^2, où S est la valeur des spins impliqués dans l'interaction. S'il existe ξ spins corrélés, en première approximation, l'énergie d'interaction dipolaire va augmenter comme ξ^2 si les groupes de spins corrélés sont très éloignés. Cette hypothèse n'es pas vérifiée dans le cas de la chaîne Mn-radical, mais on peut supposer que l'énergie dipolaire augmente plus rapidement que ξ. On peut calculer plus précisément cette énergie en

considérant des "superspins", ayant pour taille la longueur de corrélation, interagissant entre eux de façon dipolaire et en sommant l'énergie sur l'ensemble des spins impliqués [44] [95].
Lorsque la température diminue, la longueur de corrélation dans les chaînes augmente. Les énergies d'interaction augmentent avec le nombre de spins corrélés, mais il semble donc que l'énergie dipolaire va augmenter plus vite que l'énergie liée aux interactions d'échange.

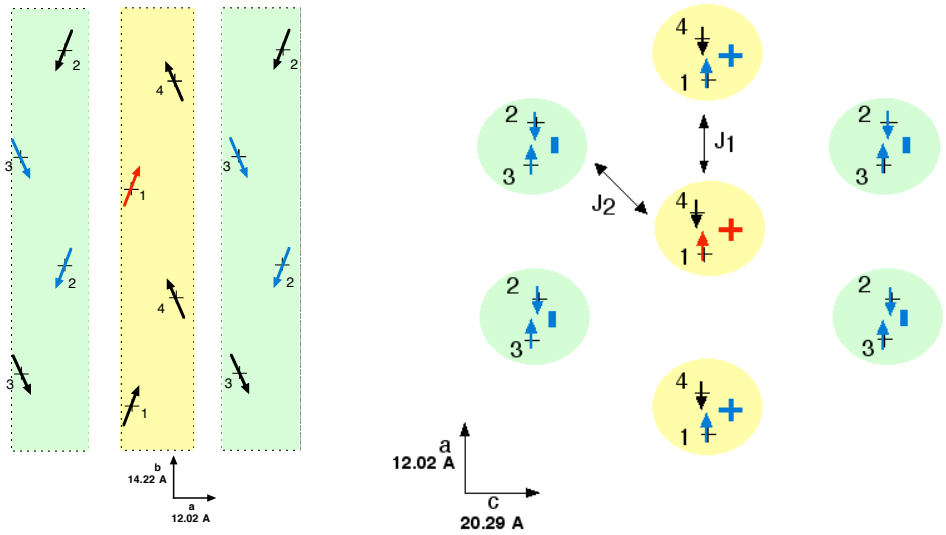
La transition originale que nous avons observée résulte peut-être de la compétition entre ces deux types d'interactions: au-dessus de la température de transition, les interactions d'échange domineraient. Ceci justifierait le fait que les mesures magnétiques laissent apparaître des corrélations de type ferromagnétique. Au fur et à mesure que la température diminue, la longueur de corrélation intrachaîne augmente en $1/T$ (Voir Chapitre 2, Paragraphe 2.2.2): les interactions dipolaires entre chaînes augmenteraient jusqu'à atteindre la valeur des interactions d'échange. L'ordre antiferromagnétique apparaîtrait alors lorsque les interactions dipolaires domineraient les interactions d'échange, c'est-à-dire en-dessous de $3\ K$.
Nous avons vu que les chaînes de même type sont ordonnées ferromagnétiquement entre elles. Ceci peut être liée aux interactions dipolaires ou aux interactions de superéchange, si l'interaction d'échange J_1 entre chaînes de même type était plus grande que l'interaction J_2 entre chaînes différentes.

Nous ne pouvons toutefois exclure que des interactions dipolaires seules permettraient d'expliquer les comportements observés.

Nous pouvons vérifier que l'énergie dipolaire ne s'oppose pas à la structure observée en calculant l'énergie dipolaire agissant sur un pseudo-spin S d'une chaîne donnée en ne considérant que les chaînes premières voisines.
En utilisant l'orientation déterminée au Chapitre 4, à savoir $|S_x| = 1 \quad |S_y| = 2 \quad S_z = 0$ et en ne considérant que les 12 pseudo-spins premiers voisins (Voir Figure 8.1), l'énergie dipolaire dans la structure magnétique déterminée vaut $-1.2 \times 10^{-2}\ K$, ce qui correspond à un champ de $45\ Oe$.

Des calculs plus poussés de l'énergie dipolaire sont nécessaires et devraient permettre de déterminer l'état fondamental de la chaîne de Mn-radical.

Nous pouvons nous interroger sur le rôle du champ magnétique dans la transition.
Les corrélations ferromagnétiques observées peuvent-elles être induites par le champ? Nous avons observé des corrélations ferromagnétiques en suceptibilité alternative dans des champs aussi petits que $0.2\ Oe$. S'il existe beaucoup de parois au sein de l'échantillon, au-dessus de T_c, de petits champs (étant donnée l'activation thermique importante) peuvent être suffisants pour



(a) Plan $(\vec{a}, \vec{b})$ (b) Plan $(\vec{a}, \vec{c})$

FIG. 8.1: *Image de la structure magnétique de la chaîne. En rouge: spin pour lequel on calcule l'énergie dipolaire. En bleu: spins premiers voisins que l'on prend en compte dans le calcul de cette énergie.* J_1 *et* J_2 *désignent les possibles interactions de superéchange (Voir texte).*

les déplacer, ce qui pourrait expliquer la divergence observée de la susceptibilité.

L'étude de l'évolution de l'ordre magnétique en fonction du champ magnétique et de la température aux neutrons pourrait permettre de mieux comprendre comment apparaît l'ordre antiferromagnétique malgré la présence de corrélations ferromagnétiques.

8.2 Propriétés dans le régime ordonné

Dans le régime ordonné, nous avons observé l'existence d'une distribution de barrières d'énergie centrée sur $15.5\ K$.

Nous avons attribué l'origine de cette barrière à l'énergie nécessaire pour nucléer une paroi à l'intérieur de la chaîne. Nous avons estimé la longueur d'une telle paroi à 140 spins.

A très basse température, des phénomènes d'avalanche apparaissent dans les cycles d'hystérésis. En particulier, ces avalanches ont toujours lieu au même champ $H_{i_{aval}} \approx 170\ Oe$ en-dessous de $200\ mK$ avec une reproductibilité étonnante, y compris d'un échantillon à l'autre. C'est pourquoi, nous avons supposé que ce champ d'avalanche est lié au franchissement de la barrière d'énergie, considérée comme une barrière de nucléation. Il n'est pas exclu que ce franchissement ait lieu de manière quantique, étant donnée l'absence de dépendance en température

du champ d'avalanche en-dessous de $200\ mK$.
De plus, ce champ d'avalanche est du même ordre de grandeur que le champ de disparition de l'ordre antiferromagnétique H_F mesuré aux neutrons à $1.85\ K$. Il serait une nouvelle fois très intéressant de connaître l'évolution de ce champ avec la température: il serait alors peut-être possible de relier type de retournement, avalanche et type d'ordre magnétique stabilisé dans le matériau.

Dans la description de ces phénomènes observés (relaxation, dépendance en fréquence de la susceptibilité alternative, avalanches), nous avons vu l'importance de la structure unidimensionnelle de la chaîne de Mn-radical, malgré l'existence d'un ordre tridimensionnel.
En effet, nous avons décrit l'ensemble des comportements originaux mesurés par des mécanismes de propagation ayant lieu à l'intérieur des chaînes, grâce au très fort échange intrachaîne existant.

Pour mieux comprendre le retournement de l'aimantation dans la chaîne de Mn-radical et donc les mécanismes de nucléation et de propagation de paroi, des mesures de relaxation sous champ continu pourraient s'avérer intéressantes.
Labrune *et al.* [96] ont utilisé le modèle de Fatuzzo pour les ferroélectriques [97] pour étudier la relaxation dans des films bidimensionnels. Ils ont alors montré que l'étude des courbes de relaxation de l'aimantation sous champ permet de déterminer si la relaxation a lieu par nucléation de domaines isolés qui se propagent dans l'échantillon dans le temps ou si elle a lieu par nucléation de domaines uniquement, même aux temps longs.
L'application de ce type de modèle dans la chaîne de Mn-radical pourrait nous éclairer plus sur le mode de propagation des avalanches.

Enfin, dans l'ensemble de cette étude, nous avons tenté d'expliquer les phénomènes observés en ne considérant à basse température qu'un pseudo-spin $S_{tot} = 2$, composé des spins du Manganèse $S = 5/2$ et du radical nitronyl-nitroxyde $s = 1/2$. Il serait donc important pour mieux comprendre le magnétisme de cette chaîne de connaître la répartition des moments dans l'espace, en particulier pour le radical dont le moment est délocalisé.
L'analyse encore en cours des mesures de diffraction de neutrons devrait permettre d'avancer sur ce point.

Troisième partie

Etude du phénomène d’avalanche dans d’autres composés

Avant-propos

Au cours de ma thèse, j'ai eu l'occasion de mesurer de nombreux échantillons et donc de me confronter à différents aspects du magnétisme.

J'ai notamment participé à l'étude des propriétés d'une série de quasicristaux d'$Al-Pd-Mn$ en collaboration avec J.-J. Préjean (CRTBT) et F. Hippert (LMGP-INPG). Dans ces composés, l'essentiel des Mn ne porte pas de moment magnétique. En ce qui concerne la faible fraction d'atomes magnétiques, on observe, au sein d'un même échantillon, l'existence d'interactions de type RKKY qui conduisent à un état verre de spins à très basse température et des interactions de type Kondo qui se manifestent jusqu'à des températures très élevées. La température verre de spins T_g augmente avec la concentration d'atomes de Mn magnétiques dans l'échantillon, phénomène classique des verres de spins RKKY [98]. Sur les échantillons mesurés, T_g varie depuis des valeurs qui peuvent être inférieures à 100 mK jusqu'à quelques Kelvins. Les mesures entre $2\ K$ et $150\ K$ peuvent être comprises en faisant intervenir une seule température Kondo T_K effective de l'ordre du Kelvin. Il est alors intéressant d'étudier le comportement de la susceptibilité en-dessous du Kelvin pour les échantillons présentant une très faible T_g. J'ai mesuré la susceptibilité et l'aimantation de quatre échantillons dans la gamme de température $100\ mK - 2\ K$, qui complète les mesures précédentes entre $2\ K$ et $150\ K$. Nous avons alors observé que la susceptibilité ne peut être expliquée par un modèle à un seul T_K sur ces trois décades de température ($100\ mK - 150\ K$). Par contre, un modèle à deux T_K (avec $T_{K1} \gg T_{K2}$) permet de décrire l'ensemble des données sur la gamme complète de température d'étude [99].

J'ai également contribué à l'étude du dimère $Cs_3Cr_2Br_9$ en collaboration avec B. Grenier (CEA). Ce composé présente une transition de type FIMO (Field-Induced Magnetic Ordering) [100]: alors que l'état fondamental est un singulet non magnétique, l'application d'un fort champ magnétique rend stable un état de type triplet magnétique. Nos mesures d'aimantation à très basse température, en complément d'une étude de diffraction de neutrons, ont permis de mettre en évidence cette phase.

Le magnétisme moléculaire est un domaine où il existe de fortes collaborations entre chimistes et physiciens. J'ai ainsi caractérisé de nouveaux composés très originaux. Ainsi, en collaboration avec T. Mallah (Orsay), nous avons étudié des nanoparticules de Cr_3Ni_2 [101]. En collaboration avec P. Gerbier (LCMOS-U. Montpellier II), nous avons mis en évidence l'effet tunnel de l'aimantation dans des nouveaux complexes de Mn_{12} [102].

Dans le cadre de nos collaborations avec le SPSMS-DRFMC, j'ai eu l'occasion d'étudier des systèmes supraconducteurs à fermion lourd. En particulier, avec M.-A. Méasson, j'ai étudié sur plusieurs échantillons la double transition observée en chaleur spécifique vers $1.8\ K$ sur $PrOs_4Sb_{12}$. Nos mesures de susceptibilité alternative ont confirmé la présence de cette double transition et nos mesures d'aimantation ont permis de quantifier l'effet Meissner dans ces composés [103]. J'ai également caractérisé, en collaboration avec A. Huxley, la transition supraconductrice dans $URhGe$, premier composé à être ferromagnétique et supraconducteur en même temps à pression ambiante [104].

Dans cette partie, j'ai choisi de décrire les mesures réalisées sur deux échantillons très différents. Le fermion lourd UGe_2, mesuré dans le cadre de la collaboration avec A. Huxley, et la chaîne de spins moléculaire $CoTAC$, dans le cadre de la collaboration avec E. Khatsko (Ukraine). En effet, ces deux composés présentent des avalanches dans leur cycle d'hystérésis à très basse température. Nous allons ainsi pouvoir comparer les caractéristiques de ces avalanches avec celles de la chaîne de Mn-radical étudiées dans la Partie précedente.

Chapitre 1

Etude des avalanches dans le fermion lourd UGe_2

Le composé UGe_2 présente comme la chaîne de Mn-radical des avalanches magnétiques à basse température. Nous nous sommes donc intéressés à ce phénomène afin de mieux comprendre le phénomène d'avalanches qui apparaît dans ces deux composés de nature très différente: l'un est un fermion lourd et l'autre un aimant moléculaire. Cette étude a été menée à la suite d'un article de Nishioka *et al.* [105] interprétant ces avalanches par l'effet tunnel macroscopique de l'aimantation. Nous avons réalisé ce travail en forte collaboration avec A. Huxley du SPSMS-DRFMC au CEA à Grenoble, qui nous a fourni les échantillons.

1.1 Introduction aux propriétés magnétiques d'UGe_2

UGe_2 est un fermion lourd très étudié pour son comportement magnétique sous pression. Il possède une structure de type orthorhombique, dans laquelle les atomes d'U forment une chaîne en zig-zag selon la direction $\vec{a}$ (Voir Figure 1.1). Sa densité vaut $\rho = 10.26\ g.cm^{-3}$. Les paramètres de maille sont les suivants: $a = 4.0$ Å, $b = 14.9$ Å et $c = 4.1$ Å. La direction de facile aimantation est la direction $\vec{a}$ [107].

Sous pression, entre $10\ GPa$ et $17\ GPa$, et en-dessous de $900mK$, la supraconductivité et le ferromagnétisme coexistent au sein du matériau [108]. Le diagramme de phase de la Figure 1.2 récapitule ces propriétés. Cette coexistence pose beaucoup de questions sur le type d'appariement des électrons dans le régime supraconducteur [109]. Elle a également été observée à pression ambiante dans un composé voisin, $URhGe$ [104], sur lequel de nombreuses études sont encore en cours. Nous n'entrerons pas ici dans les détails de la nature de cette supraconductivité dite non conventionnelle, puisqu'elle fait l'objet de thèses à part entière ...

La transition ferromagnétique à pression ambiante d'UGe_2 a lieu à environ $52\ K$. Les cycles

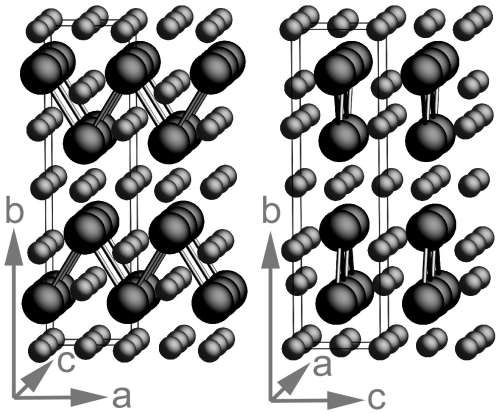


FIG. 1.1: *Structure d'UGe_2 vue selon deux directions, d'après Huxley et al. [106]. Les grosses sphères noires représentent les atomes d'Uranium et les petites sphères grises les atomes de Germanium. La cellule unité est délimitée par les traits fins. Les traits épais mettent en évidence la structure en zig-zag des atomes d'Uranium.*

d'hystérésis apparaissent en-dessous de $30\ K$. A très basse température (quelques centaines de milliKelvins), ces cycles présentent des sauts de l'aimantation ou avalanches comme dans la chaîne de Mn-radical. Nous nous sommes donc intéressés au comportement de ces avalanches en fonction de trois paramètres: la taille de l'échantillon, la température et la vitesse de balayage en champ.

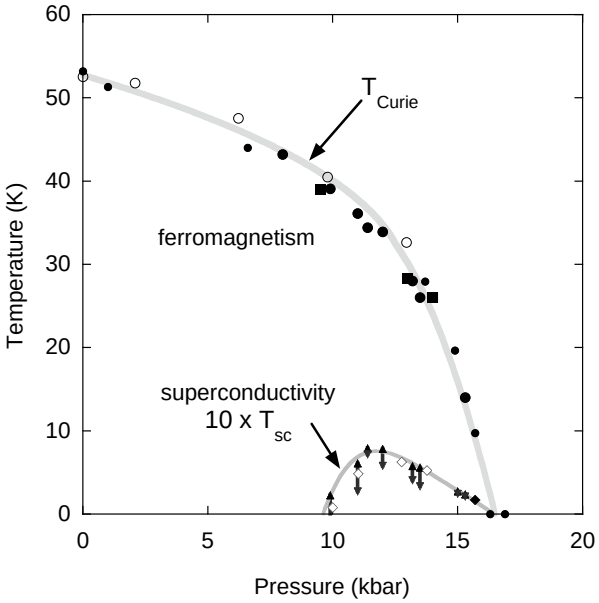


FIG. 1.2: *Diagramme de phase (T, P) de UGe_2, d'après Huxley et al. [106]*

Comme pour l'étude des avalanches dans la chaîne de Mn-radical (Voir dans la Partie II, Chapitre 7 au Paragraphe 7.1.1), deux types de "balayage" ont été menés. Le premier est discontinu,

afin de permettre des mesures absolues par la méthode de l'extraction: le champ est appliqué, l'aimantation est mesurée puis le champ est changé. Le second est un balayage continu appliqué à partir d'une rampe triangulaire: l'aimantation est mesurée en mode relatif, indépendamment du changement de champ appliqué.

Nous avons réalisé nos mesures sur deux monocristaux issus du même morceau le long de l'axe facile d'aimantation, à savoir l'axe $\vec{a}$. Ces deux cristaux sont de taille différente:

- Le plus petit, en forme d'aiguille de dimensions $0.4 \times 0.2 \times 3.3\ mm^3$, l'axe $\vec{a}$ correspondant à la plus longue direction, et de masse 3 mg.

- Le plus gros de dimensions $1.9 \times 1 \times 3.5\ mm^3$, l'axe $\vec{a}$ correspondant également à la plus longue direction et de masse 60.6 mg.

Nous dénommerons ces échantillons par leur masse.

Notons que l'étude de ces propriétés dans le régime ferromagnétique peut apporter des éléments de réponse quant à la compréhension du régime supraconducteur.

1.2 Avalanches dans l'échantillon de 3 mg

Sur le plus petit échantillon mesuré, à savoir celui de 3 mg, nous avons observé des avalanches en-dessous de $800\ mK$.

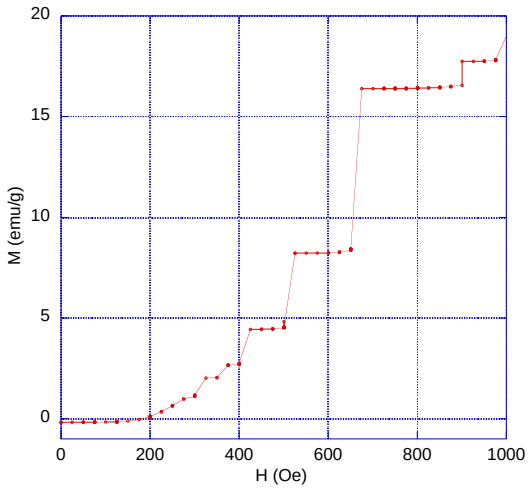


FIG. 1.3: *Courbe de première aimantation de l'échantillon d'UGe_2 de 3 mg le long de l'axe $\vec{a}$ à $160\ mK$, pour des champs inférieurs à $1000\ Oe$. A chaque champ magnétique, un temps de 20 min était attendu.*

La courbe de première aimantation à basse température présente plusieurs sauts successifs de l'aimantation (Voir Figure 1.3), qui semblent être aléatoires. Par contre, le retournement de l'aimantation saturée en champ s'effectue en un saut unique. Le retournement complet de l'ai-

mantation a alors lieu en environ 2.5 ms. C'est le comportement de ce saut que nous allons étudier plus en détail.

1.2.1 Rôle de la température

L'ensemble des figures qui suivent ne montre pas la totalité des cycles d'hystérésis mesurés pour assurer plus de clarté: seule la partie descendante du cycle en champ négatif (après saturation de l'aimantation en champ positif) est représentée. Cependant, les cycles étant symétriques, nous utiliserons dans le texte les valeurs absolues des champs magnétiques.

La Figure 1.4 montre les cycles d'hystérésis typiques obtenus à plusieurs températures comprises entre $185\ mK$ et $800\ mK$. Des avalanches apparaissent en-dessous de $800\ mK$. Elles sont accompagnées d'un dégagement de chaleur que nous avons pu détecter sur les thermomètres de mesure. Nous allons principalement nous concentrer sur deux aspects: la taille de l'avalanche et le champ auquel elle a lieu.

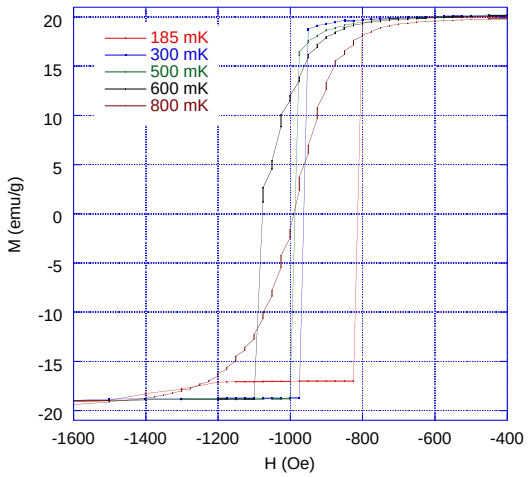


FIG. 1.4: *Partie descendante des cycles d'hystérésis de l'échantillon d'UGe_2 de 3 mg le long de l'axe $\vec{a}$ entre $185\ mK$ et $800\ mK$. Le temps d'attente à chaque champ vaut 90 s, avec un pas de $25\ Oe$, soit une vitesse moyenne de balayage en champ de $0.28\ Oe.s^{-1}$.*

La taille de l'avalanche dépend fortement de la température: elle augmente quand la température diminue. En effet, plus la température est élevée plus l'aimantation a relaxé avant que l'avalanche n'ait lieu. Ainsi, à $600mK$ l'aimantation au départ de l'avalanche vaut $1.25\ emu/g$ contre $16.5\ emu/g$ à $500\ mK$. De plus, l'avalanche est complète dans le sens où elle permet quasiment d'atteindre l'aimantation à saturation, excepté à $185\ mK$.

Le champ auquel a lieu l'avalanche varie lui aussi fortement avec la température. Il atteint un maximum à $600\ mK$ de $1100\ Oe$ (qui est plus élevé que le champ coercitif à $800mK$) puis décroît progressivement avec la température: il vaut $825\ Oe$ à $185\ mK$. Cette variation du

champ coercitif avec la température est similaire à celle observée dans la chaîne de Mn-radical au-dessus de $200\ mK$ (Voir Partie II, Paragraphe 7.3.1).

Bien qu'aucune étude systématique n'ait été menée sur cet échantillon, la répétition de ce type mesures plusieurs fois nous a montré que ces résultats sont reproductibles.

1.2.2 Rôle de la vitesse de balayage

La vitesse de balayage en champ a elle aussi un rôle très important sur le déroulement des avalanches. Plus elle est lente, ou plus le temps d'attente à chaque champ est long, plus l'aimantation peut relaxer et, comme dans le cas de la température, plus l'avalanche a lieu tardivement et plus son amplitude décroît. Ainsi, à $600\ mK$, si la vitesse de balayage est très lente, aucune avalanche n'est observée. Les phénomènes de relaxation étant beaucoup plus lents à basse température, il faut varier la vitesse de balayage en champ sur une plus grande gamme pour observer une effet significatif.

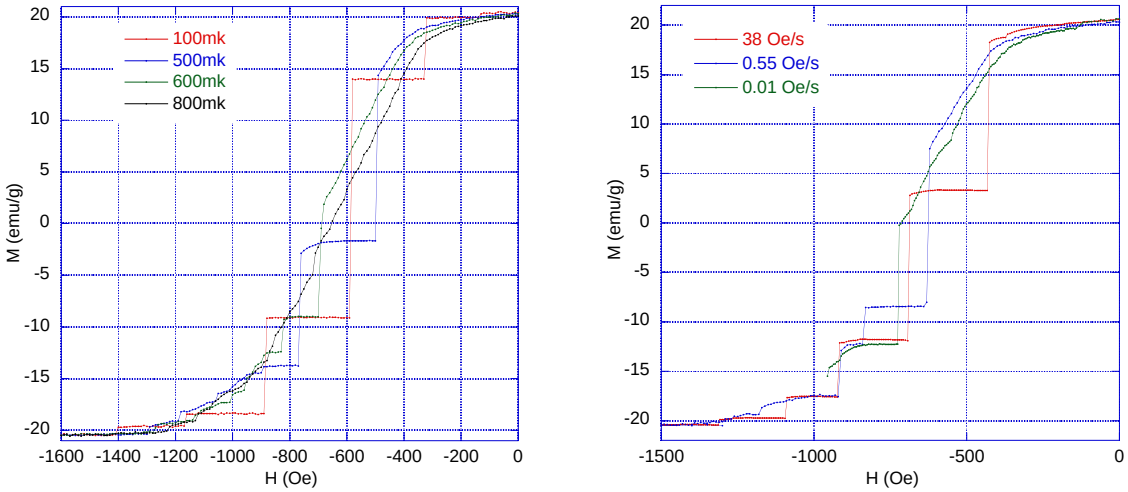
Ainsi, les avalanches dans UGe_2 sont fortement liés aux phénomènes de relaxation thermique, et donc aux déplacements de parois de domaines dans l'échantillon. Comme dans le cas de la chaîne de Mn-radical, c'est le dégagement d'énergie lié au retournement de spins qui permet à d'autres spins de se retourner et provoque le phénomène d'avalanche.
Ces observations (variation du champ auquel ont lieu les avalanches avec la température et la vitesse de balayage) vont à l'encontre de l'hypothèse d'effet tunnel résonant de l'aimantation dans UGe_2 suggérée par Nishioka *et al.* [105]. L'étude du deuxième échantillon va nous permettre de confirmer ces résultats et de s'interroger sur l'origine de ces avalanches.

1.3 Avalanches dans l'échantillon de 60.6 mg

Les cycles d'hystérésis mesurés sont plus complexes que dans le cas de l'échantillon de 3 mg: plusieurs sauts de l'aimantation sont observés. De plus, le premier saut a lieu pour des champs bien plus faibles que dans le cas de l'échantillon de 3 mg: environ $300\ Oe$ à $100\ mK$ (contre $\approx 800\ Oe$ à $185\ mK$ pour l'échantillon de 3 mg) et $700\ Oe$ à $600\ mK$ (contre $1100\ Oe$). La taille de l'échantillon a donc un rôle prédominant dans l'allure des cycles d'hystérésis. Par contre, on retrouve la disparition des avalanches au-delà de $800\ mK$. Après l'étude de l'influence de la température et de la vitesse de balayage sur le comportement de ces sauts, nous avons procédé à une étude systématique afin de pouvoir caractériser la statistique de ces avalanches.

1.3.1 Rôle de la température

Comme pour l'échantillon de 3 mg, les positions des sauts sont fortement dépendantes de la température (Voir Figure 1.5(a)). Ainsi, plus la température augmente, plus le premier saut a lieu à des valeurs de champ élevées. De plus, le nombre d'avalanches diminue quand la température augmente, ce qui peut une nouvelle fois s'expliquer par la forte relaxation de l'aimantation.
Par contre, l'évolution de la taille des sauts n'est pas aussi évidente que pour le petit échantillon, du fait de l'existence de plusieurs sauts. Par exemple, à $100\ mK$, le premier saut a toujours une amplitude relativement faible (quelques $emu.g^{-1}$) alors que le deuxième saut a une amplitude d'environ $20\ emu.g^{-1}$. Inversement, à $500\ mK$, c'est le premier saut qui a l'amplitude la plus grande. Nous reviendrons par la suite sur ces propriétés: il existe en effet une assez large distribution de la taille des avalanches mesurées.



(a) (b)

FIG. 1.5: *Partie descendante des cycles d'hystérésis de l'échantillon d'UGe_2 de 60.6 mg le long de l'axe $\vec{a}$: (a) pour des températures comprises entre $100\ mK$ et $800\ mK$. Le temps d'attente à chaque champ vaut 18 s, avec un pas de $10\ Oe$, soit une vitesse moyenne de balayage en champ de $0.55\ Oe.s^{-1}$. (b) à $500\ mK$ pour des vitesses de balayage en champ de $0.01\ Oe.s^{-1}$ (pas de $5\ Oe$ toutes les 500 s), $0.55\ Oe.s^{-1}$ (pas de $10\ Oe$ toutes les 18 s) et $38\ Oe.s^{-1}$ (balayage continu).*

1.3.2 Rôle de la vitesse de balayage

La diminution de la vitesse de balayage en champ a pour effet de décaler les avalanches vers les champs plus élevés, comme dans le cas de l'échantillon de 3 mg.
Ainsi, à $500\ mK$, le premier saut a lieu à $430\ Oe$ lorsque le champ est balayé à $38\ Oe.s^{-1}$, contre $630\ Oe$ pour une vitesse 70 fois plus petite (Voir Figure 1.5(b)). Cette tendance est confirmée par l'étude sur un grand nombre de cycles dans les mêmes conditions. Cependant, aux plus basses

températures, le rôle de la vitesse de balayage en champ est plus difficile à mettre en évidence du fait de la plus faible reproductibilité des avalanches (Voir Paragraphe suivant).
L'amplitude du premier saut, quant à elle, ne semble pas varier avec la vitesse de balayage en champ. Par contre, l'augmentation de la relaxation lorsque la vitesse de balayage diminue tend à faire disparaître les avalanches suivantes.

1.3.3 Distribution des avalanches

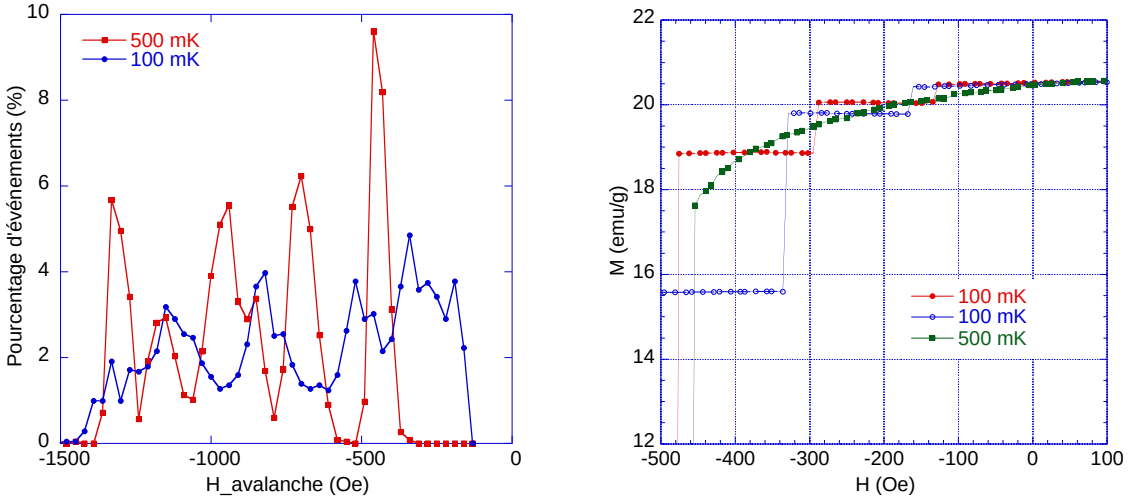
Afin de mieux comprendre les avalanches observées, nous avons cherché à étudier la distribution des champs auxquels arrivent ces avalanches, ainsi que leur taille, leur aimantation de départ ... Pour cela, nous avons procédé à la répétition plusieurs centaines de fois des cycles d'hystérésis. Pour assurer une meilleure reproductibilité (et pour des questions de temps), ces cycles ont tous été réalisés en balayage continu du champ magnétique. Les sauts du SQUID nous ont permis de détecter les avalanches et de déterminer leurs caractéristiques. Cependant, les plus petites avalanches ont pu nous échapper car pour éviter les détections de "fausses" avalanches, nous avons dû imposer une valeur seuil du saut ($0.1\ emu.g^{-1}$).

Distribution des champs d'avalanche

Tout d'abord, intéressons nous aux champs auxquels arrivent les avalanches, sans se préoccuper de leur amplitude. La Figure 1.6(a) montre les distributions obtenues sur 540 cycles mesurés à $100\ mK$ et $500\ mK$.

Les distributions sont sensiblement différentes entre $100\ mK$ et $500\ mK$. Quelle que soit la vitesse de balayage (dans la gamme que nous avons explorée), à $100\ mK$, la distribution est très étalée entre $120\ Oe$ et $1450\ Oe$: il est alors difficile de définir des champs privilégiés pour lesquels les avalanches ont lieu. Cette très large distribution, quasi aléatoire, des champs d'avalanches est liée à l'existence d'un premier saut de petite amplitude aux alentours de $100\ Oe$ (Voir Figure 1.6(b)). En effet, comme nous allons le voir par la suite, la valeur de l'aimantation au début de l'avalanche est fortement liée au champ à laquelle elle se produit: la taille de cette première petite avalanche va alors influer sur les avalanches suivantes. Comme il existe une distribution d'amplitude sur ce premier saut, il va en résulter une distribution très large des champs d'avalanche.

Par contre, à $500\ mK$, ce premier petit saut n'apparaît pas. Il en résulte une distribution mieux définie: 5 avalanches sont mesurées par cycle en moyenne et leur distribution est centrée sur certaines valeurs du champ magnétique, entre $400\ Oe$ et $1400\ Oe$. De plus ces champs d'avalanche sont quasi-équidistants entre eux.
Lorsque la vitesse de balayage en champ varie, ces champs se décalent selon les observations



(a) (b)

FIG. 1.6: *(a) Distribution des champs d'avalanches à* $100\ mK$ *et* $500\ mK$ *pour une vitesse de balayage en champ de* $38\ Oe.s^{-1}$*, sur un ensemble de 540 cycles mesurés sur l'échantillon de 60.6 mg le lond de l'axe* $\vec{a}$*. Les marqueurs correspondent au nombre d'avalanches comptabilisé autour d'un champ donné:* $H_{avalanche} \pm 15\ Oe$*. (b) Zoom sur les parties descendantes de cycles d'hystérésis dans ces mêmes conditions: à* $100\ mK$ *(2 cycles) et à* $500\ mK$*.*

que nous avons faites précédemment: plus le balayage est lent, plus les champs auxquels ont lieu les avalanches sont élevés (Voir Figure 1.7 et Tableau 1.1). Cependant, ce décalage est moins évident (voire inexistant) pour les avalanches de rang élevé du fait de l'élargissement des distributions.

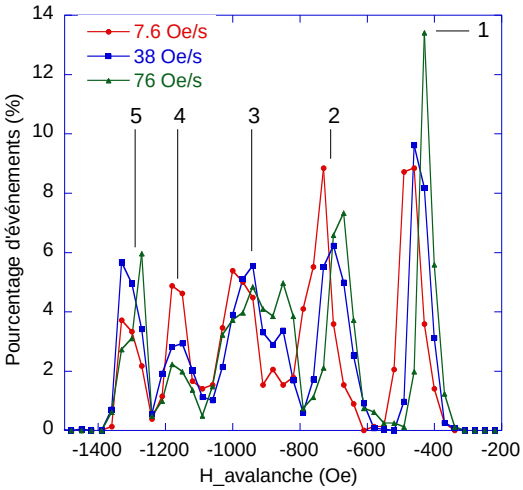


FIG. 1.7: *Distribution des champs d'avalanches à* $500\ mK$ *pour des vitesses de balayage en champ de* $7.6\ Oe.s^{-1}$*,* $38\ Oe.s^{-1}$ *et* $76\ Oe.s^{-1}$*, correspondant à un ensemble de, respectivement, 190, 540 et 175 cycles mesurés sur l'échantillon de 60.6 mg le long de l'axe* $\vec{a}$*. Les marqueurs correspondent au nombre d'avalanches comptabilisé autour d'un champ donné:* $H_{avalanche} \pm 15\ Oe$*. Les chiffres de 1à 5 désignent le numéro de l'avalanche utilisé dans le Tableau 1.1.*

N° d'avalanche	1	2	3	4	5
$H_{avalanche}$ (Oe) 7.6 $Oe.s^{-1}$	480	730	975	1160	1320
$H_{avalanche}$ (Oe) 38 $Oe.s^{-1}$	450	700	950	1150	1320
$H_{avalanche}$ (Oe) 76 $Oe.s^{-1}$	430	680	930	1160	1270

TAB. 1.1: *Valeurs des champs sur lesquels sont centrées les distributions de la Figure 1.7, pour des cycles d'hystérésis à* $500\ mK$.

Nous avons également étudié la distribution des avalanches à $250\ mK$ et à $750\ mK$. A $250\ mK$, les résultats sont du même type qu'à $100\ mK$, à savoir une distribution quasi-aléatoire des champs d'avalanches.
Par contre, à $750\ mK$, la distribution est piquée comme à $500\ mK$, avec cependant l'absence d'un cinquième saut. Notons que contrairement à ce que nous avions observé au Paragraphe 1.3.1 sur la dépendance en température des avalanches, les champs d'avalanche des deux premiers sauts sont identiques à ceux mesurés à $500\ mK$.

Distribution des tailles d'avalanche

La Figure 1.8 représente la taille des avalanches ΔM en fonction du champ magnétique auquel les avalanches ont lieu dans différentes conditions expérimentales.

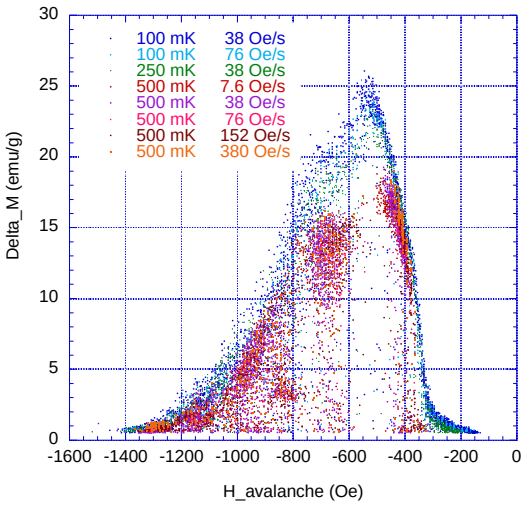


FIG. 1.8: *Taille des avalanches* ΔM *en fonction du champ d'avalanche* $H_{avalanche}$ *pour plusieurs températures (*$100\ mK$, $250\ mK$ *et* $500\ mK$*) à différentes vitesses de balayage en champ.*

Nous pouvons remarquer que les avalanches les plus grandes ont lieu à $100\ mK$, quels que soient les champs d'avalanche considérés. De plus, à cette température et pour un champ d'avalanche donné, la distribution de taille d'avalanche est très étroite. En ce sens, les ΔM mesurés à $100\ mK$ consituent une enveloppe des tailles d'avalanche possibles, entre $120\ Oe$ et $1450\ Oe$.

Cette enveloppe n'est pas symétrique et nous donne une taille d'avalanche maximale d'environ $25\ emu.g^{-1}$ pour des champs d'avalanche de l'ordre de $540\ Oe$.

Les résultats à $250\ mK$ sont similaires, mais la taille des avalanches est plus petite qu'à $100\ mK$: l'ensemble des points obtenus s'insère dans l'enveloppe définie par les mesures à $100\ mK$.

En revanche, à $500\ mK$, un étalement des ΔM est observé. Pour chaque champ d'avalanche, la taille des avalanches va de quelques dizièmes d'$emu.g^{-1}$ jusqu'à l'amplitude maximale définie par ΔM à $100\ mK$.

Ces observations sont valables pour toutes les vitesses de balayage en champ utilisées ici. Notamment, la représentation de la Figure 1.8 ne nous permet pas de distinguer une différence d'amplitude des avalanches en fonction de la vitesse de balayage, contrairement à ce que nous avions observé sur l'échantillon de 3 mg.

Rôle de l'aimantation avant l'avalanche

Le tracé de l'aimantation avant l'avalanche M_b en fonction du champ auquel a lieu l'avalanche (Voir Figure 1.9) montre qu'il existe des corrélations entre ces deux paramètres. En effet, toutes les avalanches que nous avons mesurées se superposent sur la même courbe. Cette courbe semble définir une taille maximum du cycle d'hystérésis pour l'échantillon et qui est indépendante de la température.

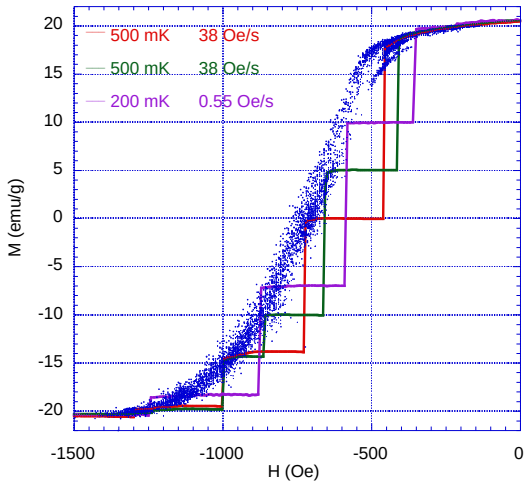


FIG. 1.9: *Les points bleus représentent l'aimantation avant l'avalanche M_b en fonction du champ d'avalanche. Ces points regroupent l'ensemble des avalanches détectées à toutes les températures de mesure (100, 250, 500 et 750 mK) et vitesses de balayage utilisées (de 7.6 à 380 $Oe.s^{-1}$), soit plus de 2750 cycles. Trois cycles d'hystérésis ont été superposés pour mieux visualiser la signification de M_b.*

En particulier, nous avons observé que, à $1\ K$, en balayant le champ suffisamment rapidement

pour limiter la relaxation, des avalanches ont lieu vers $1000\ Oe$, quand l'aimantation atteint la valeur limite de M_b définie par la courbe de la Figure 1.9.

Récapitulatif

L'étude des avalanches sur un grand nombre de cycles nous a permis de distinguer deux comportements très différents à $100\ mK$ et à $500\ mK$:

- à $100\ mK$, la distribution des champs d'avalanche est large et la distribution des ΔM à un champ donné est étroite.

- à $500\ mK$, la distribution des champs d'avalanche est piquée et la distribution des ΔM à un champ donné est large.

Par contre, pour un champ d'avalanche donné, l'aimantation de départ de l'avalanche M_b est toujours la même, quelles que soient les conditions expérimentales.
A l'aide de ces informations, nous allons essayer de mieux comprendre les mécanismes qui sont à l'origine de ces avalanches.

1.4 Nature des avalanches

1.4.1 Effet tunnel quantique de l'aimantation ?

L'existence d'une distribution de champ d'avalanche quasi-périodique à $500\ mK$ est remarquable. Le groupe de N. K. Sato à Nagoya au Japon a également mesuré des sauts quasi équidistants dans les cycles d'hystérésis dans cet ordre de température [105]. Leur échantillon avait approximativement la même taille que notre échantillon de 60.6 mg, à savoir $2 \times 2 \times 3\ mm^3$. En analogie avec les avalanches qui ont lieu dans les molécules aimants comme $Mn_{12}ac$ [85], ils ont alors attribué ces sauts à l'existence d'effet tunnel résonant de l'aimantation.
Nous allons dans un premier temps rappeler les principales caractéristiques de cet effet. Dans un second temps nous étudierons la pertinence d'un tel phénomène pour expliquer les avalanches dans UGe_2.

Effet tunnel résonant de l'aimantation

L'effet tunnel de l'aimantation résonant ("Resonant Quantum Tunneling of the Magnetization" en anglais) a été beaucoup étudié ces dernières années. Il a été mis en évidence dans les molécules aimants ("Single Molecular Magnets" en anglais). Nous allons ici aborder les principales conditions nécessaires à son existence et ses principales mises en évidence expérimentales.

Pour qu'il existe la possibilité d'effet tunnel, il faut bien sûr qu'il existe une barrière d'éner-

gie à franchir. Dans les systèmes magnétiques, cette barrière est due à l'anisotropie présente dans le matériau. La première condition pour pouvoir observer l'effet tunnel de l'aimantation est donc l'existence d'une forte anisotropie (pour avoir une barrière d'énergie importante), de type uniaxial (pour que tous les spins ne voient qu'une seule et même barrière). Nous poserons cette anisotropie selon l'axe z.
Cette barrière peut être franchie par deux mécanismes: l'un, classique, dit d'activation thermique est régi par la statistique de Boltzmann. Son taux de franchissement décroît avec la température en $\exp(E/k_BT)$ (où E est la hauteur de barrière). L'autre, quantique, est l'effet tunnel et ne dépend pas de la température. Ce dernier ne pourra être observé qu'à très basse température quand le temps de franchissement par activation thermique devient très long.

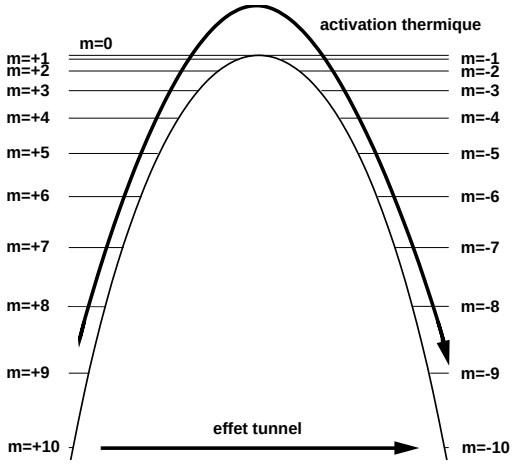


FIG. 1.10: *Franchissement d'une barrière d'énergie par un spin $S = 10$, dont les niveaux d'énergie sont discrets. Deux possiblités existent: le franchissement par activation thermique ou le franchissement par effet tunnel. m correspond à la composante S_z.*

L'effet tunnel résonant de l'aimantation a été observé pour la première fois par Novak *et al.* [4] dans la molécule-aimant $Mn_{12}ac$ qui a un spin $S = 10$. Ce spin possède $2S + 1$ états d'énergie caractérisés par S_z (Voir Figure 1.10). Ce spin peut tunneler à travers la barrière d'anisotropie s'il existe un niveau proche en énergie de l'autre côté de la barrière. Cependant, en présence uniquement d'anisotropie uniaxiale selon z, ses composantes $S_z = +10$ et $S_z = -10$ sont dégénérées: l'effet tunnel ne peut avoir lieu. Il est donc nécessaire qu'il existe une faible anisotropie transverse afin de lever la dégénérescence entre $S_z = +10$ et $S_z = -10$ et ainsi permettre l'effet tunnel. L'écart entre $S_z = +10$ et $S_z = -10$ en champ nul est appelé écart tunnel Δ. Notons que S_z n'est alors plus un état propre du système; cependant, par abus de langage et pour simplifier, nous continuerons à nommer les états d'énergie par la valeur de S_z.

L'application d'un champ magnétique va décaler par effet Zeeman les niveaux d'énergie de chaque côté de la barrière. Si ce champ est quelconque, aucun niveau d'énergie ne pourra tunneler. En revanche, si ce champ correspond à un écart entre deux états d'énergie, il va mettre

en coïncidence ces deux états (par exemple $S_z = -10$ et $S_z = +9$ si le champ appliqué est positif) et autoriser à nouveau l'effet tunnel: le système est alors en résonance.

Pour que l'effet tunnel résonant soit observé, il est donc nécessaire que le système possède des états d'énergie discrets bien définis. C'est le cas en particulier des molécules aimants dans lesquels l'effet tunnel résonant a été mis en évidence: du fait des très faibles interactions d'échange qui existent entre unités magnétiques, la molécule possède à l'état macroscopique un spin très bien défini. Les nanoparticules qui possèdent elles aussi un spin connu constituent une autre voie de recherche pour visualiser cet effet. Cependant, le taux tunnel Γ s'écrit $\Gamma \propto \exp(-\alpha S)$, où S est le spin total du système et α un facteur qui dépend des anisotropies, de l'écart tunnel ... [110]: plus le système est grand et plus il est difficile de mettre en évidence l'effet tunnel. En particulier, l'existence d'une distribution de S au sein d'un échantillon suffit à masquer l'effet tunnel au niveau macroscopique.

Nous pouvons maintenant nous intéresser aux manifestations expérimentales de l'effet tunnel de l'aimantation.

Dans le régime classique, l'étude de la susceptibilité alternative en fonction de la température et de la fréquence permet de déterminer la barrière d'énergie du système. De plus, l'ensemble des paramètres d'anisotropie peut être obtenu très précisément par des mesures de R.P.E. (Résonance Paramagnétique Electronique).

L'effet tunnel de l'aimantation proprement dit peut être mis en évidence par des mesures de relaxation de l'aimantation en fonction du temps, sous champ et en champ nul. Dans le régime classique, la relaxation est exponentielle et dépend de la température: l'aimantation suit une loi en $M(t) \propto \exp(-t/\tau_{th})$ avec $\tau_{th} = \tau_0 \exp(E/k_B T)$, où E est la barrière d'énergie, τ_0 est le temps de relaxation propre du système et T la température. Dans le régime quantique, c'est-à-dire quand τ_{th} est très grand, la relaxation de l'aimantation ne dépend pas de la température. Il a été trouvé expérimentalement qu'alors, la relaxation ne suit pas une loi en exponentielle simple[5]. Aux temps courts, elle suit une loi en $\sqrt{t}$ et aux temps longs, elle suit une loi en exponentielle étirée: $M(t) \propto \exp(-(t/\tau_{qu})^\beta)$ où $\beta \sim 1/2$ et τ_{qu} est relié à la probabilité tunnel, donc à la taille de l'élément qui tunnelle, à l'écart tunnel et aux anisotropies [40]. Ceci est dû à l'élargissement dipolaire et aux fluctuations de champ hyperfin [111]. A très basse température, en champ nul et aux champs de résonance, les courbes de relaxation de l'aimantation sont donc très différentes de celles mesurées à d'autres champs magnétiques et ne dépendent pas de la température. L'aimant moléculaire Fe_8 est la molécule aimant dans laquelle ce type de relaxation a été le mieux observé [5].

L'effet tunnel résonant se manifeste également dans les cycles d'hystérésis à basse température. En effet, lors du balayage en champ magnétique, des croisements de niveaux vont avoir

lieu. A très basse température, le franchissement de la barrière de façon classique est très long: lors du balayage en champ, le système reste dans un état métastable. Au passage d'un champ de résonance, l'effet tunnel peut avoir lieu et permet de franchir la barrière et donc à l'aimantation de relaxer vers son état d'équilibre: par exemple, après saturation en champ positif et à la première résonance, à $H = 0$, le système passe de l'état $S_z = +10$ à $S_z = -10$ par effet tunnel. A la seconde résonance (en champ négatif), le système passe de l'état $S_z = +10$ à $S_z = -9$ par effet tunnel puis relaxe vers l'état d'équilibre $S_z = -10 \ldots$ A chaque résonance, il en résulte une marche dans le cycle d'hystérésis dont la taille est proportionnelle au nombre de spins qui tunnellent. La vitesse de balayage en champ va jouer un rôle important dans la taille de la marche: plus elle est lente, plus le temps pendant lequel l'effet tunnel est possible est long et plus la marche est grande. De plus, lors de cycles mineurs autour d'un champ de résonance, une forte relaxation a lieu à chaque passage à ce champ de résonance, quel que soit le signe de la variation de champ dH/dt.
Cet effet aux croisements de niveaux est aussi appelé effet Landau-Zener [112] [113] et a été démontré dans l'aimant moléculaire Fe_8 [6]. Cependant, dans les systèmes magnétiques, il existe toujours une distribution locale du champ magnétique notamment liée à l'existence du champ dipolaire. Ainsi, toutes les parties de l'échantillon ne sont pas soumises exactement au même champ magnétique: tous les spins ne vont pas être en résonance tunnel au même moment. Il en résulte un étalement de la marche dans le cycle d'hystérésis sur un intervalle de champ centré sur le champ de résonance et caractéristique de la distribution locale de champ [114].

De plus, comme l'effet tunnel sous champ s'accompagne d'une relaxation vers l'état d'équilibre, une énergie égale à ΔMH est libérée. Cette énergie peut permettre à d'autres spins de franchir la barrière, de façon classique cette fois, et ils vont eux-mêmes à nouveau libérer de l'énergie: cet effet d'avalanche peut entraîner le retournement presque total de l'aimantation. Ce phénomène a notamment été mesuré dans $Mn_{12}ac$ [85] et s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Il peut être évité en augmentant considérablement la vitesse de balayage en champ, en diminuant la taille des échantillons et/ou en assurant une meilleure thermalisation de l'échantillon.
Notons que Tejada *et al.* [115] ont récemment proposé un autre mécanisme que l'effet thermique pour expliquer les avalanches dans $Mn_{12}ac$: la superradiance [116].

Effet tunnel résonant de l'aimantation dans UGe_2?

L'observation de plusieurs sauts de l'aimantation dans UGe_2 à des champs espacés quasi-régulièrement a été interprétée par Nishioka *et al.* [105] comme une manifestation de l'effet tunnel résonant. Ce système ne présente pas bien sûr d'entités comme dans les aimants moléculaires déjà cités, d'autant qu'il est ferromagnétique. Selon Nishioka, c'est l'aimantation des

domaines qui se retourne par effet tunnel et provoque le phénomène d'avalanche. Cela suppose une distribution de tailles de domaines dans le matériau très étroite, ainsi que des domaines relativements petits comme nous l'avons vu dans le Paragraphe précédent. Ainsi, à partir du modèle de retournement par effet tunnel, Nishioka calcule une taille de domaines de l'ordre de 40 Å, ce qui semble très petit pour ce type de matériau []. De plus, même avec une si petite taille de domaines, il n'est pas évident qu'il existe des niveaux d'énergie discrets dans le système.
Nos mesures nous paraissent exclure cette interprétation et ce, pour plusieurs raisons.

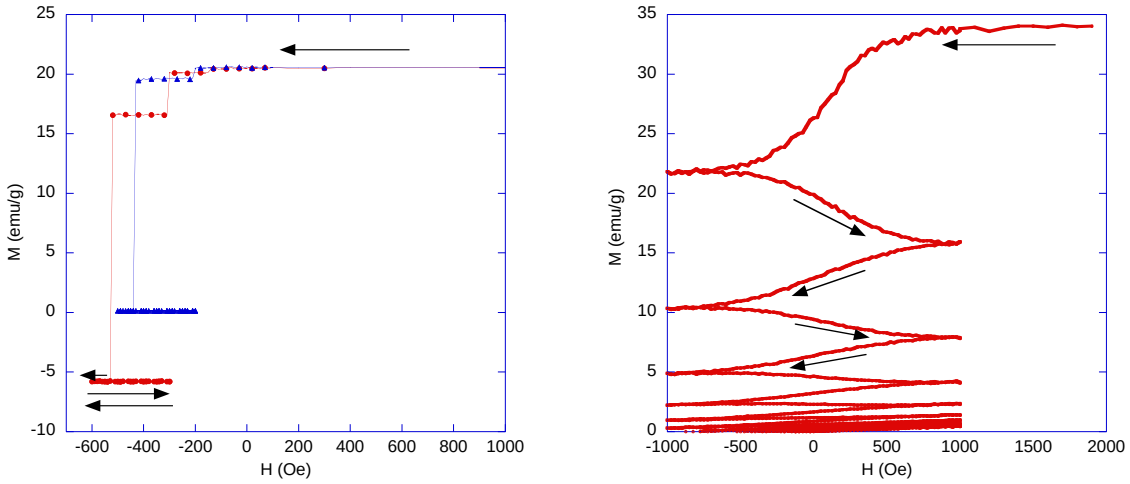
- Nous avons effectué nos mesures sur deux échantillons, et ils présentent des comportements très distincts. Notamment, le plus petit ne présente qu'une seule avalanche et à des champs élevés $800\ Oe$ à $100\ mK$; alors que le plus gros échantillon présente des avalanches multiples à partir de champs de l'ordre de $100\ Oe$ à $100\ mK$. Cela signifierait, dans l'hypothèse d'un retournement par effet tunnel, que les états d'énergie et donc la taille des domaines varient beaucoup d'un échantillon à l'autre. Il est alors difficile de conclure à une distribution très étroite des tailles de domaine au sein d'un échantillon.

- Nous avons observé au sein d'un même échantillon le déplacement des champs d'avalanche avec la vitesse de balayage en champ et la température, ce qui s'oppose par principe à l'effet tunnel résonant dans lequel les champs d'avalanches ne dépendent que des états propres du système.

- Dans l'échantillon de $60.6\ mg$, alors qu'à $500\ mK$ la distribution des champs d'avalanche est relativement étroite, à plus basse température, elle est complètement étalée. Cela exclut la possibilité que nous n'ayons pas atteint le régime quantique. Cette largeur de distribution pourrait être expliquée par une distribution de la taille des domaines et donc des champs de résonance; mais, comme nous l'avons vu, une petite distribution de taille suffit à diminuer fortement la probabilité de mesurer l'effet tunnel.

- Nous avons réalisé des cycles mineurs autour des champs auxquels ont lieu les avalanches pour l'échantillon de 60.6 mg. Aucune relaxation n'a lieu après l'avalanche, ce qui indique que le champ d'avalanche n'est pas un champ de résonance. La Figure 1.11 compare ce résultat à des cycles mineurs autour de $H = 0\ Oe$ dans l'aimant moléculaire Fe_8: dans ce dernier, une relaxation supplémentaire a lieu à chaque passage à $H = 0\ Oe$.

Nous avons également tenté de déterminer une éventuelle barrière d'énergie propre à l'ensemble de l'échantillon en susceptibilité alternative, en vain. Aucun signal n'a pu être mesuré.
L'ensemble de ces résultats nous permet de conclure que les avalanches dans UGe_2 ne sont pas causées par l'effet tunnel des domaines [117].
Cette conclusion nous permet donc également de réfuter la discussion de Nishioka *et al.* sur la



(a) (b)

FIG. 1.11: *Cycles d'hystérésis mineurs après un saut de l'aimantation (a) pour l'échantillon d'UGe_2 de 60.6 mg: deux cycles à $80\ mK$ pour une vitesse de balayage de $0.55\ Oe.s^{-1}$ (pas de $10\ Oe$ toutes les 18 s). Aucune nouvelle relaxation n'est observée autour du champ d'avalanche (environ $500\ Oe$). (b) pour un monocristal de 1.84 mg de l'aimant moléculaire Fe_8, mesuré selon l'axe facile $\vec{a}$ à $100\ mK$ pour une vitesse de balayage de $1.39\ Oe.s^{-1}$ (pas de $25\ Oe$ toutes les 18 s) autour du champ de résonance $H = 0$: chaque fois que le champ traverse la résonance, une partie de l'échantillon relaxe par effet tunnel de l'état $S_z = +10$ à l'état $S_z = -10$. L'élargissement de la résonance est lié aux effets de champ dipolaire.*

taille des domaines et la nature de la supraconductivité dans UGe_2 qui les amenait à conclure à un appariement des électrons de type singulet [105].

Ces observations suggèrent plutôt que les avalanches sont dues aux phénomènes de piégeage et dépiégeage de parois [118]. Ceux-ci induisent un déplacement rapide des parois de domaines à l'intérieur du matériau grâce à l'énergie $2g\mu_B SH$ libérée par le retournement des spins, jusqu'à ce que le système arrive dans un état d'équilibre métastable. Le champ doit alors à nouveau être augmenté pour permettre une nouvelle avalanche. En ce sens, ces avalanches ne sont rien d'autre que des sauts de Barkhausen géants, souvent observés aux très basses températures, notamment dans les matériaux chimiquement désordonnés [119] (Voir aussi Partie II, Paragraphe 7.4.2).

1.4.2 "Self Organized Criticality" ?

Introduction aux modèles

L'effet Barkhausen et les effets d'avalanches dans les composés ferromagnétiques sont très étudiés depuis de nombreuses années. La dispersion des échelles de longueur et de temps impliqués dans ces phénomènes rend leur étude très compliquée. Plusieurs théories ont été proposées afin de rendre compte des résultats expérimentaux observés.

Bak *et al.* ont développé la théorie de S.O.C. ("Self-Organized Criticality") pour décrire les systèmes qui évoluent vers un état critique, qui n'est pas l'état d'équilibre et qui n'est pas gouverné par un paramètre externe et les conditions initiales. Ceci implique des réactions en chaîne et donc des corrélations entre les éléments du système. Ces systèmes tendent vers l'état critique auto-organisé selon des lois de puissance spatiales et temporelles [120]. Le système modèle pour étudier la S.O.C. est une pile de sable: l'ajout d'un grain de sable peut entraîner l'écroulement de la pile avec des avalanches de toutes tailles. Bak *et al.* ont montré que :

$$\begin{cases} D(s) \propto s^{-\tau} & \text{, où } s \text{ est la taille des avalanches et } D(s) \text{ la distribution de tailles} \\ D(t) \propto t^{-\alpha} & \text{, où } t \text{ est la durée de vie des avalanches et } D(t) \text{ la distribution de durées de vie} \end{cases}$$

τ et α sont les exposants critiques

La S.O.C. semble également un bon modèle pour décrire les tremblements de terre.
Meisel *et al.* ont appliqué ce modèle à l'effet Barkhausen dans trois composés différents avec réussite: ils ont observé un comportement en loi de puissance pour la durée de vie et les tailles des pics de Barkhausen mesurés [121]. Cependant, d'autres auteurs [122] n'ont pas pu mettre en évidence la S.O.C. dans le bruit de Barkhausen dans une étude statistique.

D'autres approches permettent de décrire le comportement en loi de puissance: l'étude de la dynamique des parois de domaines selon la description de Langevin dans les composés métalliques [123] [124], l'étude du rôle d'un champ aléatoire dans le cadre du modèle R.F.I.M. ("Random Field Ising Model") [125] et des modèles associés [126].
Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ce dernier parce qu'il traite plus explicitement d'avalanches et non seulement d'effet Barkhausen, en reprenant l'approche de Dahmen et Sethna [125]. Le hamiltonien R.F.I.M. peut s'écrire en présence de champ magnétique:

$$\mathcal{H} = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i s_j - \sum_{i=1}^{N-1} (H + h_i) s_i \tag{1.1}$$

où $s_i = \pm 1$ est un spin,
J_{ij} est l'interaction ferromagnétique entre les spins s_i et s_j,
H est le champ magnétique appliqué,
h_i est un champ aléatoire qui s'applique au spin s_i.
La distribution du champ aléatoire est gaussienne et s'écrit:

$$\rho(h_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} R} \exp(-\frac{h_i^2}{2R^2}) \tag{1.2}$$

La largeur de la gaussienne R est le paramètre qui décrit le désordre dans le système. Dans une approximation de champ moyen, on peut écrire l'Equation (1.1) en introduisant un champ

effectif h^{eff}:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^{N-1} h_i^{eff} s_i \tag{1.3}$$

$$\text{avec} \quad h_i^{eff} = \sum_{j=1}^{N-1} J_{ij} s_j + H + h_i = JM + H + h_i$$

où JM traduit l'hypothèse de champ moyen: l'interaction entre le spin s_i avec ses spins voisins s_j est remplacée par une interaction moyenne avec l'aimantation du système.
D'après le hamiltonien (1.3) le spin s_i se retourne lorsque h_i^{eff} change de signe. Dahmen *et al.* ont alors étudié l'évolution du cycle d'hystérésis (lorsque H varie de $+\infty$ à $-\infty$) pour différentes valeurs du paramètre de désordre R:

- Pour $R = R_c = \sqrt{2/\pi}J$, l'hystérésis présente une pente infinie au champ H_c, mais pas de saut.
- Pour $R \gg R_c$, le désordre est plus important que le couplage: les retournements des spins sont indépendants. Le cycle d'hystérésis ne présente pas de marche.
- Pour $R \ll R_c$, le couplage est grand devant le désordre dans le système: les retournements sont collectifs. L'hystérésis présente un saut au champ H_c dû à une avalanche infinie.

Au voisinage de R_c et H_c, des avalanches multiples ont lieu et le système est dans un état critique. L'approche du Groupe de Renormalisation (Voir Chapitre 5.1) peut alors être utilisée: les lois d'échelle régissant le comportement de l'aimantation, des fonctions de corrélation ... sont obtenues, ainsi que les relations entre les exposants critiques. Nous allons uniquement nous intéresser à la distribution de tailles d'avalanches $D(S, r, H)$ où S est la taille des avalanches et $r = |R_c - R|/R$:

$$D(S, r, H) \sim S^{-\tau} \mathcal{D}_{\pm}(S r^{1/\sigma}, H/r^{\beta\delta}) \tag{1.4}$$

On retrouve bien une loi de puissance de la distribution en fonction de la taille des avalanches, comme dans le cas du modèle de S.O.C.. Cependant, la valeur de l'exposant n'est pas la même: à trois dimensions, $\tau = 1.6$ dans le modèle R.F.I.M. [125] contre $\tau = 1.37$ dans le modèle de S.O.C. [120].

Application à UGe_2

Malgré l'existence d'une distribution étalée des champs d'avalanche et des tailles d'avalanche dans UGe_2 à basse température, ces modèles ne semblent pas au premier abord pouvoir s'appliquer à ce matériau. En effet, toutes les théories et expériences traitant de ces phénomènes se focalisent sur un type de matériau: les ferromagnétiques désordonnés. Toutefois, dans

le modèle R.F.I.M., les avalanches ont lieu en-dessous d'un désordre critique, ce qui reste encourageant. Il faut également noter que ces modèles ne tiennent pas compte de la température.
UGe_2 ne présente pas a priori de désordre, d'autant que nos mesures ont été réalisées sur des monocristaux. Nous avons tout de même étudié la distribution de tailles d'avalanche (Voir Figure 1.12), en notant que notre méthode de détection des avalanches empêche d'accéder aux plus petites tailles.

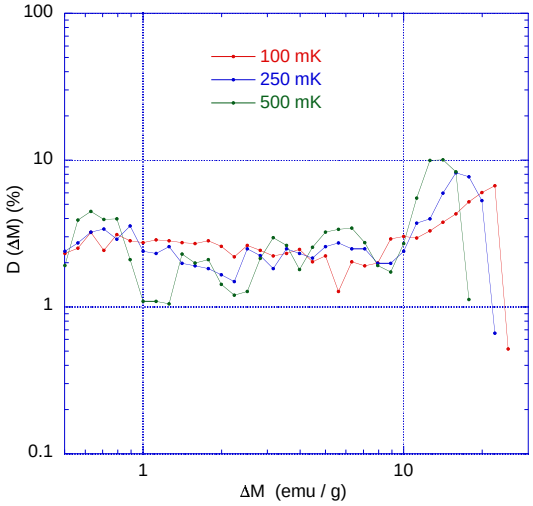


FIG. 1.12: *Distribution D des tailles d'avalanche ΔM pour une vitesse de balayage de $38\ Oe.s^{-1}$ à trois températures $100\ mK$, $250\ mK$ et $500\ mK$, sur un ensemble de, respectivement, 2515, 1208 et 2664 avalanches.*

Comme nous l'attendions, nous n'obtenons pas une distribution en loi de puissance: elle est quasi constante entre $100\ mK$ et $500\ mK$ jusqu'à des amplitudes d'environ $10\ emu.g^{-1}$. Au-delà, on observe un pic avant d'atteindre l'amplitude d'avalanche maximale. Ce pic se décale vers les plus petites tailles et devient plus marqué lorsque la température augmente.
Ces résultats indiquent que les avalanches dans UGe_2 ne sont pas liées à un piégeage aléatoire des parois de domaine. Ceci n'est pas une surprise étant donnée les différentes caractéristiques observées (Voir Paragraphe 1.3.3) comme la distribution quasi-périodique des champs d'avalanche à $500\ mK$ ou le lien entre l'aimantation et le champ d'avalanche.

1.4.3 Rôle du champ démagnétisant

Dans l'ensemble de cette étude, nous n'avons pas tenu compte des effets de champ démagnétisant (Voir Annexe B). Le champ démagnétisant est en effet une correction de type champ moyen: il paraît difficile et peu pertinent de faire de telles corrections lorsque l'aimantation n'est pas homogène à l'intérieur du matériau, la présence de domaines magnétiques et de parois de domaines induisant d'importantes variations locales du champ.

Nous avons toutefois souhaité étudier comment les corrections de champ démagnétisant mo-

difient les distributions de champ d'avalanche et d'aimantation étudiées précédemment. Pour cela, A. Huxley a mesuré l'aimantation d'un échantillon de 58.5 mg, de mêmes dimensions que l'échantillon de 60.6 mg, pour des températures comprises entre $30\ K$ et $50\ K$ dans la direction facile $\vec{a}$: dans cette gamme de températures, UGe_2 est dans le régime ferromagnétique mais ne présente pas de cycles d'hystérésis. La pente des courbes d'aimantation en fonction du champ donne alors directement accès au coefficient de champ démagnétisant. Nous obtenons un coefficient de champ démagnétisant de l'ordre de $N_a \approx 1.5\ (emu.cm^{-3})^{-1}$.

Dans la suite, nous présentons les champs d'avalancheH_{aval} déterminés précédemment corrigés du champ démagnétisant selon la relation $H_{i\ aval} = H_{aval} - NM_b$, où M_b est l'aimantation avant que l'avalanche n'ait lieu, et avec $N = 1.4\ (emu.cm^{-3})^{-1}$. Les propriétés des distributions de champs d'avalanche sont alors fortement modifiées. Nous avons représenté cette distribution à $100\ mK$ ainsi qu'à $500\ mK$ pour plusieurs vitesses de balayage sur la Figure 1.13.

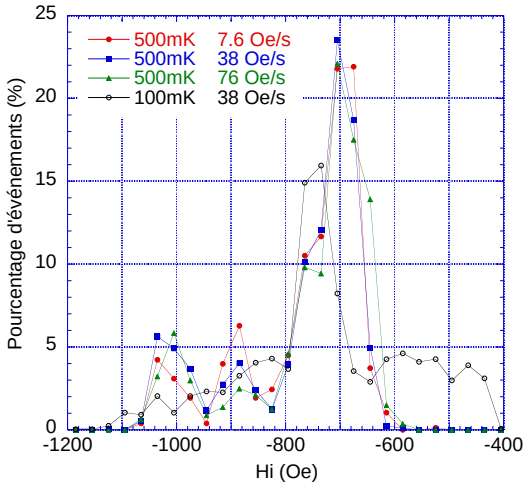


FIG. 1.13: *Distribution des champs d'avalanches après correction de champ démagnétisant avec $N = 1.4\ (emu.cm^{-3})^{-1}$, à $100\ mK$ pour une vitesse de balayage en champ de $38\ Oe.s^{-1}$ et à $500\ mK$ pour des vitesses de balayage en champ de $7.6\ Oe.s^{-1}$, $38\ Oe.s^{-1}$ et $76\ Oe.s^{-1}$, correspondant à un ensemble de, respectivement, 540, 190, 540 et 175 cycles mesurés sur l'échantillon de 60.6 mg le long de l'axe $\vec{a}$. Les points correspondent au nombre d'avalanches comptabilisé autour d'un champ donné: $H_{avalanche} \pm 15\ Oe$.*

Tout d'abord, à $500\ mK$, la dépendance des champs d'avalanche avec la vitesse de balayage en champ que nous avions observée au Paragraphe 1.3.3 (Voir Figure 1.7) disparaît. Ceci peut se comprendre aisément: nous avions attribué cette dépendance à la différence de relaxation de l'aimantation selon la vitesse de balayage. En effet, moins la vitesse est élevée, plus l'aimantation a le temps de relaxer, c'est-à-dire plus l'aimantation M_b est petite, plus l'amplitude du champ d'avalanche non corrigé est élevé. Lorsque l'on fait intervenir le champ démagnétisant,

la correction sera d'autant plus importante que M_b est grande et donc que la vitesse de balayage est faible.
Il en résulte que le champ "interne" d'avalanche $H_{i\ aval}$ est en quelque sorte corrigé des effets de relaxation et reste donc le même quelle que soit la vitesse.

La correction de champ démagnétisant joue également un rôle important sur l'allure des distributions obtenues. Le caractère aléatoire de la distribution à $100\ mK$, comme le caractère quasi-périodique de la distribution à $500\ mK$ disparaissent pour laisser place à des distributions piquées respectivement à environ $750\ Oe$ et $690\ Oe$. Notons que le champ $H_{i\ aval}$ est alors plus élevé à $100\ mK$ que à $500\ mK$.

Nous pouvons également nous intéresser à l'allure du cycle limitant, observé au Paragraphe 1.3.3, défini par le tracé de l'aimantation avant l'avalanche M_b en fonction du champ d'avalanche (Voir Figure 1.9). Pour cela nous avons superposé sur la Figure 1.14 deux représentations à partir des mesures à $100\ mK$: d'une part, comme précédemment, M_b en fonction du champ d'avalanche observé et d'autre part M_b en fonction du champ d'avalanche corrigé du champ démagnétisant. Cette correction a pour effet de redresser le cycle pour lui donner une forme carrée avec un champ coercitif d'environ $750\ Oe$.

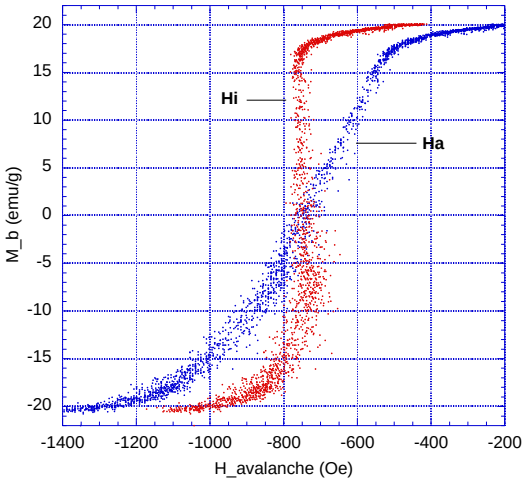


FIG. 1.14: *Aimantation avant l'avalanche M_b vs. $H_{avalanche}$ à $100\ mK$ avec une vitesse de balayage de $38\ Oe.s^{-1}$. En bleu: $H_{avalanche}$ correspond au champ d'avalanche appliqué non corrigé. En rouge: $H_{avalanche}$ correspond au champ d'avalanche corrigé du champ démagnétisant $H_{i\ aval}$ avec $N = 1.4\ (emu.cm^{-3})^{-1}$.*

Ces résultats semblent indiquer que les corrections de champ démagnétisant ont un sens dans cet échantillon de UGe_2. En effet, elles permettent de montrer que, notamment à basse température, la majorité des avalanches a lieu pour un champ interne moyen donné. Cela signifierait que le matériau est suffisamment homogène pour que ce champ moyen soit représentatif à l'intérieur de l'échantillon. Nous pouvons alors suggérer que le déclenchement des avalanches est

lié à la nucléation multiple de domaines qui "voient" ce champ: cette nucléation suffit alors à échauffer localement le matériau et à générer une avalanche de proche en proche. Le champ $H_{i\ aval} \approx 750\ Oe$ pourrait alors être défini comme un champ de nucléation.

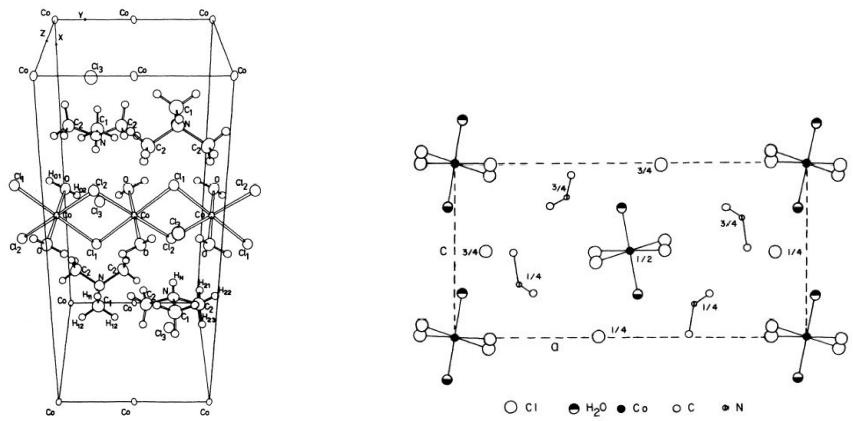
Chapitre 2

Etude des avalanches dans la chaîne CoTAC

La chaîne de spins CoTAC est un composé étudié depuis une trentaine d'années maintenant. Ce matériau présente un ordre ferromagnétique faible qui a très bien été caractérisé [127] [128]. Nous nous sommes intéressés à l'allure des cycles d'hystérésis dans la direction antiferromagnétique $\vec{c}$ à basse température. Cette étude a été menée en collaboration avec E. Khatsko, de Karkov (Ukraine) qui nous a fourni des monocristaux.

2.1 Propriétés de la chaîne de spins CoTAC

2.1.1 Structure



(a) (b)

FIG. 2.1: *Structure du composé* $[(CH_3)_3NH]CoCl_3 \cdot 2H_2O$ *d'après Losee et al. [127]: (a) Maille unité de CoTAC. (b) Projection de la maille unité dans le plan* $(\vec{a}, \vec{c})$*. Tous les atomes de Cobalt sont à la même hauteur.*

La formule du composé communément appelé CoTAC est: $[(CH_3)_3NH]CoCl_3 \cdot 2H_2O$. Sa structure est représentée sur la Figure 2.1. Elle a été déterminée par *Losee et al.* [127]: elle est orthorhombique, de groupe d'espace $Pnma$. Les paramètres de maille associés, à $4\ K$ [129], sont les suivants: $a = 16.49$ Å, $b = 7.21$ Å et $c = 7.96$ Å, avec 4 atomes de Cobalt par maille.
Les atomes de Cobalt forment une chaîne le long de l'axe $\vec{b}$. Dans cette direction, ils sont reliés entre eux par des atomes de Chlore et sont séparés d'une distance de 3.64 Å. Les chaînes sont reliées entre elles dans la direction $\vec{c}$ par des ponts Hydrogène. Elles sont séparées dans la direction $\vec{a}$ par des groupes $(CH_3)_3NH$.
La densité du composé vaut $1.77\ g.cm^{-3}$ et sa masse molaire $261.4\ g.mol^{-1}$.

2.1.2 Propriétés magnétiques

Le Cobalt est présent dans le composé CoTAC sous la forme Co^{2+} et il possède un spin effectif voisin de $1/2$ [127].

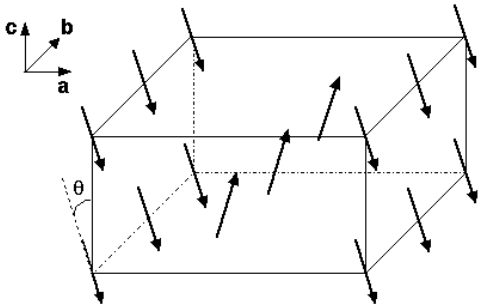


FIG. 2.2: *Structure magnétique d'une unité cristallographique de CoTAC. θ désigne l'angle d'inclinaison du spin par rapport à la direction $\vec{c}$.*

Le CoTAC présente un comportement magnétique unidimensionnel de type Ising à haute température. Une transition vers un ordre magnétique tridmensionnel est observée à environ $4.15\ K$.
La direction de facile aimantation est l'axe $\vec{c}$. La structure magnétique a été déterminée par des mesures de susceptiblité [127] [128], de R.M.N. [130] et de diffraction de neutrons [129]: le groupe d'espace magnétique obtenu est $Pnm'a'$. L'orientation des spins est représentée sur la Figure 2.2:

- Les spins sont dans le plan $(\vec{a}, \vec{c})$.
- Au sein d'une chaîne (le long de l'axe $\vec{b}$), les spins sont parallèles.
- Entre les chaînes, dans la direction $\vec{c}$, les spins sont parallèles.
- Entre les chaînes, dans la direction $\vec{a}$, les composantes m_z du moment sont antiparallèles et les composantes m_x du moment sont parallèles.

Il en résulte un ordre antiferromagnétique dans la direction de facile aimantation $\vec{c}$ et une com-

posante ferromagnétique dans la direction $\vec{a}$.

Les interactions d'échange correspondantes ont été déterminées par Groenendijk et al. [128].

Dans la direction $\vec{b}$, elles ont lieu par superéchange par l'intermédiaire des Cl. Les orbitales du Co et du Cl étant quasi-orthogonales, l'échange est ferromagnétique [41]: $J_b = 13.8\ K$.

Dans la direction $\vec{c}$, les atomes de Co sont reliés par des ponts Hydrogène. L'interaction d'échange est faible et ferromagnétique: $J_c = 0.14\ K$.

Dans la direction $\vec{a}$, les atomes de Co sont séparés par des groupes $(CH_3)_3NH$: le superéchange est peu favorisé mais il existe une interaction dipolaire. L'interaction est antiferromagnétique: $J_a = -0.008\ K$.

L'angle d'inclinaison θ des spins par rapport à l'axe $\vec{c}$ a été estimé par diffraction de neutrons à 10° [129].

Nous avons mesuré un monocristal de CoTAC selon deux directions, $\vec{a}$ et $\vec{c}$. Ce monocristal pèse 12.18 mg.

2.2 Mesures selon l'axe $\vec{a}$

2.2.1 Ordre ferromagnétique

Nous avons réalisé des mesures de susceptibilité alternative et d'aimantation selon l'axe $\vec{a}$. Nous observons l'ordre ferromagnétique attendu (Voir Figure 2.3) caractérisé par un pic de susceptibilité alternative, avec une température de transition $T_c = 4.15\ K$.

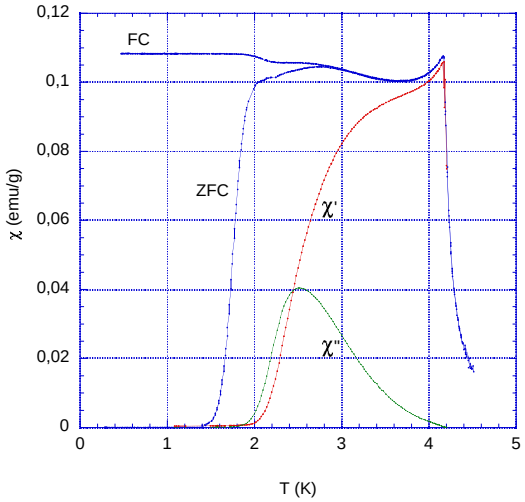


FIG. 2.3: *χ vs. T. En bleu, susceptibilité continue mesurée sous un champ de $1.65\ Oe$ dans une procédure de ZFC-FC (Voir Partie I au Paragraphe 1.5). En rouge, partie réelle χ' de la susceptibilité alternative mesurée sous un champ d'amplitude $1.4\ Oe$ et de fréquence $2.11\ Hz$. En vert, partie imaginaire χ" de cette susceptibilité alternative.*

2.2.2 Dynamique dans le domaine ferromagnétique

Un pic est observé dans la partie imaginaire de la susceptibilité alternative χ" à plus basse température. Nous avons étudié la dépendance en fréquence de ce pic entre $0.011\ Hz$ et $333\ Hz$ (Voir Figure 2.4).

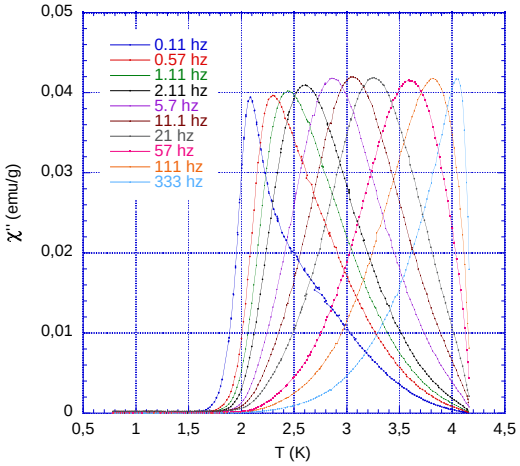


FIG. 2.4: *χ" vs. T sous un champ d'amplitude $1.4\ Oe$ pour des fréquences comprises entre $0.11\ Hz$ et $333\ Hz$.*

Les phénomènes de relaxation dans CoTAC ont déjà été étudiés par Groenendijk *et al.* [128] et Okuda *et al.* [131]. Ils ont mis en évidence 3 types de relaxation. L'un, rapide, caractéristique du domaine paramagnétique est observé à $T > T_c$. Le second, intermédiaire est prédominant au voisinage de la transition. Le troisième, lent, est lié au déplacement des domaines dans le régime ordonné. C'est ce troisième régime que nous sondons ici par les mesures de susceptibilité alternative. Nos résultats reproduisent qualitativement ceux de Groenendijk *et al.*.

Tout d'abord, nous avons cherché à déterminer une éventuelle barrière d'énergie moyenne E_m liée au temps de relaxation τ_m déterminé par les maxima de χ". Si cette barrière est unique, τ_m suit une loi d'Arrhénius:

$$\tau_m = \tau_0 \exp(E_m/k_B T) \tag{2.1}$$

Le tracé obtenu de $\ln \tau_m$ est linéaire pour des températures inférieures à $4\ K$ ($1/T > 0.25\ K^{-1}$) (Voir Figure 2.5). Au voisinage de la transition, la relaxation est en effet plus rapide, ce qui traduit l'existence d'une relaxation intermédiaire liée à la mise en ordre du système déjà évoquée ci-dessus [128]. Dans le régime basse température, nous obtenons une barrière d'énergie de l'ordre de $30\ K$ avec un temps caractéristique τ_0 de l'ordre de $10^{-7}s$. Cette barrière serait liée à l'énergie nécessaire pour déplacer les parois de domaines.

Le comportement observé de τ_m ici est donc qualitativement en accord avec les mesures de Groenendijk. Notons que celui-ci a estimé la barrière d'énergie à $17.5\ K$ avec un champ

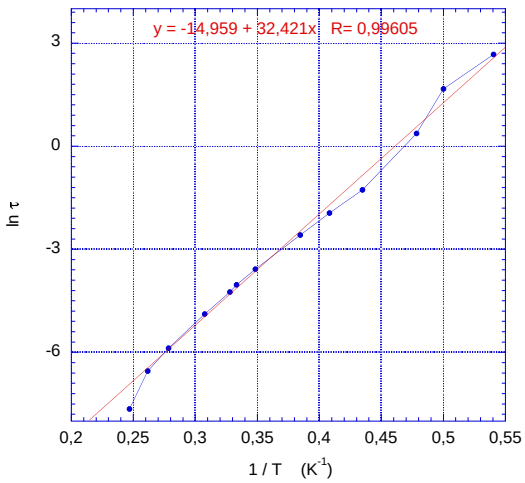


FIG. 2.5: $\ln \tau$ *vs.* $1/T$, *avec* $\tau = 1/2\pi f$. *Les points sont les maxima obtenus pour* χ" *en fonction de la température, à fréquence fixée. La droite représente l'ajustement obtenu selon une loi d'Arrhénius (Voir Equation (2.1)) pour* $1/T \in [0.3; 0.54]$, *soit* $\ln \tau_0 = -15$ *et* $E_m = 32\ K$.

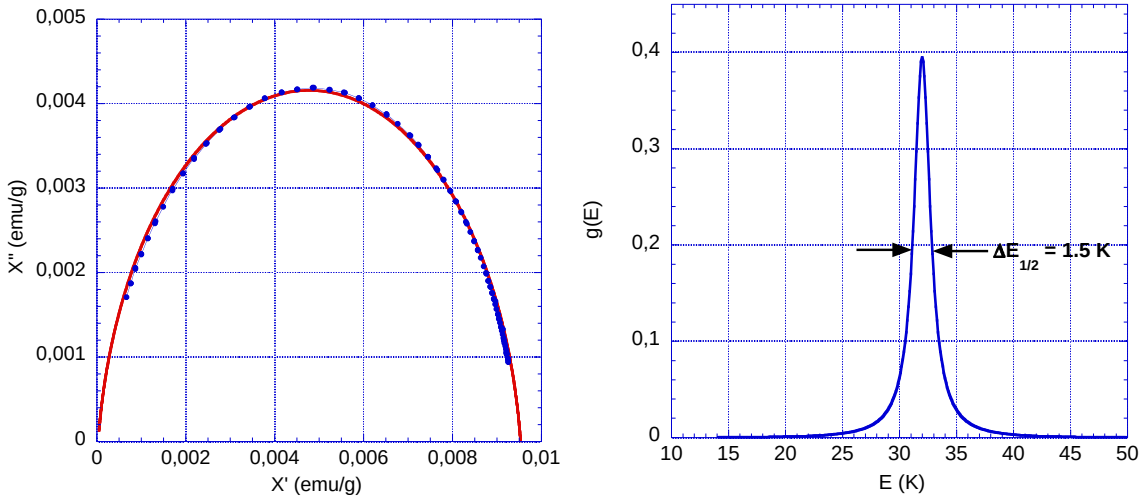
alternatif de $0.4\ Oe$ et prévoit une barrière d'activation deux fois plus élevée pour un champ tendant vers 0 ...alors que nous obtenons une barrière de $30\ K$ avec un champ alternatif de l'ordre de $1.4\ Oe$.

Comme dans le cas de la chaîne de Mn-radical (voir Partie II au Chapitre 6), les diagrammes d'Argand (aussi appelés graphiques de Cole-Cole), χ" en fonction de χ' à température constante ne sont pas des demi-cercles comme attendu dans le cas d'un temps de relaxation unique. Il existe donc une distribution de temps de relaxation dans le matériau. Cette distribution entraîne l'applatissement du demi-cercle.
Nous allons réutiliser le formalisme développé dans la Partie II au Paragraphe 6.2.1 pour décrire cette distribution. En particulier, nous allons déterminer le paramètre α tel que [81] [82]:

$$\chi(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau_m)^{1-\alpha}} \tag{2.2}$$

où $\chi(\omega)$est la susceptibilité complexe
χ_S et χ_T sont respectivement les susceptibilités adiabatique et isotherme,
τ_m est le temps de relaxation moyen,
$\alpha \in [0; 1]$ traduit la largeur de la distribution.

Nous trouvons α voisin de 0.1 pour des températures de $2\ K$ et $3\ K$ (Voir Figure 2.6(a)). Cela traduit une distribution de temps de relaxation relativement étroite, notamment en comparaison avec les valeurs obtenues dans les verres de spins. En supposant que cette distribution est liée aux domaines dans les systèmes, elle peut être caractérisée en utilisant la formule de Hüser *et al.*



(a) (b)

FIG. 2.6: *(a) Les points représentent χ" vs. χ' à $3\ K$ sous un champ d'amplitude $1.4\ Oe$ pour des fréquences comprises entre $0.01\ Hz$ et $100\ Hz$. La ligne est l'ajustement obtenu d'après l'équation 2.2 avec les paramètres suivants: $\alpha = 0.085$, $\chi_S = 3.5 \times 10^{-5}\ emu.g^{-1}$, $\chi_T = 9.5 \times 10^{-3}\ emu.g^{-1}$ et $\tau_m = 1.7 \times 10^{-2}$. (b) Distribution $g(E)$ vs. E à $3\ K$, d'après l'équation (2.3) avec $E_m = 32\ K$ et $\alpha = 0.085$.*

[81]. Soit g cette distribution, elle peut être exprimée en fonction de l'énergie selon l'équation:

$$g(E/k_BT) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{\sin\alpha\pi}{\cosh[(1-\alpha)\frac{E-E_m}{k_BT}] - \cos\alpha\pi}\right) \tag{2.3}$$

La distribution obtenue à $3\ K$ est représentée schématiquement sur la Figure 2.6(b). Sa largeur à mi-hauteur $\Delta E_{1/2}$ vaut $1.5\ K$.

2.3 Mesures selon l'axe $\vec{c}$

2.3.1 Ordre antiferromagnétique

Nos mesures de l'aimantation et de la susceptibilité alternative en fonction de la température confirment l'existence d'un ordre antiferromagnétique selon l'axe $\vec{c}$ en-desssous de $4.15\ K$ (Voir Figure 2.7). Nous n'observons pas de dépendance en fréquence particulière de la susceptibilité alternative dans le régime antiferromagnétique.

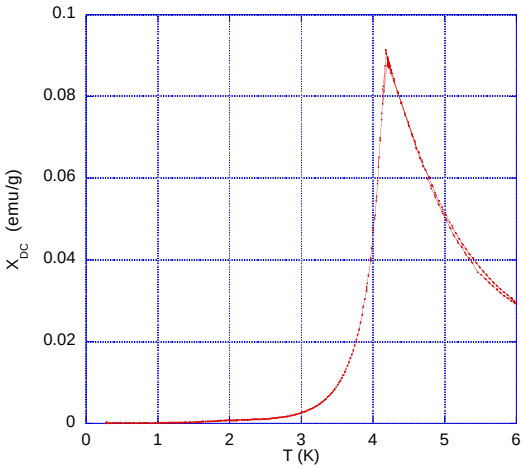
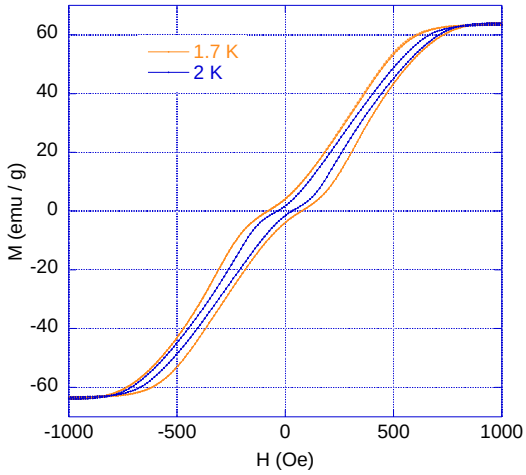


FIG. 2.7: $\chi_{DC} = M/H$ *vs.* T *sous un champ d'amplitude* $10\ Oe$*, refroidi en champ nul (ZFC).*

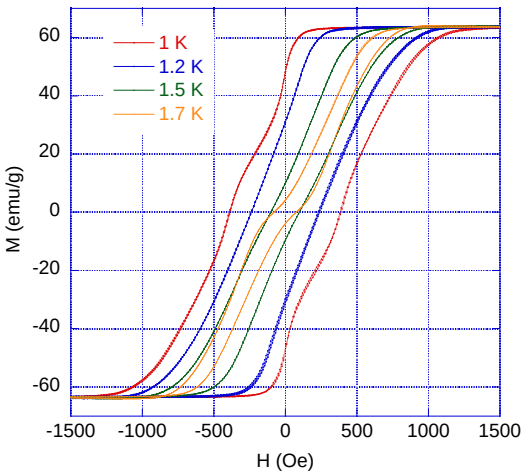
2.3.2 Cycles d'hystérésis et avalanches

Nous nous sommes intéressés à l'étude des cycles d'hystérésis dans cette direction, tout d'abord par des mesures relatives de l'aimantation lors d'un balayage en champ à une vitesse de $76\ Oe.s^{-1}$.

Dans ces conditions, au-dessus de $1.5\ K$, nous observons la transition métamagnétique attendue aux alentours de $80\ Oe$ [128] (Voir Figure 2.8(a)), malgré l'ouverture des cycles d'hystérésis. En-dessous de cette température, la marche métamagnétique disparaît et laisse place à des cycles d'hystérésis plus larges. Jusqu'à $1\ K$, ces cycles présentent une relaxation plus importante au voisinage de $H = 0\ Oe$ (Voir Figure 2.8(b)).



(a)



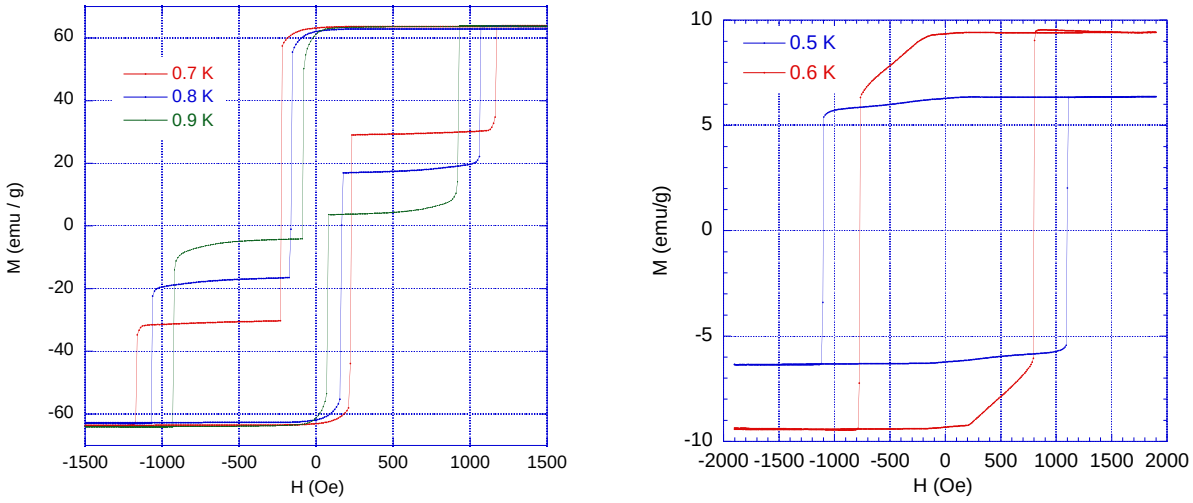
(b)

FIG. 2.8: M *vs.* H*: Cycles d'hystérésis selon l'axe* $\vec{c}$ *à une vitesse de balayage de* $76\ Oe.s^{-1}$ *(a) à* $T = 1.7\ K$ *et* $2\ K$*.* *(b) à* $T = 1\ K$*,* $1.2\ K$ *et* $1.5\ K$*.*

Des avalanches apparaissent en-dessous de $1\ K$. Ces avalanches sont très reproductibles tant par leur taille que par le champ auquel elles ont lieu.

Entre $700\ mK$ et $900\ mK$, le retournement de l'aimantation se fait en deux sauts, donnant une allure singulière aux cycles d'hystérésis (Voir Figure 2.9(a)).

En-dessous de $700\ mK$, nous n'observons qu'une seule avalanche (Voir Figure 2.9(b)). Cependant, l'aimantation maximale alors obtenue est plus petite que celle des cycles à plus haute température. Nous pouvons donc nous demander si ces cycles mesurés à basse température ne sont pas des cycles mineurs: nous sommes en effet limités dans ce type de mesures par l'amplitude du champ magnétique ($H_{max} = 2000\ Oe$). Toutefois, la rapidité des avalanches ne permet pas toujours au SQUID de suivre la variation de signal: nous ne pouvons alors être surs de l'amplitude absolue mesurée. Des mesures complémentaires doivent être réalisées pour permettre de conclure sur ce point. Néanmoins, nous pouvons d'hors-et-déjà noter que les mesures de l'aimantation absolue à des vitesses de champ beaucoup plus faibles montrent que les cycles d'hystérésis entre $-2000\ Oe$ à $2000\ Oe$ sont des cycles mineurs en-dessous de $600\ mK$.



(a) (b)

FIG. 2.9: *M vs. H: Cycles d'hystérésis selon l'axe $\vec{c}$ à une vitesse de balayage de $76\ Oe.s^{-1}$ (a) à $T = 0.7\ K$, $0.8\ K$ et $0.9\ K$. (b) à $T = 0.5\ K$ et $0.6\ K$. A ces températures, la valeur absolue de l'aimantation n'est pas connue avec certitude.*

La Figure 2.10 montre la variation des champs d'avalanches en fonction de la température. Nous pouvons remarquer que les deux champs d'avalanche évoluent quasi parallèlement. En supposant que ce comportement persiste à basse température, le champ de la deuxième avalanche dépasserait $2000\ Oe$, ce qui confirmerait que les cycles mesurés à basse température sont mineurs. Cependant, le dégagement de chaleur que nous avons mesuré est très important: la température peut monter jusqu'à $700\ mK$ pour les cycles à $300\ mK$. L'hypothèse d'un retour-

nement total de l'aimantation à la première avalanche ne peut donc être exclue. La connaissance de la chaleur spécifique à basse température pourrait apporter une indication supplémentaire.

Le champ de la première avalanche, qui correspond au champ coercitif, semble plafonner à basse température vers une valeur maximale de $1250\ Oe$. Cette valeur est voisine du champ coercitif obtenu à $300\ mK$ pour les cycles mesurés en valeur absolue avec un pas de $25\ Oe$ toutes les 34 s, soit une vitesse moyenne de $0.73\ Oe.s^{-1}$.

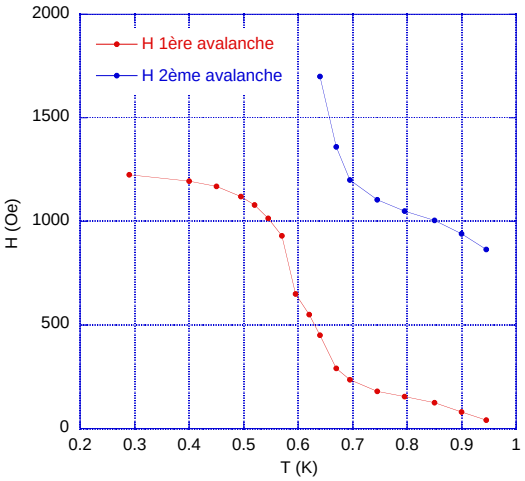


FIG. 2.10: *H_{aval} vs. T: Champs d'avalanche mesurés à une vitesse de balayage de $76\ Oe.s^{-1}$ en fonction de la température. Le plus petit champ ("H 1ère avalanche") est aussi le champ coercitif.*

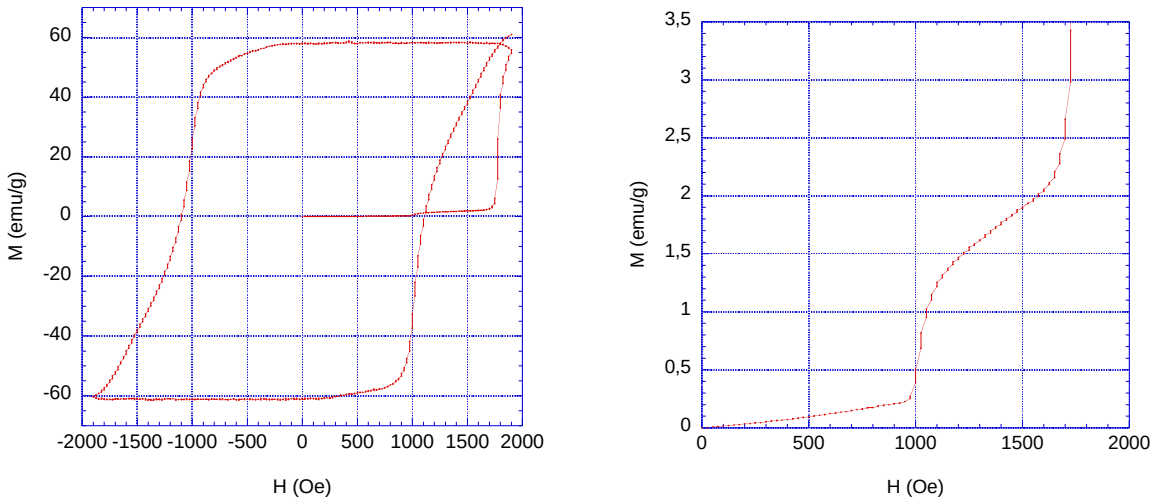
La variation monotone du champ d'avalanche avec la température laisse penser à des mécanismes de retournement par activation thermique, qui pourraient être décrits par le modèle de Kurkijärvi (Voir Partie II, Paragraphe 7.4.2). Il serait nécessaire de faire des mesures supplémentaires, notamment pour déterminer les distributions de champs d'avalanche, et en fonction de la vitesse de balayage pour conclure.

L'existence d'une composante m_x du spin, ferromagnétique dans la direction $\vec{a}$ peut expliquer l'existence de deux sauts. A l'intérieur de l'échantillon, il va exister deux types de domaines: ceux ayant une composante m_x positive, et ceux ayant une composante m_x négative.
La présence d'un petit champ transverse dans la direction $\vec{a}$ va favoriser le retournement de l'une de ces orientations: les deux types de spins ne vont alors pas se retourner pour le même champ appliqué, d'où la présence de deux avalanches.
Cette hypothèse est justifée car notre dispositif de mesures ne nous permet pas d'orienter précisément les échantillons: il existe donc une composante non nulle du champ appliqué selon la direction $\vec{a}$ du cristal.

2.3.3 Effet tunnel résonant de l'aimantation ?

Nous avons observé à très basse température des comportements de l'aimantation de la chaîne CoTAC voisins de ceux observés dans les amas moléculaires dans lesquels a été mis en évidence l'existence de l'effet tunnel résonant de l'aimantation. Nous présentons ici ces résultats. Cette étude n'est que préliminaire et de plus amples mesures sont en cours pour mieux comprendre les phénomènes observés.

Cycles d'hystérésis



(a) (b)

FIG. 2.11: *M vs. H selon l'axe $\vec{c}$ à $300\ mK$ avec un pas de $25\ Oe$ toutes les 34 s, soit une vitesse de balayage moyenne de $0.74\ Oe.s^{-1}$. (a) Courbe de première aimantation et cycle d'hystérésis entre $-2000\ Oe$ et $2000\ Oe$. (b) Zoom sur la courbe de première aimantation au voisinage de $1000\ Oe$.*

Nous avons mesuré les cycles d'hystérésis dans la direction $\vec{c}$ en valeur absolue, à des vitesses de balayage en champ moyennes bien plus lentes (de l'ordre de l'$Oe.s^{-1}$) que celles des cycles présentés au paragraphe précédent ($v = 76\ Oe.s^{-1}$).

Dans ces conditions, nous n'observons des avalanches dans les cycles d'hystérésis qu'aux très basses températures ($T < 200\ mK$) (Voir Figure 2.11(a)). De plus, une relaxation "anormale" a lieu dans le cycle aux alentours de $1000\ Oe$ (Voir Figure 2.11(b)). Cette forte relaxation est présente à la fois pour la courbe de première aimantation, après que l'échantillon ait été refroidi en champ nul ("ZFC") que dans le cycle d'hystérésis, après saturation de l'aimantation. Elle est représentée sur la Figure 2.12 par un maximum de dM/dH autour de $1025\ Oe$.

Nous avons alors réalisé des cycles mineurs autour de $1000\ Oe$, en partant d'un état d'aimantation nul. Ces cycles sont représentés sur la Figure 2.13. A chaque passage autour de $1000\ Oe$, une nouvelle relaxation est observée. Ceci a été observé dans les composés présentant l'effet tun-

nel résonant de l'aimantation que nous avons évoqué au Chapitre précédent, Paragraphe 1.4.1. En particulier, cette Figure peut être comparée aux cycles mineurs obtenus pour l'amas moléculaire Fe_8 représentés sur la Figure 1.11(b) au Chapitre précédent.

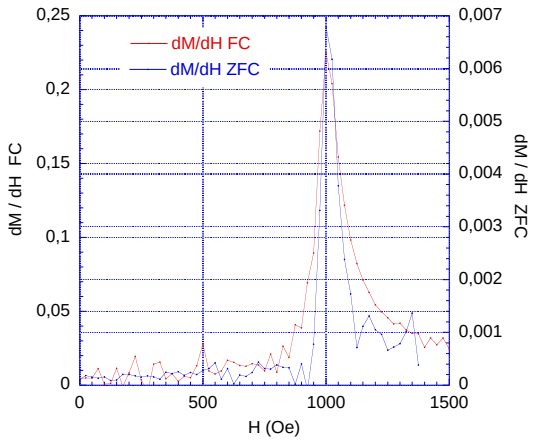


FIG. 2.12: $\dfrac{dM}{dH}$ *vs.* H.

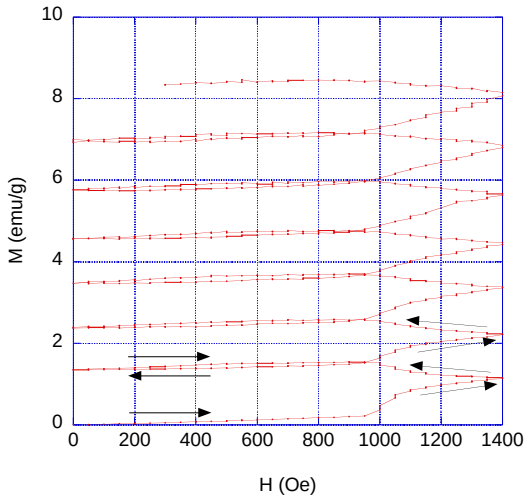


FIG. 2.13: M *vs.* H *à* $270\ mK$ *avec un pas de* $50\ Oe$ *toutes les 34 s, soit une vitesse de balayage moyenne de* $1.5\ Oe.s^{-1}$. *L'échantillon est refroidi en champ nul (ZFC). Puis des cycles mineurs sont réalisés entre* 0 *et* $1400\ Oe$.

Nous avons réalisé ces mesures à deux reprises sur le même échantillon. Les courbes ci-dessus correspondent aux premières mesures. Pour la deuxième série de mesures, l'échantillon n'était pas aligné selon l'axe $\vec{c}$. Nous avons estimé l'écart à l'axe $\vec{c}$ de l'ordre de 30°, grâce à l'écart mesuré pour l'aimantation à $2000\ Oe$.

Les cycles d'hystérésis présentent toujours la forte relaxation évoquée ci-dessus. Cependant, le maximum de dM/dH est obtenu à $1100\ Oe$, contre $1025\ Oe$ au premier refroidissement. Ceci peut s'expliquer par le problème d'orientation.

Pour tenter de relier cette relaxation anormale à l'effet tunnel, nous avons étudié la relaxation de l'aimantation en fonction du temps.

Relaxation de l'aimantation

Pour réaliser des mesures de relaxation de l'aimantation en fonction du temps, nous avons appliqué le champ magnétique correspondant à la résonance ($1025\ Oe$ ou $1100\ Oe$), à partir de l'état ZFC (échantillon refroidi en champ nul).
Les courbes obtenues sont représentées sur la Figure 2.14. En-dessous de $400\ mK$, elles se superposent: la relaxation de l'aimantation ne dépend plus de la température. Ce résultat est important puisqu'il est la signature d'une relaxation gouvernée par des phénomènes quantiques et non plus par l'activation thermique.
Les courbes de relaxation vont donc dans le sens de l'existence de l'effet tunnel de l'aimantation dans la chaîne CoTAC.

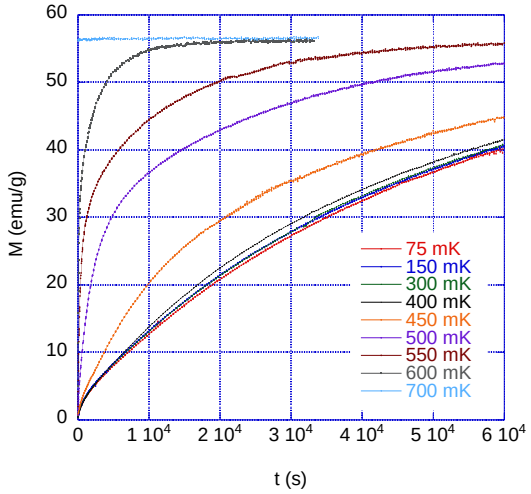
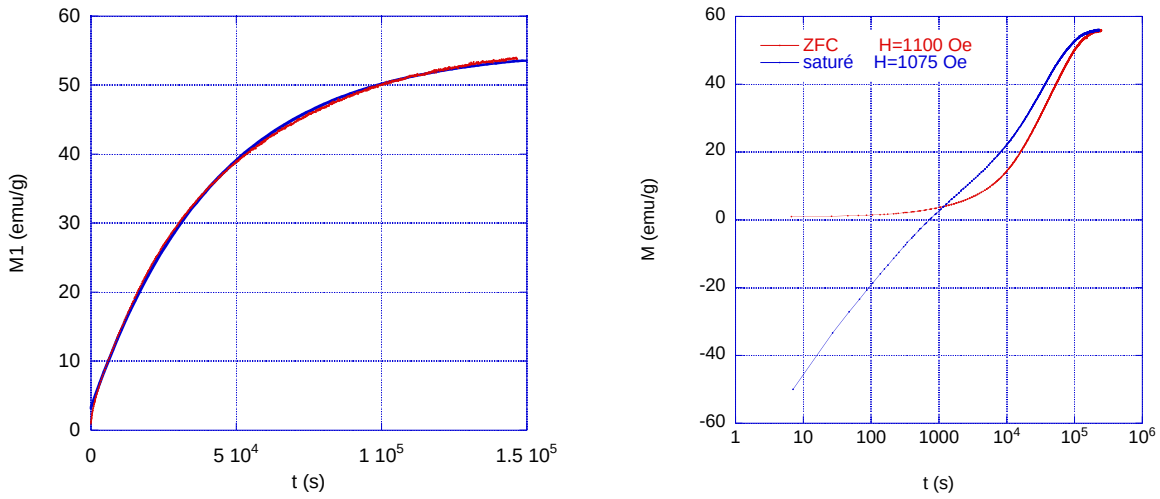


FIG. 2.14: *M vs. t pour plusieurs températures entre $75\ mK$ et $700\ mK$ et sous un champ de $1075\ Oe$ (Deuxième refroidissement). L'échantillon a une aimantation nulle avant l'application du champ (Procédure ZFC).*

Cependant, les courbes à très basse température ne suivent pas une loi de type exponentielle étirée comme attendu dans le modèle de l'effet tunnel résonant (Voir Chapitre 1, Paragraphe 1.4.1 [5]): l'ajustement à une exponentielle simple est bien meilleur (Voir Figure 2.15(a)). Au contraire, aux plus hautes températures, les courbes ne sont pas exponentielles !!!
De nouvelles mesures sont nécessaires pour déterminer les temps de relaxation dans le système: si il existe effectivement effet tunnel à basse température, il existe une barrière d'énergie. A plus haute température, cette barrière sera franchie par activation thermique. Les courbes de relaxation dans ce régime thermique devraient alors nous permettre d'accéder à la barrière d'énergie

(telle que $\tau = \tau_0 \exp(E/k_B T)$). Néanmoins, les relaxations étant non-exponentielles à certaines températures, elles ne peuvent être décrites par un seul paramètre τ. Cela pose donc a priori problème pour estimer la barrière.



(a) (b)

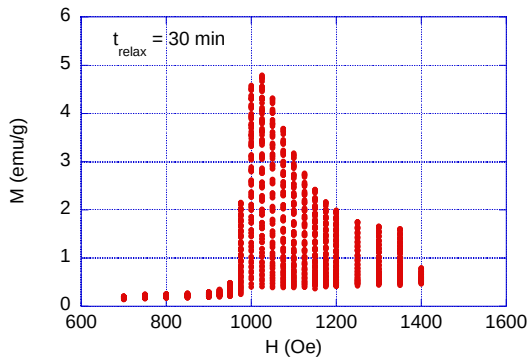
FIG. 2.15: *M vs. t à $75\ mK$ au deuxième refroidissement. (a) sous un champ de $1100\ Oe$ pour l'échantillon refroidi en champ nul (Procédure ZFC). La courbe bleue représente l'ajustement à une exponentielle d'équation $M = 55 - 52\exp(-t/\tau)$ avec $\tau = 4.3 \times 10^4 s$. (b) , en échelle semi-logarithmique pour l'état initial ZFC, avec $H = 1100\ Oe$ (même courbe qu'en (a)) (en rouge) et pour l'état initial saturé (en bleu), avec $H = 1075\ Oe$.*

La Figure 2.15(b) représente la relaxation de l'aimantation pour l'échantillon dans l'état initial saturé et dans l'état initial ZFC. Les champs utilisés ici ne sont pas strictement identiques pour les deux mesures ($H = 1075\ Oe$ pour l'état saturé contre $H = 1100\ Oe$ pour l'état ZFC). La résonance ayant lieu à $1100\ Oe$, l'aimantation ZFC devrait relaxer plus vite que l'aimantation saturée.

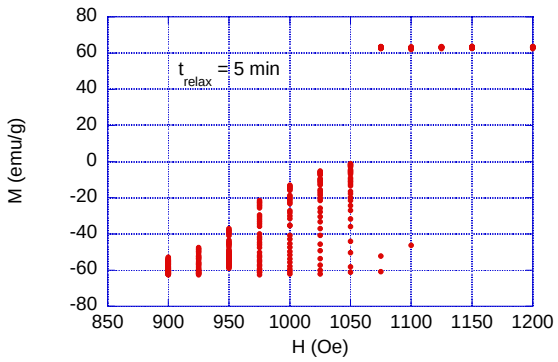
Au contraire, nous observons que l'échantillon relaxe plus rapidement quand il a été saturé que lorsqu'il avait une aimantation nulle. Ceci peut s'expliquer dans le cadre d'une relaxation par propagation de parois, sans faire intervenir un éventuel effet tunnel. En effet, dans l'état ZFC, il existe de nombreux domaines à l'intérieur de l'échantillon. Le retournement de spins de l'état "down" vers l'état "up" ne va pouvoir se propager qu'à l'intérieur d'un domaine, puisque celui-ci est déjà entouré de domaines dans l'état "up". A l'inverse, quand l'échantillon est saturé, la paroi va pouvoir se propager librement au sein de l'échantillon. On peut toutefois s'interroger sur la validité d'une telle description aux temps longs considérés ici (supérieurs à 1000 s).

L'étude de la relaxation de l'aimantation aux temps courts sous différents champs permet

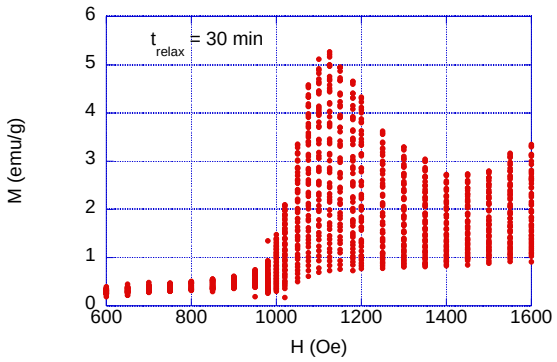
de déterminer la largeur de la résonance: l'aimantation relaxe d'autant plus rapidement que le champ est proche du champ de résonance. Nous avons donc réalisé des relaxations courtes (de 5 min à 30 min) pour visualiser la largeur de la résonance dans l'état ZFC et dans l'état saturé.



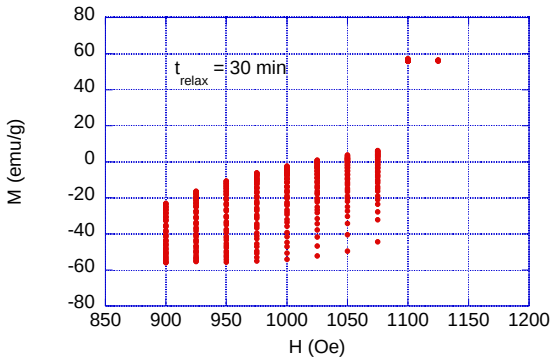
(a) 1er refroidissement, $T = 290\ mK$, ZFC.



(b) 1er refroidissement, $T = 290\ mK$, saturé.



(c) 2nd refroidissement, $T = 75\ mK$, ZFC.



(d) 2nd refroidissement, $T = 75\ mK$, saturé.

FIG. 2.16: *Aimantation M mesurée au cours du temps pour différents champs appliqués. A chaque champ, le temps de relaxation total vaut 30 min pour (a),(c) et (d) et 5 min pour (b).*

Ces mesures sont représentées, pour les deux refroidissements et pour les deux états ZFC et saturé sur la Figure 2.16.

Lorsque l'aimantation initiale est saturée (Figures 2.16(b) et (d)), la relaxation est plus rapide lorsque le champ augmente, mais il n'est pas possible de visualiser la résonance à cause de la présence d'avalanches dès, respectivement, $1075\ Oe$ et $1100\ Oe$ pour les premier et second refroidissement. Ces avalanches n'étaient pas présentes sur l'hystérésis de la Figure 2.11(a). Ceci est lié à la différence de protocole expérimental: lors des mesures de relaxation, l'échantillon est saturé sous $-2000\ Oe$, puis le champ est basculé brusquement à la valeur de mesure (par exemple $1100\ Oe$), ce qui favorise les avalanches. Alors que lors des cycles d'hystérésis, le champ augmente petit à petit.

Lorsque l'aimantation initiale est nulle (Figures 2.16(a) et (c)), la relaxation est maximale pour des valeurs du champ de $1025\ Oe$ et $1100\ Oe$ respectivement pour les premier et second re-

froidissement. On retrouve bien ici les valeurs déterminées à partir de dM/dH sur les cycles d'hystérésis. Nous pouvons également déduire de ces courbes la largeur de la résonance: elle est de l'ordre de $200\ Oe$.

L'existence de la résonance sur ces Figures semble à nouveau indiquer la présence d'effet tunnel. Nous pouvons alors nous interroger sur la nature des éléments qui tunnellent. La structure en chaîne de ce composé ainsi que sa forte anisotropie sont certainement importants pour comprendre les comportements observés. Cependant, nous n'avons pu aller plus loin dans l'interprétation faute de temps.

Conclusions

Nos mesures de relaxation de l'aimantation en fonction du temps et en fonction du champ appliqué dans la direction $\vec{c}$ de la chaîne CoTAC semblent montrer l'existence d'un effet tunnel de l'aimantation à très basse température.
Cet effet est marqué par une relaxation importante et indépendante de la température en-dessous de $400\ mK$ pour un champ voisin de $1000\ Oe$.

Cependant, de nombreuses questions sont à résoudre pour confirmer cette hypothèse.
En effet, nous n'avons pas mis en évidence de barrière que les spins pourraient traverser par effet tunnel.
De plus, nous n'avons pas déterminé d'entité (comme le macro-spin dans les molécules aimants) qui pourrait tunneler.
Enfin, les relaxations ne suivent pas les lois en exponentielle étirée prévues et observées dans les échantillons pour lesquels l'effet tunnel résonant a été mis en évidence.
De nombreuses mesures restent donc à être réalisées pour comprendre ces résultats étonnants: jusqu'à présent, l'effet tunnel macroscopique a été observé et compris dans des dimères de Mn_4 dans lesquels intervient de l'échange ("exchange-biased quantum resonance") [132] [16], mais jamais dans un matériau ordonné tridimensionnellement.

Conclusion

Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé et amélioré les magnétomètres à SQUID développés par C. Paulsen au C.R.T.B.T.. En particulier, nous avons pu réaliser des études systématiques sur les avalanches à très basse température et faire de nombreuses mesures d'aimantation et de susceptibilité.

L'essentiel de ma thèse a été consacré à l'étude de la chaîne de spins moléculaire Mn-radical, au cours de laquelle j'ai réalisé différentes mesures: chaleur spécifique, diffraction de neutrons, mesures magnétiques au micro-SQUID et mesures sur des magnétomètres à SQUID. Nous avons mesuré plusieurs monocristaux de ce composé: tous présentent les mêmes propriétés.

Nous avons mis en évidence le caractère unidimensionnel de cette chaîne, avec l'existence d'une forte interaction antiferromagnétique entre le spin du Manganese $5/2$ et le spin $1/2$ du radical. Nos mesures nous ont conduits à considérer la chaîne à très basse température comme une chaîne de pseudo-spins $S_{tot} = 2$ couplés ferromagnétiquement.

Nous avons observé une anisotropie relativement forte, pour ce type de composés à base de MnII, avec un champ d'anisotropie de l'ordre de $1000\ Oe$. Cette anisotropie est de type uniaxial dans la direction de la chaîne, ce qui est original. De cette direction facile découle l'ensemble des propriétés inhabituelles que nous avons observées.

A l'heure où nous célébrons le centenaire de la naissance de Louis Néel qui fut le premier à développer un modèle de l'antiferromagnétisme, cette chaîne de spins nous a montré une transition magnétique à $3\ K$ que nous pourrions qualifier de nouvelle: elle semble se comporter comme un antiferromagnétique de type ferromagnétique !!!
En effet, au-dessus de T_c, l'ensemble des mesures macroscopiques semble indiquer des corrélations ferromagnétiques alors qu'en-dessous de T_c, la structure est antiferromagnétique. Nous avons interprété ces observations par le rôle des interactions dipolaires: leur force augmente avec la longueur de corrélation le long des chaînes quand la température diminue. Elles s'opposent alors à l'établissement d'un ordre ferromagnétique.

En-dessous de T_c, nos mesures dynamiques (susceptibilité alternative, relaxation de l'aimantation) ont pu mettre en évidence l'existence d'une distribution de barrières d'énergie au sein du

composé, centrée sur l'énergie $E \approx 15.5\ K$. De plus, nous avons observé des avalanches dans les cycles d'hystérésis à très basse température. Le champ auquel a lieu ces avalanches passe par un maximum autour de $250\ mK$. En-dessous de $200\ mK$, ces avalanches se manifestent toujours au même champ $H_{i_{aval}} \approx 170\ Oe$, sur tous les échantillons mesurés et quelles que soient les conditions expérimentales. Nous avons tenté d'expliquer ces phénomènes par des idées très simples:

- Il existe des domaines ferromagnétiques 1D le long des chaînes. La présence d'un échange très important le long des chaînes entraîne la création de parois entre les domaines à l'intérieur de celles-ci. Nous avons estimé la longueur de ces parois à 140 spins. La barrière d'énergie observée lors des mesures dynamiques pourrait correspondre à l'énergie nécessaire pour nucléer une telle paroi.

- A très basse température (en-dessous de $200\ mK$), la relaxation d'origine thermique est faible. C'est l'application d'un champ inférieur à 0 (si l'échantillon est saturé en champ positif) qui serait alors nécessaire à la nucléation d'une telle paroi. L'énergie apportée par ce champ magnétique pourrait suffire à nucléer une ou plusieurs parois. Comme il existe un très fort échange à l'intérieur des chaînes, cette paroi se propagerait très rapidement à l'intérieur des chaînes. L'énergie thermique alors dégagée par ce retournement permettrait le retournement des chaînes voisines et la propagation des avalanches.

- La valeur constante du champ d'avalanche $H_{i_{aval}}$ pour tous les échantillons indiquerait alors le côté intrinsèque des mécanismes de nucléation de paroi à l'intérieur des chaînes. Ainsi, ce serait toujours le même type de paroi qui interviendrait dans le retournement de l'aimantation. Ceci est rare dans les matériaux macroscopiques car ces mécanismes sont en général gouvernés par les défauts présents dans le matériau.

L'ensemble de ces phénomènes serait donc fortement liée au fort caractère unidimensionnel de la chaîne de Mn-radical.
L'origine de la nucléation est peut-être quantique, ce qui expliquerait l'absence de dépendance du champ d'avalanche avec la température à très basse température. Le maximum de champ d'avalanche marquerait alors le passage d'un régime de nucléation par activation thermique à un régime de nucléation quantique.

Nous avons donc dégagé un ensemble de propriétés fondamentales, sans toutefois avoir pu déterminer précisément l'origine de ces propriétés à partir de la structure de la chaîne de Mn-radical. Nous pouvons néanmoins suggérer que la chiralité de ce composé peut jouer un rôle dans l'originalité de certains des phénomènes observés.

Nous avons étudié une autre chaîne de spins de type moléculaire, $CoTAC$:

- Ses cycles d'hystérésis dans la direction de facile aimantation, antiferromagnétique, laissent paraître deux avalanches. L'étude doit être poursuivie sur d'autres échantillons pour vérifier s'il s'agit d'une propriété intrinsèque.

- Nous avons également mesuré une relaxation originale autour de $1000\ Oe$. Cette relaxation devient indépendante de la température en-dessous de $350\ mK$. Elle pose la question de l'existence de l'effet tunnel dans un matériau ordonné tridimensionnellement. De plus amples mesures doivent être réalisées pour savoir s'il est possible d'appliquer la théorie de l'effet tunnel modifié par l'échange dans ce matériau.

Nous nous sommes intéressés aux cycles d'hystérésis d'un matériau non moléculaire, le composé à fermion lourd ferromagnétique UGe_2. Ses cycles présentent aussi des avalanches à très basse température. Contrairement au cas de la chaîne de Mn-radical, ce comportement varie d'un échantillon à l'autre. Nous avons montré que, contrairement à l'hypothèse de Nishioka, ces avalanches ne peuvent pas être attribuées à l'effet tunnel résonant de l'aimantation. Il semble que nous puissions attribuer ces avalanches à la nucléation. Comme le champ de nucléation varie d'un échantillon à l'autre, nous pouvons penser qu'il est lié aux défauts présents dans le matériau. En ce sens, ce champ de nucléation n'est pas de même nature que dans la chaîne de Mn-radical.

Annexes

Annexe A

Principe du SQUID

La base de nos systèmes de détection magnétique est le S.Q.U.I.D, "Superconducting QUantum Interference Device". C'est un anneau supraconducteur interrompu par une ou deux jonctions Josephson. Les sensibilités obtenues avec ce type de détecteur peuvent atteindre les limites de la mécanique quantique (10^{-11} Gauss/cm^2). Nous avons travaillé avec des SQUIDs DC, comportant deux jonctions Josephson et des SQUIDs RF n'en comportant qu'une.

Quantification du flux:

Dans l'état supraconducteur, les électrons s'apparient et forment des paires de Cooper de masse 2m et de charge $-2e$.
Les paires peuvent être représentées par la fonction d'onde:

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_0 \exp(i\varphi(\vec{r}))$$

Le courant supraconducteur est relié au gradient de phase et à l'amplitude selon la relation:

$$\vec{j} = -\left[\frac{2e^2}{m}\vec{A} + \frac{e\hbar}{m}\vec{\nabla}\varphi(\vec{r})\right]\Psi_0^2$$

où $\vec{A}$ est le potentiel vecteur.

L'intégration du potentiel vecteur des paires sur un chemin fermé inclu dans le supraconducteur conduit à:

$$\Delta\varphi = \frac{2e}{\hbar}\oint \mu_0\lambda^2\vec{j}d\vec{l} + \vec{A}d\vec{l} = 2\pi n \tag{A.1}$$

où λ est la longueur de pénétration de London ($\lambda^2 = m/2\mu_0 e^2\Phi_0^2$).

Dans l'hypothèse d'un chemin qui ne prend pas en compte la longueur de pénétration (loin des bords d'un supraconducteur de dimension grande devant λ), alors $\vec{j} = 0$ et l'Equation (A.1) devient:

$$\oint_{\Gamma} \vec{A}d\vec{l} = \int_{S} \vec{B}d\vec{S} = \Phi = n.\Phi_0 \tag{A.2}$$

où $\Phi_0 = h/2e \approx 2 \times 10^{-7} Gauss/cm^2$ est le quantum de flux,

$\vec{S}$ est le vecteur directeur de la surface supporté par le chemin Γ.

L'effet tunnel Josephson

Josephson a prédit l'existence d'un effet tunnel macroscopique entre deux supraconducteurs couplés faiblement par un drain d'oxyde. La fonction d'onde décroît exponentiellement dans le drain de part et d'autre de celui-ci. Un couplage faible se met alors en place entre les deux systèmes de paires de Cooper et les phases des fonctions d'onde sont alors liées. Un supercourant I_s continu apparaît; il est fonction de la différence de phase $\Delta\Phi$ et sa valeur maximale s'appelle le courant critique :

$$I_s = I_0 sin \Delta\varphi \tag{A.3}$$

C'est l'équation continue de Josephson.

Si un courant supérieur à I_0 traverse la jonction, une différence de voltage $V(t)$ apparaît et $\Delta\Phi$ varie suivant l'équation Josephson alternative :

$$\begin{cases} \dfrac{d(\Delta\varphi(t))}{dt} = -\dfrac{2e}{\hbar}V(t) \\ I_s = I_0 sin\left(\Delta\varphi(0) - \dfrac{2e}{\hbar}\int_0^t V(t')dt'\right) \end{cases} \tag{A.4}$$

Lorsque V(t)=0, c'est l'effet Josephson DC.

Si on applique une différence de potentiel constante V_0 aux bornes de la jonction, le supercourant est alternatif avec une fréquence $\omega = V_0/\Phi_0$ en combinant "simplement" les Equations (A.4). C'est l'effet Josephson AC.

Principe du SQUID DC

Un SQUID DC peut être schématisé par un anneau supraconducteur interrompu par deux jonctions Josephson (voir Figure A.1).

Cette configuration permet d'injecter un courant I et de mesurer un voltage V. Ainsi, le courant se divise dans les deux jonctions: $I = i_1 + i_2$ et $i_1 - i_2 = 2i_d$ est le courant résiduel tel que $\Phi = \Phi_{ext} - Li_d$, où L est l'inductance de l'anneau.

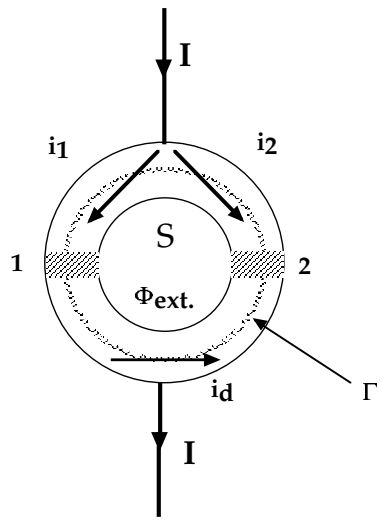


FIG. A.1: *Schéma d'un SQUID DC*

La quantification du flux dans la boucle entraîne:

$$2\pi\frac{\Phi}{\Phi_0} + \Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2 = 0 \tag{A.5}$$

où $\Delta\varphi_1$ et $\Delta\varphi_2$ sont les différences de phases dans les jonctions 1 et 2.
En considérant les résistances R_i de chacune des jonctions et l'inductance L de l'anneau alors, une analogie électrique possible conduit à:

$$V(t) = -\frac{\hbar}{2e}\frac{\partial\Delta\varphi_1(t)}{\partial t} + \frac{L}{2}\frac{di_1(t)}{dt} = \frac{\hbar}{2e}\frac{\partial\Delta\varphi_2(t)}{\partial t} - \frac{L}{2}\frac{di_2(t)}{dt} \tag{A.6}$$

Ce système est soluble numériquement et dans l'approximation où L est négligeable, i.e; $\Phi \sim \Phi_{ext.}$ alors :

$$I = 2I_0\cos\left(\pi\frac{\Phi_{ext}}{\Phi_0}\right) \times \sin\left(\Delta\varphi_1(t) + \pi\frac{\Phi_{ext}}{\Phi_0}\right) + \frac{V(t)}{R} \tag{A.7}$$

Le courant critique I_c est alors :

$$I_c = 2I_0\left|\cos\left(\frac{\pi\Phi_{ext.}}{\Phi_0}\right)\right| \tag{A.8}$$

où $\Phi_{ext.} = \oint_\Gamma \vec{A}(\vec{s})d\vec{s}$ est le flux induit dans l'anneau par un champ magnétique externe.

L'Equation (A.8) met donc en évidence que le courant critique est maximal lorsque le flux externe, $\Phi_{ext.}$ est un multiple du quantum de flux, Φ_0. La Figure A.2 montre un exemple de caractéristique du courant critique en fonction du flux externe.

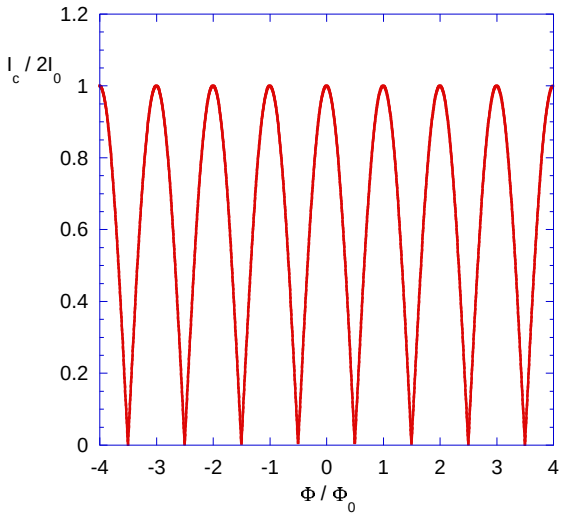


FIG. A.2: *Courbe caractéristique d'un SQUID Dc. Le courant critique est périodique en fonction du flux total*

Principe du SQUID RF

Dans un SQUID RF, ne comportant qu'une jonction Josephson, il n'y a pas interférence entre supercourants. Une absorption d'énergie peut avoir lieu par un phénomène d'hystérésis sur la caractéristique donnant le flux interne en fonction du flux appliqué. Ceci est mis à profit en couplant le SQUID RF à un circuit LC résonant de très grand facteur de qualité. Ce circuit est excité à sa fréquence de résonance par un courant radio-fréquence. Le courant qui circule dans l'inductance L (petite bobine de cuivre) soumet le SQUID à un flux alternatif. A celui-ci est superposé le flux à mesurer. En fonction des valeurs respectives de ces deux quantités, l'hystérèse et donc l'absorption d'énergie par le SQUID, varient, entraînant une dégradation du facteur de qualité Q du circuit résonant. De ce point de vue le SQUID RF agit comme un absorbeur paramétrique, dont le paramètre est le flux appliqué. Les variations de Q sont alors mesurées, soit par un montage Q-mètre, soit par la mesure du taux d'onde stationnaire.

Annexe B

Le champ démagnétisant

Un problème de taille qui apparaît dans le traitement des données magnétiques est l'existence du champ démagnétisant à l'intérieur du matériau, qui s'oppose à l'établissement de l'aimantation. Il est communément admis que l'on peut représenter ce champ par un champ moyen proportionnel à l'aimantation de l'échantillon, à condition que la forme de l'échantillon soit régulière. On l'écrit alors:

$$\vec{H}_d = -[N]\vec{M} \tag{B.1}$$

où $[N]$ est appelé tenseur de champ démagnétisant

Les coefficients du tenseur $[N]$ ne dépendent que de la forme de l'échantillon. La trace de ce tenseur vaut 1 en unités S.I. et 4π en unités C.G.S. (ce sont ces dernières que nous utiliserons par la suite). On peut toujours se placer dans une base dans laquelle ce tenseur est diagonal de sorte que nous n'avons qu'à considérer les coefficients N_x, N_y et N_z.
Le champ "réel" à l'intérieur de l'échantillon H_i, aussi appelé champ interne, est alors la somme du champ appliqué H_a et du champ démagnétisant.

$$\vec{H}_i = \vec{H}_a + \vec{H}_d = \vec{H}_a - [N]\vec{M} \tag{B.2}$$

C'est ce champ H_i qu'il faudra utiliser dans l'ensemble des équations relatives au comportement critique. On peut par suite définir la susceptibilité intrinsèque :

$$\vec{\chi_i} = \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}_i}\right)_T = \frac{\vec{\chi_a}}{1 - [N]\vec{\chi_a}} \tag{B.3}$$

où $\vec{\chi_a} = \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}_a}\right)_T$ est la susceptibilité apparente mesurée

Les coefficients N_j ($j = x, y, z$) peuvent être calculés exactement dans le cas de géométries simples, telles que l'ellipsoïde [133]. Les valeurs obtenues peuvent ainsi donner une estimation de ces coefficients pour des géométries plus complexes.

Lors d'une transition ferromagnétique, la susceptibilité intrinsèque en champ nul diverge: $\chi_i \rightarrow \infty$. Ceci implique pour la susceptibilité mesurée: $\chi_a = 1/N_j$, où j est la direction du champ appliqué. En comparant la susceptiblité χ_a à la valeur estimée de N_j, on peut alors conclure quant à la nature de la transition. De plus, si la transition est ferromagnétique, cette méthode permet de déterminer de façon relativement précise le coefficient de champ démagnétisant N_j.

Dans le cas d'un matériau ferromagnétique, les courbes d'aimantation isotherme dans la direction de facile aimantation j permettent aussi de déterminer le coefficient de champ démagnétisant N_j. A $T \leq T_c$, la pente à l'origine (qui n'est autre que la susceptibilité χ_a) est égale à $1/N_j$.

Annexe C

Structure de la chaîne de Mn-radical

La structure de la chaîne de Mn-radical a été réalisée à Barcelone par M. Minguet par diffraction de rayons X.
Rappelons que la formule exacte du composé est $(R)-3MLNN\ Mn(hfac_2)$. La formule brute associée est $C_{27}H_{25}F_{12}MnN_2O_9$, ce qui correspond à 76 atomes par maille et à une masse molaire de $804.43\ g.mol^{-1}$
La structure obtenue orthorhombique de type $P2_12_12_1$ (groupe chiral).
L'ensemble des positions des atomes est récapitulée dans le tableau de la page suivante. Les positions des atomes d'Hydrogène ont été fixées.

```
Z ------------------------------------------------
Z ATOM     X        Y        Z     ITF
Z ------------------------------------------------
A Mn     0.39594   0.18677   0.26754   1
A O1     0.48060   0.28020   0.20150   1
A O2     0.45400   0.60330   0.23250   1
A O3     0.52960   0.52520   0.46430   1
A O4     0.29380   0.52850   0.46600   1
A O5     0.30630   0.65640   0.40370   1
A O6     0.31110   0.06970   0.31440   1
A O7     0.30560   0.13280   0.18210   1
A O8     0.42560   0.23490   0.36690   1
A O9     0.25700   0.28230   0.27680   1
A N1     0.45850   0.36750   0.19190   1
A N2     0.44470   0.52090   0.20690   1
A C1     0.48210   0.44150   0.23390   1
A C2     0.41150   0.40460   0.12690   1
A C3     0.37040   0.50350   0.14900   1
A C4     0.32250   0.33670   0.10270   1
A H4A    0.35660   0.27830   0.09020   2
A H4B    0.28520   0.36340   0.06530   2
A H4C    0.26960   0.32560   0.13730   2
A C5     0.51080   0.40560   0.07990   1
A H5A    0.53090   0.34210   0.06900   2
A H5B    0.57270   0.43610   0.10080   2
A H5C    0.49130   0.43900   0.04050   2
A C6     0.38750   0.57880   0.09650   1
A H6A    0.36040   0.63800   0.11250   2
A H6B    0.34760   0.56160   0.05730   2
A H6C    0.46530   0.58410   0.08660   2
A C7     0.25020   0.50340   0.17580   1
A H7A    0.22980   0.56610   0.18850   2
A H7B    0.24560   0.46260   0.21330   2
A H7C    0.20040   0.48160   0.14210   2
A C8     0.54120   0.43040   0.29580   1
A C9     0.50640   0.48320   0.34880   1
A H9A    0.44790   0.52520   0.34340   2
A C10    0.55660   0.47510   0.41000   1
A C11    0.64190   0.41250   0.41710   1
A H11A   0.67680   0.40670   0.45780   2
A C12    0.67750   0.35690   0.36420   1
A H12A   0.73570   0.31460   0.37010   2
A C13    0.62660   0.36470   0.30320   1
A H13A   0.64880   0.32710   0.26800   2
A C14    0.48330   0.66520   0.51790   1
A H14A   0.56130   0.67540   0.52540   2
```

```
Z ------------------------------------------------
Z ATOM     X        Y        Z     ITF
Z ------------------------------------------------
A H14B   0.45210   0.63180   0.55460   2
A H14C   0.44650   0.72470   0.51320   2
A C15    0.46790   0.60840   0.45620   1
A H15A   0.49900   0.64370   0.41900   2
A C16    0.34290   0.59160   0.44320   1
A C17    0.19040   0.64950   0.39000   1
A H17A   0.16900   0.69920   0.36060   2
A H17B   0.14920   0.65490   0.43030   2
A H17C   0.17500   0.58990   0.36980   2
A C18    0.16100   0.98450   0.34970   1
A C19    0.21670   0.03890   0.29620   1
A C20    0.16740   0.04750   0.23610   1
A H20A   0.09820   0.01980   0.22960   2
A C21    0.21550   0.09500   0.18520   1
A C22    0.14790   0.10060   0.12120   1
A C23    0.38630   0.25020   0.47790   1
A C24    0.35100   0.26010   0.40600   1
A C25    0.24640   0.28860   0.39130   1
A H25A   0.19900   0.30250   0.42620   2
A C26    0.20540   0.29840   0.32850   1
A C27    0.08300   0.32700   0.32110   1
A F1     0.05960   0.96600   0.34040   1
A F2     0.17250   0.01120   0.40450   1
A F3     0.19860   0.90090   0.35540   1
A F4     0.21120   0.11640   0.06770   1
A F5     0.07910   0.17080   0.12320   1
A F6     0.09160   0.02460   0.10700   1
A F7     0.37650   0.16020   0.49670   1
A F8     0.48690   0.27070   0.48950   1
A F9     0.31970   0.29200   0.51880   1
A F10    0.03040   0.33930   0.37000   1
A F11    0.08300   0.41070   0.29260   1
A F12    0.03370   0.27970   0.27920   1
```

```
Z ------------------------------------------------
Z CELL CARD
Z ------------------------------------------------
C 12.022  14.219  20.294  90.0  90.0  90.0
Z ------------------------------------------------
```

Bibliographie

[1] O. KAHN, *Molecular Magnetism* (VCH Publishers, Inc., 1993)

[2] D. GATTESCHI et R. SESSOLI, *J. Mag. Mag. Mat.* **272-276**, 1030 (2004)

[3] F. L. PRATT, A. E. GOETA, F. PALACIO, J. M. RAWSON et J. N. B. SMITH, *Physica B* **289-290**, 119 (2000)

[4] M. A. NOVAK et R. SESSOLI, dans *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94* (L. GUNTHER et B. BARBARA, rédacteurs), p 189 (Kluwer Academic Publishers, 1995)

[5] C. SANGREGORIO, T. OHM, C. PAULSEN, R. SESSOLI et D. GATTESCHI, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4645 (1997)

[6] W. WERNSDORFER et R. SESSOLI, *Science* **284**, 133 (1999)

[7] M. VERDAGUER, A. BLEUZEN, R. GARDE, F. F. DE BAINI, C. DESPLANCHES et F. VILLAIN, *Phil. Trans. A* **357**, 2959 (1999)

[8] C. CADIOU, M. MURRIE, C. PAULSEN, V. VILLAR, W. WERNSDORFER et R. E. P. WINPENNY, *Chem. Comm.* **24**, 2666 (2001)

[9] J.-P. RENARD, L. P. REGNAULT et M. VERDAGUER, *J. Phys.* **49**, 1425 (1988)

[10] C. PAULSEN, dans *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism: Structural and Macroscopic Techniques - Yesa 1999* (F. PALACIO, E. RESSOUCHE et J. SCHWEIZER, rédacteurs), p 1 (Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza, 2001)

[11] F. POBELL, *Matter and Methods at Low Temperatures* (Springer, 1996)

[12] W. WERNSDORFER, *Magnétométrie à micro-SQUID pour l'étude de particules ferromagnétiques isolées aux échelles sub-microniques*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (1996)

[13] E. RESSOUCHE, dans *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism: Structural and Macroscopic Techniques - Yesa 1999* (F. PALACIO, E. RESSOUCHE et J. SCHWEIZER, rédacteurs), p 190 (Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza, 2001)

[14] M. N. LEUENBERGER et D. LOSS, *Nature* **410**, 789 (2001)

[15] W. WERNSDORFER, S. BHADURI, R. TIRON, D. N. HENDRICKSON et G. CHRISTOU, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 197201 (2002)

[16] R. TIRON, W. WERNSDORFER, N. ALIAGA-ALCALDE et G. CHRISTOU, *Phys. Rev. B* **68**, 140407 (2003)

[17] W. HEISENBERG, *Zeitschr. f. Physik* **49**, 619 (1928)

[18] M. TAMURA, Y. NAKAZAWA, D. SHIOMI, K. NOZAWA, Y. HOSOKOSHI, M. ISHIKAWA, M. TAKAHASHI et M. KINOSHITA, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 401 (1991)

[19] C. PAULSEN, J. SOULETIE et P. REY, *J. Mag. Mag. Mat.* **226-230**, 1964 (2001)

[20] A. ZHELUDEV, M. BONNET, E. RESSOUCHE, J. SCHWEIZER, M. WAN et H. WANG, *J. Mag. Mag. Mat.* **135**, 147 (1994)

[21] Y. PONTILLON, A. CANESCHI, D. GATTESCHI, E. RESSOUCHE, J. SCHWEIZER et R. SESSOLI, *Physica B* **267-268**, 51 (1999)

[22] M. DRILLON, P. PANISSOD, P. RABU, J. SOULETIE, V. KSENOFONTOV et P. GÜTLICH, *Phys. Rev. B* **65**, 104404 (2002)

[23] D. LUNEAU Private Communication

[24] F. D. M. HALDANE, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1153 (1983)

[25] R. E. PEIERLS, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University Pree, London, 1955)

[26] J. W. BRAY, H. R. HART, J. L. V. INTERRANTE, I. S. JACOBS, J. S. KASPER, G. D. WATKINS, S. H. WEE et J. C. BONNER, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 744 (1975)

[27] A. CANESHI, D. GATTESCHI, N. LALIOTI, C. SANGREGORIO, R. SESSOLI, G. VENTURI, A. VINDIGNI, A. RETTORI, M. G. PINI et M. A. NOVAK, *Europhys. Lett.* **58**, 771 (2002)

[28] R. CLÉRAC, H. MIYASAKA, M. YAMASHITA et C. COULON, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12837 (2002)

[29] R. J. GLAUBER, *J. Math. Phys.* **4**, 294 (1963)

[30] V. VILLAR, R. MÉLIN, C. PAULSEN, J. SOULETIE, E. JANOD et C. PAYEN, *Eur. Phys. J. B* **25**, 39 (2002)

[31] B. GRENIER, J.-P. RENARD, P. VEILLET, C. PAULSEN, R. CALEMCZUK, G. DHALENNE et A. REVCOLEVSCHI, *Phys. Rev. B* **57**, 3444 (1998)

[32] J. S. MILLER, A. J. EPSTEIN et W. M. REIFF, *Science* **240**, 40 (1988)

[33] L. P. LE, A. KEREN, M. I. LARKIN, G. M. LUKE, W. D. WU, Y. J. UEMURA, J. S. MILLER et A. J. EPSTEIN, *Phys. Rev. B* **65**, 024432 (2001)

[34] A. CANESCHI, D. GATTESCHI, P. REY et R. SESSOLI, *Inorg. Chem.* **27**, 1756 (1988)

[35] A. CANESCHI, D. GATTESCHI, J. P. RENARD, P. REY et R. SESSOLI, *Inorg. Chem.* **28**, 1976 (1989)

[36] M. AFFRONTE, A. CANESHI, C. CUCCI, D. GATTESCHI, J. C. LASJAUNIAS, C. PAULSEN, M. G. PINI, A. RETTORI et R. SESSOLI, *Phys. Rev. B* **59**, 6282 (1999)

[37] M. EVANGELISTI, J. BARTOLOMÉ, L. J. DE JONGH et G. FILOTI, *Phys. Rev. B* **66**, 144410 (2002)

[38] M. MINGUET, *Materials Magnètics Moleculars Quirals. Camí fins a un Magnet Òpticament Actiu*, Thèse de doctorat, Universitat Autònoma de Barcelona (2000)

[39] Y. NAKAZAWA, M. TAMURA, N. SHIRAKAWA, D. SHIOMI, M. TAKAHASHI, M. KINOSHITA et M. ISHIKAWA, *Phys. rev. B.* **46**, 8906 (1992)

[40] T. OHM, C. SANGREGORIO et C. PAULSEN, *EuroPhys. J.* **B6**, 195 (1998)

[41] P. ANDERSON, *Phys. Rev.* **115**, 2 (1959)

[42] M. KINOSHITA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5718 (1994)

[43] R. E. COFFMAN et G. R. BUETTNER, *J. Phys. Chem.* **83**, 2387 (1979)

[44] S. ORSTROVSKY, W. HAASE, M. DRILLON et P. PANISSOD, *Phys. Rev. B* **64**, 134418 (2001)

[45] J. SEIDEN, *J. Physique* **44**, L947 (1983)

[46] J. VIDAL-GANCEDO, M. MINGUET, D. LUNEAU, D. B. AMABILINO et J. VECIANA, *J. Phys. Chem. Sol.* **65**, 723 (2004)

[47] R. GEORGES, J. CURÉLY, J.-C. GIANDUZZO, X. QIANG, O. KAHN et Y. PEI, *Physica B* **153**, 77 (1988)

[48] S. YAMAMOTO et T. FUKUI, *Phys. Rev. B* **57**, R14008 (1998)

[49] F. SUZUKI, N. SHIBATA et C. ISHII, *J. Phys. Soc. Jap.* **63**, 1539 (1994)

[50] E. DU TRÉMOLET DE LACHEISSERIE, *Magnétisme: Vol.1 Fondements*, p 96 (Presses Universitaires de Grenoble, 1999)

[51] E. DU TRÉMOLET DE LACHEISSERIE, *Magnétisme: Vol.1 Fondements*, p 226 (Presses Universitaires de Grenoble, 1999)

[52] V. A. SCHMIDT et S. A. FRIEDBERG, *Phys. Rev. B* **1**, 2250 (1970)

[53] E. DU TRÉMOLET DE LACHEISSERIE, *Magnétisme: Vol.1 Fondements*, p 100 (Presses Universitaires de Grenoble, 1999)

[54] E. VELU, J.-P. RENARD et B. LECUYER, *Phys. Rev. B* **14**, 5088 (1976)

[55] S. BLUNDELL, *Magnetism in Condensed Matter* (Oxford Universiy Press, Inc N.Y., 2001)

[56] F. BOERSMA, W. J. M. DE JONGE et K. KOPINGA, *Phys. Rev. B* **23**, 186 (1981)

[57] D. J. SCALAPINO, Y. IMRY et P. PINCUS, *Phys. Rev. B* **11**, 2042 (1975)

[58] J. SCHWEIZER, *J. Phys. IV France* **Pr9**, 105 (2001)

[59] O. V. KOVALEV, *Irreducible Representations of Space Groups* (Gordon and Breach, 1965)

[60] A. J. DIANOUX et G. LANDER, *Neutron data booklet* (Neutron for Science, ILL, 2002)

[61] S.-K. MA, *Modern Theory of Critical Phenomena* (W. A. Benjamin, Inc., 1976)

[62] G. TOULOUSE et P. PFEUTY, *Introduction au Groupe de Renormalisation et à ses applications* (Presses Universitaires de Grenoble, 1975)

[63] H. E. STANLEY, *Introduction to phase transitions and critical phenomena* (Oxford University Press, 1971)

[64] M. E. FISHER, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 653 (1998)

[65] J. C. L. GUILLOU et J. ZINN-JUSTIN, *J. Phys. Lett.* **46**, 137 (1985)

[66] L.-P. LEVY, *Magnétisme et supraconductivité*, p 143 (InterEditions / CNRS Editions, 1997)

[67] G. AHLERS, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 489 (1980)

[68] J. KOUVEL et M. FISHER, *Phys. Rev.* **136**, A1626 (1964)

[69] E. CARRÉ, *Etude statique d'un verre de spin isolant amorphe, le fluorophosphate de Manganèse, au voisinage de sa transition de phase. Effets de mémoire dans la phase basse température d'un verre de spin CuMn.*, Thèse de doctorat, Université de Paris VII (1986)

[70] J. SOULETIE, *J. Phys. France* **49**, 1211 (1988)

[71] J. SOULETIE et J. L. THOLENCE, *Solid State Commun.* **48**, 407 (1983)

[72] M. FÄHNLE et J. SOULETIE, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, L469 (1984)

[73] A. S. ARROTT, *Phys. Rev. B* **31**, 2851 (1985)

[74] E. CARRÉ et J. SOULETIE, *J. Mag. Mag. Mat.* **72**, 29 (1988)

[75] M. SEEGER, S. N. KAUL, H. KRONMÜLLER et R. REISSER, *Phys. Rev. B* **51**, 12585 (1995)

[76] M. SUZUKI et H. IKEDA, *J. Phys. Soc. Jap.* **50**, 1133 (1981)

[77] P. GAUNT, S. C. HO, G. WILLIAMS et R. W. COCHRANE, *Phys. Rev. B* **23**, 251 (1981)

[78] J. H. ZHAO, H. P. KUNKEL, X. Z. ZHOU, G. WILLIAMS et M. A. SUBRAMANIAN, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 219 (1999)

[79] P. PFEUTY, D. JASNOW et M. E. FISHER, *Phys. Rev. B* **10**, 2088 (1974)

[80] A. CHAKRABORTY, A. J. EPSTEIN, W. N. LAWLESS et J. S. MILLER, *Phys. Rev. B* **40**, 11422 (1989)

[81] D. HÜSER, A. J. VAN DUYNEVELDT, G. J. NIEUWENHUYS et J. A. MYDOSH, *J. Phys. C.* **19**, 3697 (1986)

[82] C. DEKKER, A. F. M. ARTS, H. W. DE WIJN, A. J. VAN DUYNEVELDT et J. A. MYDOSH, *Phys. Rev. B.* **40**, 11243 (1989)

[83] J. J. PRÉJEAN et J. SOULETIE, *J. Physique* **41**, 1335 (1980)

[84] C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons Inc, 1986)

[85] C. PAULSEN et J.-G. PARK, dans *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94* (L. GUNTHER et B. BARBARA, rédacteurs), p 171 (Kluwer Academic Publishers, 1995)

[86] T. GOTO, T. KOSHIBA, A. OYAMADA, T. KUBO, Y. SUZUKI, K. AWAGA, B. BARBARA et J.-P. BOUCHER, *Physica B* **329-333**, 1185 (2003)

[87] J. KURKIJÄRVI, *Phys. Rev. B* **6**, 832 (1972)

[88] A. BERGER, A. W. PANG et H. HOPSTER, *Phys. Rev. B.* **52**, 1078 (1995)

[89] Y. OTANI, H. MIYAJIMA et S. CHIKAZUMI, *IEEE Trans. Mag.* **25**, 3431 (1989)

[90] F. HELLMAN, A. L. SHAPIRO, E. N. ABARRA, R. A. ROBINSON, R. P. HJELM, P. A. SEEGER, J. RHYNE et J. I. SUZUKI, *Phys. Rev. B* **10**, 4672 (1974)

[91] J. J. RHYNE, J. H. SCHELLENG et N. C. KOON, *Phys. Rev. B* **10**, 4672 (1974)

[92] M. UEHARA, *J. Mag. Mag. Mat* **31**, 1017 (1983)

[93] M. UEHARA, B. BARBARA, B. DIENY et P. C. E. STAMP, *Phys. Lett. A* **114**, 23 (1986)

[94] M. UEHARA et B. BARBARA, *J. Phys. France* **47**, 235 (1986)

[95] M. DRILLON et P. PANISSOD, *J. Mag. Mag. Mat.* **188**, 93 (1998)

[96] M. LABRUNE, S. ANDRIEU, F. RIO et P. BERNSTEIN, *J. Mag. Mag. Mat* **80**, 211 (1989)

[97] E. FATUZZO, *Phys. Rev.* **127**, 1999 (1962)

[98] F. HIPPERT, M. AUDIER, J. PRÉJEAN, A. SULPICE, E. LHOTEL, V. SIMONET et Y. CALVAYRAC, *Phys. Rev. B* **68**, 134402 (2003)

[99] J. PRÉJEAN, E. LHOTEL, A. SULPICE et F. HIPPERT, *Phys. Rev. B* (2004), submitted

[100] B. GRENIER, Y. INAGAKI, L. P. REGNAULT, A. WILDES, T. ASANO, Y. AJIRO, E. LHOTEL, C. PAULSEN, T. ZIMAN et J. P. BOUCHER, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 177202 (2004)

[101] L. CATALA, T. GACOIN, J.-P. BOILOT, E. RIVIÈRE, C. PAULSEN, E. LHOTEL et T. MALLAH, *Adv. Mater.* **15**, 829 (2003)

[102] J. GÓMEZ-SEGURA, E. LHOTEL, C. PAULSEN, D. LUNEAU, K. WURST, J. VECIANA, D. RUIZ-MOLINA et P. GERBIER, *NJC* (2004), accepted

[103] M.-A. MÉASSON, D. BRAITHWAITE, J. FLOUQUET, G. SEYFARTH, J.-P. BRISON, E. LHOTEL, C. PAULSEN, H. SUGAWARA et H. SATO, *Phys. Rev. B.* **70**, 064516 (2004)

[104] D. AOKI, A. HUXLEY, E. RESSOUCHE, D. BRAITHWAITE, J. FLOUQUET, J.-P. BRISON, E. LHOTEL et C. PAULSEN, *Nature* **413**, 613 (2001)

[105] T. NISHIOKA, G. MOTOYAMA, S. NAKAMURA, H. KADOYA et N. K. SATO, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 237203 (2002)

[106] A. HUXLEY, I. SHEIKIN, N. KERNAVANOIS, D. BRAITHWAITE, R. CALEMCZUK et J. FLOUQUET, *Phys. Rev. B* **63**, 144519 (2001)

[107] P. BOULET, A. DAOUDI, M. POTEL, H. NOËL, G. M. GROSS, G. ANDRÉ et F. BOURÉE, *J. Alloys. Compd* **247**, 104 (1997)

[108] S. S. SAXENA, P. AGARWAL, K. AHILAN, F. GROSCHE, R. K. W. HASELWIMMER, M. J. STEINER, E. PUGH, I. R. WALKER, S. R. JULIAN, P. MONTHOUX, G. G. LONZARICH, A. HUXLEY, I. SHEIKIN, D. BRAITHWAITE et J. FLOUQUET, *Nature* **406**, 587 (2000)

[109] A. HUXLEY, E. RESSOUCHE, B. GRENIER, D. AOKI, J. FLOUQUET et C. PFLEIDERER, *J. Phys: Cond. Matt.* **15**, S1945 (2003)

[110] E. M. CHUDNOVSKY, dans *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94* (L. GUNTHER et B. BARBARA, rédacteurs), p 77 (Kluwer Academic Publishers, 1995)

[111] N. V. PROKOF'EV et P. C. E. STAMP, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5794 (1998)

[112] C. ZENER, *Proc. R. Soc. London* **Ser. A 137**, 696 (1932)

[113] S. MIYASHITA, *J. Phys. Soc. Jpn* **64**, 3207 (1995)

[114] T. OHM, *Effet tunnel de l'aimantation dans un aimant moléculaire,* Fe_8, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I (1998)

[115] J. TEJADA, E. M. CHUDNOVSKY, J. M. HERNANDEZ et R. AMIGÓ, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2373 (2004)

[116] E. M. CHUDNOVSKY et D. A. GARANIN, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 157201 (2002)

[117] E. LHOTEL, C. PAULSEN et A. D. HUXLEY, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 209701 (2003), comment

[118] E. LHOTEL, C. PAULSEN et A. D. HUXLEY, *J. Mag. Mag. Mat.* **272-276**, 179 (2004), iCM 2003 Proceedings

[119] Y. OTANI, J. M. D. COEY, B. BARBARA, H. MIYAJIMA, S. CHIKAZUMI et M. UEHARA, *J. Appl. Phys.* **67**, 4619 (1990)

[120] P. BAK, C. TANG et K. WIESENFELD, *Phys. Rev. A* **38**, 364 (1988)

[121] L. V. MEISEL et P. J. COTE, *Phys. Rev. B* **46**, 10822 (1992)

[122] K. P. O'BRIEN et M. B. WEISSMAN, *Phys. Rev. E* **50**, 3446 (1994)

[123] B. ALESSANDRO, C. BEATRICE, G. BERTOTTI et A. MONTORSI, *J. Appl. Phys.* **68**, 2901 (1990)

[124] G. BERTOTTI, G. DURIN et A. MAGNI, *J. Appl. Phys.* **75**, 5490 (1994)

[125] K. DAHMEN et J. P. SETHNA, *Phys. Rev. B* **53**, 14872 (1996)

[126] E. VIVES et A. PLANES, *J. Mag. Mag. Mat.* **221**, 164 (2000)

[127] D. B. LOSEE, J. N. MCELEARNEY, G. E. SHANKLE, R. L. CARLIN, P. J. CRESSWELL et W. T. ROBINSON, *Phys. Rev. B.* **8**, 2185 (1973)

[128] H. A. GROENENDIJK et A. J. VAN DUYNEVELDT, *Physica B* **115**, 41 (1982)

[129] T. BRÜCKEL, C. PAULSEN, W. PRANDL et L. WEISS, *J. Phys. I France* **3**, 1839 (1993)

[130] R. D. SPENCE et A. C. BOTTERMAN, *Phys. Rev. B.* **9**, 2993 (1974)

[131] Y. OKUDA, H. NISHIKAWA et M. MATSUURA, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 31 (1981)

[132] R. TIRON, W. WERNSDORFER, D. FOGUET-ALBIOL, N. ALIAGA-ALCALDE et G. CHRISTOU, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 227203 (2003)

[133] R. M. BOZORTH, *Ferromagnetism* (Ed. D. Van Nostrand Company, Inc. N.Y., 1963)

Résumé

Nous présentons une étude des propriétés magnétiques de la chaîne de spins $(R)-3MLNN$ $Mn(hfac)_2$ à très basse température. Les porteurs magnétiques sont les Manganèse de spin $5/2$ et les radicaux Nitronyl-nitroxyde de spin $1/2$. Ce composé présente un comportement ferrimagnétique de type 1D à haute température. Au voisinage de $20\ K$, un crossover 1D-3D a lieu. A $T_c = 3\ K$ une transition originale a lieu: à $T > T_c$, la chaîne présente un comportement ferromagnétique, décrit par des exposants critiques de type Heisenberg alors que, à $T < T_c$, la structure est antiferromagnétique cantée. Dans le régime ordonné, une étude dynamique montre l'existence d'une barrière d'énergie de $15.5\ K$. A $T < 250\ mK$, les cycles d'hystérésis présentent des avalanches à un champ intrinsèque de $170\ Oe$. Ces comportements peuvent être associés la nucléation de parois de domaines unidimensionnelles le long des chaînes. Nous comparons ce système à deux composés présentant des avalanches: la chaîne $CoTAC$ et le fermion lourd UGe_2. Les mesures ont été réalisées sur deux magnétomètres à SQUID à dilution développés au CRTBT-CNRS.

Abstract

We present an experimental study of the magnetic properties of the spin chain $(R)-3MLNN$ $Mn(hfac)_2$ at very low temperatures. The magnetic carriers are Manganese Mn^{+II} with spin $5/2$ and Nitronyl-nitroxide radicals with spin $1/2$. The compound has 1D ferrimagnetic behaviour at high temperature. Near $20\ K$, we observe a 1D-3D crossover. At $T_c = 3\ K$, an unusual phase transition occurs. Above T_c, ferromagnetic behaviour is observed, with Heisenberg critical exponents. Below T_c, a canted antiferromagnetic structure appears. In the ordered regime, dynamic measurements show an energy barrier of $15.5\ K$. Below $250\ mK$, avalanches occur during hysteresis loops at an intrinsic field $H = 170\ Oe$. We postulate that these properties may be related to the nucleation of one dimensional domain-walls on the chains. We make a comparison with two other systems which also show avalanches: the spin chain $CoTAC$ and the heavy fermion UGe_2. Measurements were made using two SQUID magnetometers equipped with miniature dilution refrigerators developed at the CRTBT-CNRS.