HAL
open science

# Dynamique Quantique des Nanoaimants Moléculaires

Stefan Bahr

## To cite this version:

Stefan Bahr. Dynamique Quantique des Nanoaimants Moléculaires. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00338458

**HAL Id: tel-00338458**

**https://theses.hal.science/tel-00338458v1**

Submitted on 13 Nov 2008

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

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

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1
SCIENCES ET GÉOGRAPHIE

THÈSE
pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER
Discipline : Physique
présentée et soutenue publiquement
par

Stefan BAHR

le 24 octobre 2008

# Dynamique Quantique des Nanoaimants Moléculaires

Composition du jury :

M. Marco Affronte, *rapporteur*
M. Bernard Doudin, *rapporteur*
M. Damien Gignoux, *président*
M. Vincent Mosser
M. Konstantin Petukhov
M. Wolfgang Wernsdorfer, *directeur de thèse*

*für Tobias*

# Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Institut Néel du CNRS Grenoble au département "Nanosciences". Je remercie vivement la direction de l'Institut Néel, A. Fontaine et J. Cibert pour leur accueil chaleureux. Je tiens également à remercier tous ceux qui ont participé dans mon jury de thèse, D. Gignoux, V. Mosser, K. Petukhov, W. Wernsdorfer, et tout particulièrement M. Affronte et B. Doudin pour la relecture attentive de ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse Wolfgang Wernsdorfer pour son engagement, son esprit et surtout pour m'avoir soutenu tout le long de mon travail de thèse. Je suis fortement reconnaissant à Konstantin Petukhov pour m'avoir initié dans le monde des aimants moléculaires pendant la première année de thèse.

Les techniciens sont évidemment très importants pour le bon déroulement d'une thèse expérimentale. Je remercie tout particulièrement Eric Eyraud du pôle "Magnétométrie" ainsi que Daniel Lepoittevin et Jean-Sébastien Pelle du pôle "Electronique" de l'Institut Néel pour leur soutien technique tout au long de ma thèse.

Mes remerciements s'adressent également à tous nos collaborateurs chimistes qui nous fournissent des échantillons magnétiques. En particulier je remercie A. Cornia de l'Université de Modena et Reggio Emilia pour la préparation de l'échantillon de $Fe_8$ et E. Brechin de l'Université de Edinburgh pour la synthèse des cristaux de $Mn_6$. Je remercie vivement A.-L. Barra du LCMI Grenoble pour les discussions scientifiques et le soutien au niveau de l'équipement des micro-ondes. Je remercie profondément V. Mosser non seulement d'avoir accepté de participer dans mon jury de thèse mais également pour la fabrication des sondes à effet Hall et de nombreuses discussions scientifiques.

Tout au long de ma thèse j'ai eu le grand plaisir de partager des moments inoubliables avec d'autres thésard(e)s et permanent(e)s à l'Institut Néel. Merci à Petr, Helga, Natalia, Subhadeep et tous les autres que je n'ai pas mentionnés explicitement pour le temps partagé ensemble.

Je remercie profondément Guy pour la lecture soigneuse de ce manuscrit et pour ses propositions si nombreuses.

Je remercie infiniment le soleil de ma vie, Sigrid, qui était toujours près de moi et qui m'a soutenu et encouragé tous les jours pendant cette aventure.

Un grand merci à ma famille et mes amis, qu'ils soient à Grenoble ou ailleurs, pour leur soutien et leurs encouragements indispensables au bon déroulement de cette thèse.

# Table des matières

**Introduction** **1**

**I Aspects théoriques des aimants moléculaires et de la relaxation de spin** **5**

**1 Aimant moléculaire** $Fe_8$ **7**

1.1 Structure de la molécule . . . . . 7

1.2 Hamiltonien de spin . . . . . 8

1.3 Diagramme de Zeeman . . . . . 11

1.4 Effets quantiques et classiques . . . . . 12

1.4.1 Effet tunnel . . . . . 12

1.4.2 Excitation avec des micro-ondes . . . . . 14

1.4.3 Activation thermique et courbes d'aimantation . . . . . 16

1.4.4 Température de spin . . . . . 19

**2 Aimant moléculaire** $Mn_6$ **21**

2.1 Structure de la molécule . . . . . 22

2.2 Hamiltonien de spin . . . . . 23

2.2.1 Hamiltonien à six spins $s = 2$ couplés . . . . . 23

2.2.2 Hamiltonien à deux spins $s = 6$ couplés . . . . . 24

2.3 Superposition des états de spin et l'effet tunnel . . . . . 29

2.3.1 Opérateurs de spin et règles de sélection des transitions de spin . . 30

**3 Différents processus de relaxation de spin** **33**

3.1 Interaction spin-phonon . . . . . 33

3.1.1 Processus direct . . . . . 34

3.1.2 Processus de Raman . . . . . 35

3.1.3 Processus d'Orbach . . . . . 36

3.1.4 *Phonon bottleneck* . . . . . 36

3.2 Interaction spin-spin . . . . . 38

3.2.1 *Spin-spin cross relaxation* . . . . . 38

3.2.2 Diffusion de spin . . . . . 40

**II Techniques expérimentales** **41**

**4 Montage des micro-ondes** **43**

4.1 Montage des micro-ondes de haute fréquence autour de 100 GHz . . . . . 43

4.2 Couplage entre micro-ondes et échantillon . . . . . 45

4.2.1 Guide d'onde conique . . . . . 45

4.2.2 Guide d'onde rectangulaire . . . . . 46

4.2.3 Cavité résonnante de micro-ondes . . . . . 47

**5 Montage expérimental et techniques de mesure avec les sondes à effet Hall** **51**

5.1 Montage expérimental principal . . . . . 51

5.2 Sonde à effet Hall . . . . . 53

5.3 Techniques de mesure conventionnelles . . . . . 55

5.3.1 Micro-ondes continues . . . . . 55

5.3.2 Micro-ondes impulsionelles . . . . . 56

5.4 Caractérisation des sondes à effet Hall . . . . . 57

5.4.1 Temps de relaxation intrinsèque . . . . . 58

5.4.2 Couplage des micro-ondes aux sondes à effet Hall . . . . . 59

**III Résultats** **61**

**6 Résultats de la molécule $Fe_8$** **63**

6.1 Détection des transitions de spin et caractérisation de la molécule . . . . . 65

6.2 Relaxation de l'aimantation . . . . . 66

6.2.1 Description générale . . . . . 66

6.2.2 Dépendance en différents couplages aux micro-ondes . . . . . 68

6.2.3 Dépendance en champ magnétique . . . . . 72

6.2.4 Impulsions de micro-ondes dans la gamme des nanosecondes . . . . 73

6.2.5 Discussion des résultats . . . . . 74

6.2.6 Comparaison avec d'autres études expérimentales . . . . . 76

6.2.7 Conclusions . . . . . 77

6.3 Diffusion de spin . . . . . 78

6.3.1 Description expérimentale . . . . . 78

6.3.2 Résultats . . . . . 80

6.3.3 Discussions . . . . . 82

6.3.4 Comparaison avec d'autres études expérimentales et conclusions . . 83

6.4 Expérience *hole burning* . . . . . 85

6.4.1 Description générale . . . . . 85

6.4.2 Principe de mesure . . . . . 87

6.4.3 Résultats et discussion . . . . . 88

6.4.4 Conclusions . . . . . 90

6.5 Expérience *pompe-sonde* . . . . . 91

6.5.1 Description générale . . . . . 91

6.5.2 Principe de mesure . . . . . 94

6.5.3 Résultats . . . . . 96

6.5.4 Modèle théorique et simulations des temps de vie des niveaux de spin 98

6.5.5 Comparaison à d'autres études expérimentales . . . . . 101

6.5.6 Discussion et Conclusions . . . . . 103

**7 Résultats de la molécule $Mn_6$** **105**

7.1 Cycles d'aimantation à basse température . . . . . 106

7.2 Transitions tunnel à faible champ magnétique longitudinal . . . . . 108

7.3 Transitions tunnel à champ magnétique longitudinal fort . . . . . 114

7.4 Relaxation croisée à deux spins . . . . . 119

7.5 Simulations de l'écart tunnel . . . . . 124

7.6 Conclusions . . . . . 129

**8 Conclusions et perspectives** **131**

**Bibliographie** **137**

**IV Annexe** **147**

**A Spinning current techniques** **149**

A.1 Méthode *spinning current* classique . . . . . 149

A.1.1 Description générale . . . . . 149

A.1.2 Différentes sources d'offset . . . . . 150

A.1.3 Résultats expérimentaux . . . . . 153

A.2 Méthode *spinning current* avec détection synchrone (SCDS) . . . . . 156

A.2.1 Introduction générale . . . . . 156

A.2.2 Résultats expérimentaux . . . . . 157

A.3 Conclusions des techniques *spinning current* . . . . . 161

**B Quelques notions utiles de la mécanique quantique** **163**

B.1 Couplage spin-phonon en formulation de seconde quantification . . . . . 163

B.2 Coefficients de Clebsch-Gordon . . . . . 165

**C Liste des publications et participations aux conférences** **167**

# Introduction

## Contexte général

Le magnétisme moléculaire est une branche de la science des matériaux située à l'interface entre la chimie moléculaire et la physique du solide. [1–4] Contrairement aux matériaux magnétiques normaux (construits de métaux ou alliages), les éléments de base des matériaux magnétiques moléculaires sont des molécules organo-métalliques avec une structure et un moment magnétique bien définis. Très souvent ces molécules sont constituées d'une structure complexe dont on peut distinguer une structure magnétique qui constitue le cœur de la molécule et une structure non-magnétique de ligands.

Des modifications contrôlées et ciblées sur la structure de cœur ou sur les ligands peuvent influencer considérablement les propriétés de la molécule. Il existe donc une multitude de possibilités d'adapter les propriétés physiques de la molécule en changeant la structure, les composants ou les interactions entre les composants magnétiques dans la molécule.

Les aimants moléculaires peuvent être considérés comme système modèle à l'interface de la physique classique, qui décrit le monde macroscopique, et de la physique quantique, qui domine dans le monde nanoscopique à l'échelle de la molécule. Comme exemple bien connu on cite juste l'effet tunnel quantique de l'aimantation. Cet effet quantique qui se produit à l'échelle de la molécule peut être étudié facilement par des mesures macroscopiques. Ces études ont apporté beaucoup sur la compréhension de la dynamique quantique d'un seul spin macroscopique en interaction avec son environnement et elles ont permis de vérifier les lois de la mécanique quantique. En quelque sorte les aimants moléculaires constituent un passage expérimental vers le monde quantique et par les possibilités quasiment infinies de la chimie supramoléculaire, les aimants moléculaires donnent accès à un vaste domaine de recherche à la fois pour les physiciens et pour les chimistes. [5–13]

Dans le domaine des nanosciences il existe déjà de nombreuses approches pour des applications basées sur les aimants moléculaires. On discute l'emploi des aimants moléculaires pour le stockage des informations en les plaçant sur une surface ce qui pourrait augmenter

la densité de stockage d'informations de quelques ordres de grandeur. De plus, ils sont des candidats dans le domaine des capteurs optiques pour la construction d'interrupteurs ou d'écrans. Un autre terrain d'action pourrait être la biophysique ou la médecine. Dans ce domaine les aimants moléculaires pourraient servir comme substance de contraste dans la tomographie ou pour le placement ciblé de médicaments dans le corps [14–16].

L'intérêt des aimants moléculaires est également de nature fondamentale. La richesse extraordinaire des molécules organiques et des structures atomiques permet de varier les propriétés des aimants moléculaires presque sans limitation pour obtenir finalement des systèmes modèles pour la physique. Les molécules ayant des propriétés variables (spin, anisotropie, couplage magnétique) peuvent servir comme systèmes modèles pour l'étude de la dynamique d'un seul spin et du couplage du spin avec son environnement.

Finalement on pourrait imaginer d'utiliser les aimants moléculaires comme qubit de spin. En effet, les aimants moléculaires satisfont quelques-uns des critères nécessaires à la construction d'un ordinateur quantique et il existe d'ores et déjà des modèles théoriques qui considèrent des portes logiques et des algorithmes quantiques à base d'aimants moléculaires. [17–22]

En conséquence le magnétisme moléculaire est un domaine de recherche vif en plein développement non seulement d'un point de vue théorique mais aussi en vue des applications émergentes. Selon quelques initiateurs du domaine des aimants moléculaires, nous ne nous trouvons qu'au début d'une longue histoire et il nous reste encore beaucoup de choses à explorer. On s'aperçoit à présent du développement rapide du domaine de la spintronique moléculaire qui réunit les thématiques de la spintronique et du transport moléculaire à base des aimants moléculaires. [23]

Parmi tous les aimants à base de molécules (*molecule based magnets*) on distingue une multitude de différentes structures (de dimension zéro, structures isolées (0D), chaînes étendues (1D), structure en forme de matrice (2D), structure en réseaux (3D)) et différentes réalisations ont été proposées qui se distinguent par leurs propriétés magnétiques (chaînes ferromagnétiques, ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques, anneaux antiferromagnétiques, molécules photomagnétiques, *spin-crossover compounds*, verre de spins, aimants moléculaires). [1]

Les aimants moléculaires (*single-molecule magnet (SMM)*) constituent donc un sous-groupe relativement petit dans le domaine entier des aimants basés sur les molécules. Les aimants moléculaires sont donc des molécules uniques avec des propriétés magnétiques inhérentes.

Les avantages des SMMs par rapport aux "nanoaimants classiques" (i.e. particules ferromagnétiques de taille nanométrique) sont évidents.

- Les SMMs sont construits par des précurseurs plus petits en appliquant une recette chimique bien élaborée (technique *bottom-up*). Toutes les molécules sont alors identiques et en particulier on n'observe pas de distribution de taille des molécules. L'absence de cette distribution de taille constitue un point clé pour l'observation des effets quantiques d'un grand ensemble de molécules dans un cristal.
- Les particules nanométriques sont fabriquées en général par une approche *top-down* et en particulier la distribution de taille due au processus de fabrication des particules constitue un inconvénient par rapport aux SMMs.

Souvent les SMMs sont caractérisés par leur spin total dans l'état fondamental et leur anisotropie magnétique. Les SMMs montrent une relaxation lente de l'aimantation à basse température qui est uniquement due aux propriétés de la molécule. Cette relaxation lente de l'aimantation en absence de tout champ magnétique nécessite la présence d'une barrière d'anisotropie qui bloque le spin de la molécule dans une orientation. La barrière d'anisotropie est d'autant plus grande que le spin total et l'anisotropie uniaxiale (*zero field splitting*) de la molécule sont élevés.

Pour comprendre la dynamique de spin d'un aimant moléculaire en interaction avec son environnement nous étudions dans ce travail deux molécules différentes. La première molécule est bien connue sous l'abréviation de $Fe_8$. Il s'agit de l'un des premiers aimants moléculaires qui a été synthétisé pour la première fois en 1984 par Wieghardt et ses collaborateurs et depuis il y a eu de nombreuses expériences pour étudier ses propriétés quantiques. Cette molécule fait partie des aimants moléculaires les mieux connus en terme de propriétés physiques et chimiques. Basé sur cette connaissance détaillée de la molécule nous allons étudier son interaction avec les vibrations de réseaux dans un cristal, pour mieux comprendre le mécanisme de relaxation entre spins et phonons. Cette relaxation est bien connue d'un point de vue théorique, tandis qu'il n'existe que très peu de travaux expérimentaux.

Dans un deuxième temps nous considérons la molécule $Mn_6$, qui a été synthétisée récemment par Milios et ses collaborateurs. Cette molécule est particulièrement intéressante par le fait qu'elle présente un état fondamental de spin très élevé ($S = 12$) avec la barrière d'anisotropie la plus grande que l'on ait observée jusqu'à présent. Dès le début du domaine des aimants moléculaires dans les années 1980, le défi principal était d'augmenter la barrière d'anisotropie des molécules pour qu'elles montrent un moment magnétique spontané à des températures de plus en plus élevées. En étudiant les propriétés magnétiques de la molécule $Mn_6$ on espère trouver de nouvelles solutions ou indications comment on peut encore augmenter la barrière d'anisotropie pour finalement arriver à un aimant moléculaire à température ambiante.

# Présentation du manuscrit

Ce manuscrit est divisé en trois parties distinctes et une annexe.

Dans la première partie nous présentons dans une forme condensée la théorie principale des aimants moléculaires $Fe_8$ et $Mn_6$. Nous introduisons la structure des molécules ainsi que le formalisme quantique, qui sert à décrire les molécules par un hamiltonien de spin et nous donnons quelques repères théoriques qui seront utilisés dans l'interprétation des résultats expérimentaux. Nous discutons en détail les diagrammes de ZEEMAN associés aux deux molécules et nous arrivons finalement aux processus de relaxation à basse température qui décrivent d'une manière générale la dynamique de spin.

La deuxième partie concerne les techniques expérimentales, notamment le montage des micro-ondes de haute fréquence et leur couplage à l'échantillon ainsi que le montage de mesure magnétique par les sondes à effet HALL. Nous décrivons en détail la technique de mesure, les sondes à effet HALL et surtout les différentes possibilités de l'irradiation avec des micro-ondes. Nous présentons également les caractéristiques des sondes à effet HALL en ce qui concerne l'irradiation avec des micro-ondes et leurs propriétés dynamiques.

Dans la troisième partie sont présentés les résultats de nos mesures de la dynamique quantique des aimants moléculaires $Fe_8$ et $Mn_6$. Premièrement, les expériences sur la dynamique de la molécule de $Fe_8$ sont présentées, notamment des études sur la résonance paramagnétique électronique, sur les expériences de la relaxation de l'aimantation en temps réel, sur la diffusion de spin et sur la dynamique très rapide à l'échelle de la nanoseconde. Cette dynamique très rapide de l'aimant moléculaire $Fe_8$ est étudiée par deux techniques expérimentales différentes, qui combinent des mesures de l'aimantation par des sondes à effet HALL avec des micro-ondes impulsionnelles. Ainsi les techniques *hole burning* et *pompe-sonde* nous permettent d'étudier des processus de relaxation et d'interaction entre les spins à l'échelle de la nanoseconde.
Dans le chapitre sur l'aimant moléculaire $Mn_6$ des cycles d'hystérésis à basse température nous permettent d'analyser les différents chemins de relaxation de la molécule. L'étude détaillée de ces relaxations en fonction de la température et du champ magnétique permet la description de la molécule en forme de dimère. Nous montrons qu'un tel hamiltonien dimérique reproduit bien les données expérimentales et explique les chemins de relaxation observés, notamment la relaxation de spin par effet tunnel et par effet de relaxation croisée à plusieurs spins.

L'annexe contient des informations supplémentaires concernant une technique de mesure très originale avec les sondes à effet HALL. La *technique de courant tournant (spinning current technique)* permet de minimiser les offsets de tension sur les sondes à effet HALL et d'enlever des signaux perturbateurs.

# Première partie

# Aspects théoriques des aimants moléculaires et de la relaxation de spin

# 1

# Aimant moléculaire $Fe_8$

## 1.1 Structure de la molécule

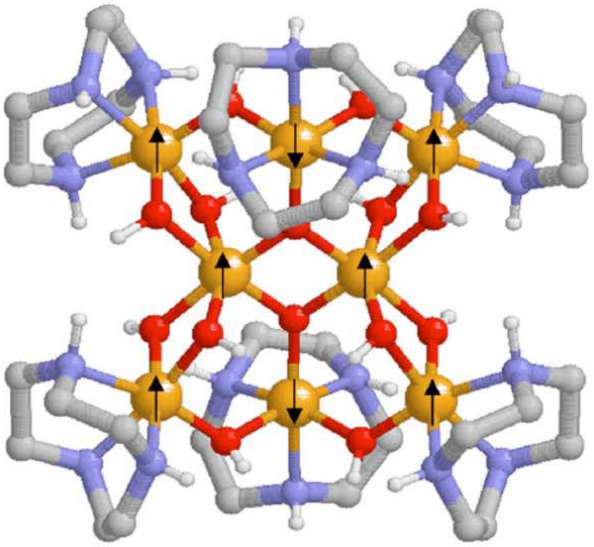


FIG. *1.1: Structure de la molécule* $Fe_8$. *Entre les 8 atomes de fer (représentés par des sphères jaunes) il y a un couplage antiferromagnétique par superéchange à travers les atomes d'oxygène (sphères rouges). L'état fondamental de la molécule est décrit par un spin total* $S_{tot} = 10$ *(N.B. : l'axe facile d'aimantation est orienté perpendiculairement à cette projection bidimensionnelle de la molécule). (image extraite de [24])*

La formule chimique exacte du cluster $Fe_8$ est donnée par $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]Br_8$ avec tacn = 1,4,7-triazacyclononane. [13] Cette molécule est composée de huit atomes de fer qui portent le moment magnétique et des ligands qui stabilisent le cluster et donnent la

possibilité de former des monocristaux. Dans un cristal les clusters ont approximativement une symétrie orthorhombique $D_2$ et ils cristallisent dans un système triclinique avec des paramètres de maille cristallographique $a = 10.52$ Å, $b = 14.05$ Å, $c = 15.0$ Å, $\alpha = 89.9°$, $\beta = 109.65°$ et $\gamma = 109.27°$ [25].

Sur la figure 1.1 est présentée une image schématique de la molécule $Fe_8$ où les sphères jaunes représentent les atomes de fer, dont chacun porte un spin $s = \frac{5}{2}$. Deux atomes de fer - en haut au milieu et en bas au milieu - ont des spins opposés par rapport aux autres atomes de fer. [13, 26, 27] Ceci est dû au fait que les couplages entre les spins atomiques sont fortement antiferromagnétiques (les constantes de couplage d'échange sont de l'ordre de $J \approx 20 - 200$ K [28, 29]). Le spin total du cluster $Fe_8$ est donné par la somme de tous les moments magnétiques. En tenant compte des différentes orientations des spins on obtient un état fondamental avec $S_{tot} = 10$.

La molécule se trouve donc à basse température ($T < 5$ K typiquement) dans cet état de spin macroscopique. À température finie on trouve la molécule non seulement dans l'état fondamental avec $S_{tot} = 10$, mais aussi dans des états excités avec $S_{tot} \neq 10$, provoqués par des renversements de spin par activation thermique. Cependant, la quantité de molécules qui se trouvent dans un état excité est très petite à basse température et la contribution de l'état $S_{tot} = 10$ prédomine.

Dans la suite nous négligerons presque complètement les états excités du spin total et nous nous limiterons à la présence d'un seul état de spin $S_{tot} = 10$, c'est-à-dire le multiplet de spin avec $S_{tot} = 10$ et $m = -10 \ldots 10$. En raison des couplages forts entre les spins atomiques dans la molécule cette approximation est certainement valable pour des températures en dessous de 5 K.

## 1.2 Hamiltonien de spin

Le hamiltonien d'une molécule à spin élevé peut s'écrire de plusieurs façons différentes dépendant de la base des opérateurs quantiques que l'on a choisit. Pour décrire les états d'énergie d'une molécule fortement anisotrope on choisit en général l'axe $z$ comme axe facile de la molécule et on se place dans une base où l'opérateur $S_z$ est diagonal. Dans le hamiltonien apparaissent donc des termes dépendants des opérateurs de spin $S_x$, $S_y$ (termes transverses) et $S_z$ (termes longitudinaux). Les paramètres d'anisotropie longitudinale et transverse sont appelés normalement $D$ et $E$ pour les termes d'ordre deux et $D'$, $E'$ et $C$ pour les termes d'ordre quatre (c.f. équation 1.1). Comme les termes qui définissent l'axe facile de la molécule sont largement dominants on peut caractériser les différents états propres de la molécule approximativement par leur projection selon l'axe facile z et

le nombre quantique $m$ (la valeur propre de l'opérateur $S_z$) peut être considéré, dans une première approximation, comme un bon nombre quantique.

Une façon différente d'écrire le hamiltonien de spin consiste à utiliser les opérateurs de Stevens $\mathcal{O}_k^q$. Ces opérateurs sont des combinaisons linéaires des opérateurs de spins $S_x$, $S_y$ et $S_z$ avec des symétries spécifiques. Dans ce cas on utilise des paramètres $B_k^q$ (k=2,4,6 et q=-k ...k) (c.f. équation 1.2). Les deux façons d'écrire le hamiltonien sont équivalentes et toutes les deux sont utilisées dans la littérature (plus de détails sur les opérateurs de spin en général et sur les opérateurs de Stevens en particulier se trouvent dans les références [30–32]). Selon la symétrie cristallographique et le couplage des spins atomiques dans la molécule il est parfois utile de faire une approximation en négligeant les termes d'ordres supérieurs.

Le hamiltonien de la molécule $Fe_8$ s'écrit comme suit

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= \mathcal{H}_{long} + \mathcal{H}_{trans} \\
&= DS_z^2 + E\left(S_x^2 - S_y^2\right) + C\left(S_+^4 + S_-^4\right) + g\mu_B\mu_0\vec{H}\cdot\vec{S} && (1.1)\\
&= \sum_{k=2,4,6}\sum_{q=-k}^{k} B_k^q\mathcal{O}_k^q + g\mu_B\mu_0\vec{H}\cdot\vec{S} && (1.2)\\
\mathcal{H}_{long} &= DS_z^2 + g\mu_B H_z\cdot S_z \\
\mathcal{H}_{trans} &= E\left(S_x^2 - S_y^2\right) + C\left(S_+^4 + S_-^4\right) + g\mu_B\mu_0\left(H_x\cdot S_x + H_y\cdot S_y\right)
\end{aligned}$$

$D$ et $E$ sont des constantes d'anisotropie ($|D| \gg |E|$), $\vec{S} = (S_x, S_y, S_z)$ est l'opérateur de spin et le dernier terme dans l'équation (1.1) est l'énergie de Zeeman d'interaction avec le champ magnétique appliqué $\vec{H}$. Avec ces notations le hamiltonien définit des axes d'aimantation difficile, intermédiaire et facile dans les directions x, y et z respectivement (anisotropie biaxiale). Plus de détails sur les paramètres d'anisotropie peuvent être trouvés dans le tableau 1.1

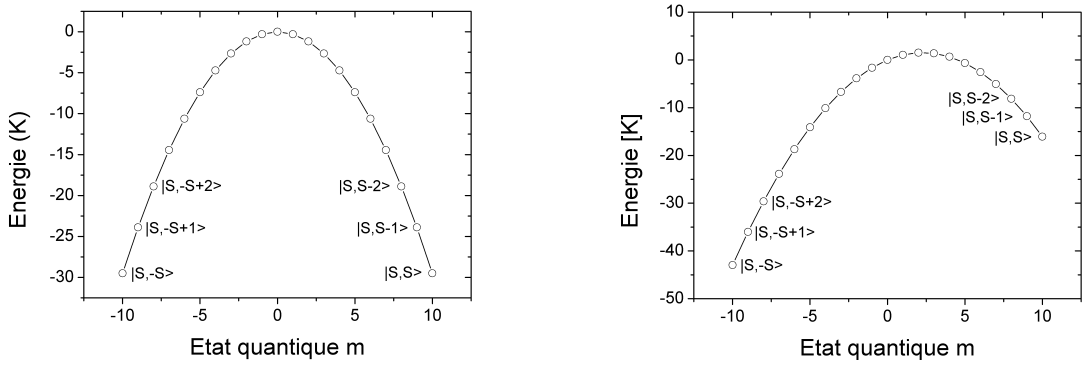
Il existe une partie du hamiltonien qui commute avec $S_z$

$$[\mathcal{H}_{long}, S_z]_- = \mathcal{H}_{long}S_z - S_z\mathcal{H}_{long} = 0 \tag{1.3}$$

et une partie qui ne commute pas avec $S_z$

$$[\mathcal{H}_{trans}, S_z]_- \neq 0 \tag{1.4}$$

Si $\mathcal{H}_{long} \gg \mathcal{H}_{trans}$ on peut faire l'hypothèse que le système est essentiellement décrit par le hamiltonien $\mathcal{H}_{long}$ et le hamiltonien $\mathcal{H}_{trans}$ représente une petite perturbation. Le terme $\mathcal{H}_{long}$ est diagonal dans la base propre de l'opérateur de spin $S_z \mid S, m >$, $m \in [-S, +S]$,




*(a) Sans champ magnétique* *(b) Champ magnétique $\mu_0 H_z = 1\ T$*

FIG. *1.2: L'énergie des 21 différents états quantiques en fonction du nombre quantique $m$.*
*(a) En champ zéro les états $m$ et $-m$ sont dégénérés et ils sont séparés d'une barrière d'anisotropie avec une hauteur d'environ 25 K.*
*(b) En appliquant un champ magnétique $\mu_0 H_{z,n}$ les niveaux d'énergie peuvent être décalés et des résonances entre l'état $m = 10$ et l'état $m = -10 + n$ (n=1,2,3,...) apparaissent.*

où $m$ est la valeur propre de l'opérateur $S_z$ agissant sur l'état $\mid S, m >$ [33]. En appliquant un champ magnétique suivant l'axe d'aimantation facile il existe $2S + 1$ états propres de $\mathcal{H}_{long}$ et les valeurs propres s'écrivent de manière suivante

$$E_m = Dm^2 + g\mu_B\mu_0 H_z m \tag{1.5}$$

Le terme $\mathcal{H}_{trans}$ a des composantes hors diagonaux dans la base propre $\mid S, m >$ de $\mathcal{H}_{long}$, ce terme représente donc un couplage entre les $2S + 1$ niveaux.

Cette approximation de décrire tous les états dans la base $|S, m\rangle$ est seulement valable pour les termes avec $|m|$ élevé. Dans ce cas-là le nombre quantique $m$ peut être considéré comme un bon nombre quantique.

Pour les états excités (avec $|m|$ petit) cette approximation de traiter les termes transverses comme une petite perturbation n'est plus valable. On doit diagonaliser le hamiltonien $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{long} + \mathcal{H}_{trans}$ pour obtenir les niveaux d'énergie. Les fonctions propres de $\mathcal{H}$ ne sont plus des fonctions propres de l'opérateur $S_z$, et de la sorte le nombre quantique $m$ n'est pas un bon nombre quantique pour ces états excités. Dans nos expériences nous travaillons à basse température et nous supposons que seulement les états les plus bas sont occupés. Nous utilisons donc l'approximation $\mathcal{H}_{long} \gg \mathcal{H}_{trans}$, ce qui nous permet d'utiliser le nombre quantique $m$ pour décrire d'une manière approximative les états propres de la molécule.

Avec des mesures utilisant la technique de la résonance paramagnétique électronique et la diffusion des neutrons sur le cluster $Fe_8$ les paramètres de deuxième ($D$, $E$) et de

| $D = 3B_2^0$ [K] | $E = B_2^2$ [K] | $D' = B_4^0$ [K] | $E' = B_4^2$ [K] | $C = \frac{1}{2}B_4^4$ [K] | Référence |
|---|---|---|---|---|---|
| - 0.2748 | 0.046 | - | - | - | [34] |
| - 0.295 | 0.0547 | 2.3· $10^{-6}$ | -7.19· $10^{-6}$ | -11.51· $10^{-6}$ | [35] |
| - 0.2927 | 0.0467 | 1· $10^{-6}$ | 11.6· $10^{-8}$ | 8.575· $10^{-6}$ | [36] |
| - 0.295 | 0.043 | 2· $10^{-6}$ | 11.6· $10^{-8}$ | 8.575· $10^{-6}$ | [37] |
| - 0.276 | 0.035 | - | - | - | [38] |
| - 0.288 | 0.043 | - | - | - | [39, 40] |
| - 0.292 | 0.046 | - | - | -2.9· $10^{-5}$ | [41] |

TAB. *1.1: Détermination des paramètres d'anisotropie pour la molécule* $Fe_8$. *La plupart des expériences est basée sur la résonance paramagnétique électronique. Seulement* CACIUFFO ET AL. *[36] utilisent la diffusion des neutrons. Le travail de* WERNSDORFER ET AL. *[41] traite des oscillations de l'écart tunnel entre deux niveaux d'énergie. Les paramètres d'ordre deux D et E sont très proches dans toutes les publications, tandis que les différences des paramètres d'ordre supérieur sont beaucoup plus grandes.*

quatrième ordre ($D'$, $E'$, $C$) ont été déterminés [tableau 1.1]. Les différentes expériences donnent des valeurs parfois très différentes, surtout pour les paramètres d'ordre supérieur, la sensibilité des expériences n'est souvent pas très élevée. Cependant les paramètres du deuxième ordre $D$ et $E$ sont toujours très proches - ils sont situés autour de $D = -0.29$ K et $E = 0.046$ K (ce que nous utilisons dans la suite comme jeu de paramètres dans les simulations).

## 1.3 Diagramme de Zeeman

À partir de l'équation (1.1) on peut déduire les $2S + 1$ différents niveaux d'énergie $E_m$ en fonction du champ magnétique $H_z$. Le travail consiste à diagonaliser le hamiltonien $\mathcal{H}$ qui est dépendant des paramètres $B_k^q$ et du champ magnétique $\vec{H}$.

En champ $H_z = 0$ les niveaux $E_{+m}$ et $E_{-m}$ sont dégénérés. Avec un champ magnétique $\mu_0 H_z$ positif et en prenant l'équation 1.5, l'énergie des niveaux avec $m$ positif augmente et l'énergie des niveaux avec $m$ négatif diminue. Les niveaux évoluent linéairement en énergie avec le champ magnétique appliqué $E = g\mu_B\mu_0 m H_z$ et la pente des niveaux d'énergie est essentiellement donnée par le facteur gyromagnétique $g \approx 2$ et le nombre quantique magnétique $m$.

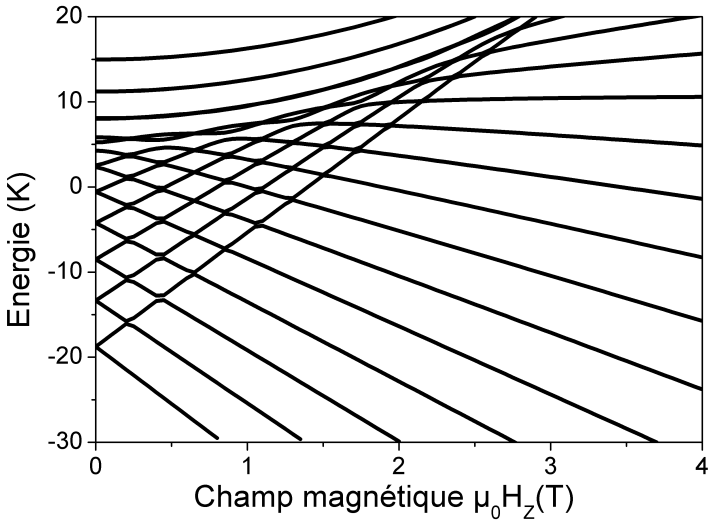



FIG. *1.3: Diagramme de* ZEEMAN *pour la molécule* $Fe_8$. *Le niveau d'énergie le plus bas en champ magnétique positif est associé à l'état* $|S = 10, m_S = -10\rangle$. *Cet état est dégénéré en champ magnétique zéro avec* $|S = 10, m_S = +10\rangle$. *Les états avec les plus hautes énergies sont fortement mélangés tandis que les états les plus bas ne sont mélangés qu'à des anticroisements de niveaux. Ces anticroisements apparaissent périodiquement en fonction du champ magnétique appliqué.*

Les paramètres d'anisotropie d'ordre supérieur sont responsables de la levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie à $\mu_0 H_z = 0$ T. L'écart entre deux niveaux voisins est décrit par

$$\Delta E = Dm^2 - D(m-1)^2 = D(2m+1) \tag{1.6}$$

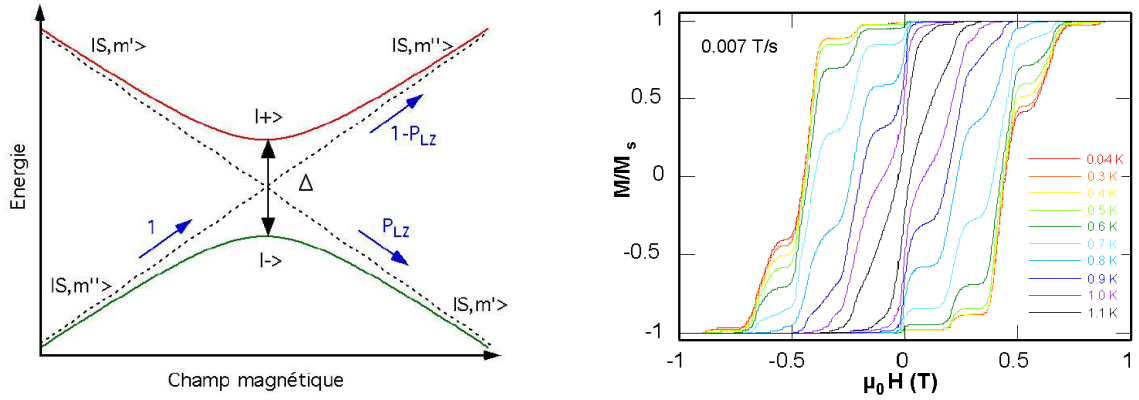
$\Delta E$ est de l'ordre de grandeur de quelques Kelvin pour les niveaux les plus bas avec $|m| \gg 1$ (ce qui fait en unité de fréquence quelques centaines de gigahertz).

De plus, les paramètres d'anisotropie transverses provoquent un couplage entre les niveaux de spin qui font apparaître des anticroisements des niveaux. Ce couplage entre les niveaux est le point d'origine de l'effet tunnel de l'aimantation.

## 1.4 Effets quantiques et classiques

### 1.4.1 Effet tunnel

À certaines valeurs du champ magnétique longitudinal ($\mu_0 H_z = n \cdot 0.22$ T $\equiv B_n$ avec $n = 1, 2, 3, \ldots$) il y a des croisements de différents niveaux. Les termes d'anisotropie transverse impliquant $S_x$ et $S_y$ ouvrent des gaps $\Delta$ aux croisements de niveaux (c.f. Fig. 1.3 et Fig. 1.4(a)) et des processus de transition tunnel d'un état vers l'autre sont possibles.




*(a) Schéma de l'effet tunnel entre deux états couplés. Initialement tous les spins sont dans l'état $|S, m''\rangle$. En augmentant le champ magnétique et en passant à travers l'anticroisement c'est l'état $|S, m'\rangle$ qui devient énergétiquement favorable.*

*(b) Cycles hystérésis de* $Fe_8$ *à basse température. Les marches sont dues à l'effet tunnel entre deux niveaux dégénérés. Elle sont séparées de $\Delta\mu_0 H_z \approx 0.22$ T. (image extraite de [42])*

FIG. *1.4: Schéma de l'effet tunnel qui se produit à un croisement évité de deux niveaux de spin et courbes d'aimantation montrant cet effet tunnel.*

Ce genre de processus a déjà été discuté par LANDAU, ZENER et STÜCKELBERG en 1932. La probabilité de transition (dite *la probabilité de Landau-Zener-Stückelberg*) d'un état $m$ vers un état $m'$ dépend du couplage $\Delta$ entre ces deux niveaux et aussi de la vitesse $\frac{dH_z}{dt}$ avec laquelle on balaye le champ magnétique à travers l'anticroisement

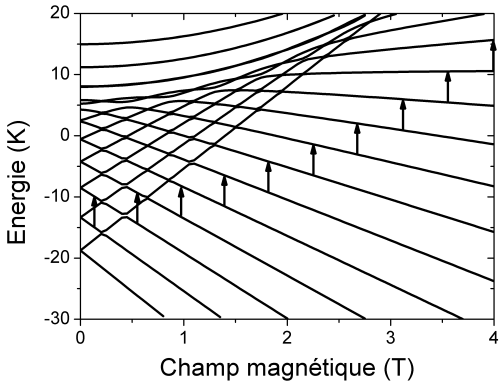
$$P_{m,m'} = 1 - exp\left(-\frac{\pi\Delta^2_{m,m'}}{2\hbar g\mu_0\mu_B \mid m - m' \mid \frac{dH_z}{dt}}\right) \tag{1.7}$$

À certains champs magnétiques appliqués $B_n$, les spins peuvent donc relaxer d'un état $m$ vers un état $m'$ sans être obligés de franchir la barrière d'anisotropie. Cet effet se manifeste dans des courbes d'aimantation. Des marches apparaissent dans l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué qui sont d'autant plus marquées que la vitesse de balayage de champ est faible. Les processus tunnel peuvent être observés expérimentalement en-dessous d'une température de blocage $T_B$, qui est pour $Fe_8$ autour de 3 K.[1] [12, 28, 34, 43] En-dessous d'une température $T \approx 350$ mK on se trouve finalement dans un régime purement quantique (c.f. Fig. 1.4(b)). [44]

[1]la température de blocage est définie par $T_B = \Delta_b / \ln(t/\tau_0)$ où $\tau_0$ est le préfacteur de la loi d'ARRHENIUS de l'activation thermique au-dessus de la barrière d'anisotropie d'une hauteur $\Delta_b \approx DS^2$. La température de blocage $T_B$ est donc associée à un temps caractéristique $t$. Dans le cas de $Fe_8$ pour un temps $t \approx 1$ ms nous obtenons $T_B \approx 3$ K.

| Champ magnétique [mT] | Transition entre niveau $m_S$ |
|---|---|
| 137 | $m = -9 \rightarrow m = -8$ |
| 550 | $m = -8 \rightarrow m = -7$ |
| 968 | $m = -7 \rightarrow m = -6$ |
| 1392 | $m = -6 \rightarrow m = -5$ |
| 1820 | $m = -5 \rightarrow m = -4$ |
| 2251 | $m = -4 \rightarrow m = -3$ |
| 2685 | $m = -3 \rightarrow m = -2$ |
| 3120 | $m = -2 \rightarrow m = -1$ |
| 3558 | $m = -1 \rightarrow m = 0$ |
| 3996 | $m = 0 \rightarrow m = +1$ |

*(a)*




*(b)*

FIG. *1.5: (a) Les champs résonants théoriques pour une fréquence de micro-ondes $f = 105$ GHz sont à peu près équidistants avec un écart de $\Delta\mu_0 H_z \approx 440$ mT.*
*(b) Diagramme de* ZEEMAN *pour* $Fe_8$ *avec les transitions des micro-ondes d'une fréquence $f = 105$ GHz. La simulation numérique est faite avec le logiciel* EASYSPIN *[32, 45, 46].*

Dans toutes les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, nous avons travaillé à une température suffisamment élevée pour que l'activation thermique prédomine toujours et que l'effet tunnel dans l'état fondamental soit négligeable.

### 1.4.2 Excitation avec des micro-ondes

Jusqu'à maintenant nous avons seulement regardé les propriétés d'un système de spins isolés. En supposant un couplage avec des micro-ondes dans le système il faut ajouter un terme supplémentaire dans le hamiltonien.

Supposons que les micro-ondes se propagent dans la direction z, la polarisation de l'onde se trouve donc dans le plan x-y. Les spins couplent avec le champ magnétique des micro-ondes et on obtient des termes transverses supplémentaires dans le hamiltonien

$$\mathcal{H}' = g\mu_B\mu_0 H_{x,onde} \cdot S_x + g\mu_B\mu_0 H_{y,onde} \cdot S_y \tag{1.8}$$

En introduisant les opérateurs d'annihilation et de création de spin $S_- = S_x - iS_y$ et $S_+ = S_x + iS_y$ et en supposant que les amplitudes $H_x$ et $H_y$ oscillent dans le temps $H_{x,onde} = H_0 \sin(wt)$ et $H_{y,onde} = H_0 \cos(wt)$ on obtient

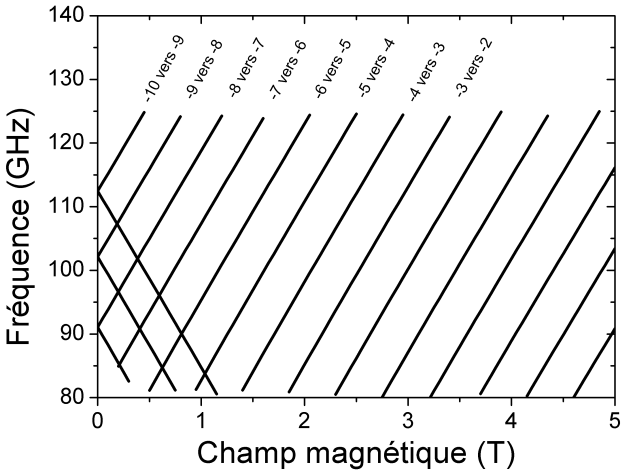



FIG. *1.6: Diagramme des transitions entre les différents niveaux voisins. La différence entre deux niveaux adjacents peut être calculée à partir du diagramme de* ZEEMAN. *Elle varie de manière linéaire en fonction du champ magnétique.*

$$\mathcal{H}' = \frac{1}{2} g \mu_B \mu_0 H_0 \left( S_+ \cdot \exp(-iwt) + S_- \cdot \exp(iwt) \right) \tag{1.9}$$

En absorbant des micro-ondes on peut donc induire des transitions entre différents niveaux de spins. Comme les opérateurs $S_+$ et $S_-$ interviennent dans le terme $\mathcal{H}'$, uniquement les éléments de matrice $\langle m | \mathcal{H}' | m' \rangle$ sont zéro avec $m - m' \neq \pm 1$. La règle de sélection est donc $\Delta m = \pm 1$ et uniquement les transitions entre les niveaux d'énergie voisins sont permises. Cette règle de sélection s'applique aussi pour les micro-ondes linéairement polarisées étant une combinaison linéaire de micro-ondes circulairement polarisées ($\Delta m = +1$ pour une polarisation circulaire gauche, et $\Delta m = -1$ pour une polarisation circulaire droite). [42]

Pour une valeur fixe de la fréquence des micro-ondes on obtient dans le diagramme de ZEEMAN des positions d'absorption bien définies et caractéristiques (c.f. Fig. 1.5). Les transitions apparaissent dans des intervalles presque équidistants de $\Delta \mu_0 H_z \approx 440$ mT.

Pour une transition entre deux niveaux voisins, on peut tracer la fréquence de transition en fonction du champ magnétique appliqué et on obtient des dépendances linéaires. Pour un champ magnétique de quelques Teslas la fréquence de transition entre deux niveaux d'énergie voisins est dans la gamme de fréquence de quelques centaines de gigahertz (c.f. Fig. 1.6).

La pente de ces droites dépend essentiellement du facteur gyromagnétique $g$ et l'écart entre ces droites contient des informations sur les paramètres d'anisotropie $B_k^q$.

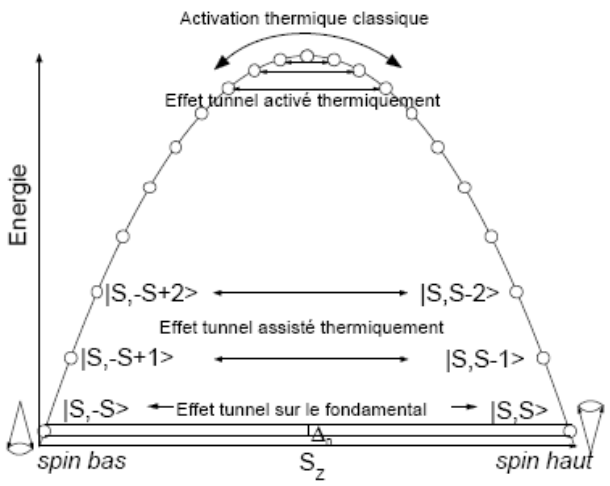



FIG. *1.7: Schéma des niveaux d'énergie et des processus de renversement de spin. L'axe horizontal est la projection du spin sur l'axe facile. Dans ce diagramme trois types d'effet tunnel sont distingués : sur le fondamental, thermiquement assisté et thermiquement activé. Ces trois types de l'effet tunnel jouent un rôle important en-dessous de la température de blocage $T \approx 3$ K. Au-dessus de cette température l'activation thermique classique prédomine. (image extraite de [47])*

La technique expérimentale qui utilise l'excitation avec les micro-ondes est bien connue sous le nom de la *résonance paramagnétique électronique* (RPE). Elle permet entre autres de déterminer à partir des positions d'absorption les paramètres d'anisotropie de la molécule.

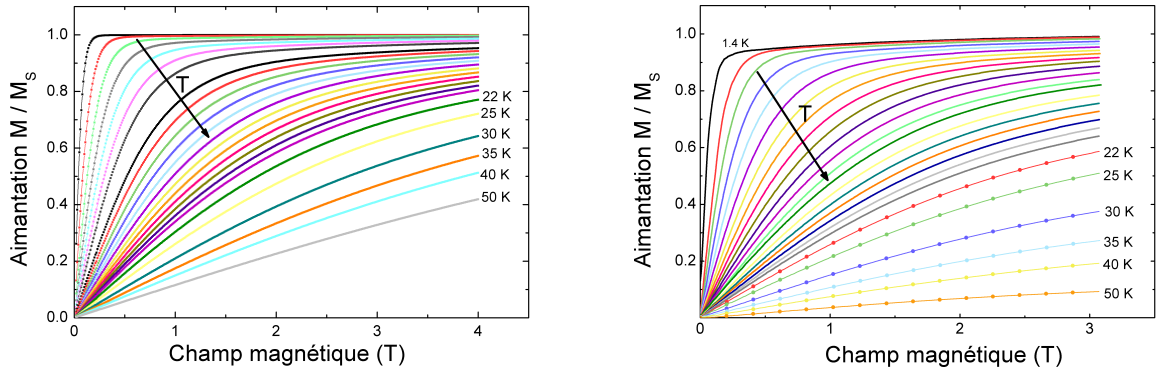
### 1.4.3 Activation thermique et courbes d'aimantation

On a vu auparavant que la molécule de $Fe_8$ peut être décrite à basse température par une distribution de niveaux d'énergie en forme de parabole. Comme processus de relaxation (renversement de spin) il y a l'effet tunnel à travers la barrière d'anisotropie et l'effet classique pour renverser le spin qui est lié à l'activation thermique.

À température $T = 0$ K et champ magnétique $\mu_0 H_z = 0$ T, on trouve tous les spins dans les états les plus bas $m = \pm 10$. En augmentant la température les niveaux excités vont être occupés au fur et à mesure. À l'équilibre thermodynamique le nombre d'occupation $n_m$ des différents niveaux $m$ avec des énergies $E_m$ suit la distribution de BOLTZMANN

$$\frac{n_m}{n_{m'}} = exp\left(-\frac{E_m - E_{m'}}{k_B T}\right) \tag{1.10}$$

Pour des températures suffisamment élevées (de l'ordre de grandeur de la température de blocage $T_B$) on peut avoir des activations thermiques au-dessus de la barrière d'anisotropie (c.f. Fig. 1.7). Des processus d'activation thermique de l'état $m$ d'un côté vers l'autre




*(a) Simulation numérique* *(b) Courbes expérimentales*

FIG. *1.8: L'aimantation de* $Fe_8$ *en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes valeurs de la température.*
*(a) Les courbes en haut correspondent à des températures de 1 à 20 K en pas d'un Kelvin.*
*(b) Les courbes expérimentales correspondent à des températures de* 1.4 *K (courbe pointillée) et* 2 *K à* 20 *K en pas d'un Kelvin (courbes solides).*
*Les courbes théoriques et expérimentales sont en accord pour des températures en dessous de 10 K. La différence entre les courbes pour* $T > 10$ *K vient du fait que le modèle très simple d'un spin macroscopique n'est plus valable aux températures élevées.*

côté de la barrière $m'$ ont lieu. Ce processus de relaxation de spin se passe à l'échelle de quelques $10^{-7}$ secondes [34]. Le renversement de spin par activation thermique se fait par une ou plusieurs étapes intermédiaires, ce que l'on appelle un *processus d'*ORBACH.

Un champ magnétique fort et positif $\mu_0 H_z$ fait orienter les spins dans la direction $\vec{z}$ et le niveau d'énergie le plus favorable est l'état $m = -10$. Pourtant, l'activation thermique détruit cet ordre parfait des spins. Selon la loi de BOLTZMANN l'occupation des niveaux excités est d'autant plus forte que la température est élevée. Ces deux effets - l'interaction du spin avec un champ magnétique externe et l'activation thermique - sont à l'origine des courbes d'aimantation, qui ressemblent aux courbes d'aimantation d'un échantillon paramagnétique (c.f. Fig. 1.8). Dans le cas de $Fe_8$ il s'agit d'un spin macroscopique composé de plusieurs spins en interaction et on parle donc d'un système *superparamagnétique*.

La simulation numérique des courbes de l'aimantation d'un tel système est basée sur la différentielle exacte de l'énergie libre et de l'équation de BOLTZMANN. Pour un système macroscopique en équilibre thermique avec l'environnement l'aimantation est définie par le dérivé de l'énergie par rapport au champ magnétique [48]

$$M = \frac{\partial E}{\partial H} \tag{1.11}$$

Dans les systèmes quantiques on peut définir une aimantation microscopique par le dérivé de l'énergie d'un niveau de spin par rapport au champ magnétique

$$\mu_n = \frac{\partial E_n}{\partial H} \tag{1.12}$$

Ainsi l'aimantation d'une seule molécule est obtenue en sommant sur tous les niveaux de spin pondérés par la distribution de Boltzmann (et comme l'aimantation est une grandeur intensive, l'aimantation d'un ensemble de plusieurs molécules s'écrit de la même façon)

$$M = M_{mol} = \frac{\sum_n \mu_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)} \tag{1.13}$$

Cette formule a été vérifiée expérimentalement à basse température (c.f. Fig. 1.8). Pour les températures élevées de grandes différences apparaissent entre la simulation numérique et la courbe mesurée dues au fait que la description du système de $Fe_8$ avec un seul spin macroscopique $S = 10$ n'est plus valable. Pour une simulation numérique correcte même au-dessus de 10 K, il faudrait au moins tenir compte des niveaux excités du spin total $S = 9$.

### 1.4.4 Température de spin

Les simulations numériques des courbes d'aimantation sont basées sur la distribution de BOLTZMANN des niveaux de spins. Pour un système en équilibre thermodynamique avec une température donnée la répartition des spins sur les différents niveaux est constante. Inversement, une température de spin peut être définie à partir d'une répartition de spins fixe. À l'équilibre thermodynamique, cette température est identique à la température des phonons dans le cristal et à la température du point froid du cryostat.

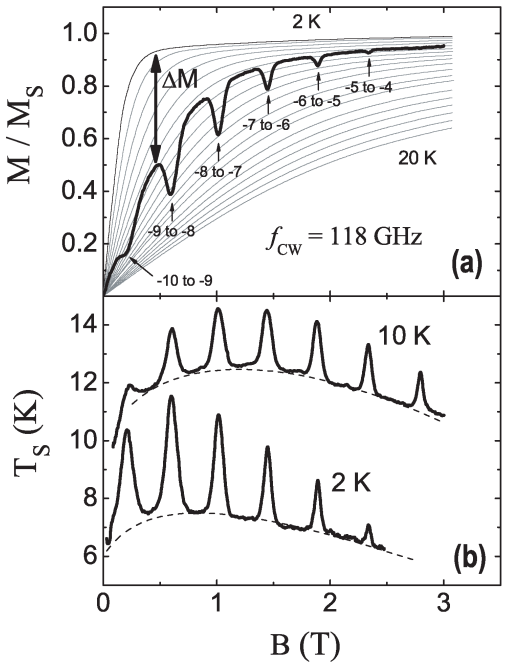



FIG. *1.9: Transformation des courbes d'aimantation en courbes de température de spin.*
*(a) La courbe en gras donne l'aimantation normalisée en fonction du champ magnétique en présence des micro-ondes continues de fréquence $f = 118$ GHz. Les courbes fines représentent des courbes de référence pour des températures de $T = 2$ K à $T = 20$ K sans irradiation de micro-ondes. Le travail de transformation consiste à chercher pour chaque point de la courbe d'aimantation en gras la température de référence correspondante.*
*(b) Deux courbes de température de spin avec la température du cryostat à 2 K et 10 K.*

La situation change complètement en excitant les spins avec des micro-ondes. Lors d'une telle excitation les spins vont peupler les états excités et le système des spins n'est plus en équilibre avec le système des phonons dans le cristal. La relaxation des spins vers les phonons $\tau_1$ se fait rapidement (de l'ordre de grandeur de $10^{-7}$ secondes) tandis que la relaxation spin-spin $\tau_2$ est supposée être beaucoup plus rapide (de l'ordre de grandeur de $10^{-9}$ secondes) [30,49]. Le fait $\tau_2 \ll \tau_1$ implique que le système de spins atteint rapidement un équilibre dans le cristal et qu'il est possible de définir alors une température de spin pour tout le cristal [30].

Pendant une impulsion des micro-ondes de quelques millisecondes on peut supposer que les spins et les phonons sont en équilibre et la température du cristal (définie par les phonons) est identique à celle des spins. Les phonons du cristal relaxent lentement vers le point froid du cryostat (de l'ordre de grandeur de $\tau_{ph} \approx 10^{-3}$ secondes à quelques

secondes [50]) et on obtient un équilibre global. Donc les deux systèmes - les spins est les phonons dans le cristal - sont quasiment toujours en équilibre (sauf dans les premières nanosecondes après une perturbation), parce que ces deux systèmes sont fortement couplés et que des processus de relaxation ont lieu qui ramènent les deux systèmes à la même température.

En conclusion, l'irradiation de l'échantillon avec des micro-ondes provoque un échauffement du système de spins et donc des phonons dans le cristal et finalement la température de spin - définie à partir des nombres d'occupation des niveaux - n'est plus égale à la température du cryostat. La température de spin augmente pendant la période d'excitation et après l'excitation des micro-ondes elle revient lentement vers la valeur du point froid.

Mathématiquement la température de spin est décrite par la formule 1.13 en remplaçant la température $T$ par la température de spin $T_S$

$$M = \frac{\sum_n \mu_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_S}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T_S}\right)} \tag{1.14}$$

Expérimentalement c'est relativement facile d'appliquer cette formule et de trouver la courbe de la température spin en fonction du champ magnétique. Il faut seulement comparer la courbe normalisée $M(H)$ avec irradiation avec des micro-ondes et les courbes de référence sans micro-ondes. Pour chaque point $M(\mu_0 H_z)$ on trouve la courbe de référence avec la même aimantation d'une température $T$. En associant à chaque point $M(\mu_0 H_z)$ une température on obtient la fonction $T(\mu_0 H_z)$. Cette procédure est représentée et expliquée également sur la figure 1.9.

En conversant l'aimantation en température de spin on obtient une valeur qui ne dépend plus du champ magnétique (qui ne tombe pas vers zéro à champ zéro). La faible sensibilité autour de $H = 0$ dans la courbe d'aimantation n'existe plus dans la courbe de la température de spin. Par conséquent les transitions qui ont lieu près de $H = 0$ apparaissent beaucoup plus nettement.

De plus, la température de spin est une grandeur quantitative et une mesure parfaite pour la caractérisation de l'excitation avec des micro-ondes [51]. En variant la longueur des impulsions des micro-ondes la conversion en température de spin révèle précisément l'échauffement de l'échantillon. La variation de la puissance des micro-ondes permet également d'ajuster et de contrôler l'échauffement de ce dernier.

# 2

# Aimant moléculaire $\mathrm{Mn}_6$

Le grand défi du magnétisme moléculaire consiste - entre autres - à augmenter la température de blocage, afin que le comportement magnétique des molécules soit présent jusqu'à des températures élevées. [13, 52] Actuellement les températures de blocage les plus élevées des SMMs se situent autour de $T_B \approx 3.5$ K (sur une échelle de temps $t \approx 1$ ms), ce qui semble trop peu pour envisager des applications à base des SMMs.

Après plus de quinze ans de recherche, c'était toujours l'aimant moléculaire $\mathrm{Mn}_{12}$ et les molécules de la même famille ($Mn_{12}O_{12}(O_2 - CR)_{16}(H_2O)_4$, R = variable) qui montraient les températures de blocage les plus élevées et qui possédaient les barrières d'anisotropie les plus grandes ($U_{\mathrm{eff}} \lesssim 74$ K).

Récemment une nouvelle technique chimique, qui consiste en une déformation structurale de la molécule a été présentée et elle pourrait ouvrir une nouvelle voie pour la synthèse des molécules avec un spin macroscopique et une température de blocage plus élevée. [53–55] Cette technique a conduit à la synthèse d'une nouvelle famille d'aimants moléculaires qui sont des complexes hexamétalliques à base d'ions de $Mn^{III}$. La molécule $Mn_6^{III}O_2(Et - sao)_6(O_2CPh(Me)_2)_2(EtOH)_4$ (que l'on va appeler "$\mathrm{Mn}_6$" par la suite) montre un spin total $S = 12$ avec une forte anisotropie uniaxiale $D = -0.43\mathrm{cm}^{-1}$ ce qui conduit à une barrière d'anisotropie $U_{\mathrm{eff}} \approx 86.4$ K, ce qui est 12 K plus élevé que dans la famille des aimants moléculaires $\mathrm{Mn}_{12}$. En conséquence la relaxation de l'aimantation au-dessus de la barrière d'anisotropie est dix fois moins rapide que dans $\mathrm{Mn}_{12} - \mathrm{BrAc}$.

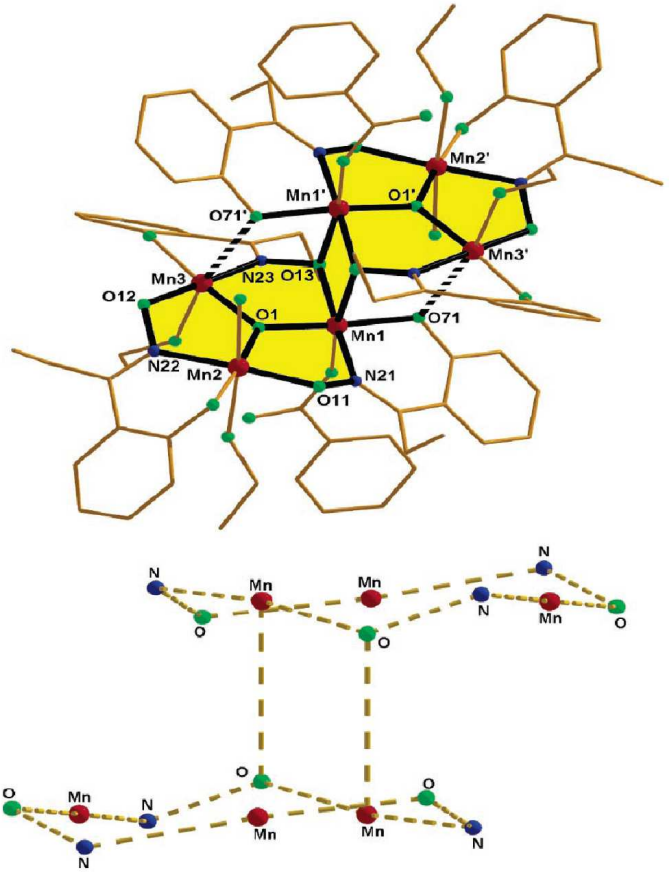



FIG. *2.1: Structure de la molécule* $Mn_6$*. La partie centrale de la molécule avec les composants magnétiques est détaillée en dessous de la structure complète de la molécule. Seuls les atomes de Mn et les ponts formés par des atomes de N et O sont déssinés par raison de clarté. On reconnaît deux triangles d'atomes de Mn qui sont situés dans des plans horizontaux et qui sont couplés entre eux par un couplage de superéchange. (image extraite de [53])*

## 2.1 Structure de la molécule

Il existe plusieurs variantes de la molécule $Mn_6$, qui possèdent des structures légèrement différentes. La variation structurale affecte fortement le spin total de la molécule et aussi son anisotropie magnétique.

Le point commun entre toutes les variantes de $Mn_6$ est la structure du corps magnétique qui est formée par six atomes de *Mn*. Ces six atomes forment deux triangles et le couplage entre les centres magnétiques est fait par superéchange à travers des atomes d'oxygène et d'azote. La distance entre les centres magnétiques, la nature du couplage par superéchange et l'orientation des deux triangles de spins peut être contrôlée par la distorsion de la

molécule. Cette distorsion de la molécule dépend fortement des ligands que l'on ajoute autour du corps magnétique de la molécule.

Les variantes de la molécule $Mn_6$ varient légèrement en leurs propriétés physiques, tels que le spin total de la molécule ou l'anisotropie longitudinale. [53–55]

- $\mathbf{Mn_6^{III}O_2(sao)_6(O_2CPh)_2(EtOH)_4}$.
  Un couplage antiferromagnétique à l'intérieure des triangles et un couplage ferromagnétique entre les deux triangles ($s = 2$) conduisent à un spin total de la molécule de $S = 4$.
- $\mathbf{Mn_6^{III}O_2(Et-sao)_6(O_2-CCMe_3)_2(EtOH)_4}$.
  Montre un spin total $S = 7$.
- $\mathbf{Mn_6^{III}O_2(Et-sao)_6(O_2CPh)_2(EtOH)_4}$.
  Le remplacement des ligands provoque une distorsion structurale du corps magnétique. Le mode de couplage à l'intérieur des triangles de spins devient ferromagnétique ($s = 6$) et le couplage ferromagnetique entre les triangles conduit à un état fondamental avec $S = 12$ et une barrière d'anisotropie $U_{eff} \approx 53$ K.
- $\mathbf{Mn_6^{III}O_2(Et-sao)_6(O_2CPh(Me)_2)_2(EtOH)_4}$.
  Le remplacement du ligand de benzoate par 3,5-dimethylbenzoate conduit à un couplage plus fort entre les triangles de spin et en conséquence une répulsion de multiplets excités. Ceci conduit à un état fondamental de $S = 12$ et une barrière d'anisotropie beaucoup plus large $U_{eff} \approx 86$ K.
  Dans la suite on va s'intéresser aux propriétés quantiques de cette variante à haute barrière d'anisotropie de cette famille d'aimants moléculaires.

## 2.2 Hamiltonien de spin

### 2.2.1 Hamiltonien à six spins $s = 2$ couplés

De manière générale on choisit l'axe $z$ comme l'axe d'aimantation facile de la molécule. Le hamiltonien de spin s'écrit alors dans une forme où on peut distinguer les termes longitudinaux (qui commutent avec l'opérateur de spin $S_z$) des termes transverses (qui ne commutent pas avec l'opérateur de spin $S_z$).

L'approche la plus générale de décrire la molécule $Mn_6$ consiste à faire un modèle avec six atomes de $Mn$ en interaction entre eux. Chaque atome de $Mn$ porte un spin $s = 2$ et le couplage entre eux se fait par interaction d'échange. De plus on introduit le champ cristallin anisotrope qui définie les axes d'aimantation facile, moyen et difficile et un terme de Zeeman qui décrit l'interaction des six spins avec un champ magnétique externe. Ce modèle a été proposé et étudié par Carretta et al. [56, 57] et le hamiltonien de spin s'écrit de manière suivante

$$\begin{aligned}\mathcal{H} = & \sum_{i<j} J_{ij}\mathbf{s}(i)\cdot\mathbf{s}(j) + \sum_i d_i s_z^2(i) + \sum_i e_i[s_x^2(i) - s_y^2(i)] \\ + & \sum_i c_i[35s_z^4(i) + [25 - 30s(s+1)]s_z^2(i)] \\ + & g\mu_B\mu_0\mathbf{S}\cdot\mathbf{H}\end{aligned} \tag{2.1}$$

où $i$, $j \in \{1, \ldots, 6\}$ sont des indices pour les six sites de spins, $J_{ij}$ est le paramètre de couplage d'échange isotrope entre deux sites $i$ et $j$. $d_i$, $e_i$ et $c_i$ décrivent le champ cristallin dépendant du site $i$ et $\mathbf{S}$ est le spin total de la molécule qui interagit avec le champ magnétique externe $\mathbf{H}$. De plus, ils supposent que tous les axes principaux des six spins sont parallèles.

Bien que la molécule présente une certaine symétrie le jeu de paramètres dans ce type de description reste assez lourd. Le hamiltonien complet en forme de matrice a une dimension assez grande de $(2s+1)^6 \times (2s+1)^6 = 15625^2 \approx 2.44 \cdot 10^8$, ce qui rend très difficile de faire une diagonalisation exacte (dans un temps raisonnable sur un ordinateur standard) et de faire un ajustement des paramètres théoriques.[1]

La figure 2.2 montre les niveaux d'énergie de la molécule $Mn_6$ obtenus par diagonalisation exacte du hamiltonien décrit par l'équation (2.1) par Carretta et al. Le jeu de paramètres des interactions par échange et du champ cristallin a été déterminé par ajustement aux expériences de diffusion inélastique de neutrons (INS) [56, 57]. Les différentes couleurs indiquent le spin effectif de la molécule. Le multiplet fondamental de la molécule (tracé en rouge) est donné par un spin $S = 12$, ce qui indique que tous les six spins des atomes de $Mn$ sont alignés et les interactions par échange sont de préférence ferromagnétiques. Le premier multiplet excité avec un spin effectif $S = 11$ apparaît à une énergie $\Delta E \approx 2$ meV $\approx 23$ K au-dessus du niveau fondamental. D'autres multiplets appartenant aux spins effectifs $S = 11$ (tracé en orange) et $S = 10$ (tracé en jaune) se trouvent entre 4 meV et 5 meV au-dessus du niveau fondamental.

### 2.2.2 Hamiltonien à deux spins $s = 6$ couplés

Le diagramme de Zeeman obtenu à l'aide d'un modèle de six spins en interaction indique que ce sont essentiellement les multiplets de spin $S = 12$ et $S = 11$ qui déterminent les propriétés de la molécule à basse température et aux champs magnétiques faibles. Pour décrire de manière théorique les niveaux d'énergie de ces multiplets un modèle de deux

[1] Il faut noter que le simple stockage d'une telle matrice complète dans un ordinateur nécessite une mémoire vive de quelques centaines de mégaoctets. Des opérations arithmétiques entre plusieurs matrices de grandes tailles ne sont possibles qu'avec des ordinateurs de calculs puissants et/ou en utilisant des algorithmes d'approximation.

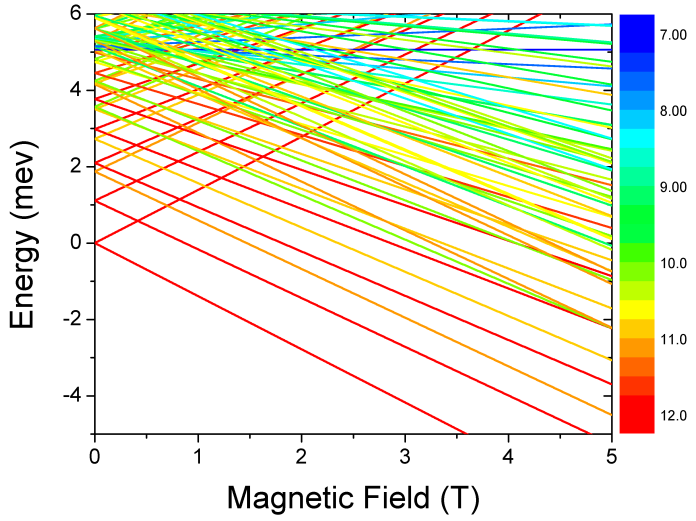



FIG. *2.2: Diagramme de* ZEEMAN *pour le complexe* $Mn_6$ *selon* CARRETTA ET AL.[2] *Les calculs sont basés sur le hamiltonien qui contient les six atomes de Mn avec des interaction d'échange entre eux. Les différentes couleurs indiquent les différents multiplets du spin total. Des détails sur le calcul et sur les paramètres de couplage se trouvent dans [56].*

spins $s = 6$ en interaction semble être suffisant. Effectivement, un tel système à deux spins avec une interaction d'échange de type ferromagnétique reproduit bien un multiplet fondamental de spin total $S = 12$. De plus - si l'on suppose que l'interaction d'échange entre les deux spins et le terme d'anisotropie ont le même ordre de grandeur - le premier multiplet excité d'un spin total $S = 11$ se trouve juste quelques Kelvins au-dessus du multiplet fondamental.

Un modèle à deux spins $s = 6$ se justifie également par la structure chimique de la molécule. En fait, les atomes de *Mn* qui portent chacun un spin $s = 2$ forment deux triangles de spins qui sont localisés dans deux plans différents de la molécule. Les interactions à l'intérieur de chaque triangle sont de type ferromagnétique et donc le spin effectif de chacun des deux triangles est $s = 6$.

Le modèle à deux spins $s = 6$ en interaction se décrit par un hamiltonien qui contient des termes d'anisotropie et de ZEEMAN pour chacun des deux sites et un terme d'interaction

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_{\text{ex}} \tag{2.2}$$

[2]Communication personnelle de S. Carretta, Dipartimento di Fisica, Università di Parma, I-43100 Parma (Italie).

Un tel hamiltonien en forme matricielle a une taille de $(2s+1)^2 = 169$, ce qui rend très facile de faire des diagonalisations exactes et rapides pour calculer les vecteurs propres et les valeurs propres du système de deux spins couplés.

Le terme $\mathcal{H}_i$ de chaque site contient un terme d'anisotropie longitudinale et l'interaction de ZEEMAN avec un champ magnétique extérieur (les termes d'ordre supérieur $\hat{\mathcal{O}}(4)$ sont supposés d'être négligeables)

$$\mathcal{H}_i = D(s_i^z)^2 + \hat{\mathcal{O}}(4) - g\mu_\mathrm{B}\mu_0 \vec{s}_i \cdot \vec{H} \tag{2.3}$$

$s_i^x$, $s_i^y$ et $s_i^z$ sont les composants de l'opérateur de spin du spin $i$, $g = 1.99$ est le facteur gyromagnétique et $\mu_\mathrm{B}$ est le magnéton de Bohr. Le paramètre d'anisotropie longitudinale $D_{macro} = -0.43\ \mathrm{cm}^{-1} = -0.61$ K a été déterminé par des mesures de magnétométrie de SQUID à l'aide d'un modèle de spin macroscopique $S = 12$. [54] La conversion du paramètre d'anisotropie $D_{macro}$ d'un modèle à un seul spin macroscopique $S = 12$ vers un modèle à deux spin $s = 6$ couplés est donnée par

$$D = \frac{2 \cdot 12 - 1}{2 \cdot 6 - 1} D_{macro} = -1.28\ \mathrm{K} \tag{2.4}$$

on constate facilement, qu'avec cette définition du paramètre d'anisotropie longitudinale le modèle à deux spins nous donne le même *zero-field-splitting* que le modèle à un seul spin macroscopique. Effectivement, la différence entre l'état fondamental $|S = 12, m = 12\rangle$ et le premier état excité $|S = 12, m = 11\rangle$ s'écrit en première approximation en champ magnétique $H = 0$ comme $\Delta E = (2S - 1) \cdot D_{macro}$, tandis qu'avec un approche multi-spins la différence en énergie entre $|s_1 = 6, m_1 = 6, s_2 = 6, m_2 = 6\rangle$ et $\frac{1}{\sqrt{2}}(|m_1 = 6, m_2 = 5\rangle + |m_1 = 5, m_2 = 6\rangle)$ s'écrit $\Delta E = (2s - 1) \cdot D$.

Le terme d'interaction entre les deux spins $s_i = 6$ dans l'équation (2.2) est très souvent défini de manière générale par un tenseur d'ordre deux $\mathbf{D}$

$$\mathcal{H}_\mathrm{ex} = \vec{s}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{s}_2 \tag{2.5}$$

Nous décomposons ce terme dans une partie symétrique qui est donnée par l'interaction d'échange isotrope de type HEISENBERG avec paramètre $J$ et une partie antisymétrique qui est l'interaction spin-spin de type DZYALOSHINSKII-MORIYA avec paramètre de couplage $\vec{D}_{12}$

$$\mathcal{H}_\mathrm{ex} = -J\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 + \vec{D}_{12} \cdot (\vec{s}_1 \times \vec{s}_2) \tag{2.6}$$

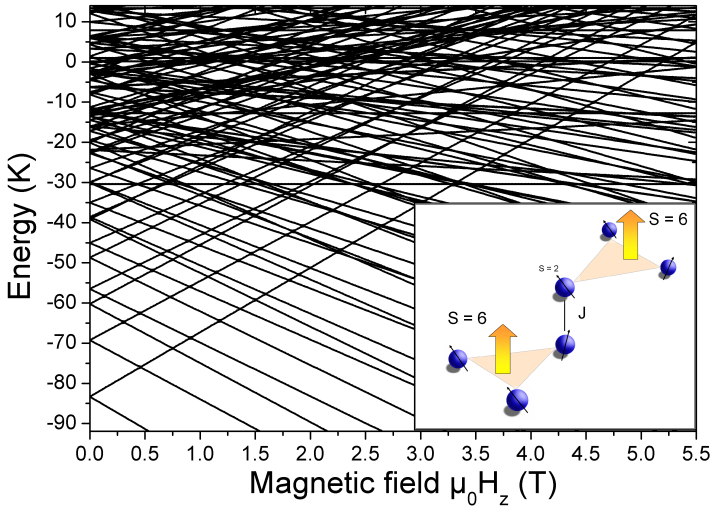



FIG. *2.3: Diagramme de* ZEEMAN *pour le complexe* $Mn_6$ *basé sur l'hypothèse que la molécule est composée de deux spins macroscopiques* $s = 6$ *qui sont couplés par une interaction d'échange* $J$*. Les niveaux les plus bas sont quasiment identiques dans cette description simplifiée au cas d'un calcul beaucoup plus complexe (c.f. Fig. 2.2). En particulier on retrouve des niveaux d'un multiplet de spin total* $S = 11$ *très proche du niveau fondamental. La simulation est faite avec des paramètres d'anisotropie longitudinale* $D = -1.28$ *K et l'échange isotrope ferromagnétique* $J = 0.8$ *K.*

Le paramètre de l'interaction par échange isotrope $J$ permet d'ajuster la différence en énergie entre les différents multiplets de spin. Pour $J \gg D$ on retrouve le multiplet fondamental $S = 12$ bien séparé de tous les autres multiplets, tandis que pour $J \sim D$ les niveaux du premier multiplet de spin excité $S = 11$ se trouvent à une énergie relativement basse.

Le terme qui décrit l'échange antisymétrique entre des états de spin est en général faible par rapport au terme d'échange isotrope et par conséquent celui-ci ne va pas affecter l'énergie des différents états de spin de manière forte. Par contre ce terme antisymétrique est à l'origine du couplage entre des états de spin de symétrie opposée, ce que nous détaillerons dans le chapitre 2.3.

La figure 2.3 montre le diagramme de ZEEMAN obtenu après diagonalisation exacte du hamiltonien de l'équation (2.2) avec un paramètre d'anisotropie longitudinale $D = -1.28$ K, une interaction ferromagnétique entre les deux spins $J = 0.8$ K et un facteur gyromagnétique $g = 1.99$. Si l'on compare ce diagramme de ZEEMAN (c.f. Fig. 2.3) avec le diagramme de ZEEMAN obtenu avec un hamiltonien à six spin couplés (c.f. Fig. 2.2) on trouve un bon accord entre eux. Surtout pour les niveaux les plus bas en énergie (les multiplets de spin $S = 12$ et $S = 11$) on obtient quasiment les mêmes courbes avec les deux hamiltoniens différents. En particulier, les écarts en champ magnétique zéro entre différents multiplets

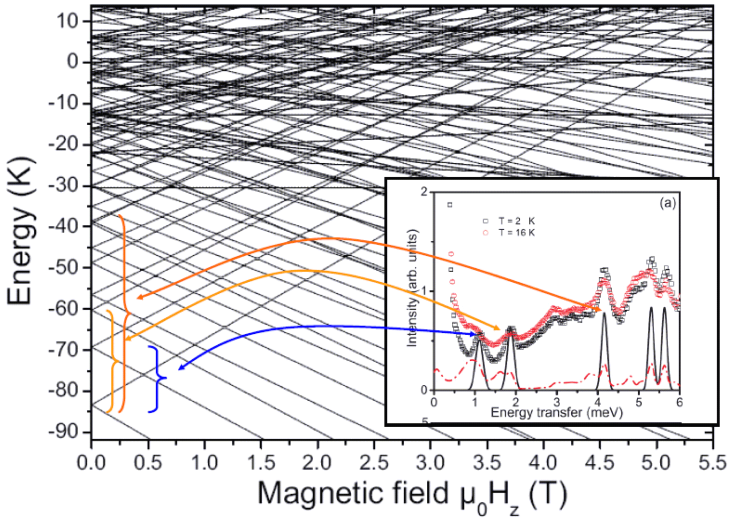



FIG. *2.4: Mesure de diffraction de neutrons sur* $Mn_6$ *et interprétation à l'aide du diagramme de* ZEEMAN *simplifié avec les paramètres* $D = -1.28$ *K et* $J = 0.8$ *K. (image d'INS prise de [56]). Les différents pics d'absorption des neutrons sont en bon accord avec le diagramme de* ZEEMAN *proposé.*

et à l'intérieur d'un multiplet, ainsi que les nombreux croisements sont en principe les mêmes pour les deux hamiltoniens différents.

Un outil puissant pour caractériser les transitions entre différents niveaux d'énergie d'un système à plusieurs spins couplés constitue la spectroscopie à diffraction de neutrons (INS). L'INS permet d'activer des transitions entre différents états de spin en respectant les règles de sélection du spin total $S$ et du nombre quantique magnétique $m_S$ suivantes

$$\Delta S = 0, \pm 1 \tag{2.7}$$

$$\Delta m_S = 0, \pm 1 \tag{2.8}$$

L'INS permet donc d'étudier des transitions à l'intérieur d'un multiplet de spin ainsi que des transitions entre différents multiplets. La figure 2.4 montre le diagramme de ZEEMAN à deux spins - avec les paramètres comme décrit en haut - et un spectre de diffusion de neutrons. Les différents pics dans le spectre indiquent des transitions, qui peuvent être identifiées dans le diagramme de ZEEMAN. Le premier pic correspond à la transition de l'état fondamental vers le premier état excité à l'intérieur du premier multiplet ($\Delta S = 0$, $\Delta m_S = 1$), ce qui permet de déterminer le paramètre de l'anisotropie longitudinale $D$. Les pics avec un transfert d'énergie plus haut correspondent aux transitions vers des multiplets excités. Effectivement, ces multiplets excités sont observés dans le diagramme de ZEEMAN à deux spins.

En conséquence, les deux descriptions de la molécule présentées dans les chapitres 2.2.1 et 2.2.2 semblent être équivalentes si on se limite aux niveaux de spin les plus bas. En effet, l'équivalence des deux descriptions à basse température implique que les deux triangles de spins dans la molécule peuvent être considérés comme assez rigides et que leur spin correspond à un spin macroscopique $s = 6$. Cependant, le hamiltonien à deux spins $s = 6$ décrit de manière plus simple les propriétés physiques de la molécule $Mn_6$ à basse température que le hamiltonien à six spins.

## 2.3 Superposition des états de spin et l'effet tunnel

Nous allons décrire la molécule de $Mn_6$ dans une formulation à deux spins couplés en utilisant la notation habituel de Dirac avec des *bra* et *ket*. [33, 58] L'état fondamental de la molécule est donné dans l'approximation d'un spin macroscopique $S = 12$ par $|S = 12, M = \pm 12\rangle$ ce qui peut être transformé dans la formulation à deux spins $s_1 = 6$ et $s_2 = 6$

$$|S = 12, M = \pm 12\rangle = |s_1 = 6, m_1 = \pm 6, s_2 = 6, m_2 = \pm 6\rangle \tag{2.9}$$

Les états excités sont obtenus à l'aide des opérateurs d'échelle $S_\pm = S^1_\pm + S^2_\pm$ ce qui nous donne pour les premiers états excités

$$|S = 12, M = \pm 11\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |m_1 = \pm 5, m_2 = \pm 6\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |m_1 = \pm 6, m_2 = \pm 5\rangle) \tag{2.10}$$

$$|S = 12, M = 10\rangle = \sqrt{\frac{11}{46}} |4, 6\rangle + \sqrt{\frac{11}{46}} |6, 4\rangle + \sqrt{\frac{12}{23}} |5, 5\rangle \tag{2.11}$$

$$|S = 11, M = \pm 11\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\pm 6, \pm 5\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |\pm 5, \pm 6\rangle) \tag{2.12}$$

$$|S = 11, M = 10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |6, 4\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |4, 6\rangle \tag{2.13}$$

On note la particularité que les états du multiplet fondamental $S = 12$ sont symétriques, c'est-à-dire qu'une transformation d'échange des deux spins $s_1$ et $s_2$ ne change pas les états. Par contre les états du multiplet $S = 11$ se transforment de manière antisymétrique : un échange des deux spins $s_1 \Leftrightarrow s_2$ transforme les états de manière $|S, M\rangle \Rightarrow -|S, M\rangle$.

En toute absence de termes transverses dans le hamiltonien $\mathcal{H}$ le commutateur entre l'opérateur de spin $S_z$ et $\mathcal{H}$ s'écrit de manière

$$[\mathcal{H}, S_z]_- = 0 \tag{2.14}$$

ce qui implique que les états propres de l'opérateur de spin $S_z$ ($|S, M_S\rangle$) sont également des états propres de $\mathcal{H}$ et par conséquent le spin total $S$ et le nombre quantique $M_S$ sont de *bons nombres quantiques*.

Si le hamiltonien contient des termes transverses faibles

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_t \qquad , \mathcal{H}_0 \gg \mathcal{H}_t \tag{2.15}$$

alors la situation change légèrement. Dans ce cas-là, $\mathcal{H}$ ne commute plus avec $S_z$ et les états propres de $S_z$ ne sont plus des états propres de $\mathcal{H}$. Au niveau des croisements entre les niveaux d'énergie différents il peut se produire une superposition entre deux états qui fait que $S$ et $M_S$ ne sont plus de bons nombres quantiques. Par contre loin des croisements entre les niveaux d'énergie on peut toujours faire l'approximation habituelle que les états sont suffisamment bien décrits par $S$ et $M_S$.

Dans une description matricielle du hamiltonien dans la base des états propres de $S_z$ ce sont les termes dans $\mathcal{H}_0$ qui sont diagonaux et tous les termes de $\mathcal{H}_t$ sont non-diagonaux. Pour déterminer le couplage entre différents états $|s, m\rangle$ et $|s', m'\rangle$ il faut regarder l'élément de matrice qui est associé à la transition entre eux

$$\langle s, m| \mathcal{H} |s', m'\rangle \tag{2.16}$$

On va étudier dans la suite comment différents opérateurs de spin peuvent influencer le couplage entre différents états de spin et on va présenter rapidement quelques règles de sélection concernant la superposition des états de spin.

La superposition de deux états quantiques permet aux spins de faire une transition tunnel entre ces deux états, et l'écart tunnel entre eux peut être étudié expérimentalement par la méthode de Landau-Zener. [41, 49, 59, 60]

### 2.3.1 Opérateurs de spin et règles de sélection des transitions de spin

Nous considérons dans ce chapitre les termes les plus importants qui interviennent dans le hamiltonien de spin de l'aimant moléculaire $Mn_6$, notamment les différents termes d'anisotropie et d'échange.

#### 2.3.1.1 Anisotropie longitudinale

Le terme d'anisotropie longitudinale est déjà diagonal dans la base de l'opérateur $S_z$ et par conséquent il ne contribue pas au couplage entre différents états de spin $|S, m\rangle$. La partie du hamiltonien s'écrit typiquement

$$\hat{\mathcal{H}}_{lo} = DS_z^2 \tag{2.17}$$

L'élément de matrice associé à cette transition $\langle S, m| \hat{\mathcal{H}}_{lo} |S', m'\rangle$ est uniquement différent de zéro si $S = S'$ et $m = m'$.

#### 2.3.1.2 Anisotropie transverse

L'anisotropie transverse fait intervenir des opérateurs de spin de type $S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)$ (ou $S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-)$). Le hamiltonien prend donc la forme

$$\hat{\mathcal{H}}_{tr} = E(S_x^2 - S_y^2) = \frac{E}{2}(S_+^2 + S_-^2) \tag{2.18}$$

L'élément de matrice $\langle S, m| \hat{\mathcal{H}}_{tr} |S', m'\rangle$ est différent de zéro uniquement si $S = S'$ et $\Delta m = m - m' = \pm 2$.

#### 2.3.1.3 Champ magnétique transverse

Un champ magnétique transverse fait intervenir un terme linéaire en $S_x$ (ou $S_y$) dans le hamiltonien

$$\hat{\mathcal{H}}_{trans} = H_x S_x = \frac{H_x}{2}(S_+ + S_-) \tag{2.19}$$

et on trouve $\langle S, m| \hat{\mathcal{H}}_{trans} |S', m'\rangle \neq 0$ uniquement si $S = S'$ et $\Delta m = \pm 1$.

#### 2.3.1.4 Interaction par échange isotrope

L'interaction d'échange isotrope entre deux spins $i$ et $j$ s'écrit de manière

$$\hat{\mathcal{H}}_{ex} = J\vec{S}^i\vec{S}^j = J\left(S_z^i S_z^j + \frac{1}{2}\left(S_+^i S_-^j + S_-^i S_+^j\right)\right) \tag{2.20}$$

la première partie $JS_z^i S_z^j$ est déjà diagonale dans la base de l'opérateur de spin $S_z$, tandis que les autres termes sont non-diagonaux dans cette base. Comme l'expression $\hat{\mathcal{H}}_{ex}$ est symétrique par rapport à un échange des deux spins $i$ et $j$, il est évident que ce terme peut coupler uniquement des états de spin avec la même parité. Alors $\langle S_1, m_1, S_2, m_2| \hat{\mathcal{H}}_{ex} |S_1', m_1', S_2', m_2'\rangle$ peut être différent de zéro uniquement si $|S_1, m_1, S_2, m_2\rangle$ et $|S_1', m_1', S_2', m_2'\rangle$ ont les mêmes symétries par rapport à un échange des deux spins.

En particulier dans le cas de la molécule $Mn_6$ cet élément de matrice est strictement nul si $|S_1, m_1, S_2, m_2\rangle$ appartient au multiplet $S = 12$ (symétrique) et $|S_1', m_1', S_2', m_2'\rangle$ au multiplet $S = 11$ (antisymétrique), parce que les deux états de spin ont des parités différentes.

#### 2.3.1.5 Interaction de type *Dzyaloshinskii-Moriya*

L'apparition d'une transition tunnel entre des états de spin de différents multiplets met en cause le modèle d'un spin macroscopique et il devient parfois nécessaire d'introduire un opérateur de spin anti-symétrique de type *Dzyaloshinskii-Moriya*. [56, 61–64] Ce terme

a son origine dans l'interaction spin-orbite non-négligeable et il s'écrit en général par un produit vectoriel des deux opérateurs de spin $i$ et $j$

$$\hat{\mathcal{H}}_{DM} = \vec{D} \cdot (\vec{S}^i \times \vec{S}^j) = \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_y^i S_z^j - S_z^i S_y^j \\ S_x^i S_z^j - S_z^i S_x^j \\ S_x^i S_y^j - S_y^i S_x^j \end{pmatrix} \tag{2.21}$$

Par simple raison de clarté, nous discutons ici en détail le terme $D_3(S_x^i S_y^j - S_y^i S_x^j)$ (la discussion des autres termes se fait de manière analogue).

En utilisant des opérateurs d'échelle ($S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-)$ et $S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-)$) on obtient ainsi l'expression suivante

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{DM} &= D_3(S_x^i S_y^j - S_y^i S_x^j) \\ &= \frac{iD_3}{2}(S_+^i S_-^j - S_-^i S_+^j) \end{aligned} \tag{2.22}$$

et on remarque immédiatement que ce terme se transforme de manière antisymétrique par rapport à un échange des deux spins $i$ et $j$.

L'opérateur $\hat{\mathcal{H}}_{DM}$ est donc susceptible de coupler des états de spin de parité opposée (et également des états de spin de la même parité si l'on regarde des ordres supérieurs). En particulier, dans le cas de la molécule $Mn_6$, le terme $\hat{\mathcal{H}}_{DM}$ permet de faire une superposition des états de spin du multiplet $S = 12$ et $S = 11$.

# 3

# Différents processus de relaxation de spin

Une introduction très large et complète sur les différents processus de relaxation et d'interaction dans des systèmes de spin paramagnétique à base de terres rares peut être trouvée dans le livre de A. Abragam et B. Bleaney. [30]

Dans la relaxation paramagnétique on distingue différents type d'interaction selon le réservoir d'énergie avec laquelle les spins interagissent. [48]

Dans le cas de la relaxation spin-phonon, lors d'une transition de spin, l'énergie de Zeeman est convertie en énergie de vibration du réseau cristallographique. Ce processus de relaxation peut se produire de différentes manières et on va considérer dans le chapitre 3.1 les trois possibilités les plus importantes à basse température.

La relaxation spin-spin est basée sur la conversion de l'énergie de Zeeman vers une énergie d'interaction entre les spins. L'énergie de Zeeman libérée lors d'une transition de spin est transformée vers l'énergie d'interaction dans tout le système de spin (énergie d'interaction dipolaire ou énergie d'échange entre les spins.) Nous discuterons les processus de relaxation spin-spin dans le chapitre 3.2

## 3.1 Interaction spin-phonon

Le mécanisme qui est à l'origine de l'interaction spin-phonon est la modulation du champ cristallin par le mouvement des charges électriques qui est provoqué par les vibrations du réseau cristallin. Ce mécanisme, qui explique des transitions de spin par un champ

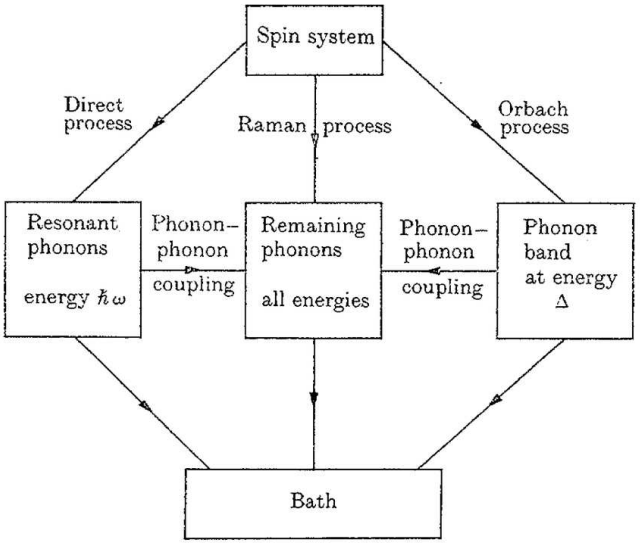



FIG. *3.1: Schéma général de la relaxation de spin. Le système de spin (en haut) est couplé aux phonons par plusieurs processus d'interaction. À basse température ce sont notamment le processus direct, le processus de* RAMAN *et le processus d'*ORBACH *qui sont les mécanismes les plus importants de relaxation de spin. Les phonons générés vont ensuite se thermaliser au bain thermique. (image extraite de [30])*

cristallin oscillant, a été proposé par HEITLER et TELLER et la théorie a été élaborée par KRONIG et VAN VLECK dans les années 1940.

Il existe plusieurs processus différents à basse température qui permettent de coupler les degrés de liberté d'un spin aux vibrations cristallines. La figure 3.1 montre schématiquement ce couplage d'un système de spin à un ensemble de phonons dans un cristal. Les processus les plus pertinents sont

- *l'interaction directe* entre spin et phonon. Un phonon de l'énergie $\epsilon$ est absorbé/émis lors d'une transition d'un spin entre deux niveaux $E_1 - E_2 = \epsilon$.
- le processus de RAMAN est une interaction à deux phonons.
- le processus d'ORBACH fait également intervenir deux phonons pour permettre aux spins de relaxer d'un état vers un autre.

### 3.1.1 Processus direct

Le processus direct décrit la relaxation (l'excitation) d'un spin par l'émission (l'absorption) d'un phonon. L'énergie du phonon est donnée par la différence en énergie des deux états de spin.

Ce processus simple dépend fortement de la densité des phonons et en général c'est le processus le plus important à très basse température de l'interaction spin-phonon.

Dans le cas d'un doublet de KRAMERS le temps caractéristique du processus direct est donné par [30]

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{3 \mid V^{(1)} \mid^2}{2\pi\rho c^5 \hbar}\omega^3 \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{3.1}$$

où $V^{(1)}$ décrit l'élément de matrice qui couple les deux états et $\hbar\omega \sim H$ est la différence entre les deux niveaux d'énergie, ce qui est proportionnel aux champs magnétiques appliqués. À très basse température la dépendance du taux de relaxation est également proportionnelle à la température $1/\tau_1 \sim T$.

Pour un spin macroscopique $S$ avec ses $2S+1$ états la description du processus spin-phonon est similaire au cas d'un doublet (c.f. annexe B). Le taux de transition du processus direct d'un niveau $m$ vers un niveau $m+1$ est décrit par [8, 65]

$$W_{m\to m\pm1} = \frac{g^2 s_{\pm1}}{12\pi\rho c^5\hbar^4}\frac{(\epsilon_{m\pm1}-\epsilon_m)^3}{e^{\beta(\epsilon_{m\pm1}-\epsilon_m)}-1} \tag{3.2}$$

où $g$ est la constante de couplage spin-phonon, $s_{\pm1} = (s \mp m)(s \pm m + 1)(2m \pm 1)^2$, $s_{\pm2} = (s \mp m)(s \pm m + 1)(s \mp m - 1)(s \pm m + 2)^2$, $\beta = 1/k_B T$ et $\epsilon_m$ est l'énergie d'un niveau $m$. Le taux de transition d'un processus direct dépend fortement de la vitesse du son $c$ qui intervient en puissance cinq. La vitesse du son dans le matériau est très souvent le seul paramètre inconnu et l'étude de la relaxation de spin permet donc de le déterminer.

### 3.1.2 Processus de Raman

La relaxation de spin proposée par RAMAN fait intervenir deux phonons dans le processus d'interaction spin-phonon. La relaxation du spin d'un niveau $|1\rangle$ vers un niveau $|2\rangle$ se fait en deux étapes : d'abord l'absorption d'un phonon avec une fréquence $\omega_1$ excite le spin de l'état $|1\rangle$ vers *un état virtuel*, ensuite l'émission d'un phonon avec une fréquence $\omega_2$ permet au spin de transiter vers le niveau final $|2\rangle$. Ce processus à deux phonons doit satisfaire la conservation de l'énergie $E_{|1\rangle} - E_{|2\rangle} = \omega_2 - \omega_1$.

Ce processus à deux phonons nécessite l'interaction de ces deux phonons. En principe les deux phonons génèrent une vibration du réseau cristallin à une fréquence $\omega = \omega_2 - \omega_1$ qui permet au spin de faire la transition d'un état vers l'autre.

La dépendance en température de ce processus est très forte : on observe une loi du type

$$\frac{1}{\tau_1} \sim T^n \tag{3.3}$$

où $n = 9$ pour un doublet de KRAMERS et $n = 7$ pour un doublet non-KRAMERS.

L'importance du processus de RAMAN croît rapidement avec la température. Souvent à partir de $T = 10$ K la relaxation de type RAMAN est beaucoup plus favorable que le

processus direct. [30] Récemment, une étude théorique de l'interaction spin-phonon dans le cas des aimants moléculaires a montré que le processus de RAMAN reste négligeable devant le processus direct jusqu'à des températures bien supérieures à la température de DEBYE. [66]

### 3.1.3 Processus d'Orbach

La relaxation de spin de type ORBACH est similaire au processus de RAMAN. La relaxation d'un état $|1\rangle$ vers un état $|2\rangle$ se fait par un *état intermédiaire réel* $|3\rangle$, qui est situé à une énergie $\Delta \lesssim k_{\mathrm{B}}T$ au-dessus du niveau $|1\rangle$. Un phonon est absorbé pour passer par un processus direct de l'état $|1\rangle$ à l'état $|3\rangle$. Par émission spontanée ou induite le spin passe ensuite de l'état $|3\rangle$ vers l'état final $|2\rangle$.

La dépendance en température de ce processus de relaxation indirecte par un état excité est décrite par

$$\frac{1}{\tau_1} \sim \Delta^3 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{3.4}$$

où $\Delta$ est la distance en énergie de l'état excité $|3\rangle$.

Le processus d'ORBACH n'est que suffisamment important si l'état excité $|3\rangle$ est thermiquement accessible ($\Delta \simeq k_{\mathrm{B}}T$). Dans le cas de l'aimant moléculaire $Fe_8$ les états excités par lesquelles on pourrait envisager des processus d'ORBACH sont assez hauts en énergie et par conséquent ce type de relaxation ne devrait pas contribuer d'une manière principale à la dynamique de spin à basse température.

### 3.1.4 *Phonon bottleneck*

Dans la description des différents processus de relaxation spin-phonon on a supposé que les phonons forment un grand ensemble de particules qui sont en équilibre thermique entre eux et avec le bain extérieur (c.f. Fig. 3.1). Un tel système est décrit par une température T qui est donnée par la température du bain extérieur.

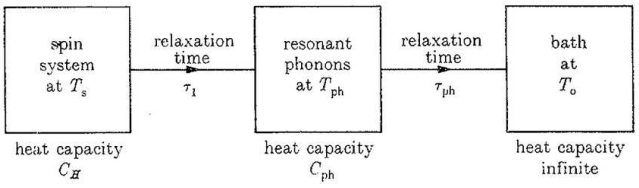



FIG. *3.2: Schéma décrivant la relaxation de spin dans le cas d'un processus direct entre spins et phonons. L'interaction spin-phonon se passe avec un temps caractéristique $\tau_1$ et les phonons quant à eux se thermalisent avec le bain extérieur sur une échelle de temps beaucoup plus longue $\tau_{ph}$. (image extraite de [30])*

En général l'équilibre thermique de l'ensemble des phonons peut être facilement perturbé et l'échelle de temps sur laquelle cet ensemble de phonons atteint à nouveau un équilibre thermique avec le bain extérieur est relativement longue.

La figure 3.2 montre la relaxation de spin dans le cas d'un processus direct et le chemin du transfert de l'énergie vers un bain de phonons extérieur. La relaxation directe des spins génère des phonons à une fréquence bien définie. Ce processus se passe avec un temps caractéristique $\tau_1$ qui est en général beaucoup plus rapide que le processus de thermalisation des phonons avec le bain $\tau_{ph} \gg \tau_1$. Le temps de vie caractéristique des phonons $\tau_{ph}$ est essentiellement donné par la dimension latérale de l'échantillon, comme la thermalisation des phonons se fait par diffusion sur les bords du cristal. Pour un échantillon de taille typique $L = 1$ mm on obtient un temps caractéristique de thermalisation des phonons de l'ordre de $10^{-6}$ s.

Pour obtenir le comportement dynamique d'un tel système qui est constitué de trois parties en interaction (spins, phonons et bain) on regarde des simulations numériques du transfert de l'énergie. [30] Ces simulations montrent que l'équilibre thermique global est atteint sur une échelle de temps $\tau_b$ qui est donnée par

$$\tau_b = \frac{C_{spin}}{C_{phonon}} \tau_{ph} \tag{3.5}$$

Souvent la capacité de chaleur spécifique du système de spin $C_{spin}$ est beaucoup plus grande que celle des phonons $C_{phonon}$ et par conséquent le temps caractéristique de relaxation vers un équilibre thermique $\tau_b$ peut être encore plus grand que le temps caractéristique de thermalisation des phonons $\tau_{ph}$.

Cet effet de relaxation lente vers un équilibre thermique, qui est lié aux difficultés de transférer de l'énergie du système de spins vers un bain extérieur à travers un système de phonons faiblement peuplé, est appelé « goulot d'étranglement des phonons » (*phonon bottleneck*). Cet effet de *phonon bottleneck* a été observé dans le domaine des aimants moléculaires de nombreuses fois. Et c'est justement la difficulté de comprendre et de pouvoir expliquer cet effet de manière cohérente à l'échelle microscopique qui fait que cette problématique constitue toujours un axe de recherche à présent. [47, 50, 67–71]

## 3.2 Interaction spin-spin

On regarde un système de spins en interaction et on suppose qu'il n'y ait pas de processus spin-phonon. Les deux interactions principales entre les spins sont alors l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques des spins ou l'interaction par échange.

Pour les distances d'interaction très petites (typiquement $d < 0.5$ nm) l'interaction par échange constitue le processus le plus important. Ce type d'interaction est par exemple très important à l'intérieur d'une molécule aimant qui est composée de plusieurs centres magnétiques. La formation du spin macroscopique se passe essentiellement par l'interaction d'échange.

Dans le cas limite des grandes distances entre les spins, l'interaction par échange devient complètement négligeable et l'interaction spin-spin est décrite essentiellement par l'interaction dipolaire entre les moments magnétiques des spins. C'est par exemple le cas pour l'interaction entre les spins macroscopiques dans un réseau cristallographique d'un aimant moléculaire. La distance entre deux spins macroscopiques étant $d \approx 1$ à 2 nm, c'est donc l'interaction dipolaire à longue portée qui est à l'origine de tout les effets liés aux interactions magnétiques entre différentes molécules dans un cristal.

Un effet typique lié à l'interaction spin-spin dans un cristal de molécules aimants est par exemple la relaxation croisée entre plusieurs spins couplés (*spin-spin cross relaxation*). [72] Comme l'interaction spin-spin est en général beaucoup plus rapide que l'interaction spin-phonon, le transfert d'énergie spatiale à travers un cristal se passe à l'aide de l'interaction dipolaire entre les spins, ce qui est bien connu sous le nom de diffusion de spin.

### 3.2.1 *Spin-spin cross relaxation*

Un processus de relaxation spin-spin qui conserve l'énergie totale est par exemple donné par un simple processus "flip-flop" de deux spins en interactions. Les deux états dégénérés $|1\rangle$ et $|2\rangle$ d'un doublet de Kramers permettent aux spins en interaction de faire des transitions opposées. Un spin fait la transition de l'état $|1\rangle$ vers $|2\rangle$, tandis que l'autre spin est soumis à la transition de l'état $|2\rangle$ vers $|1\rangle$. Ce processus conserve l'énergie totale du système de spin.

La relaxation croisée de deux spins est un cas spécial de la relaxation spin-spin. On regarde un système de spins avec plusieurs états non-dégénérés qui sont tous suffisamment peuplés (comme c'est le cas pour un spin macroscopique d'un aimant moléculaire à température finie). La population d'une multitude de niveaux permet aux spins de faire des processus de relaxation plus compliqués. La relaxation croisée peut être vue comme une relaxation à deux spins avec l'échange d'un quantum d'énergie virtuel entre ces deux spins. Un des deux spins est excité vers un état d'énergie plus haut tandis que l'autre spin

va dans un état plus bas en énergie. L'énergie totale du système, qui comprend les énergies de ZEEMAN et toutes les énergies d'interactions entre les spins, ne change bien sûr pas pendant la relaxation croisée.

La relaxation croisée augmente la possibilité de relaxation d'un spin dans un système à plusieurs états non-dégénérés de manière considérable. Elle constitue un mécanisme de relaxation efficace dans des systèmes à plusieurs spins couplés.

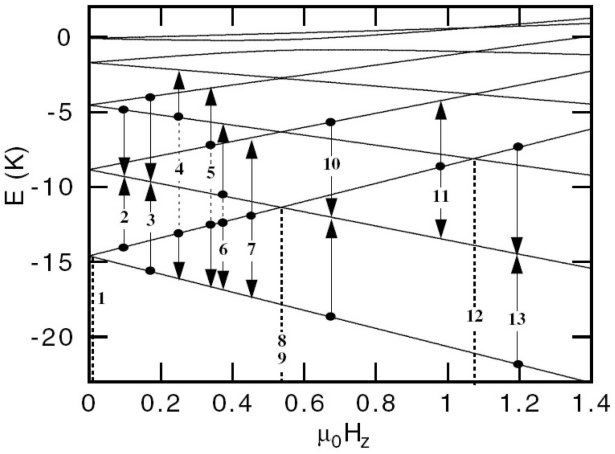



FIG. *3.3: Diagramme de* ZEEMAN *pour les 10 niveaux d'un seul spin $S = 9/2$ d'une molécule de* $Mn_4$ *en fonction du champ magnétique appliqué selon l'axe facile. Les transitions 1 à 13 indiquent des processus de relaxation à deux spins faiblement couplés. Les positions de relaxation croisée peuvent être déterminées facilement à l'aide du diagramme de* ZEEMAN *à un spin. En effet, à chaque position de champ magnétique externe où la différence de deux états de spin est identique à celle de deux autres états il y a une possibilité de faire une relaxation croisée à deux spins avec conservation de l'énergie. (image extraite de [72])*

Dans le cas des molécules aimants à deux spins couplés (dimère moléculaire) la relaxation croisée se comprend facilement. On regarde une molécule avec deux spins $S_1$ et $S_2$ en interaction qui forment l'état quantique qui décrit la molécule $|S_1, m_1, S_2, m_2\rangle$. La relaxation croisée est un processus qui change simultanément les états des deux spins $S_1$ et $S_2$. Le cas le plus simple est donné par un changement du premier spin de $m_1$ vers $m_1' = m_1 + 1$ et une transition du deuxième spin $m_2$ vers $m_2' = m_2 - 1$. Les différences des énergies de ZEEMAN $\Delta E_i = E_{m_i} - E_{m_i'}$ des deux spins ne doit pas forcément se compenser. Un éventuel écart entre les deux énergies de ZEEMAN est compensé par un changement de l'énergie d'interaction des deux spins.

Un exemples de différents chemins de relaxation croisée est montré dans la figure 3.3 pour le dimère moléculaire $Mn_4$. Les chemins de relaxation à un spin unique ne suffissent pas pour expliquer les transitions de spin observées. Une description à plusieurs spins en interaction est nécessaire qui permet des transitions simultanées de plusieurs spins.

Dans le chapitre 7 on va expliquer le comportement de relaxation de spin de la molécule $Mn_6$ qui est de type dimère à l'aide de la relaxation croisée.

### 3.2.2 Diffusion de spin

Dans des systèmes de spins étendus peuvent apparaître des inhomogénéités locales de l'excitation des différents spins. Dans le sens d'une température de spin, une telle inhomogénéité représente un gradient en température de spin.

Un équilibre macroscopique de la température de spin va s'établir sur une échelle de temps $\tau_2$ qui est donnée dans les systèmes de spins à forte concentration par l'interaction dipolaire entre les spins. Le transfert d'énergie d'une zone à haute température à une zone de basse température dans le cristal est dû aux interactions spin-spin (qui sont plusieurs ordres de grandeur plus rapides que les interactions spin-phonon). Ce transfert d'énergie est souvent appelé "diffusion de spin". [30]

Dans le cas d'un cristal d'aimant moléculaire $Fe_8$ cette diffusion de spin est déterminée par l'interaction dipolaire des moments magnétiques des spins macroscopiques. Comme la distance entre les molécules est assez petite l'ordre de grandeur de l'interaction dipolaire atteint des valeurs en énergie $E \gtrsim 0.12$ K. Et le champ magnétique dipolaire qui est créé par un spin macroscopique aux sites voisins est de l'ordre de 50 mT. [73–76]

Nous nous attendons donc à des processus spin-spin relativement rapides $\tau \sim \frac{h}{E}$ qui sont de l'ordre de grandeur de la nanoseconde. Au chapitre 6.3 seront présentées des expériences qui traitent l'effet de diffusion de spin dans le cas d'aimant moléculaire $Fe_8$.

# Deuxième partie

# Techniques expérimentales

# 4

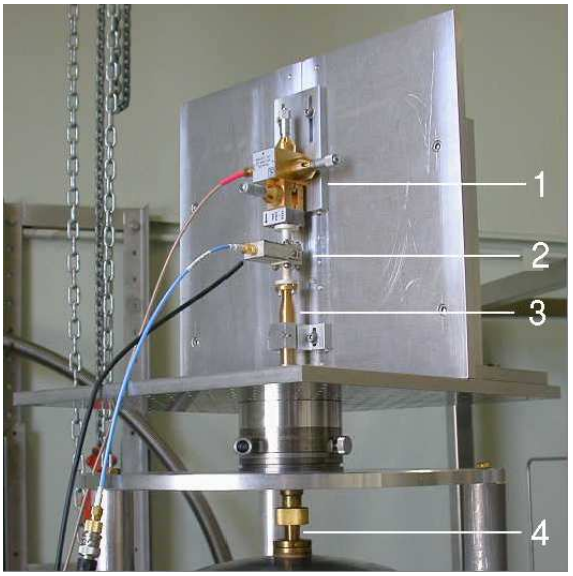
# Montage des micro-ondes

## 4.1 Montage des micro-ondes de haute fréquence autour de 100 GHz

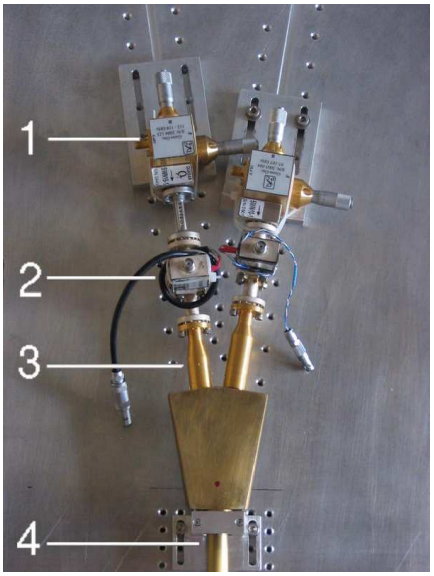
Les micro-ondes avec lesquelles nous irradions l'échantillon sont produites à l'aide de plusieurs diodes Gunn. Ces oscillateurs créent les micro-ondes linéairement polarisées dans une gamme de fréquence assez large et manuellement ajustable entre 97 GHz et 119 GHz avec une largeur de bande qui est elle-même très petite de l'ordre de grandeur de quelques mégahertz.

Une diode PIN contrôlée par un générateur d'impulsions donne la possibilité de couper les micro-ondes en paquets et de créer ainsi des impulsions de micro-ondes de durée supérieure à environ 10 nanosecondes.

Les micro-ondes sont produites à l'extérieur du cryostat avec une diode Gunn (c.f. Fig. 4.1(a)). Ayant passé la diode PIN elles traversent ensuite une antenne en cornet. Cette antenne en cornet constitue une transition d'un guide d'onde rectangulaire vers un guide d'onde circulaire surdimensionné. Les micro-ondes se propagent dans ce guide d'onde circulaire surdimensionné dans la direction $\vec{z}$. Ce guide d'onde entre dans le cryostat et se termine en face de l'échantillon. Les champs magnétiques et électriques de l'onde propageante sont dans le plan x-y (plan horizontal) et donc ils sont perpendiculaires au champ magnétique du cryostat qui est aligné dans la direction $\vec{z}$ (plan vertical). De cette façon les micro-ondes peuvent coupler des niveaux de spin et par conséquent induire des transitions entre des niveaux de spin.




*(a) Montage expérimental des micro-ondes avec une seule fréquence.*




*(b) Montage expérimental des micro-ondes avec deux fréquences différentes.*

FIG. *4.1: Montage des micro-ondes. Un oscillateur* GUNN *(1) produit les micro-ondes d'une fréquence autour de 100 GHz. Une diode PIN (2) donne la possibilité de créer des impulsions d'une longueur de quelques nanosecondes. Une antenne en cornet (3) injecte les micro-ondes dans un guide d'onde surdimensionné d'un diamètre* $d = 10$ *mm (4). Ce guide d'onde mène les micro-ondes directement vers l'échantillon dans le cryostat.*

Une modification simple du montage expérimental nous permet d'injecter deux fréquences de micro-ondes simultanément dans le guide d'onde circulaire (le montage est présenté sur la figure 4.1(b)). Une pièce simple en laiton avec des forages placés en forme d'Y permet de connecter deux diodes de GUNN avec des fréquences différentes. L'angle entre les deux forages d'injection - situés en haut de la pièce - est choisi de façon à être aussi petit que possible pour éviter des réflexions qui peuvent se produire dans le guide d'onde au point d'intersection. Ces réflexions peuvent endommager les diodes GUNN et surtout elles baissent fortement la puissance des micro-ondes au niveau de l'échantillon. En raison de la dimension non négligeable des diodes GUNN avec leurs vis de réglage un angle de 20° entre les deux diodes est le minimum que l'on puisse atteindre. Les deux fréquences sont mélangées à la sortie de cette pièce en forme d'Y et elles se propagent indépendamment dans le guide d'onde.

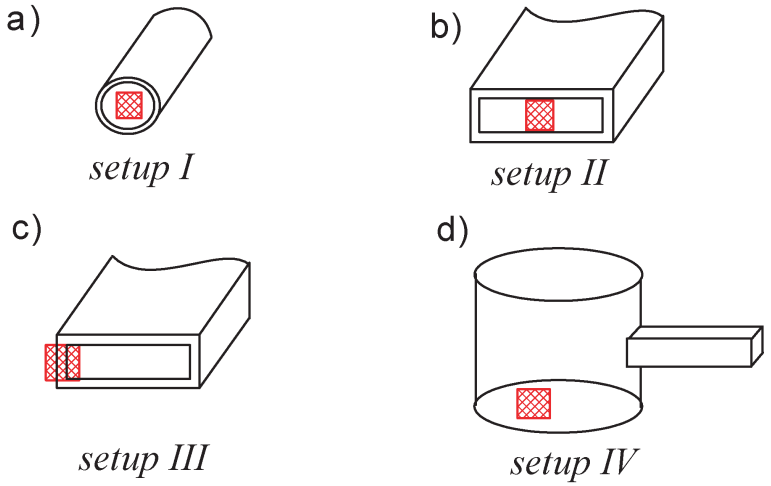



FIG. *4.2: Schéma des différentes possibilités de couplage entre l'échantillon et les micro-ondes. L'échantillon peut être placé (a) au centre d'une ouverture d'un guide d'onde conique, (b) au centre d'un guide d'onde rectangulaire, (c) au bord d'un guide d'onde rectangulaire ou (d) dans une cavité. Ces quatre montages expérimentaux sont nommés « setup I » à « setup IV ».*

## 4.2 Couplage entre micro-ondes et échantillon

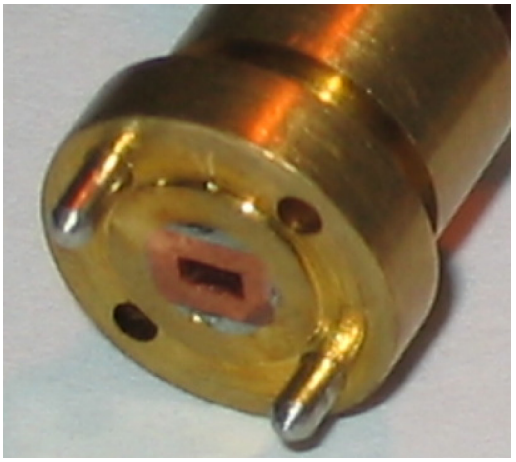
Dans nos expériences nous avons l'intérêt à focaliser des micro-ondes avec la puissance la plus fortement possible sur l'échantillon. Comme décrit dans le paragraphe précédent le guide d'onde qui mène les micro-ondes vers l'échantillon a un diamètre $d = 10$ mm. Placer l'échantillon d'une largeur de quelques $\mu$m directement à la sortie de ce guide d'onde serait fortement inefficace puisque la plupart des micro-ondes ne toucheraient pas le cristal.

Pour focaliser les micro-ondes sur une surface millimétrique voire micrométrique trois techniques différentes sont présentées, chacune avec ses avantages et ses inconvénients (c.f. Fig. 4.2).

### 4.2.1 Guide d'onde conique

La méthode la plus simple pour focaliser les micro-ondes sur un échantillon consiste à utiliser un guide d'onde conique (« setup I »). Les deux orifices de ce guide d'onde en laiton ont des diamètres de 10 mm et 4 mm respectivement et ils permettent de focaliser les micro-ondes sur une surface de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde (c.f. Fig. 4.3(a)). Finalement l'échantillon (avec la sonde à effet HALL) est placé au centre, devant la sortie du guide d'onde. Ce guide d'onde conique possède l'avantage qu'il conserve la polarisation du rayonnement injecté. Il est donc possible de varier l'angle des champs électromagnétiques de l'onde incidente et de faire des expériences dépendant de la polarisation des ondes incidentes. En plus il est possible de travailler avec des micro-ondes circulairement polarisées.

*(a) Image du guide d'onde conique qui focalise les micro-ondes sur un cercle de diamètre $d = 4$ mm (« setup I »).*



*(b) Guide d'onde rectangulaire de taille WR-06 (« setup II » et « setup III »).*

FIG. *4.3: Différentes formes de guides d'onde qui permettent de focaliser les micro-ondes sur l'échantillon.*

Puisque l'utilisation d'un guide d'onde conique donne des résultats prometteurs (en termes de puissance à la sortie) et puisque la mise au point de ce système est relativement simple nous avons utilisé cette technique quasiment dans toutes nos expériences.

### 4.2.2 Guide d'onde rectangulaire

Il existe également la possibilité d'utiliser un guide d'onde rectangulaire pour focaliser les micro-ondes (« setup II » et « setup III »). Il s'agit d'un guide d'onde standard de spécification "WR-06" pour la bande de fréquence D (110-170 GHz) avec les dimensions $1.7\ mm \times 0.83\ mm$ et une fréquence de coupure $f \approx 90$ GHz [1]. L'avantage d'un guide d'onde rectangulaire tel qu'il est montré dans la figure 4.3(b) réside dans la distribution bien définie des champs magnétiques et électriques. Cependant l'absorption dans ce type de guide d'onde est nettement plus élevée que dans un guide d'onde circulaire, puisqu'on observe une baisse remarquable en puissance des micro-ondes dans nos expériences.

Pour une onde guidée dans ce type de guide le champ magnétique oscille selon la direction d'une paroi latérale et le champ électrique selon l'autre. La polarisation de l'onde est donc bien définie dans ce type de guide d'onde. Les nœuds et les ventres des champs électrique et magnétique sont bien définis et ils dépendent du mode de propagation [78].

Dans le mode de propagation fondamental on s'attend à une puissance maximale des micro-ondes au milieu de l'ouverture. La caractéristique bien définie du guide d'onde

[1] La propagation de micro-ondes dans ce type de guide d'onde est optimale entre 110 et 170 GHz. En dehors de cet intervalle de fréquence la propagation est fortement amortie. En dessous d'une fréquence de 90 GHz une propagation est pratiquement impossible [77].

| Mode de la cavité cylindrique | Fréquence [GHz] |
|---|---|
| $TM_{413}$ | 108.631 |
| $TE_{114}$ | 110.471 |
| $TM_{014}$ | 111.436 |
| $TM_{033}$ | 114.137 |
| $TE_{314}$ | 116.097 |
| $TM_{214}$ | 119.410 |
| $TE_{124}$ | 120.176 |
| $TM_{024}$ | 120.932 |

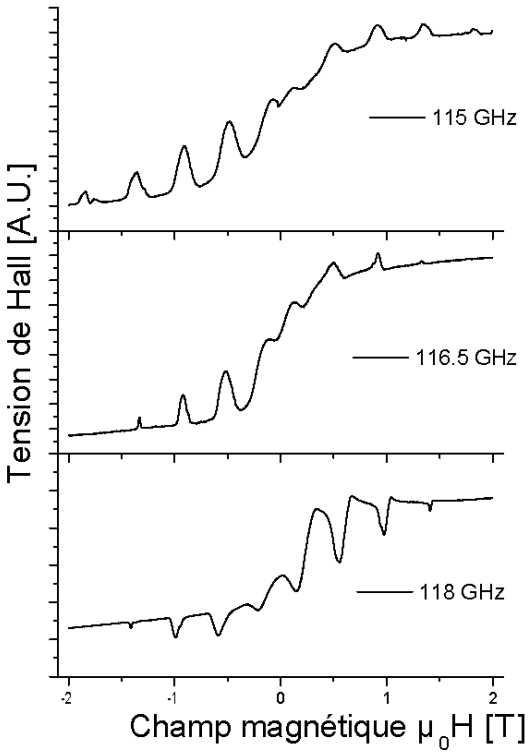



FIG. *4.4: Fréquences de résonance de notre résonateur de micro-ondes (en haut) et quelques mesures avec différentes fréquences (à droite). Les courbes d'hystérésis montrent les pics d'absorption typiques. Quelques-uns de ces pics apparaissent inversés et de plus, les courbes d'hystérésis sont très asymétriques avec des effets de mélange d'amplitude-phase.*

rectangulaire permet de placer l'échantillon à différents endroits et donc d'irradier l'échantillon de différentes manières. L'échantillon situé au centre de la sortie du guide d'onde est beaucoup plus irradié qu'un cristal qui est placé au bord du guide d'onde. Cette irradiation partielle au bord d'un guide d'onde rectangulaire nous permet d'étudier la diffusion de spins dans des échantillons larges (cette expérience sera présentée dans le chapitre 6.3).

### 4.2.3 Cavité résonnante de micro-ondes

Dans certaines de nos expériences nous avons essayé d'utiliser une cavité résonnante de micro-ondes. Cette cavité cylindrique est fabriquée de cuivre et elle contient deux plaques d'extrémité amovibles. L'échantillon est placé au-dessus d'une de ces plaques (c.f. Fig. 4.5).

En utilisant une cavité résonnante l'amplitude du champ magnétique oscillante des micro-ondes peut augmenter localement de quelques ordres de grandeurs et donc des excitations de l'échantillon peuvent être possibles même avec des impulsions de micro-ondes très courtes.

Le diamètre de la cavité est $d_c = 10.10$ mm et la hauteur est $h_c = 5.5$ mm. Avec ces données le facteur de qualité $Q$ se calcule pour différents modes (c.f. Fig. 4.4) de résonance

et il est de l'ordre de grandeur de $10^3$. Par conséquent les modes résonnants de la cavité ont une largeur en fréquence qui est donnée par $\Delta f_{FWHM} \sim f/Q \approx 0.1$ GHz. Ce résultat nous indique que même avec une fréquence légèrement décalée de la résonance théorique on devrait avoir un effet d'amplification dans la cavité.

Un guide d'onde standard de taille WR-6 ($1.7 \times 0.83$ mm) est connecté latéralement à la cavité. Les micro-ondes entrent dans la cavité au milieu de la paroi latérale et elles peuvent exciter une multitude de modes résonnants qui obéissent à la règle de sélection $TE_{impair,*,*}$ et $TM_{pair,*,*}$ (c.f. tableau dans la figure 4.4).

Tous les modes ont en commun un champ électrique zéro au niveau des plaques d'extrémité. Cependant le champ magnétique a un ou plusieurs maxima d'amplitudes dépendant du mode résonnant. Le champ magnétique est toujours orienté radialement au niveau des plaques d'extrémité. L'échantillon est placé sur une plaque d'extrémité d'une telle manière que l'axe facile du cristal et le champ magnétique soient parallèles.

Dans nos expériences nous avons essayé deux versions de cavité légèrement différentes :

#### 4.2.3.1 Sonde à effet Hall sans protection

Dans le cas de la sonde à effet Hall sans protection la sonde est collée directement sur une des parois d'extrémité.

La sonde étant très petite par rapport à la dimension de la cavité, elle ne représente qu'une perturbation dans la cavité qui devrait être faible du point de vue des propriétés de la cavité. Par conséquent les fréquences de résonance - calculées pour une cavité parfaite et vide - sont supposées rester à peu près pareilles. Alors la densité de modes de résonance dans l'intervalle de fréquence entre 109 GHz et 120 GHz devrait rester élevée.

L'échantillon est placé à une distance d'environ 2 mm par rapport au centre de la plaque d'extrémité. Dans un grand nombre de mesures un comportement étrange de la tension Hall est observé (observations de minima au lieu de maxima d'absorption, comportement complètement différent pour deux directions de champ magnétique opposées) ce qui peut être expliqué par un effet perturbateur des champs électriques et magnétiques dans la cavité. Ces champs électriques pourraient influencer le comportement de la sonde à effet Hall.

En général les mesures effectuées avec la sonde à effet Hall en combinaison avec une cavité sont très peu prometteuses.

#### 4.2.3.2 Sonde à effet Hall protégée

Pour protéger la sonde à effet Hall des champs électriques dans la cavité une feuille métallique de cuivre est utilisée (épaisseur 10 $\mu m$). La sonde est placée dans un petit trou

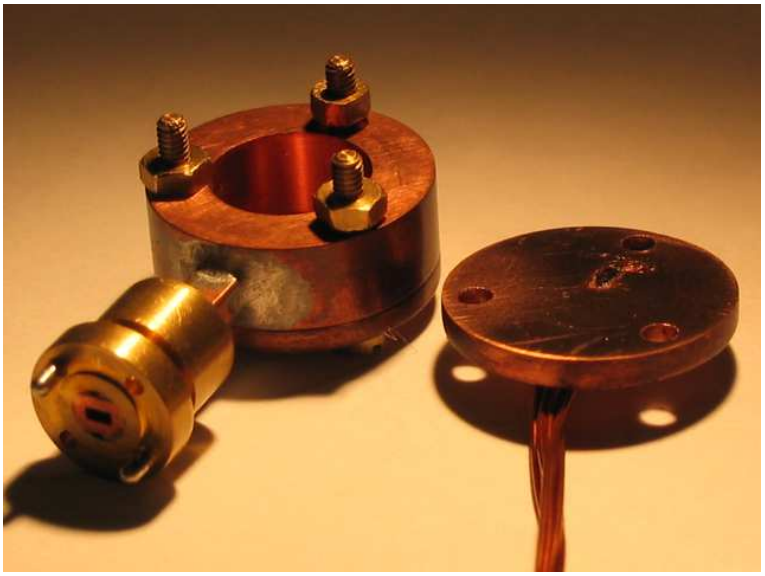


FIG. *4.5: Image de la cavité. À gauche est la partie principale qui consiste en une pièce cylindrique de cuivre avec un trou de diamètre* $d = 10.10$ *mm. La plaque d'extrémité figure à droite. Une sonde à effet* HALL *avec un échantillon est collée sur cette plaque.*

dans la plaque d'extrémité et ce trou est recouvert avec la feuille métallique mince. Ensuite le cristal est posé sur la feuille métallique de telle manière qu'il est situé au-dessus de la sonde. Avec ce montage expérimental la sonde est protégée par la feuille métallique et elle se trouve quasiment à l'extérieur de la cavité tandis que le cristal est directement exposé au champ électromagnétique dans la cavité.

Même avec cette technique de protection de la sonde à effet HALL les artefacts expérimentaux persistent. Les résultats montrent toujours un comportement étrange tel qu'il est décrit dans la figure 4.4.

#### 4.2.3.3 Conclusion pour les cavités

Les expériences avec les cavités de différentes natures ont été très peu fructueuses. Bien que la puissance délivrée à l'échantillon semble avoir augmentée dans la cavité, cette technique nous a apporté beaucoup de signaux perturbateurs et parasitiques. Les spectres d'absorptions et les cycles d'aimantation sont caractérisés par des artefacts qui se produisent vraisemblablement à cause des champs électriques perturbateurs dans la cavité. Ces champs perturbateurs influencent tellement la sonde à effet HALL qu'une mesure propre de l'aimantation de l'échantillon n'est pas possible. Finalement nous avons dû constater que cette technique n'est pas convaincante et qu'elle n'est pas adaptée à la mesure avec des sondes à effet HALL.

# 5

# Montage expérimental et techniques de mesure avec les sondes à effet Hall

Le montage expérimental est composé de plusieurs éléments dont la partie principale est constituée d'un cryostat d'$^4He$ avec lequel on peut refroidir l'échantillon jusqu'à 1.4 K. Dans le cryostat un champ magnétique réglable entre 0 et 16 T peut être appliqué sur l'échantillon selon la direction $\vec{z}$.

La mesure d'aimantation faible des petits cristaux d'un aimant moléculaire nécessite une technique précise. Nous utilisons pour la détection de l'aimantation des sondes à effet Hall. Ces sondes sont en général moins sensibles que les « micro-SQUIDs », cependant le domaine de fonctionnement des sondes à effet Hall n'est guère limité en température ou en champ magnétique. De plus, les sondes à effet Hall fonctionnent sous irradiation avec des micro-ondes.

Nous expliquons dans ce chapitre la structure de notre montage expérimental ce qui comprend non seulement les aspects de l'instrumentation mais aussi le fonctionnement des sondes à effet Hall.

## 5.1 Montage expérimental principal

Le montage expérimental consiste en plusieurs appareils, notamment un cryostat d'$^4He$ avec pompage sur le bain d'hélium permettant de travailler à une température entre 1.5 K et température ambiante, et une bobine supraconductrice qui crée un champ magnétique uniaxial et qui monte jusqu'à 16 T. Le cryostat possède une fenêtre transparente pour les

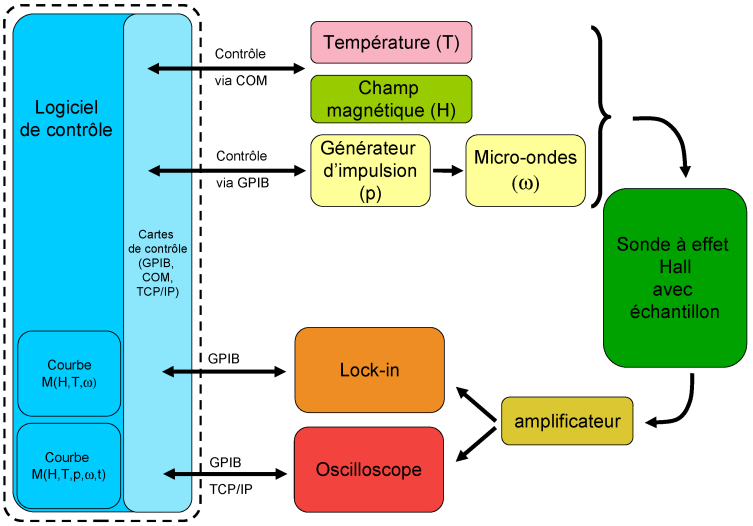



FIG. *5.1: Diagramme schématique du montage expérimental principal. Tous les appareils de mesure sont pilotés par un logiciel de contrôle qui communique avec eux à l'aide des interfaces GPIB, RS-232 et TCP/IP. Finalement ce montage permet deux acquisitions différentes : des mesures en statique avec l'amplificateur synchrone ou des mesures dépendant du temps à l'aide de l'oscilloscope.*

micro-ondes ce qui nous permet de faire entrer un faisceau de micro-ondes avec un guide d'onde dans le cryostat.

Les micro-ondes dans la gamme de 90 GHz à 120 GHz sont produites par plusieurs oscillateurs de GUNN. Nous disposons de plusieurs oscillateurs de GUNN allant de 97 GHz à 107 GHz, et de 109 GHz à 119 GHz, et nous avons également un oscillateur de GUNN avec une fréquence fixe de 91.5 GHz. Les deux oscillateurs avec une gamme de fréquence de 10 GHz sont manuellement ajustables avec une précision d'environ $\Delta f \approx 0.1$ GHz. La puissance des micro-ondes en sortie de tous les oscillateurs est de l'ordre de grandeur de quelques dizaines de milliwatts dépendant de la fréquence ajustée. Typiquement une puissance de 40 mW en sortie est indiquée par le constructeur. Le montage des micro-ondes est présenté en détail dans le chapitre 4.

Tous les appareils du montage expérimental sont contrôlés par un logiciel «fait maison», qui communique en interface GPIB et en interface série (COM,RS-232) (c.f. Fig. 5.1). À part le contrôle du champ magnétique et de la température (qui est réalisé par l'interface RS-232), tous les autres appareils de mesure sont connectés à un réseau de bus GPIB, ce qui permet de contrôler et d'acquérir des données avec une vitesse élevée.

Dans ce réseau GPIB il y a les appareillages suivants

- *un générateur d'impulsions.* Cet appareil sert de piloter une diode PIN qui permet d'ouvrir ou de fermer le guide d'onde des micro-ondes qui descendent dans le cryostat.

Ce générateur produit des impulsions d'une longueur supérieure à 9 ns, il permet donc de créer des impulsions de micro-ondes dans la gamme de quelques nanosecondes.

- *un amplificateur de détection synchrone* (SRS 830). Cet amplificateur génère un signal alternatif avec une fréquence allant de 1 mHz jusqu'à 102 MHz avec une amplitude inférieure à 5 V. Cet amplificateur est connecté en général avec une résistance de 100 kΩ en série (pour limiter le courant dans la sonde) à une piste de la sonde à effet HALL. L'entrée du détecteur synchrone est connectée à l'autre piste de la sonde à effet HALL. Cette technique permet de mesurer la composante de la tension HALL avec la même fréquence que le courant envoyé ce qui réduit l'influence des signaux parasites. L'amplificateur est utilisé essentiellement pour mesurer des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique (sans micro-ondes ou avec des micro-ondes continues).
- *un oscilloscope numérique* (LeCroy Waverunner6100) qui mesure le signal arrivant de la sonde à effet HALL en fonction du temps. Il permet donc de réaliser des expériences dépendant du temps avec des impulsions de micro-ondes. Les points forts de cet oscilloscope sont la rapidité d'acquisition, la possibilité de faire immédiatement des traitements mathématiques des données acquises (moyennage, filtrage, ...) et de sauvegarder les données sur un disque dur interne. Le transfert des données sauvegardées de l'oscilloscope vers l'ordinateur de contrôle se fait soit par l'interface GPIB soit par la voie rapide ethernet TCP/IP.

## 5.2 Sonde à effet Hall

Le principe de notre magnétomètre est basé sur l'effet HALL. Considérons un courant d'électrons dans une direction et un champ magnétique perpendiculaire à la direction de déplacement des porteurs. La force de LORENTZ sur les électrons décline leurs trajectoires ce qui induit une différence de potentiel à travers le plan formé par la direction du courant et le champ magnétique. Cette tension dépend de la nature de l'échantillon, du courant injecté et du champ magnétique appliqué

$$V_H = R_H I B \tag{5.1}$$

où $R_H$ est la constante de HALL définie par

$$R_H = \frac{1}{ne} \tag{5.2}$$

où $e$ est la charge de l'électron et $n$ est la densité des porteurs. Cette densité de porteurs est typiquement de l'ordre de grandeur de quelques $10^{11}\frac{1}{cm^2}$. Par exemple avec $n = 9 \cdot 10^{11}\ \frac{1}{cm^2}$ et $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C la constante de HALL vaut $R_H \approx 700\frac{\Omega}{T}$, ce qui est une valeur typique de nos sondes à effet HALL.

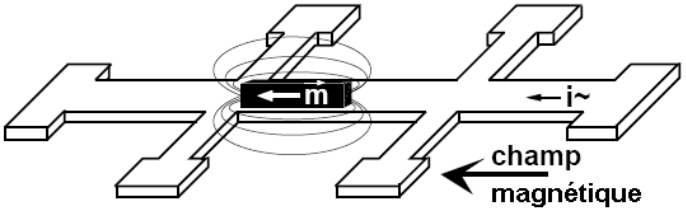



FIG. *5.2: Principe de mesure avec des croix de* HALL. *L'échantillon est placé au-dessus des croix de* HALL. *Le champ magnétique externe est dans le plan des pistes de courant. L'effet de* HALL *est dû au champ magnétique perpendiculaire au plan des pistes provoqué par l'échantillon. (image extraite de [47])*

La constante de HALL ne dépend guère de la température ou du champ magnétique. Elle est quasiment constante sur toute la gamme de température $T \approx 0 \ldots 100$ K et de champ magnétique appliqué $\mu_0 H \approx 0 \ldots 10$ T avec une précision $\frac{\Delta R_H}{R_H} \leq 0.002$.

Les sondes à effet HALL de taille micrométrique sont produites par l'entreprise française *Itron France*. [79] La structure des sondes consiste d'un empilement de plusieurs couches semi-conductrices. Sur un substrat de $AsGa$ on pose des couches d'$AsGa$ (buffer d'une épaisseur de 1 $\mu$m), $InAsGa$ (13 nm, gaz d'électrons bidimensionnel), $AlAsGa$ et $AsGa$ (couches protectrices de quelques centaines de nanomètres). Finalement c'est la couche d'$InAsGa$ très fine qui est connectée par plusieurs plots d'$AuGeNi$ ce qui donne un contact ohmique et ce qui permet d'appliquer un courant d'électrons dans le gaz bidimensionnel.

Cette couche fine d'$InAsGa$ joue donc le rôle du dispositif de HALL et les électrons dans la couche bidimensionnelle sont les porteurs de charge qui se déplacent et qui sont à l'origine de l'effet HALL.

La mise en œuvre des sondes à effet HALL est multiple et il existe des plaquettes avec une ou plusieurs sondes. Chaque sonde est constituée soit par une sonde *simple* avec 4 connections et donc qu'une seule zone active, soit par une sonde avec 6 ou encore plus de connections et donc avec plusieurs zones actives (c.f. Fig. 5.2). Les zones actives ont typiquement une taille de 10 $\mu m \times 10 \mu m$.

En plaçant un échantillon magnétique au-dessus d'une croix de HALL les lignes du champ magnétique traversent la croix de HALL. En appliquant un courant de porteurs on peut mesurer une tension qui est proportionnelle aux lignes de flux magnétique qui traversent la croix de HALL. Bien entendu on n'est intéressé qu'au signal créé par l'échantillon et non au signal qui vient du fait que les lignes de flux du champ magnétique extérieur traversent la zone active de la sonde. Cet effet parasite qui vient d'un désalignement de la sonde par rapport au champ magnétique extérieur est toujours observable et il se manifeste par une tension de HALL qui dépend linéairement du champ magnétique appliqué. Pour se

débarrasser de ce signal parasite il faut simplement déduire la dépendance linéaire de la courbe d'aimantation, par exemple en mesurant l'aimantation au-delà de la saturation de l'échantillon.

## 5.3 Techniques de mesure conventionnelles

Dans cette partie sont présentées deux techniques de mesure différentes qui permettent de détecter des transitions de spin induites par les micro-ondes. L'une des deux techniques traite de la détection d'absorptions des micro-ondes continues, l'autre est basée sur des impulsions de micro-ondes.

### 5.3.1 Micro-ondes continues

Cette technique est basée sur la mesure de l'aimantation de l'échantillon en fonction du champ magnétique appliqué. Le montage expérimental contient donc une diode GUNN qui irradie constamment l'échantillon et l'aimantation est mesurée à l'aide de la détection synchrone. La technique consiste à balayer le champ magnétique et à mesurer l'aimantation de l'échantillon avec la sonde à effet HALL à chaque point du champ magnétique. Habituellement le champ magnétique est balayé avec une vitesse comprise entre 1 $\frac{mT}{s}$ et 10 $\frac{mT}{s}$ et l'aimantation de l'échantillon et mesurée « au vol ». Cette vitesse est suffisamment faible pour que l'échantillon soit toujours en équilibre thermodynamique avec son environnement.

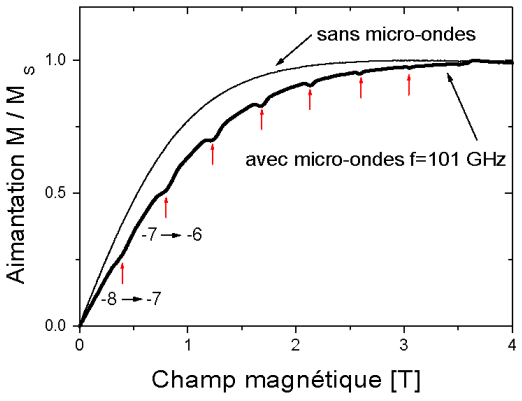



FIG. *5.3: L'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué. La courbe supérieure a été obtenue sans micro-ondes à une température $T = 10$ K. La courbe inférieure a été obtenue en irradiant l'échantillon avec des micro-ondes d'une fréquence $f = 101\,GHz$. Les flèches rouges indiquent les transitions théoriques pour cette fréquence.*

On obtient donc une courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique qui se comporte essentiellement paramagnétique et on observe une différence $\Delta M(H)$ entre les courbes d'aimantation sans et avec micro-ondes (c.f. Fig. 5.3). Cette quantité $\Delta M(H)$ contient des informations sur l'absorption des micro-ondes et elle permet par exemple de calculer la température de spin.

Dans la figure 5.3 la courbe avec micro-ondes montre des pics de résonance. Les flèches rouges indiquent les différentes transitions de spin. La flèche à $\mu_0 H_z \approx 0.4$ T correspond à la transition du niveau $m_S = -8$ vers le niveau $m_S = -7$, celle à $\mu_0 H_z \approx 0.8$ T est due à la transition $m_S = -7$ vers $m_S = -6$, etc.

En connaissant la constante de HALL, le courant appliqué et le facteur de couplage entre l'échantillon et la sonde et en mesurant la tension de HALL on peut en déduire l'aimantation de l'échantillon. Si la constante de HALL n'est pas connue (ce qui est quasiment toujours le cas), des mesures qualitatives peuvent être faites en normalisant toutes les courbes par rapport à l'aimantation de saturation. La procédure de mesure consiste donc à tracer l'aimantation en fonction du champ magnétique jusqu'à ce qu'on obtienne une valeur de saturation $M_s$. Cette saturation se produit à très basse température $T \leq$ 5 K dans le cas de la molécule $Fe_8$ à partir d'un champ magnétique de quelques Teslas.

Cette technique basée sur les courbes d'aimantation ne permet pas d'observer les transitions proches du champ zéro parce que l'aimantation tend vers zéro et les pics d'absorption ne sont plus observables.

### 5.3.2 Micro-ondes impulsionelles

Une autre technique pour obtenir la grandeur $\Delta M(H)$ et qui permet donc de définir une température de spin est basée sur des impulsions de micro-ondes. Cette méthode nous donne également des informations sur l'évolution temporelle de l'aimantation (c.f. Fig. 5.4).

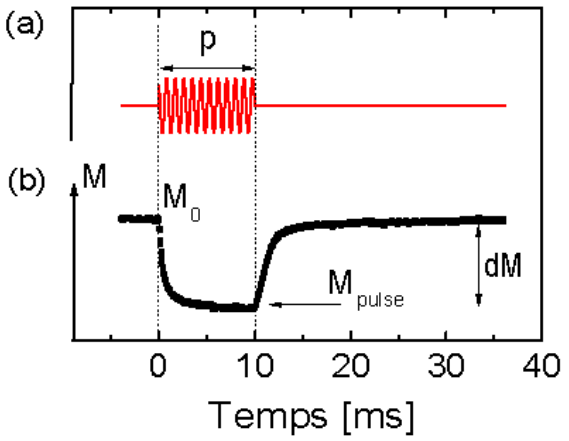



FIG. *5.4: Principe de l'excitation avec des micro-ondes impulsionnelles. Pendant l'irradiation avec des micro-ondes (a) l'aimantation diminue et atteint une valeur d'équilibre $M_{pulse}$ (b). Après avoir arrêté les micro-ondes l'aimantation revient à la valeur initiale $M_0$.*

Pour une valeur du champ magnétique fixe on envoie une impulsion de micro-ondes sur l'échantillon. Ensuite on mesure la différence entre l'aimantation juste après l'impulsion et celle à l'équilibre, $dM = M_{pulse} - M_0$ avec un oscilloscope rapide. On applique cette procédure pour des valeurs différentes du champ magnétique et on obtient des courbes $dM(\mu_0 H)$.

L'aimantation diminue fortement pendant l'impulsion des micro-ondes lorsque leurs fréquence correspond à une transition entre deux niveaux de spin. Si elle ne correspond pas à une transition, l'amplitude $dM$

reste faible (il y a toujours un effet d'absorption non-résonnante des micro-ondes qui fait que - même hors résonance - l'aimantation diminue un peu). La courbe $dM(\mu_0 H)$ montre donc des pics d'absorption qui correspondent aux transitions entre les niveaux de spins.

La courbe $M(t)$ contient également des informations sur la dynamique du système de spins exposé aux micro-ondes. On peut par exemple regarder la relaxation de l'aimantation en fonction du temps $M(t)$ pour une valeur du champ magnétique $H$ fixe. La courbe $M(H,t)$ donne des informations sur les temps caractéristiques des différents processus de relaxation. Ces processus sont principalement les interactions spin-spin (avec un temps caractéristique $\tau_2$), spin-phonon (avec un temps caractéristique $\tau_1$) et la relaxation des phonons vers le bain extérieur des phonons (avec un temps caractéristique $\tau_{phonons}$) .

Les impulsions des micro-ondes ont typiquement une longueur de quelques nanosecondes à quelques millisecondes. Le temps de répétition des impulsions est en général de l'ordre de grandeur de 200 $\mu$s (pour les impulsions de la nanoseconde) ou 200 ms (pour les impulsions de la microseconde et milliseconde). Après chaque impulsion de micro-onde le système a beaucoup de temps pour relaxer et pour s'équilibrer avant que la prochaine impulsion n'arrive.

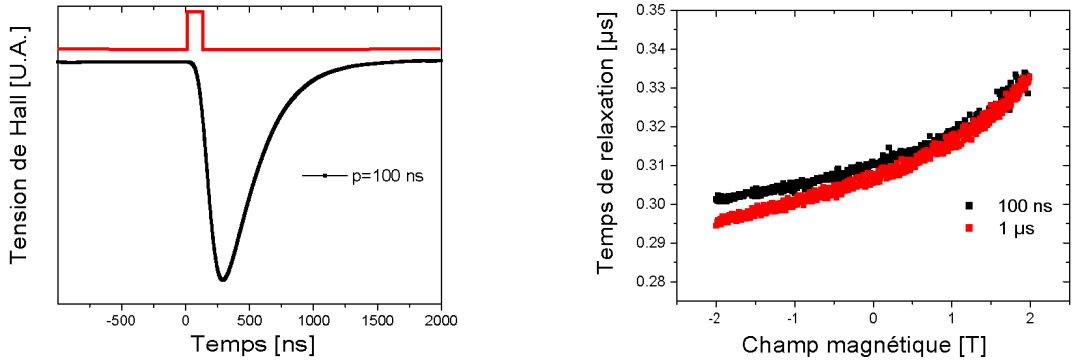
La méthode avec des micro-ondes impulsionnelles donne des résultats beaucoup plus précis qu'avec les micro-ondes continues. Elle permet de mesurer précisément les transitions de spin même avec des impulsions de quelques nanosecondes et elle offre la possibilité de déterminer directement les temps de relaxation des spins et des phonons.

## 5.4 Caractérisation des sondes à effet Hall

Les sondes à effet HALL sont beaucoup utilisées dans la magnétométrie et très souvent pour la mesure statique des champs magnétiques. Dans ces expériences statiques des effets dynamiques de la sonde - par exemple des effets de temps de réaction de la sonde - n'influencent pas la mesure.

La situation change complètement si l'on regarde un système de spins en dynamique avec une résolution temporelle à l'échelle de microsecondes voire nanosecondes avec une sonde à effet HALL. Des effets dynamiques de la sonde et de tous les composants du montage expérimental peuvent fortement affecter le signal électrique de la sonde. Par exemple le temps de réaction de la sonde ou la capacité électrostatique du câblage de la sonde peuvent fortement influencer la tension HALL.

Dans ce sous-chapitre nous étudions et caractérisons alors le comportement dynamique d'une sonde à effet HALL en présence des micro-ondes.




*(a) Tension de* HALL *pour une impulsion de 100 ns (esquissée schématiquement en haut de l'image) sur une sonde sans échantillon. La relaxation de la tension* HALL *après cette excitation est approximée par une décroissance exponentielle avec un paramètre caractéristique $\tau$ - le temps de relaxation.*

*(b) Le temps de relaxation $\tau$ après une excitation en fonction du champ magnétique. Les deux courbes correspondent aux longueurs des impulsions de micro-ondes de 100 ns et 1 µs. Ce temps de relaxation est quasiment constant autour de 310 ns.*

FIG. *5.5: Mesure du temps de relaxation pour une sonde à effet* HALL *sans échantillon.*

Premièrement, nous nous intéressons au temps de réaction de nos sondes à effet HALL. Ce comportement devient relativement important pour les mesures en dynamique à l'échelle de la nanoseconde que nous présentons par la suite.

Ensuite, des mesures concernant le couplage des micro-ondes à la sonde sont présentées. Nous montrons que l'angle de polarisation des micro-ondes influence beaucoup la tension HALL de la sonde.

Il faut bien sûr noter que tous les effets dynamiques - en particulier le temps de réaction de la sonde - ne sont pas du tout un effet propre de la sonde elle-même. Ce sont tous les éléments du montage électrique qui possèdent un certain temps de réaction et qui déforment le signal que l'on mesure. Par exemple le câblage de la sonde qui a une certaine capacité électrostatique est susceptible d'influencer le signal de la sonde à effet HALL. Alors la notion du « comportement de la sonde » à l'échelle de la nanoseconde englobe tous les composants autour de la sonde (câblage, préamplificateur rapide, connections).

### 5.4.1 Temps de relaxation intrinsèque

Nous avons effectué des expériences sur des sondes à effet HALL sans échantillon soumises à l'irradiation des micro-ondes impulsionnelles. Ces expériences nous montrent premièrement que les impulsions des micro-ondes provoquent une tension de HALL qui est du même ordre de grandeur que la tension de HALL habituelle d'un échantillon magnétique.

La réponse de la sonde à une impulsion de micro-ondes se manifeste dans un changement de la tension HALL. Ce changement n'est pas abrupte mais il s'agit plutôt d'une variation relativement lente de la tension HALL avec une relaxation quasiment exponentielle à la fin (c.f. Fig. 5.5(a)).

Le temps de relaxation de la tension HALL vers l'équilibre est toujours du même ordre de grandeur et il ne dépend guère de la longueur de l'impulsion ou du champ magnétique externe. Les résultats que nous avons obtenus dans différentes expériences sont montrés dans la figure 5.5(b) et la relaxation intrinsèque est déterminée autour de 310 ns.

Ces résultats indiquent que notre montage de mesure de l'aimantation en fonction du temps n'est pas infiniment rapide mais il existe des éléments qui introduisent une constante de temps autour de 300 ns. Ce temps de relaxation intrinsèque peut avoir plusieurs sources. On pourrait imaginer que les électrons dans le gaz bidimensionnel ne réagissent pas instantanément à une perturbation externe. Une autre raison pourrait être le câblage de la sonde et les capacités électrostatique inhérentes des différents composants.

L'importance de ce résultat est évidente et simple : en mesurant la tension de HALL directement en fonction du temps nous ne pouvons pas avoir accès à des temps de relaxation plus rapides que la limite $\tau \sim 300$ ns qui est donnée par la sonde. La sonde à effet HALL et le montage électronique associé semblent alors inaptes pour la mesure des processus physiques qui ont un temps caractéristique inférieur à 300 ns.

Une méthode complémentaire pourrait être la mesure de l'aimantation par une boucle inductive de taille micrométrique (ce système est supposé avoir un temps d'accès plus rapide [80])

Nous allons montrer plus tard dans les chapitres 6.4 et 6.5 que l'on peut utiliser des techniques « pompe-sonde » pour avoir un accès indirect aux temps de relaxation très rapides.

### 5.4.2 Couplage des micro-ondes aux sondes à effet Hall

Nous nous consacrons dans ce paragraphe aux effets de la sonde qui sont liés à la polarisation des micro-ondes. Les micro-ondes sortant de l'oscillateur de GUNN sont linéairement polarisées, c'est-à-dire le champ magnétique et le champ électrique oscillent dans des plans orthogonaux. Selon la notation de la figure 5.6 les micro-ondes propagent dans la direction $\vec{z}$ et les vecteurs $\vec{B}$ et $\vec{E}$ sont alors perpendiculaires à $\vec{z}$.

Dans notre montage des micro-ondes nous pouvons changer l'orientation des vecteurs $\vec{B}$ et $\vec{E}$ simplement en tournant la diode GUNN autour de l'axe $\vec{z}$ (c.f. Fig. 5.6). En regardant la tension de HALL en fonction de l'angle $\alpha$ entre $\vec{E}$ et le plan du gaz bidimensionnel des électrons dans la sonde à effet HALL nous constatons une forte dépendance qui est

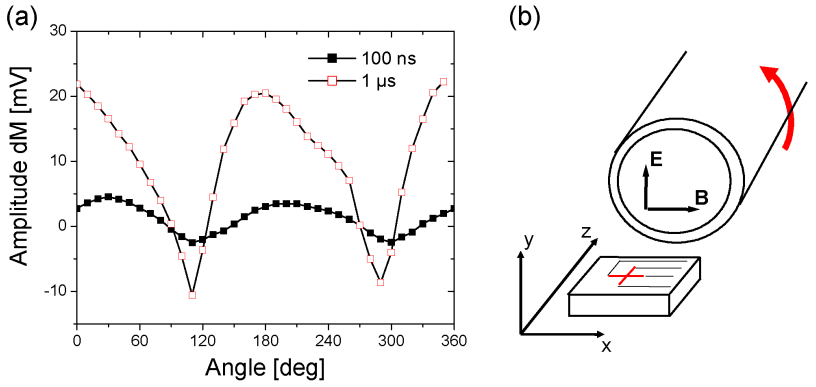



FIG. 5.6: *Influence de l'angle entre le gaz bidimensionnel et les champs $\vec{B}$ et $\vec{E}$ sur la réponse de la sonde à effet* HALL. *(a) La tension de* HALL *varie périodiquement en fonction de cet angle. (b) Schéma détaillé décrivant l'arrangement des micro-ondes par rapport à la sonde à effet* HALL.

périodique en $\alpha$. Sur la figure 5.6 nous présentons deux courbes qui montrent l'amplitude de la tension de HALL (l'amplitude $dM$) en fonction de l'angle $\alpha$. Nous observons une dépendance oscillatoire avec une périodicité de 180°.

Les maxima et minima de la courbe peuvent être expliqués qualitativement en regardant le champ magnétique $\vec{B}$ et électrique $\vec{E}$ de l'onde incidente. Le champ oscillant $\vec{E}$ induit une tension, donc un courant dans des pistes de la sonde et le champ $\vec{B}$ étant perpendiculaire à la surface de la sonde induit une tension de HALL. Dans le cas opposé où le champ $\vec{B}$ se trouve dans le plan de la sonde, il semble compréhensible que la tension que l'on mesure sur la sonde soit différente.

L'essentiel de cette étude est le fait qu'il existe des angles $\alpha$ où la réaction de la sonde à effet HALL est approximativement nulle. Avec un tel angle les micro-ondes ne perturbent donc que peu le gaz bidimensionnel dans la sonde. En choisissant un tel angle la mesure d'un échantillon magnétique donne une réponse $dM$ qui dépend essentiellement de l'aimantation du cristal.

Dans nos expériences avec des micro-ondes impulsionnelles - surtout avec des impulsions de quelques nanosecondes (présentées dans le sous-chapitre 6.1) - nous avons fait attention à fixer l'angle de la polarisation des micro-ondes de telle manière que le signal induit par les micro-ondes reste minimal.

# Troisième partie

# Résultats

# 6

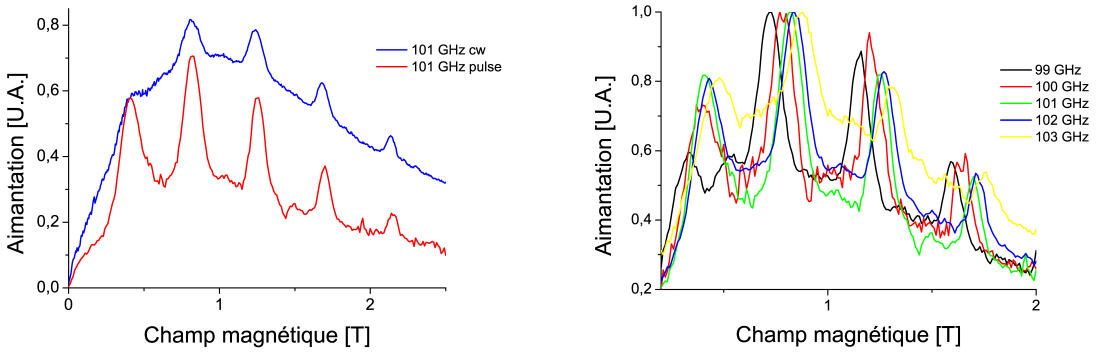
# Résultats de la molécule $Fe_8$

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats principaux de notre travail de la molécule $Fe_8$.

La première partie traite essentiellement le phénomène de la résonance paramagnétique électronique (RPE) dans la molécule de $Fe_8$. Nous allons montrer comment on peut utiliser la magnétométrie de Hall en combinaison avec l'irradiation avec les micro-ondes pour obtenir une courbe d'absorption, qui nous permet de caractériser la molécule. Ces courbes d'absorption peuvent servir à déterminer par exemple les paramètres d'anisotropie de la molécule.

Ensuite nous nous dirigeons vers la dynamique de spin. Nous présentons différentes expériences et plusieurs approches expérimentales qui s'occupent de la dynamique de spin et du temps de relaxation de spin dans la molécule $Fe_8$. D'abord nous nous intéressons aux courbes d'aimantation en fonction du temps et nous montrons que des expériences en temps réel avec des impulsions de micro-ondes relativement longues nous obligent à introduire des effets de thermalisation, tel que l'effet de *phonon bottleneck*. Pour éviter cet effet thermique, qui écrante toute la dynamique de spin rapide de la molécule, nous introduisons des expériences qui utilisent des micro-ondes impulsionnelles beaucoup plus courtes.

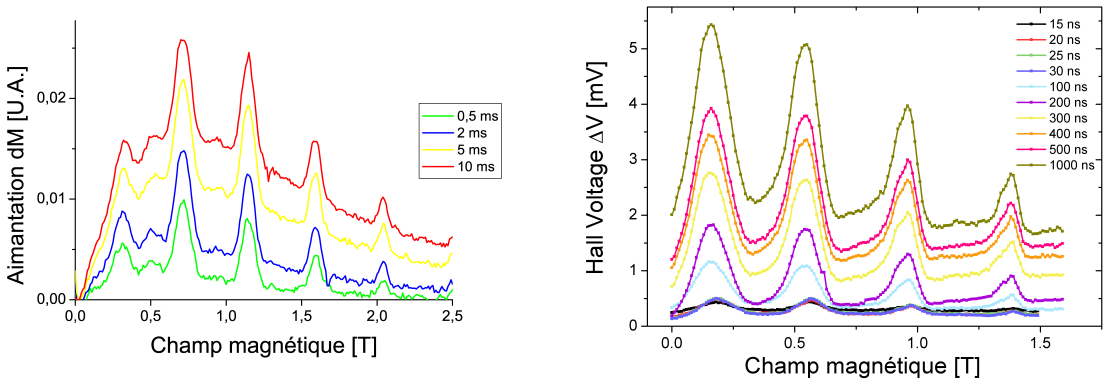
Nous allons présenter une technique qui met en évidence la diffusion de spin, ainsi qu'une technique « pompe-sonde » qui permet d'étudier avec deux impulsions de micro-ondes extrêmement courtes la dynamique de spin à l'échelle de la nanoseconde.




*(a) Comparaison de l'absorption des micro-ondes continues avec celle des micro-ondes impulsionnelles à une température $T = 10$ K et une fréquence des micro-ondes de $f = 101$ GHz. Avec les micro-ondes impulsionnelles les transitions apparaissent plus nettement.*

*(b) L'aimantation en fonction du champ magnétique avec des micro-ondes impulsionnelles de différentes fréquences (durée des impulsions $p = 10$ ms). Le décalage des pics d'absorption est proportionnel à la fréquence des micro-ondes.*

FIG. *6.1: Spectre d'absorption avec des micro-ondes impulsionnelles et continues.*




*(a)* *(b)*

FIG. *6.2: Courbes d'absorption des micro-ondes impulsionnelles. La largeur des impulsions varie entre quelques millisecondes et 15 ns. (a) Absorption des micro-ondes impulsionnelles en fonction du champ magnétique pour une fréquence $f = 107$ GHz avec des longueurs d'impulsion différentes. L'amplitude des pics dépend beaucoup de la longueur d'impulsion. (b) Absorption des micro-ondes en fonction du champ magnétique pour des impulsions de micro-ondes à l'échelle de quelques nanosecondes pour une fréquence des micro-ondes de $f = 118$ GHz. Les pics d'absorption sont bien visibles même en utilisant des impulsions de micro-ondes extrêmement courtes de quelques dizaines de nanosecondes.*

## 6.1 Détection des transitions de spin et caractérisation de la molécule

L'absorption des micro-ondes en combinaison avec la mesure des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique nous permet de détecter les résonances paramagnétiques des molécules magnétiques. Les transitions entre deux niveaux de spin, qui sont quasiment équidistantes nous offrent la possibilité de caractériser la molécule et de déterminer les paramètres essentiels de son hamiltonien.

Les pics d'absorption peuvent être extraits des expériences avec des micro-ondes continues ou avec des micro-ondes impulsionnelles. Comme expliqué précédemment, la technique avec les micro-ondes impulsionnelles nous donne directement une courbe d'aimantation $dM(\mu_0 H)$ qui montre des pics d'absorption. En revanche, la technique des micro-ondes continues mène à une courbe d'aimantation $M(\mu_0 H)$. Pour pouvoir mieux comparer les deux techniques et pour mieux visualiser les pics d'absorption nous soustrayons de la courbe d'aimantation avec micro-ondes la courbe paramagnétique sans micro-ondes ce qui nous donne une courbe $dM(\mu_0 H)$ (c.f. Fig. 6.1(a)).

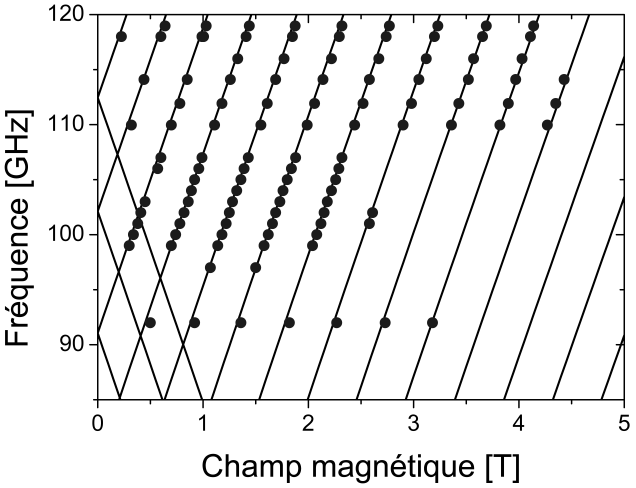



FIG. *6.3: Positions des pics d'absorption avec des micro-ondes impulsionnelles et continues. Les champs résonnants ont une dépendance linéaire en fonction de la fréquence des micro-ondes. L'accord entre nos résultats expérimentaux (•) et la théorie (−) est excellent. Les courbes théoriques sont obtenues avec les paramètres* $D = -0.297$ *K,* $E = 0.046$ *K et* $g = 2$.

Les courbes d'aimantation avec les micro-ondes continues et avec des impulsions relativement longues montrent toujours un fond d'absorption (c.f. Fig. 6.1(a) et 6.1(b)) qui n'est pas constant. L'origine de ce fond d'absorption qui est toujours plus marqué en champ magnétique faible n'est pas connu mais il est présent dans beaucoup d'autres expériences EPR sur les aimants moléculaires. [39, 51, 81] En diminuant la longueur des impulsions des micro-ondes, le fond d'absorption diminue également comme on peut le voir sur la figure 6.2(a). Avec des impulsions à l'échelle de la nanoseconde ce fond d'absorption n'est quasiment plus visible (c.f. Fig. 6.2(b)).

Notre montage expérimental nous donne la possibilité d'utiliser une large gamme de fréquence (de 90 GHz à 119 GHz) et en champ magnétique pour observer une multitude de transitions entre les niveaux de spin. Les mesures avec différentes fréquences de micro-ondes nous permettent de tracer un diagramme des transitions de spin « bien rempli » (c.f. Fig. 6.3). À partir de ce diagramme on peut déduire le facteur gyromagnétique $g$ du spin macroscopique de la molécule et les paramètres d'anisotropie de la molécule. Un bon accord entre les expériences et la simulation est obtenu en utilisant les paramètres $g = 2$, $D = 0.297$ K et $E = 0.046$ K. Les paramètres que nous avons obtenus sont en parfait accord avec les jeux de paramètres déjà publiés (c.f. Tab. 1.1).

## 6.2 Relaxation de l'aimantation

Dans nos études sur la dynamique de spin nous utilisons des courbes de relaxation de l'aimantation obtenues avec la technique des micro-ondes impulsionnelles. La relaxation de l'aimantation après une impulsion des micro-ondes contient principalement toutes les informations sur la dynamique de spin en interaction avec son environnement. Les différentes interactions de spin (*spin-spin*, *spin-phonon*) devraient se manifester dans les processus de relaxation, et par conséquent l'étude détaillée des processus de relaxation devrait donner une possibilité de déterminer expérimentalement les interactions des spins.

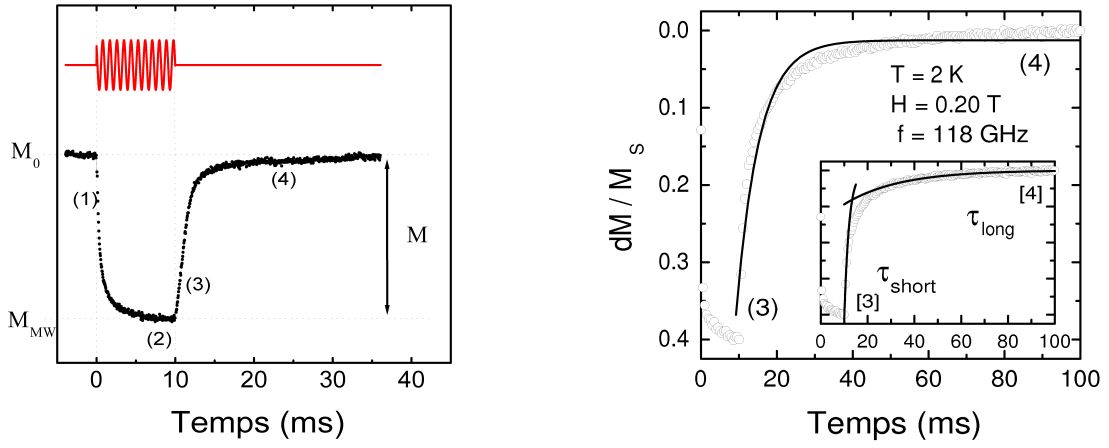
Nous étudions dans nos expériences la dépendance des processus de relaxation de l'aimantation en fonction de la température, du champ magnétique et de la longueur des impulsions des micro-ondes.

### 6.2.1 Description générale

La relaxation de l'aimantation est définie par des processus d'interaction de spin avec son environnement. Ces processus de relaxation sont en général des interactions *spin-phonon*, *phonon-phonon* ou *spin-spin*. L'échelle de temps caractéristique des interactions spin-phonon de la molécule $Fe_8$ se situe autour de $10^{-7}$ s, celle de l'interaction « phonon-phonon » se trouve autour de $10^{-3}$ s [34,49,82]. L'interaction spin-spin dépend du couplage dipolaire entre les spins dans le cristal, qui est relativement élevé. [76]

La difficulté concernant l'analyse des courbes de relaxation de l'aimantation consiste alors à séparer ses contributions de nature très différentes. L'interaction très rapide entre phonons et spins se passe en même temps que la relaxation thermique entre l'échantillon et le cryostat, i.e. le couplage « phonon-phonon », qui se passe très lentement.

Pour étudier systématiquement la relaxation de l'aimantation nous focalisons sur les expériences avec des micro-ondes impulsionnelles. Ces expériences nous donnent en général




*(a)* *(b)*

FIG. *6.4: Relaxation de l'aimantation après une impulsion de micro-ondes de 10 ms.*
*(a) Schéma de l'évolution temporelle de l'aimantation avec une impulsion de micro-ondes. Juste après le début de l'impulsion l'aimantation décroît fortement (1) et elle sature vers une valeur d'équilibre (2). Après la fin de l'impulsion des micro-ondes l'aimantation tend vers la valeur d'équilibre d'abord avec un processus rapide (3), plus tard avec une relaxation lente (4).*
*(b) Mesure de relaxation de l'aimantation pour une impulsion de micro-ondes de 10 ms avec une fréquence de $f = 118$ GHz. La relaxation ne peut pas être décrite par une seule relaxation exponentielle. L'image insérée explique l'idée d'avoir plusieurs temps de relaxation. Une relaxation lente qui domine à long terme et une relaxation rapide qui prédomine juste après l'impulsion.*

une courbe d'aimantation en fonction du temps qui diminue pendant l'impulsion des micro-ondes et qui relaxe après cette impulsion vers une valeur d'équilibre. La figure 6.4(a) montre schématiquement une telle courbe d'aimantation en fonction du temps. Nous distinguons sur cette courbe quatre régions différentes. Les régions (1) et (2) sont limitées par la largeur de l'impulsion. Puisque l'aimantation n'atteint pas une valeur d'aimantation constante, il est difficile de déterminer des constantes caractéristiques du temps de relaxation pour ces deux régions. Les régions (3) et (4) sont observables pour un temps assez long ce qui nous permet de déterminer des temps de relaxation de l'aimantation pour ces deux régions.

Nous nous concentrons dans nos analyses sur la branche de la courbe d'aimantation qui se trouve après la fin de l'impulsion des micro-ondes (les régions (3) et (4)). Pour définir un temps de relaxation caractéristique nous pouvons approximer cette partie de la courbe d'aimantation avec une fonction exponentielle de la forme (c.f. Fig. 6.4(b))

$$M(t) = M_0 - \Delta M \cdot \exp(-t/\tau) \tag{6.1}$$

Le paramètre $M_0$ est fixé par l'aimantation en équilibre, les paramètres $\Delta M$ et $\tau$ sont déterminés à l'aide d'une procédure d'approximation numérique (*least-square-fit*) qui trouve le jeu de paramètres ($\Delta M$, $\tau$) qui convient le mieux aux données expérimentales.

Très souvent une approximation des résultats expérimentaux par une simple fonction exponentielle ne suffit pas pour obtenir une simulation satisfaisante. Il apparaît que la relaxation est plutôt définie par deux temps de relaxation caractéristiques bien différents (c.f. Fig. 6.4(b)). Dans la région (3) la relaxation semble en général beaucoup plus rapide que dans la région (4). Concernant la relaxation rapide dans la région (3) nous parlerons dans la suite de $\tau_{short}$, celle dans la région (4) sera référencée par $\tau_{long}$. La courbe d'aimantation est donc décrite par l'équation suivante

$$M(t) \approx M_0 - \Delta M_1 \cdot \exp(-t/\tau_{short}) - \Delta M_2 \cdot \exp(-t/\tau_{long}) \tag{6.2}$$

où $M_0$ est donné par l'aimantation en équilibre et les paramètres $\Delta M_1$, $\Delta M_2$, $\tau_{short}$ et $\tau_{long}$ sont déterminés par une procédure d'ajustement.

Nous montrons dans la suite en détail la dépendance des temps de relaxation en fonction de la température et du champ magnétique ainsi que de différents couplages avec les micro-ondes en utilisant des guides d'onde différents (désignés par « setup I » à « setup IV »). Nous étudions également l'influence de la taille de l'échantillon sur les temps de relaxation.

Si ce n'est pas indiqué autrement toutes les expériences sont effectuées avec des micro-ondes impulsionnelles d'une fréquence $f = 118$ GHz, une largeur des impulsions de $p = 10$ ms et un temps de répétition des impulsions de 200 ms. Le champ magnétique est fixé à $H = 0.2$ T, ce qui implique que la fréquence des micro-ondes correspond à la transition entre les niveaux de spin $m_S = -10$ et $m_S = -9$.

### 6.2.2 Dépendance en différents couplages aux micro-ondes

L'étude de la dépendance des temps de relaxation $\tau_{short}$ et $\tau_{long}$ de la température est effectuée sur quatre montages expérimentaux différents (c.f. chapitre 4.2).

- Les expériences d'irradiation avec le guide d'onde circulaire (« setup I ») sont effectuées avec un cristal très petit de taille $150 \times 100 \times 30\ \mu m^3$.
- Les études d'irradiation centrale avec le guide d'onde rectangulaire (« setup II ») sont faites avec deux cristaux différents de taille petite ($160 \times 180 \times 100\ \mu m^3$) et grande ($680 \times 570 \times 170\ \mu m^3$).
- Pour l'irradiation latérale avec le guide d'onde rectangulaire (« setup III ») est utilisé un grand cristal de taille $680 \times 570 \times 170\ \mu m^3$.
- Les expériences dans la cavité (« setup IV ») sont faites avec un grand cristal de taille $680 \times 570 \times 170\ \mu m^3$.

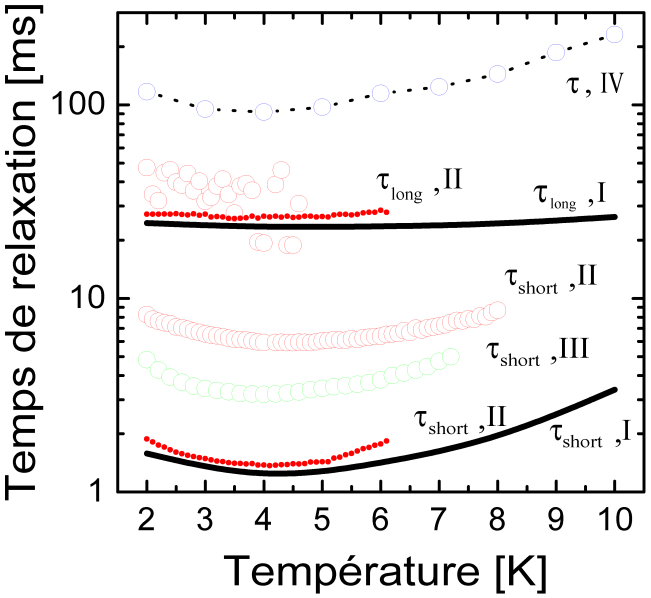



FIG. *6.5: Temps de relaxation pour différents montages expérimentaux (nommés « setup I » à « setup IV », les petits symboles représentent le petit cristal, les grands cercles sont associés au grand cristal). Le champ magnétique est fixe à $H = 0.2$ T et la largeur des impulsions des micro-ondes est $p = 10$ ms avec un temps de répétition de 200 ms. On remarquera que les temps de relaxation $\tau_{long}$ et $\tau_{short}$ diffèrent presque d'un ordre de grandeur respectivement. Les temps de relaxation rapides $\tau_{short}$ se trouvent entre 1 ms et 10 ms tandis que les temps de relaxation lents $\tau_{long}$ sont autour de 30 ms à 200 ms.*

Donc, les cristaux de $Fe_8$ ne sont pas les mêmes dans les quatre montages expérimentaux (pourtant, tous les cristaux sont issus du même lot de production). Dans la cavité (« setup IV ») ainsi que dans le montage « setup III » nous utilisons des grands cristaux, tandis que dans le montage « setup I » nous employons un petit cristal. Pour le montage « setup II » nous disposons de deux séries de mesure – avec un petit et un grand cristal. Ceci nous permet de comparer qualitativement la dépendance des temps de relaxation de l'aimantation en fonction de la taille des cristaux.

Tous ces résultats de la relaxation de l'aimantation sont résumés dans la figure 6.5 en fonction de la température et ils seront discutés dans les paragraphes suivants.

#### 6.2.2.1 Guide d'onde rectangulaire

Ce guide d'onde nous permet d'irradier l'échantillon de deux façons : centrale (« setup II ») ou latérale (« setup III »).

Les deux cristaux de différentes tailles ($160 \times 180 \times 100$ $\mu m^3$ et $680 \times 570 \times 170$ $\mu m^3$) qui sont utilisés dans le « setup II » se comportent différemment (c.f. les courbes ● (petit cristal) et ◯ (grand cristal) dans la figure 6.5).

Les temps de relaxation de l'aimantation $\tau_{long}$ sont quasiment équivalents autour de 30 ms, mais il y a de grandes différences au niveau des relaxations rapides $\tau_{short}$ . Le petit cristal montre une dynamique beaucoup plus élevée presque cinq fois plus rapide que le grand cristal. Nous mesurons pour le petit cristal un temps caractéristique $\tau_{short}$ plus rapide que 2 ms, tandis que le temps caractéristique $\tau_{short}$ du grand cristal se situe autour de 6 ms.

En utilisant le « setup III » avec le grand cristal partiellement irradié la relaxation $\tau_{short}$ se trouve autour de 4 ms (c.f. la courbe ○ dans la figure 6.5). Alors la relaxation d'aimantation dans ce montage expérimental est située entre les valeurs de $\tau_{short}$ mesurées dans « setup II ».

Il est intéressant de noter que toutes les courbes $\tau_{short}$ en fonction de la température montrent un minimum autour de $T = 4$ K.

#### 6.2.2.2 Guide d'onde circulaire

Dans le « setup I » nous utilisons un cristal très petit de $Fe_8$ qui a une taille d'environ $150 \times 100 \times 30\ \mu m^3$. Dans ce montage nous avons effectué des mesures de temps de relaxation en fonction de la température (c.f. Fig. 6.5) ainsi qu'en fonction de la largeur des impulsions des micro-ondes (c.f. Fig. 6.6).

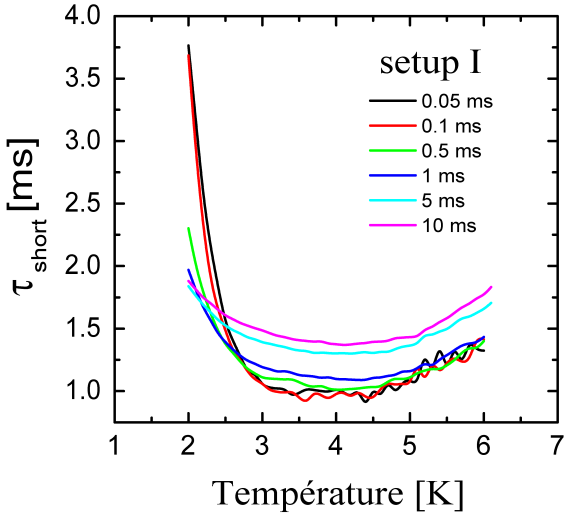



FIG. *6.6: Temps de relaxation $\tau_{short}$ en fonction de la température pour différentes largeurs des impulsions de micro-ondes. Les courbes sont obtenues sur le montage expérimental « setup I ».*

Quant à la dépendance en température l'allure des courbes de $\tau_{short}$ et $\tau_{long}$ est similaire à celle mesurée dans « setup II » (c.f. les courbes • dans la figure 6.5). La relaxation rapide $\tau_{short}$ est située entre 1 ms et 2 ms avec une dépendance parabolique en température. Le temps caractéristique $\tau_{long}$ est quasiment constant à 30 ms. Nous constatons alors une différence énorme entre les deux temps de relaxation $\tau_{short}$ et $\tau_{long}$ .

Concernant la dépendance de $\tau_{short}$ en fonction de la largeur des impulsions de micro-ondes nous avons fait des études à basse température entre 2 et 6 K. Les temps de relaxation d'aimantation $\tau_{short}$ varient dans cet intervalle de température entre 1 ms et 4 ms. Les

différentes courbes de la figure 6.6 montrent $\tau_{short}(T)$ pour des largeurs d'impulsion de micro-ondes entre 50 $\mu$s et 10 ms (avec un temps de répétition de 200 ms).

On observe sur toutes les courbes un minimum à environ $T = 4$ K. Pour les impulsions plus courtes ce minimum semble plus marqué. De plus, pour une température fixe le temps de relaxation $\tau_{short}$ augmente légèrement pour les impulsions plus longues. Seulement à très basse température $T < 2.5$ K les courbes avec une courte impulsion de micro-ondes ont une relaxation relativement lente.

#### 6.2.2.3 Relaxation lente dans la cavité

La cavité a un diamètre de 10.10 mm et 5.5 mm hauteur comme décrit dans le chapitre 4.2. La taille de l'échantillon est assez grand ($680 \times 570 \times 170$ $\mu m^3$), dû au fait que nous utilisons une sonde à effet Hall protégée d'une feuille métallique dans la cavité, ce qui nécessite un échantillon relativement grand pour augmenter le signal magnétique.

Les expériences avec le « setup IV » donnent des résultats très différents que dans les autres montages expérimentaux. En utilisant la cavité résonnante nous n'observons qu'un seul temps caractéristique de la relaxation (c.f. la courbe ◯ dans la figure 6.5). Les courbes de relaxation montrées dans la figure 6.7 ne permettent pas de distinguer clairement entre deux temps de relaxation $\tau_{short}$ et $\tau_{long}$ . De plus, le temps de relaxation étant autour de 100 ms est très supérieur aux autres temps de relaxation dans « setup I » à « setup III ».

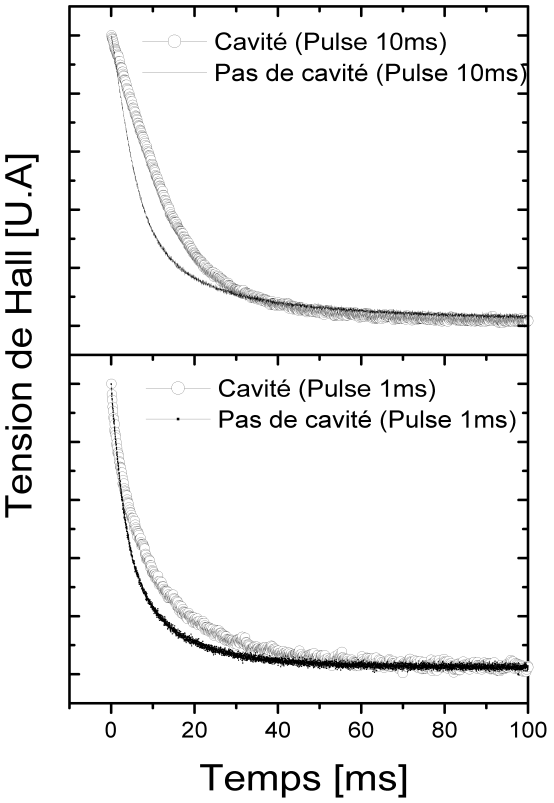



Fig. *6.7: Courbes d'aimantation comparant le « setup IV » avec le « setup II » pour deux largeurs d'impulsion différentes.*

Cependant la courbe du temps de relaxation en fonction de la température de la figure 6.5 a la même allure que les courbes de $\tau_{short}$ des autres montages expérimentaux. En particulier, on observe un minimum du temps de relaxation $\tau$ autour de $T = 4$ K qui est présent dans presque toutes nos mesures de $\tau_{short}$.

### 6.2.3 Dépendance en champ magnétique

Sur le montage expérimental « setup I » nous effectuons de nombreuses mesures regardant les dépendances des temps de relaxation $\tau_{long}$ et $\tau_{short}$ en fonction du champ magnétique. Dans ces expériences nous utilisons le petit cristal de $Fe_8$ de taille $150 \times 100 \times 30\ \mu m^3$ et une fréquence de micro-ondes $f = 118$ GHz. Les résonances magnétiques pour cette fréquence des micro-ondes apparaissent aux champs magnétiques $H \approx 0.2$ ; 0.6 ;1.0 ; ... T avec des écarts quasiment équidistants de $\Delta H \approx 0.4$ T. La variation des temps de relaxation $\tau_{long}$ et $\tau_{short}$ est étudiée dans la gamme de température de 2 K à 10 K et pour différentes longueurs d'impulsions et les résultats sont montrés dans les figures 6.8 et 6.9.

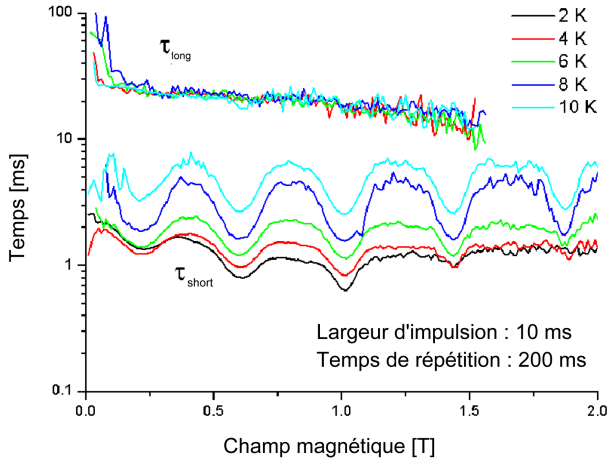



FIG. 6.8: *Temps de relaxation $\tau_{long}$ et $\tau_{short}$ en fonction du champ magnétique pour des micro-ondes de $f = 118$ GHz et $p = 10$ ms avec un temps de répétition de 200 ms.*

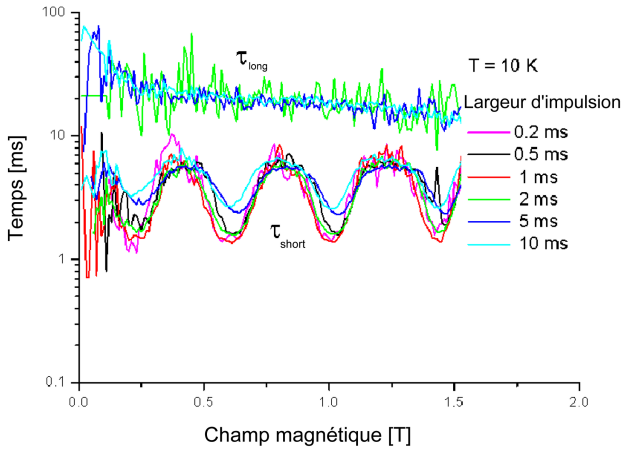



FIG. 6.9: *Temps de relaxation $\tau_{long}$ et $\tau_{short}$ en fonction du champ magnétique pour une température $T = 10$ K et des micro-ondes impulsionnelles de fréquence $f = 118$ GHz. La largeur des impulsions est variée entre 0.2 ms et 10 ms avec un temps de répétition de 200 ms.*

Nous observons que le temps de relaxation d'aimantation $\tau_{long}$ ne dépend ni du champ magnétique ni de la température et sa valeur est quasiment constante autour de 20 ms (proche du champ magnétique zéro les courbes deviennent plus bruitées).

Cependant le temps de relaxation d'aimantation $\tau_{short}$ dépend beaucoup du champ magnétique. Les oscillations de $\tau_{short}$ en fonction du champ magnétique reflètent les résonances entre les niveaux de spin. Si la fréquence des micro-ondes est en résonance alors la relaxation $\tau_{short}$ est plus rapide. Les valeurs de $\tau_{short}$ sont en général comprises entre 0.9 ms et 10 ms.

### 6.2.4 Impulsions de micro-ondes dans la gamme des nanosecondes

Sur le montage expérimental « setup I » sont également effectuées des mesures de temps de relaxation rapide $\tau_{short}$ en utilisant des impulsions de micro-ondes très courtes de quelques nanosecondes. Les résultats de ces expériences sont tracés dans la figure 6.10.

Comme l'excitation de l'échantillon avec des impulsions de micro-ondes très courtes est très petite, le rapport « signal sur bruit » diminue également et il est difficile de déterminer précisément le temps de relaxation $\tau_{short}$ . Toutefois nous sommes arrivés à mesurer des oscillations de $\tau_{short}$ en fonction du champ magnétique, même pour les impulsions de micro-ondes extrêmement courtes de quelques nanosecondes et avec une fréquence de $f = 118$ GHz.

Les temps de relaxation $\tau_{short}$ en condition de résonance (aux champs magnétiques $H \approx 0.2;\ 0.6;\ 1.0; \ldots$ T) sont de l'ordre de 300 ns à 500 ns. Pour des champs magnétiques hors résonance nous mesurons en général une relaxation d'aimantation $\tau_{short}$ beaucoup plus lente d'environ 1 $\mu$s.

Pour les études de la relaxation de l'aimantation avec des impulsions de micro-ondes de longueurs de quelques nanosecondes ce n'est pas possible de déterminer une relaxation lente $\tau_{long}$ . L'aimantation de l'échantillon relaxe rapidement vers l'équilibre et la courbe de relaxation d'aimantation peut être décrite par une fonction exponentielle simple.

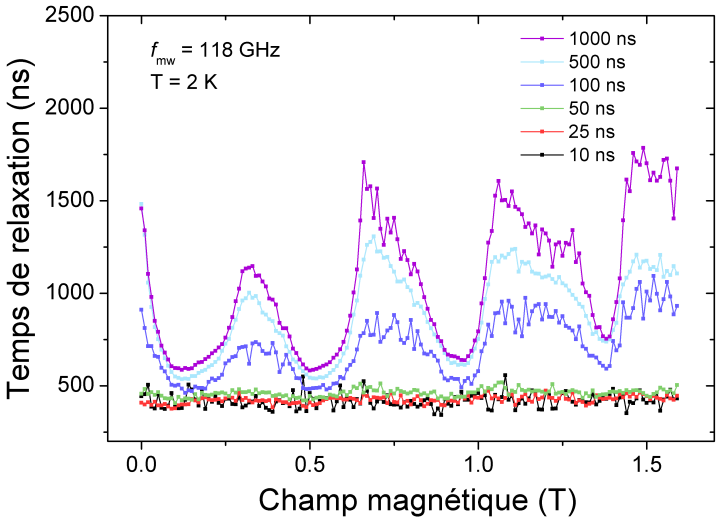



FIG. *6.10: Temps de relaxation $\tau_{short}$ en fonction du champ magnétique pour une température $T = 2$ K et des micro-ondes impulsionnelles de fréquence $f = 118$ GHz. La largeur des impulsions est variée entre 10 ns et 1 $\mu$s avec un temps de répétition de 100 $\mu$s.*

### 6.2.5 Discussion des résultats

Les expériences étudiant le temps de relaxation de l'aimantation en fonction de la température nous montrent qu'il existe au moins deux temps de relaxation caractéristiques différents que nous appelons $\tau_{short}$ et $\tau_{long}$ .

La relaxation lente $\tau_{long}$ ne varie guère ni en fonction de la température ni en fonction du champ magnétique appliqué ni en fonction de la taille de l'échantillon dans la plupart des montages expérimentaux que nous étudions. Le temps caractéristique $\tau_{long}$ est toujours autour de 30 ms – dans le cas de la cavité on observe un temps de relaxation $\tau_{long}$ de 100 ms. Compte tenu de ces trois faits – la non-dépendance en température, en champ magnétique et en taille de l'échantillon – nous pouvons conclure que le temps de relaxation caractéristique $\tau_{long}$ peut être associé à la relaxation thermique du cristal, i.e. au couplage de l'échantillon avec le bain thermique externe. Ce temps de relaxation $\tau_{long}$ décrit donc la dynamique de thermalisation des phonons dans le cristal de $Fe_8$. L'ordre de grandeur de $\tau_{long}$ autour de 20 ms est confirmé par d'autres expériences qui prédisent un couplage thermique de l'échantillon avec une constante de temps de quelques millisecondes. [50,82,83]

Avec cette conclusion, le temps de relaxation très élevé dans la cavité – autour de 100 ms – paraît compréhensible. La possibilité d'évacuer la chaleur qui est produite dans la cavité de cuivre massif est fortement réduite en comparaison avec les autres montages expérimentaux et par conséquent le temps de relaxation thermique est plus élevé.

Contrairement à la relaxation lente $\tau_{long}$ , la relaxation rapide $\tau_{short}$ montre des dépendances en température et en champ magnétique très prononcées. La fonction $\tau_{short}(T)$ pour différentes valeurs des longueurs des impulsions se comporte curieusement. Toutes les courbes ont un minimum autour de $T = 4$ K, ce que nous ne pouvons pas expliquer. Le fait que le temps de relaxation $\tau_{short}$ diminue parfois fortement en augmentant la température de $T = 2$ K à $T = 4$ K (par exemple pour la courbe de $p = 50$ $\mu$s) nous semble bizarre. Nous attendons en augmentant la température que l'activation thermique au-dessus de la barrière d'anisotropie devienne plus favorable et alors le renversement des spins devienne plus favorable aux températures plus élevées. Si cette barrière d'énergie $\Delta E \approx 25$ K jouait un rôle important, la relaxation $\tau_{short}$ devrait augmenter avec une loi exponentielle de type Arrhenius. Puisque nous n'observons pas cette augmentation exponentielle de $\tau_{short}$ la dépendance en température doit être connectée à un autre mécanisme de relaxation spin que nous avons du mal à imaginer.

La dépendance de $\tau_{short}$ en fonction du champ magnétique a une forme oscillatoire. Les minima de $\tau_{short}$ coïncident avec les résonances magnétiques de la molécule pour la fréquence $f = 118$ GHz. Nous observons des relaxations de l'aimantation rapides autour de 1 ms aux champs magnétiques résonnants $H \approx 0.2;\ 0.6;\ 1.0; \ldots$ T. Hors résonances magnétiques nous mesurons un temps de relaxation $\tau_{short}$ beaucoup plus grand. Cette

dépendance du temps de relaxation $\tau_{short}$ aux propriétés moléculaires permet de conclure que $\tau_{short}$ contient des informations sur les temps caractéristiques de la dynamique rapide entre les spins et les phonons.

Pourtant il faut noter que les temps de relaxation $\tau_{short}$ « en résonance » et « hors résonance » sont très proches – les deux sont situés dans la gamme de quelques millisecondes. De plus, nous observons une forte dépendance de $\tau_{short}$ avec la taille de l'échantillon. La relaxation $\tau_{short}$ varie selon le montage expérimental utilisé, elle est plus rapide dans « setup I » et elle est très lente dans « setup III ». Ces deux points nous indiquent que probablement nous ne mesurons pas uniquement une relaxation qui dépend des processus spin-phonon. Le temps de relaxation $\tau_{short}$ est très probablement un mélange entre la relaxation thermique $\tau_{long}$ et la « vraie » relaxation rapide spin-phonon que nous cherchons à étudier.

De plus, $\tau_{short}$ dépend beaucoup de la taille de l'échantillon. Pour des petits cristaux dans le « setup I » et « setup II » nous observons des temps de relaxation plus courts ($\tau_{short} \approx 2$ ms) qu'avec les grands cristaux dans « setup II », « setup III » et « setup IV » ($\tau_{short} \approx 10$ ms). Le fait que le temps de relaxation dans le cas du grand cristal partiellement irradié (« setup III ») donne une valeur intermédiaire est probablement connecté au volume soumis aux micro-ondes. Ce volume irradié dans le « setup III » est certainement situé entre le volume du petit cristal (« setup I ») et celui du grand cristal (« setup II »). Une explication de cette proportionnalité entre le volume irradié et le temps de relaxation $\tau_{short}$ semble être difficile. Qualitativement, on pourrait imaginer que l'énergie fournie par les micro-ondes au système de spins dans le cristal est à peu près proportionnel au volume irradié et par conséquent que le nombre de phonons dans le cristal augmente également avec cette énergie transmise par les micro-ondes, ce qui entraîne des effets de relaxation thermique plus prononcés.

Pour pouvoir mesurer les interactions spin-phonon à travers les courbes de relaxation d'aimantation il faut diminuer les longueurs des impulsions de micro-ondes et éviter tout chauffage du cristal. Avec les impulsions très courtes à l'échelle de la nanoseconde le système de spins n'est pas chauffé et les mesures du temps de relaxation $\tau_{short}$ montrent également un comportement oscillatoire qui dépend des résonances magnétiques de la molécule. La grande différence – contrairement aux mesures avec des impulsions à l'échelle de la milliseconde – est le temps de relaxation très rapide à l'échelle de la nanoseconde. Ces impulsions très rapides nous permettent alors d'éviter des processus de relaxation thermique lente et elles sont susceptibles de sonder des processus extrêmement rapides.

Malheureusement il nous paraît que l'élément limitant de nos mesures soit la sonde à effet Hall, puisque nous ne pouvons pas mesurer des relaxations plus rapides que 300 ns, ce qui correspond exactement au temps de réponse interne de la sonde.

### 6.2.6 Comparaison avec d'autres études expérimentales

Il existe de nombreux travaux expérimentaux dans le domaine du magnétisme moléculaire qui s'intéressent à la dynamique de spin induit par des micro-ondes impulsionnelles.

Les travaux de Bal et collaborateurs sont similaires à nos expériences : ils étudient également la dynamique de spin de $Fe_8$ et leurs expériences, résultats et modèles théoriques se recouvrent parfois avec les nôtres. [69, 80, 84–86] Dans leurs expériences ils essaient d'induire des transitions de spin à l'aide de micro-ondes impulsionnelles, d'étudier la dynamique de spin avec des mesures magnétiques et de trouver des modèles théoriques appropriés. Dans leurs travaux récentes [85, 86] ils présentent des résultats obtenus avec des impulsions de micro-ondes de longueur de quelques millisecondes. La dynamique de l'aimantation et les processus de relaxation associés se passent à une échelle de temps de quelques millisecondes, ce qu'ils expliquent vaguement par des effets thermiques dans l'échantillon et des effets de déséquilibre entre les spins et les phonons. Récemment ils ont publié un article qui propose un modèle théorique qui explique leurs observations de la dynamique de spin en introduisant de manière explicite un *phonon bottleneck* qui est à l'origine de la dynamique lente de l'aimantation. [69]

Compte tenu des nombreuses expériences de Bal et collaborateurs il semble que l'utilisation des impulsions longues de micro-ondes de hautes puissances sur $Fe_8$ implique inévitablement l'apparition d'un *phonon bottleneck*.

Ces explications sont soutenues par les expériences de de Loubens et collaborateurs [87] sur un aimant moléculaire différent. Dans leurs études de la dynamique de spin sous irradiation de micro-ondes continues ils ont observé des temps caractéristiques de relaxation de l'aimantation qui ne peuvent être expliqués qu'avec un modèle qui contient un *phonon bottleneck*. C'est finalement la dynamique lente du *phonon bottleneck* qui cache tous les autres processus d'interaction spin-phonon plus rapides.

Très récemment Schlegel et collaborateurs ont effectué des expériences employant des micro-ondes très courtes à l'échelle de la nanoseconde. [88] Leurs expériences sur des systèmes dilués d'aimants moléculaires ont montré une dynamique rapide des spins, qui n'était pas affectée par des effets thermiques.

Une possibilité de réduire les effets gênants d'un *phonon bottleneck* est l'emploi de systèmes de spins dilués. En effet, en réduisant le nombre de spins dans le système on diminue la chaleur spécifique des spins par rapport à la capacité calorifique des phonons, ce qui rend plus difficile d'activer un *phonon bottleneck*. Même avec des micro-ondes puissantes il n'y aura pas de raison dans un système de spins dilués qu'un *phonon bottleneck* apparaisse.

L'autre possibilité pour éviter un *phonon bottleneck* consiste à utiliser des impulsions de micro-ondes de longueur très courte. Ainsi, les spins ne sont excités que très faiblement

par les micro-ondes, et le nombre de phonons produits lors de la relaxation des spins reste faible. La température des phonons et des spins ne change pas et un *phonon bottleneck* n'apparaît pas.

### 6.2.7 Conclusions

Pour conclure cette partie de l'étude de la dynamique de l'aimantation par des courbes de relaxation en temps réel nous récapitulons les points essentiels des chapitres précédents.

L'utilisation des impulsions de micro-ondes de longueur de l'ordre de quelques millisecondes nous a posé des grands problèmes concernant l'étude de la dynamique rapide de l'interaction spin-phonon. La dynamique de l'aimantation est finalement dominée par l'effet de *phonon bottleneck* et tous les processus de relaxation rapide sont écrantés et leur observation directe devient impossible.

Il nous paraît relativement compliqué de travailler avec un modèle qui prend en compte toutes les interactions dans le cristal, tels que tous les processus spin-phonon et spin-spin, ainsi que de modéliser le couplage thermique avec un bain extérieur en incluant un effet de *phonon bottleneck*. Le nombre de paramètres inconnus nous semble relativement élevé dans ce genre de problème et la possibilité de faire remonter les paramètres essentiels des processus rapides (autre que le temps caractéristique du *phonon bottleneck*) reste assez limitée.

Une solution pour étudier la dynamique rapide d'un système de spin en interaction avec son environnement en dehors des effets thermiques, pourrait être l'emploi des impulsions de micro-ondes extrêmement courtes pour éviter toute sorte de chauffage du cristal. L'absence de tous les effets thermiques gênants offre alors la possibilité d'étudier directement des effets de relaxation rapide de l'aimantation.

Nous présenterons dans les sous-chapitres 6.4 et 6.5 des techniques d'irradiation avec des micro-ondes à l'échelle de quelques dizaines de nanosecondes. À l'aide de ces impulsions très courtes et de la magnétométrie Hall nous étudions la dynamique rapide de l'interaction spin-phonon et spin-spin résolue en temps par une technique stroboscopique en absence de tous les effets thermiques gênants.

## 6.3 Diffusion de spin

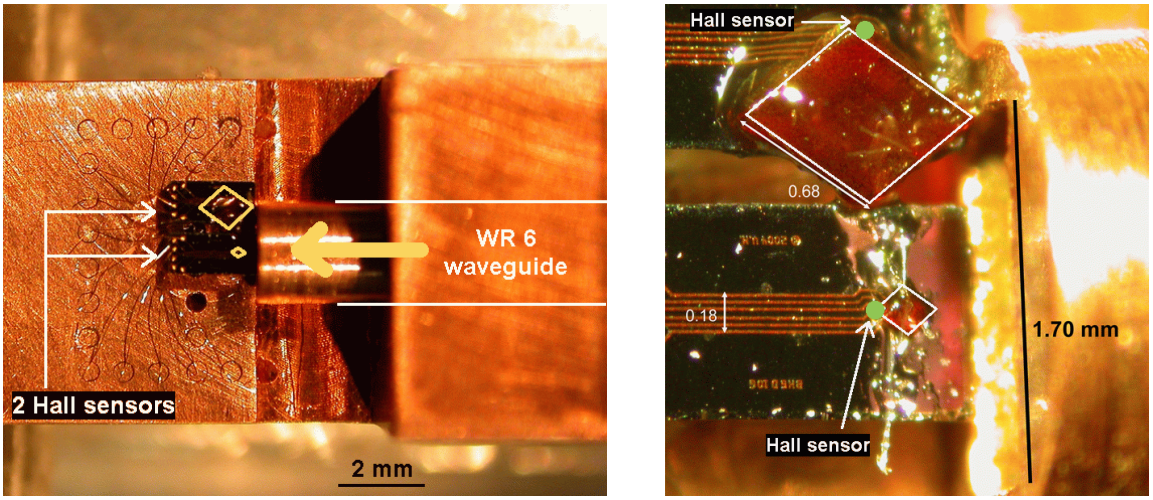
La section précédente sur la relaxation de l'aimantation par des processus spin-phonon a montré que ce type de relaxation d'une molécule en interaction avec son environnement se passe très rapidement et qu'il existe des processus de relaxation thermique pertinents. Par ailleurs, ces interactions rapides sont complétées par l'interaction dipolaire entre les spins moléculaires. Cette interaction spin-spin est décrite par un temps caractéristique $\tau_2$ et elle permet aux spins d'échanger de l'énergie entre eux et de basculer d'un état quantique vers un autre. Ce processus d'interaction spin-spin qui est à l'origine du transport spatial de l'énergie dans un cristal s'appelle la diffusion de spin. [30] Nous présentons dans la suite des observations expérimentales de ce phénomène.

### 6.3.1 Description expérimentale

Notre montage expérimental pour la diffusion de spin consiste en deux sondes à effet Hall indépendantes, comme présenté dans les figures 6.11(a) et 6.11(b). Sur les sondes sont placés deux cristaux de $Fe_8$ de tailles très différentes ($160 \times 180 \times 100 \mu m^3$ et $680 \times 570 \times 170 \mu m^3$) et un guide d'onde rectangulaire WR-6 permet d'irradier simultanément les deux échantillons. Dans ce montage expérimental le grand cristal est placé latéralement par rapport à la sortie du guide d'onde (« setup III ») et le petit cristal se trouve au centre de l'ouverture du guide d'onde (« setup II »). Une vue globale du montage expérimental est donnée dans la figure 6.11(a). Pour étudier des effets de diffusion de spin, la sonde à effet Hall du grand cristal ne se trouve pas exactement en dessous de l'échantillon mais elle est décalée vers la partie non-irradiée du cristal, comme indiqué dans la figure 6.11(b).

Cette particularité du montage expérimental – de séparer spatialement l'endroit d'irradiation de l'endroit de détection magnétique – donne la possibilité d'irradier le grand cristal d'un côté et de regarder la dynamique de l'aimantation de l'autre côté du cristal, qui n'est pas touché par les micro-ondes. Le deuxième cristal plus petit dans la position centrale nous permet de comparer les résultats expérimentaux et de justifier un effet de diffusion de spin.

Ce montage expérimental nous permet alors d'enregistrer simultanément des courbes d'aimantation des deux échantillons dans exactement les mêmes conditions expérimentales (fréquence et intensité des micro-ondes, longueur d'impulsion des micro-ondes, champ magnétique externe, température, couplage thermique) et de les comparer. En particulier ce montage expérimental nous permet de comparer les effets de diffusion de spin dans les deux cristaux. En effet, une impulsion courte de micro-ondes permet d'exciter les spins dans les deux cristaux de manière contrôlée et cette excitation se propage à l'intérieur du cristal par l'interaction dipolaire des spins. Les effets éventuels de diffusion de spin sur l'aimantation




(a) (b)

FIG. 6.11: *Montage expérimental pour l'étude de la diffusion de spin.*
*(a) Porte échantillon pour l'étude de la diffusion de spin. Il est composé de deux sondes à effet* HALL *avec un cristal de* $Fe_8$ *sur chacune. Le guide d'onde (à droite) irradie les deux échantillons.*
*(b) Vue détaillée avec les grandeurs caractéristiques. Les deux cristaux ont des tailles de* $160 \times 180 \times 100 \mu m^3$ *et* $680 \times 570 \times 170 \mu m^3$*. À droite on aperçoit le guide d'onde qui irradie partiellement le grand cristal et qui éclaire complètement le petit cristal. Les zones actives des sondes à effet* HALL *sont marquées par les deux points verts (•).*

vont être plus marqués pour des échantillons plus grands et pour une irradiation de micro-ondes très hétérogène. Pour ces raisons nous attendons des effets prononcés pour le grand cristal, qui est irradié de manière très hétérogène par les micro-ondes. Par contre, pour le petit cristal les effets de diffusion de spin devront être beaucoup plus petits, puisque l'irradiation des micro-ondes se fait d'une manière quasiment homogène sur tout le cristal.

Les expériences sont effectuées avec plusieurs fréquences des micro-ondes entre 116 GHz et 119 GHz et dans la gamme de température entre $T = 1.8$ K et $T = 4$ K. Nous nous plaçons toujours à la transition entre les niveaux $m = -10$ et $m = -9$, c'est-à-dire pour une fréquence des micro-ondes $f = 116$ GHz à un champ magnétique $\mu_0 H = 0.11$ T, pour $f = 117$ GHz à $\mu_0 H = 0.15$ T, $f = 118$ GHz à $\mu_0 H = 0.18$ T et pour $f = 119$ GHz à $\mu_0 H = 0.22$ T . L'excitation des spins se fait avec des impulsions de micro-ondes avec des largeurs comprises entre 10 $\mu$s et 10 $ms$.

### 6.3.2 Résultats

La méthode expérimentale de détection des effets de diffusion de spin consiste à regarder la courbe d'aimantation en fonction du temps $\Delta M(t)$ pendant et après l'irradiation avec une impulsion de micro-ondes pour les deux échantillons simultanément. L'aimantation du grand cristal ne commence pas immédiatement après la fin de l'impulsion de micro-ondes avec la relaxation vers l'équilibre mais la courbe $\Delta M(t)$ montre un minimum caractéristique (un « dépassement de l'aimantation » également appelé « overshooting »). Pourtant la courbe $\Delta M(t)$ pour le petit cristal est très différente. Le minimum de $\Delta M(t)$ n'est pas aussi prononcé et la relaxation de l'aimantation commence quasiment tout de suite après la fin de l'impulsion des micro-ondes (c.f. Fig. 6.12).

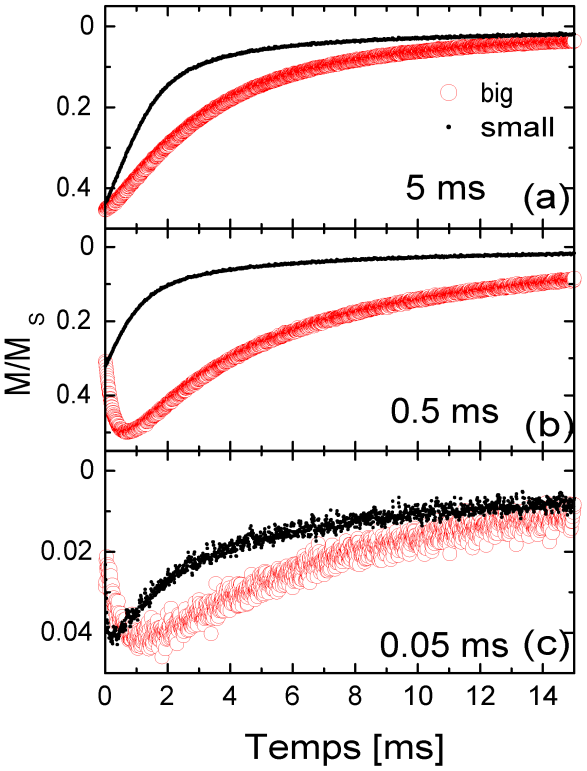



FIG. *6.12: Courbe d'aimantation $\Delta M(t)$ pour deux cristaux de taille différente. Le point t=0 est égal à la fin de l'impulsion des micro-ondes. On s'aperçoit que l'effet de « overshooting » est beaucoup plus prononcé sur le grand cristal que sur le petit.*

Nous étudions dans la suite l'effet de « overshooting » en fonction de la température et en fonction de la largeur des impulsions des micro-ondes. Pour cela nous définissons un temps caractéristique $\tau_{diff} = t_0 - t_{min}$ qui est la différence temporelle entre la fin de l'impulsion des micro-ondes $t_0$ et le minimum de la courbe d'aimantation $dM_{min} = dM(t_{min})$. Ces études sont faites sur les deux cristaux en utilisant quatre fréquences différentes et en se plaçant toujours dans la condition de l'absorption résonante des micro-ondes. Tous les résultats expérimentaux sont rassemblés dans la figure 6.13.

Nous constatons que le dépassement de l'aimantation est toujours plus important sur le grand cristal que sur le petit. Nous observons un dépassement maximal de l'aimantation de $\tau_{diff} = 2.5$ ms pour le grand cristal, tandis que le petit cristal nous donne une valeur maximale de $\tau_{diff} = 1$ ms. Les résultats pour les quatre fréquences différentes sont quasiment identiques du point de vue de leur dépendance en température et en largeur

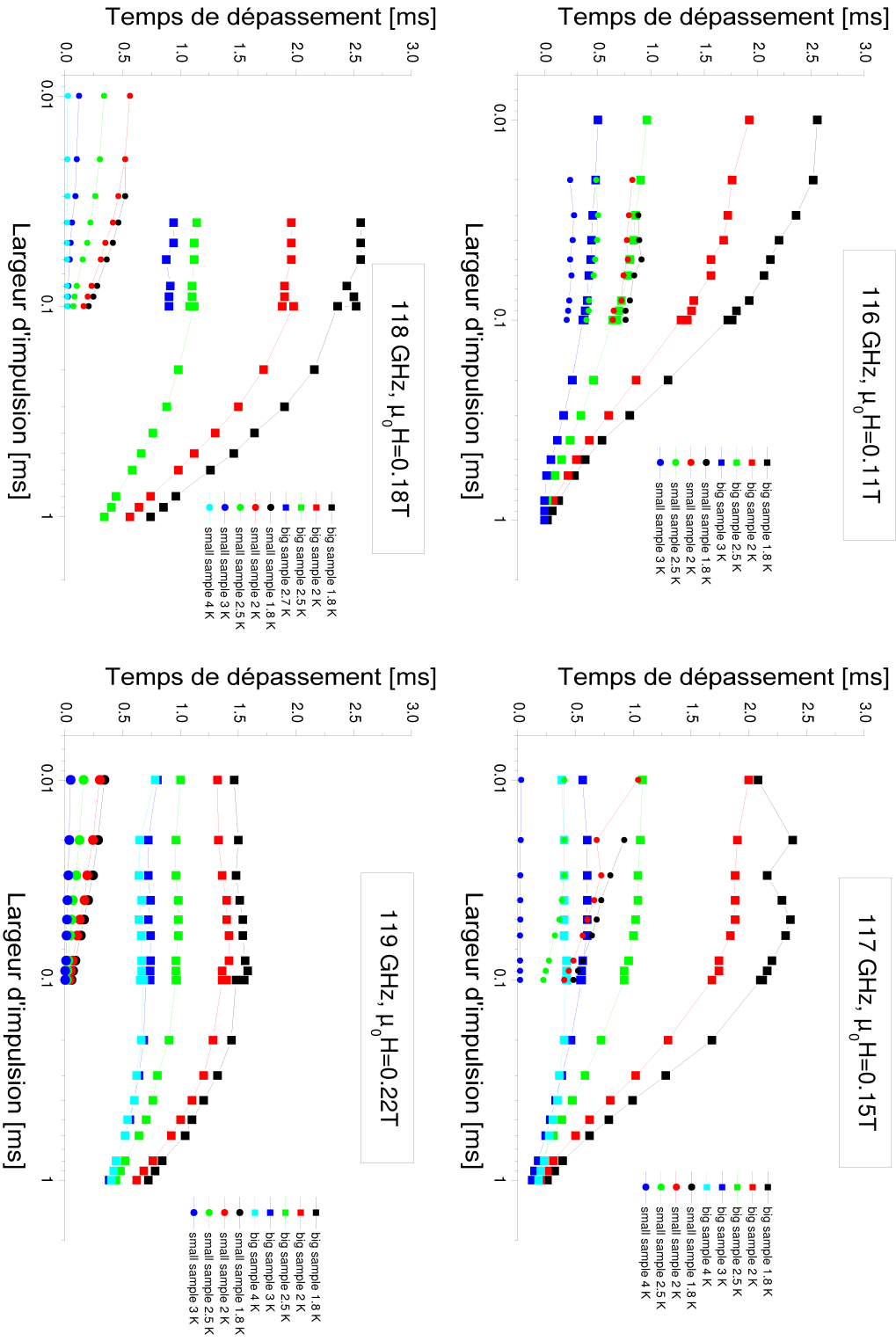



FIG. *6.13: Résultats sur l'expérience de la diffusion de spin. Les temps de dépassement de l'aimantation sont tracés en fonction de la largeur des impulsions. Les carrés représentent les résultats sur le grand cristal, les cercles sont liés au petit cristal.*

des impulsions des micro-ondes. Il y existe une dépendance très forte en température, qui fait qu'en augmentant la température de 1.8 K à 4 K l'effet de « overshooting » diminue fortement. Même des petites variations de température entre 1.8 K et 2 K se traduisent par un effet considérable sur le temps de dépassement $\tau_{diff}$.

La dépendance en largeur des impulsions des micro-ondes est également très prononcée. Pour des impulsions plus petites l'effet du dépassement de l'aimantation est plus marqué. Pourtant pour des impulsions très larges l'effet de « overshooting » diminue beaucoup et à partir d'une largeur des impulsions de $p \approx 1$ ms cet effet n'est guère observable.

### 6.3.3 Discussions

L'effet expérimental de dépassement de l'aimantation peut être bien expliqué dans le cadre de la diffusion de spin dans le cristal.

Une *estimation très grossière* nous donne l'ordre de grandeur de l'interaction dipolaire entre les spins voisins dans le cristal. En supposant que la diffusion de spin se fasse de manière homogène dans le cristal on peut approximer le temps caractéristique d'interaction spin-spin $\tau_2$ par

$$\frac{L_{diff}}{\tau_{diff}} \leq \frac{L_{spin-spin}}{\tau_2} \tag{6.3}$$

La distance de diffusion est donnée approximativement par la dimension latérale du cristal (distance entre point d'excitation des micro-ondes et la position de la sonde à effet Hall). A basse température le grand cristal montre un temps de dépassement $\tau_{diff} \approx 2$ ms et une longueur de diffusion $L_{diff} \approx 0.7$ mm. Pour le petit cristal on a des valeurs typiques de $\tau_{diff} \approx 0.5$ ms et $L_{diff} \approx 0.2$ mm. Grâce au calcul avec $L_{diff} \approx 0.5\ mm$, $\tau_{diff} \approx 1\ ms$ et la distance entre les spins $L_{spin-spin} \approx 1\ nm$ (la distance intermoléculaire dans le cristal) nous obtenons un temps caractéristique $\tau_2 \leq 2$ ns.

Par ailleurs l'interaction dipolaire dans un cristal de $Fe_8$ entre des voisins plus proches est de l'ordre de grandeur de $E \approx 0.1$ K. [73–76] Ceci correspond à un temps caractéristique d'interaction $\tau_2 = \frac{E}{h} \lesssim 1$ ns. Nous retrouvons donc bien le même ordre de grandeur par les calculs théoriques que par nos expériences.

La forte dépendance en température est probablement due à des processus thermiquement activés. Effectivement, en augmentant la température la capacité calorifique des phonons augmente rapidement et les processus de relaxation spin-phonon gagnent en importance. C'est pour ça que l'effet de « overshooting » disparaît aux températures élevées.

Par rapport aux processus d'interaction entre spins et phonons qui se produisent à l'échelle de quelques centaines de nanosecondes les interactions dipolaires entre les spins se passent donc très rapidement à l'échelle de la nanoseconde.

Il faut noter que dans nos expériences précédentes nous avons travaillé souvent avec des petits cristaux et des impulsions des micro-ondes supérieures à 1 ms. Alors cet effet était toujours trop minuscule pour le percevoir.

### 6.3.4 Comparaison avec d'autres études expérimentales et conclusions

L'effet de « overshooting » a été observé, publié et discuté dans le système moléculaire de $Fe_8$ par un de nos compétiteurs [85, 86]. Les effets que Bal et ses collaborateurs ont observés dans leurs expériences sont très similaires à nos résultats expérimentaux. La figure 6.14 montre des courbes d'aimantation en fonction du temps de leurs expériences. Si l'on compare la forme des courbes d'aimantation, le temps de dépassement et sa dépendance en température avec nos résultats, il paraît évident que nous regardons le même phénomène physique. Pourtant, l'explication quantitative de ce phénomène physique proposée par Bal et collaborateurs est très différente de la nôtre. Bal et collaborateurs proposent un modèle théorique pour décrire des effets liés au déséquilibre entre le système des spins et les phonons à basse température. [86] Pourtant l'effet de « overshooting » reste quasiment inexpliqué par leur modèle (qui évidemment n'inclut pas l'effet de diffusion de spin).

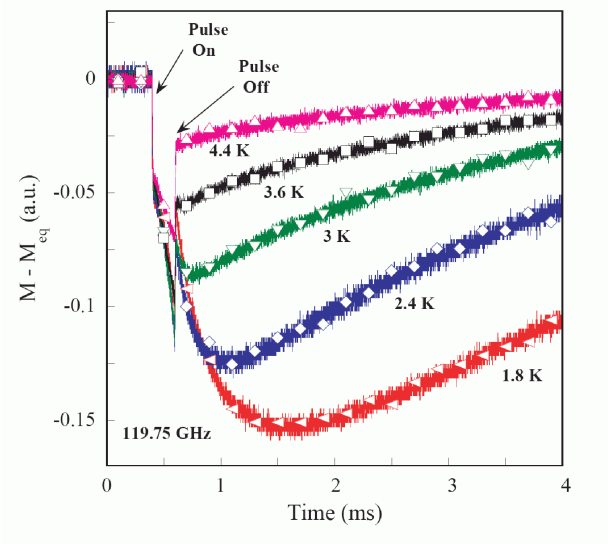



Fig. *6.14: Décroissance de l'aimantation d'un échantillon de* $Fe_8$ *pendant l'irradiation avec des micro-ondes d'une fréquence de* 119.75 *GHz et une longueur d'impulsion de* 0.2 *ms. L'effet de « overshooting » est expliqué par* Bal *et al. par un effet de déséquilibre entre le système de spins et les phonons dans le cristal. (Image extraite de [85])*

En tous cas, il ne nous paraît pas évident comment on pourrait expliquer cet effet de « overshooting » uniquement par un effet de déséquilibre entre le système de spins et les phonons dans le cristal. D'un point de vue de la conservation de l'énergie, il paraît difficile d'imaginer comment l'aimantation pourrait encore décroître lorsqu'on ne fournit plus d'énergie aux spins par l'extérieur. Dès que l'on arrête les micro-ondes les spins ne sont plus excités et les phonons se thermalisent vers l'extérieur, donc il nous semble difficile d'imaginer un mécanisme qui pourrait encore entraîner une décroissance de l'aimantation après la fin de l'impulsion de micro-ondes.

De ce point de vue nous pensons que l'effet de diffusion de spin explique avec une précision suffisante l'effet de « overshooting » . Qualitativement cet effet devient de plus

en plus important que la taille du cristal est grande et que l'irradiation du cristal est hétérogène. Une explication de cet effet de manière théorique nous paraît très compliquée, car il faudrait modéliser nos seulement les interactions entre spins, phonons, et bain de phonons, mais aussi prendre en compte des effets de diffusion spatiale dans le cristal. Ceci nécessite une connaissance de tous les paramètres de toutes les interactions entre spins et phonons dans le cristal, ce qui est hors propos de cette thèse.

Le défi expérimental consiste donc à utiliser les cristaux les plus petits possibles pour éviter toute sorte de déformation gênante des courbes d'aimantation par des effets de diffusion de spin. Pourtant l'amplitude du signal magnétique ne nous permet pas d'utiliser des cristaux sub-micrométriques avec les sondes à effet Hall. En général, l'effet de diffusion de spin est d'autant plus faible que le point d'excitation des micro-ondes et le point de la mesure locale avec la sonde à effet Hall sont proches.

## 6.4 Expérience *hole burning*

### 6.4.1 Description générale

La méthode de « hole burning » (*creusement de trou*) est une technique qui utilise deux impulsions de micro-ondes très courtes et qui permet de regarder en détail la diffusion de l'énergie du système de spin vers son environnement. Dans le cas d'une raie d'absorption élargie de manière inhomogène, la première impulsion de micro-ondes excite seulement une partie de tous les spins dans le cristal et elle creuse un trou dans une raie d'absorption. La deuxième impulsion de micro-ondes permet ensuite de sonder l'évolution du trou en fonction du temps et de déduire un temps caractéristique de diffusion d'énergie. [89]

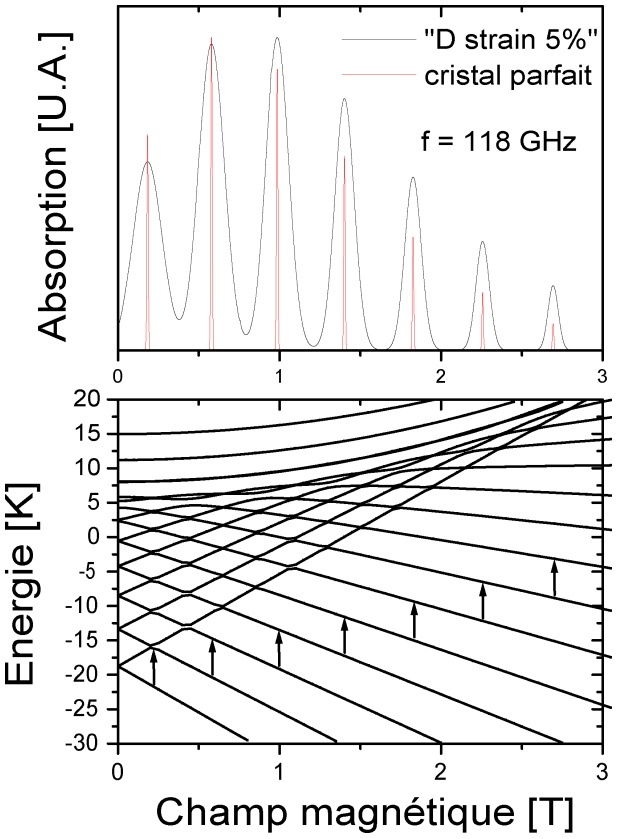



FIG. *6.15: (en haut) Diagramme théorique des absorptions des micro-ondes de fréquence $f = 118$ GHz en fonction du champ magnétique appliqué. La largeur des pics est due au désalignement des molécules et donc à une distribution des paramètres $D$ et $E$. La simulation était faite avec* EASYSPIN *[32].*
*(en bas) Diagramme de* ZEEMAN *avec les transitions pour une fréquence des micro-ondes $f = 118$ GHz.*

Dans nos expériences nous regardons la transition de spin entre deux niveaux $m_S$ et $m_S + 1$ pour une fréquence de micro-ondes de $f = 118$ GHz. Le champ magnétique appliqué varie selon la transition que l'on veut regarder. Les premières résonances de la molécule apparaissent au champ magnétique $\mu_0 H \approx 0.2;\ 0.6;\ 1; \ldots$ T comme indiqué dans le diagramme de ZEEMAN dans la figure 6.15.

Les pics d'absorption dans le cristal de $Fe_8$ sont assez larges ($\Delta_{FWHM} \approx 0.1$ T), ce qui est dû à un élargissement inhomogène des raies d'absorption. Cet élargissement inhomogène a son origine dans un désalignement des molécules dans le cristal, autrement dit dans une distribution des paramètres d'anisotropie $D$, $E$ et $g$. Cette distribution des paramètres du hamiltonien est autour de quelques pour cent [90]. La figure 6.15 montre une simulation des pics d'absorption avec une distribution des paramètres

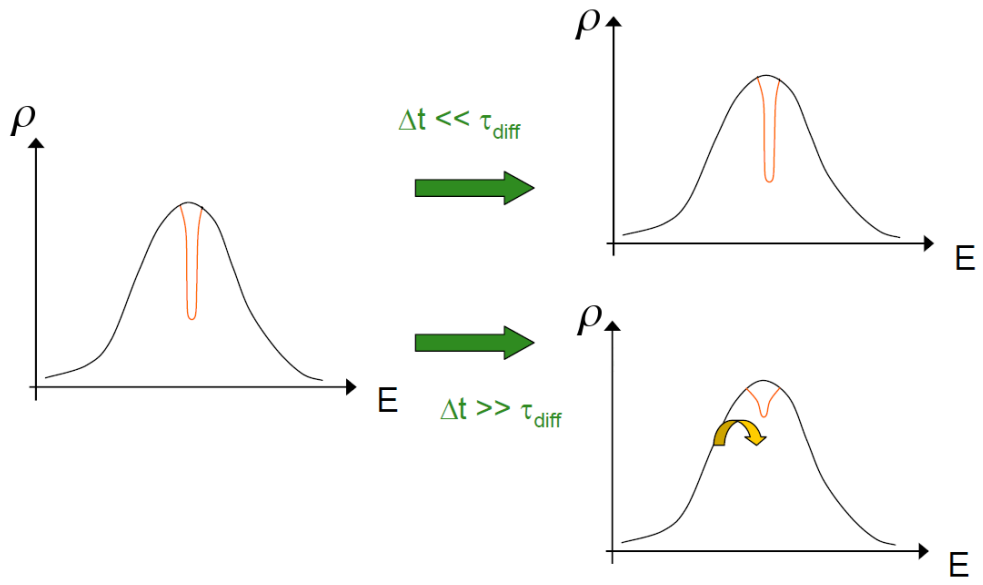



FIG. *6.16: Description schématique de l'expérience « hole burning » en regardant l'élargissement inhomogène d'une raie d'absorption (i.e. densité spectrale de l'absorption en fonction de l'énergie des micro-ondes). La première impulsion de micro-ondes (à gauche) creuse un trou dans le pic d'absorption élargi de manière inhomogène. Ensuite la deuxième impulsion (à droite) réexcite les mêmes spins. En fonction du temps après la première impulsion de micro-ondes le trou se remplie au fur et à mesure. Après un décalage $\Delta t$ entre les deux impulsions de micro-ondes on observe donc une absorption faible (pour $\Delta t \ll \tau_{diff}$) ou forte (pour $\Delta t \gg \tau_{diff}$) pour la deuxième impulsion.*

d'anisotropie $D$ et $E$ de cinq pour cent, avec lesquels on retrouve un spectre d'absorption, qui est compatible avec les expériences.

Les pics d'absorption sont beaucoup plus étendus que la largeur en fréquence des micro-ondes. Donc les micro-ondes d'une fréquence donnée n'excitent qu'une partie des molécules dans le cristal, notamment celles qui ont un alignement approprié. Par conséquent les micro-ondes creusent un trou dans la distribution des spins. Ce phénomène est connu sous le nom de « hole burning ».

L'énergie des impulsions de micro-ondes est absorbée localement dans le cristal par les molécules qui se trouvent dans la condition de résonance. De manière générale, ces molécules en résonance sont entourées par des molécules qui ne se trouvent pas en résonance avec les micro-ondes. Par conséquent l'excitation de spin peut passer de la molécule en résonance vers un spin hors résonance simplement par interaction spin-spin dipolaire. Cette diffusion de l'excitation de spin de la molécule en résonance vers son environnement peut être vue comme une diffusion de l'énergie dans le cristal. Après la diffusion de l'excitation, la molécule en résonance devient de nouveau susceptible d'absorber des micro-ondes et elle

peut être réexcitée par une nouvelle impulsion de micro-ondes. Le temps qu'il faut pour la diffusion de l'excitation peut être étudié par la méthode de « hole burning ».

### 6.4.2 Principe de mesure

Nous mesurons des courbes d'aimantation en fonction du temps en présence de deux impulsions de micro-ondes très courtes (typiquement de l'ordre de 15 ns à 60 ns). L'écart entre ces deux impulsions varie de 0 ns à 300 ns dans nos expériences (avec une résolution temporelle meilleure que la nanoseconde, qui est donnée par le générateur des impulsions). Le décalage des impulsions est défini par la différence temporelle entre les impulsions $\Delta t = t_{debut2} - t_{fin1}$. Les courbes de l'aimantation sont toujours mesurées à basse température autour de $T = 2$ K et avec une fréquence des micro-ondes $f = 118$ GHz. La longueur des impulsions de micro-ondes est choisie d'être la plus courte possible autour de quelques dizaines de nanosecondes.

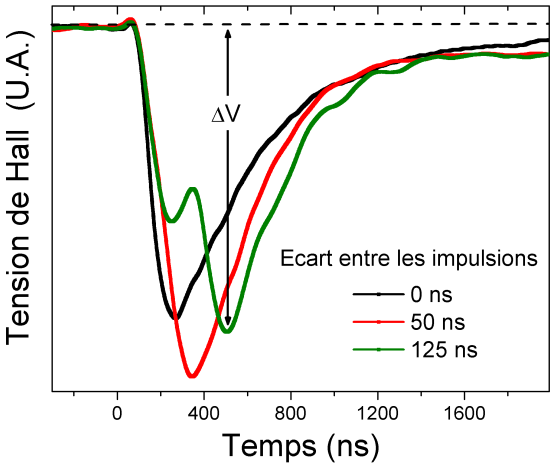



FIG. *6.17: Courbes de l'aimantation en fonction du temps pour une fréquence des micro-ondes de $f = 118$ GHz, une largeur des deux impulsions de $p_1 = p_2 = 15$ ns et un champ magnétique de $\mu_0 H \approx 0.2$ T. Les trois courbes sont associées à des décalages entre les deux impulsions $\Delta t$ de 0 ns, 50 ns et 150 ns. La première impulsion commence toujours à $t = 0$.*

Dans nos expériences nous nous intéressons particulièrement aux effets créés par la deuxième impulsion de micro-ondes. Cet effet de la deuxième impulsion est défini par la différence entre la tension de HALL à l'équilibre sans micro-ondes $V_{eq}$ et le pic de la tension de HALL associé à la deuxième impulsion $V_2$.

$$\Delta V = V_2 - V_{eq} \tag{6.4}$$

L'amplitude de décroissance de la tension de HALL $\Delta V$ est proportionnelle à la variation de l'aimantation pendant l'impulsion $\Delta M$. Et comme la variation de l'aimantation $\Delta M$ est proportionnelle au nombre de spins excités, $\Delta V$ contient alors des informations sur la quantité de spins dans le niveau fondamental. Par conséquent $\Delta V$ est sensible au nombre de spins qui ont été excités par la première impulsion et qui sont relaxés vers le niveau fondamental. Pour étudier l'effet de « hole burning » nous traçons alors $\Delta V$ en fonction de l'écart $\Delta t$ entre les impulsions de micro-ondes.

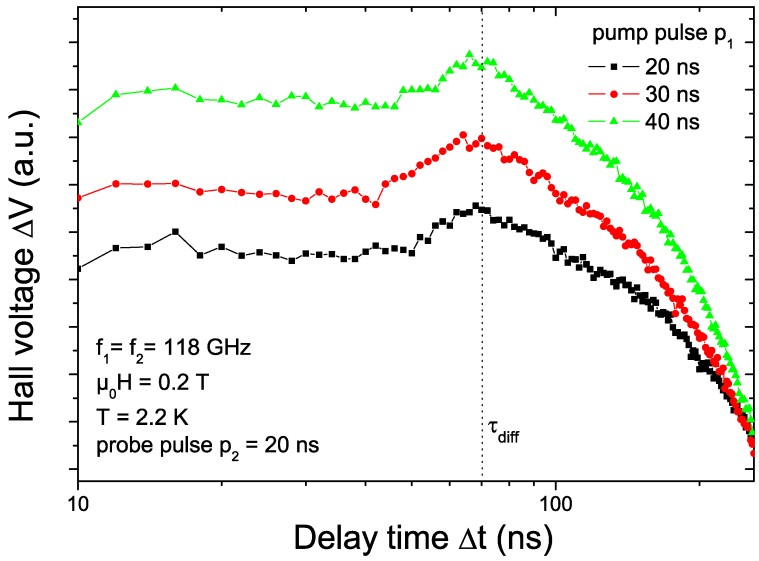



FIG. *6.18: $\Delta V$ en fonction de l'écart entre les deux impulsions de micro-ondes $\Delta t$ pour différentes longueurs de la première impulsion de micro-ondes. Le champ magnétique est $\mu_0 H = 0.2$ T, la fréquence des micro-ondes est $f = 118$ GHz qui est associée à la transition $m_S = -10 \rightarrow -9$.*

La figure 6.17 montre également que la résolution temporelle de notre montage expérimental ne nous permet pas de suivre l'excitation par des impulsions de micro-ondes à l'échelle de la nanoseconde. Les courbes d'aimantation sont relativement arrondies et elles ne montrent pas de sauts abrupts. La courbe associée à un décalage des impulsions de $\Delta t = 50$ ns ne montre pas deux pics d'absorption séparés, mais un pic d'absorption large. Apparemment la sonde à effet HALL ne possède pas la résolution temporelle suffisante pour séparer les deux impulsions. Elle intègre sur un certain intervalle de temps ce qui cause les pics d'absorption plutôt larges. Une autre explication pourrait être un effet de diffusion de spin. Comme la sonde à effet HALL se trouve toujours un peu décalée par rapport à la face avant du cristal, on pourrait imaginer que l'excitation de spin (en termes de variation du signal magnétique) met quelque temps pour arriver directement à la sonde.

### 6.4.3 Résultats et discussion

La figure 6.18 montre la dépendance de $\Delta V$ en fonction de l'écart entre les deux impulsions de micro-ondes $\Delta t$ pour différentes longueurs de la première impulsion. On observe sur toutes les courbes qu'à partir de $\Delta t \approx 70$ ns $\Delta V$ commence à augmenter considérablement. Pour un décalage beaucoup plus grand que $\Delta t \approx 100$ ns la courbe $\Delta V$ diminue progressivement, ce qui est dû à la séparation des deux impulsions.

L'augmentation de $\Delta V$ à partir d'un décalage de $\Delta t \approx 70$ ns peut être expliquée par l'effet de diffusion de l'énergie. Pour un écart entre les deux impulsions $\Delta t < 70$ ns, la première impulsion excite les spins du niveau fondamental, pourtant les spins se trouvent

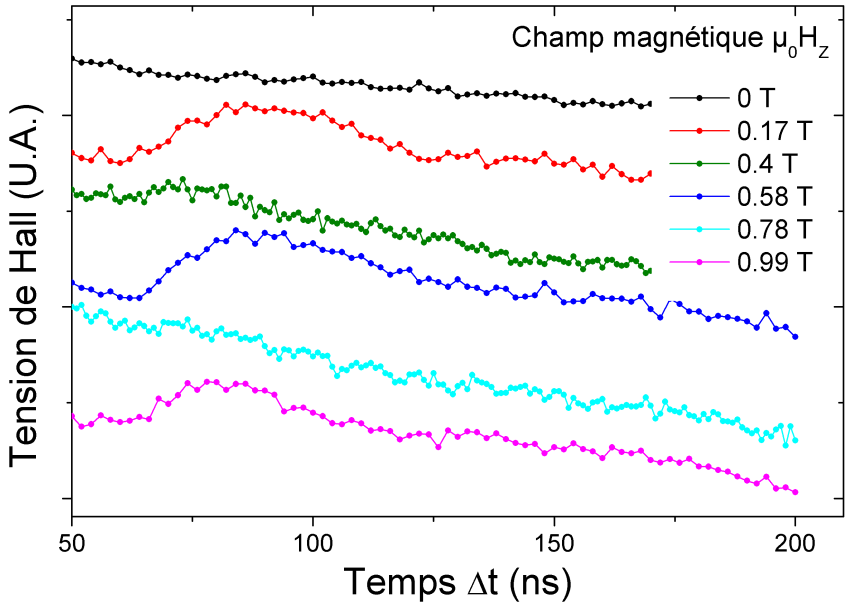



FIG. *6.19: $\Delta V$ en fonction de l'écart entre les deux impulsions de micro-ondes $\Delta t$ pour différents champs magnétiques appliqués (la longueur des impulsions est $p_1 = p_2 =$ 20 ns). La courbe avec $\mu_0 H = 0.17$ T est associée à la transition $m_S = -10 \rightarrow -9$, celle pour $\mu_0 H = 0.58$ T est associée à la transition $m_S = -9 \rightarrow -8$, celle pour $\mu_0 H = 0.99$ T est associée à la transition $m_S = -8 \rightarrow -7$. Les courbes ont la même échelle verticale et elles sont décalées verticalement pour une meilleure visibilité de leurs caractéristiques. Les courbes à $\mu_0 H = 0$ T, $\mu_0 H = 0.4$ T et $\mu_0 H = 0.78$ T ont été obtenues entre les résonances principales et donc ne montrent pas de signature de « hole burning ».*

toujours dans le niveau excité lorsque la deuxième impulsion de micro-ondes arrive. L'absorption $\Delta V$ liée à la deuxième impulsion reste donc relativement petite. Par contre $\Delta V$ commence à augmenter dès que les spins, qui ont été excités par la première impulsion, reviennent au niveau fondamental.

Nos expériences nous indiquent alors que le temps caractéristique pour remplir le trou dans la distribution de spin est autour de $\tau_{diff} \approx 70$ ns. Ça veut dire que l'interaction entre la partie des spins en résonance et des spins hors résonance se fait à une échelle de temps très rapide. L'origine de ce processus très rapide devrait être liée à une interaction dipolaire entre les spins.

À partir du temps caractéristique $\tau_{diff} \approx 70$ ns nous pouvons calculer une énergie caractéristique liée à ce processus ($E = h/\tau$) et nous pouvons supposer que cette énergie correspond à une interactions du spin macroscopique dans un champ magnétique $\mu_0 H$ créé par un autre spin ($E = g\mu_B \mu_0 H \cdot S$). Nous trouvons alors un champ magnétique de l'ordre de $\mu_0 H \approx 1$ mT, ce qui indique que nous regardons probablement une interaction du spin

macroscopique avec les spins nucléaires dans la molécule. En effet, le champ magnétique associé au couplage hyperfin du spin macroscopique $S = 10$ de la molécule $Fe_8$ est de l'ordre du millitesla. [74, 91]

La figure 6.19 montre la dépendance de $\Delta V$ en fonction de l'écart entre les deux impulsions de micro-ondes $\Delta t$ pour différents champs magnétiques appliqués. La fréquence des micro-ondes est $f = 118$ GHz et la longueur des deux impulsions est $p_1 = p_2 = 20$ ns. En effet, avec le champ magnétique nous pouvons sélectionner les niveaux de spin entre lesquels se passe la transition induite par les micro-ondes. À un champ magnétique de $\mu_0 H \approx 0.2;\ 0.6;\ 1$ T nous induisons des transitions entre les niveaux $m_S = -10 \rightarrow -9$, $m_S = -9 \rightarrow -8$ et $m_S = -8 \rightarrow -7$, respectivement. Pour les champs magnétiques $\mu_0 H \approx 0;\ 0.4;\ 0.8$ T quasiment toutes les molécules se trouvent hors résonance, et par conséquent l'absorption est quasiment nulle (en réalité même hors résonance on observe une petite absorption des micro-ondes ce qui pourrait être expliqué par un chauffage global de tous les spins par les micro-ondes).

Dans le cas des absorptions en résonance nous induisons donc une transition particulière des spins, ce qui entraîne l'apparition d'un trou dans la distribution des spins. Par conséquent nous observons bien sur ces courbes en résonance l'augmentation de $\Delta V$ associée à l'effet de diffusion d'énergie à un temps caractéristique de $\Delta t \approx 70$ ns. Par contre sur les courbes hors résonance où nous n'induisons pas de trou dans la distribution de spins nous n'observons pas cette augmentation caractéristique de $\Delta V$ à $\Delta t \approx 70$ ns.

### 6.4.4 Conclusions

Les expériences utilisant la technique « hole burning » montrent des signatures caractéristiques d'un processus de diffusion d'énergie. Une interprétation possible de ce processus qui se passe à une échelle de temps de $\tau_{diff} \approx 70$ ns peut être donnée par l'interaction hyperfine du spin macroscopique de la molécule.

Dans le cas d'une telle interaction hyperfine l'énergie du spin macroscopique ne diffuse pas réellement dans le cristal mais elle reste localisée autour de la molécule. Pour vraiment étudier comment l'énergie du système des spins sort du cristal il faut absolument considérer les processus d'interaction entre spins et phonons, ce que nous allons faire dans la section prochaine.

## 6.5 Expérience *pompe-sonde*

### 6.5.1 Description générale

La technique « pompe sonde » est une méthode expérimentale qui utilise deux impulsions de micro-ondes très courtes pour étudier le temps de vie d'un spin dans un niveau excité. Ce temps caractéristique semble être très intéressant à déterminer expérimentalement, puisqu'il est finalement lié fortement aux propriétés dynamiques de l'aimantation de la molécule. La détermination des temps de vie de différents niveaux de spin nous aide également à fixer le mécanisme physique qui est à l'origine de la relaxation de spin à basse température, ainsi qu'à obtenir une échelle de temps détaillée sur laquelle se passent ces processus de relaxation en fonction de différents paramètres extérieurs.

De loin, cette méthode ressemble beaucoup aux expériences de « hole burning ». La seule différence entre ces deux techniques est la fréquence de la deuxième impulsion des micro-ondes. Dans la technique « pompe sonde » nous utilisons deux diodes de Gunn qui produisent deux impulsions de micro-ondes avec des fréquences légèrement différentes (le montage expérimental est décrit en détail dans le chapitre 4). La première impulsion avec la fréquence plus haute pompe les spins d'un niveau $m_S - 1$ vers un niveau $m_S$. Après un certain décalage la deuxième impulsion avec une fréquence plus basse excite les spins du niveau $m_S$ vers le niveau $m_S + 1$. Ce montage expérimental nous permet alors de

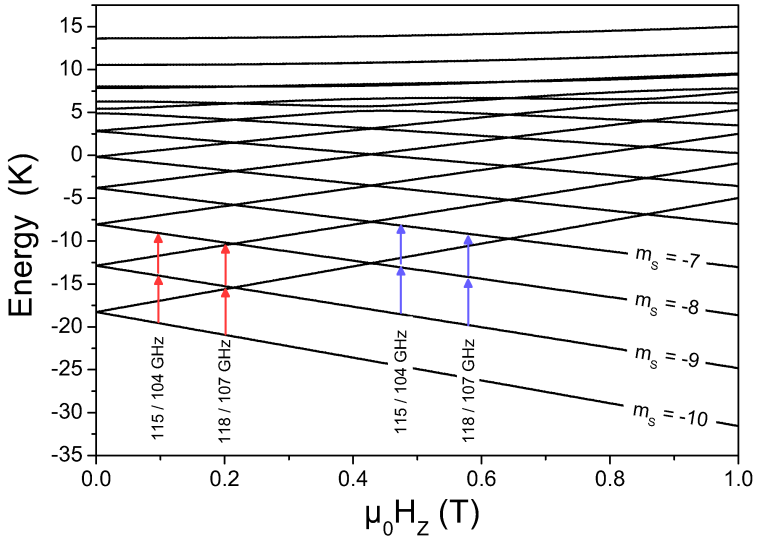



Fig. *6.20: Diagramme de* Zeeman *de* $Fe_8$ *avec le schéma des transitions "pompe-sonde". À* $\mu_0 H_z = 0.12$ *T les fréquences* $f_1 = 115$ *GHz et* $f_2 = 104$ *GHz mettent en résonance les niveaux d'énergie* $m_S = -10 \rightarrow -9$ *et* $m_S = -9 \rightarrow -8$*, respectivement. À* $\mu_0 H_z = 0.48$ *T ce sont les niveaux* $m_S = -9$*,* $m_S = -8$ *et* $m_S = -7$*. À* $\mu_0 H_z = 0.2$ *T et à* $\mu_0 H_z = 0.56$ *T on travaille avec les fréquences* $f_1 = 118$ *GHz et* $f_2 = 107$ *GHz.*

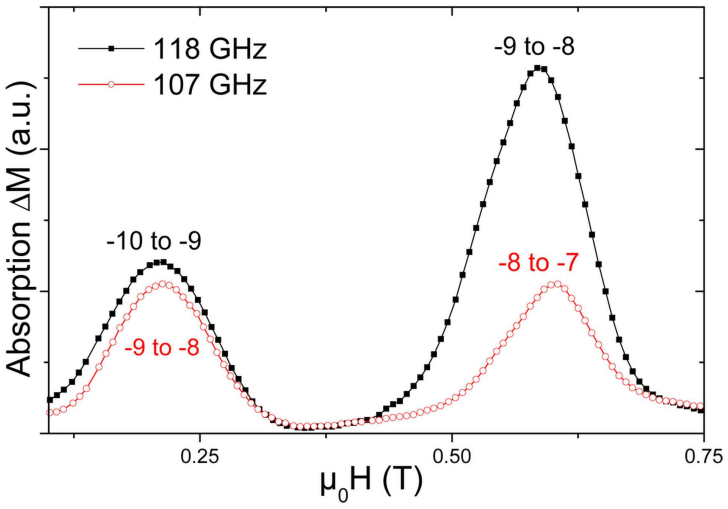



FIG. *6.21: Les spectres d'absorption expérimentaux pour les fréquences de micro-ondes $f_1 = 118$ GHz et $f_2 = 107$ GHz en fonction du champ magnétique longitudinal. On retrouve les pics d'absorption vers $\mu_0 H_z = 0.2$ T et $\mu_0 H_z = 0.56$ T.*

déterminer *directement* le temps de vie des niveaux excités, ce qui n'a jamais été fait avec un aimant moléculaire et de déduire des paramètres dynamiques de la molécule, comme l'intensité de couplage entre spins et phonons et la vitesse du son dans un cristal de $Fe_8$.

Pour déterminer la dynamique rapide entre spins et phonons dans l'aimant moléculaire $Fe_8$, d'autres techniques expérimentales ont été proposées, telles que des mesures de la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou des mesures de la chaleur spécifique à basse température. Ces techniques permettent d'étudier *indirectement* la dynamique de spin de la molécule et de déterminer ses propriétés à l'aide des modèles. Nous allons comparer les résultats de nos expériences avec des études expérimentales qui utilisent d'autres techniques de mesures dans la section 6.5.5.

Dans nos expériences « pompe sonde » nous utilisons différentes combinaisons de fréquences des impulsions de micro-ondes, comme décrit dans la figure 6.20. La paire de fréquences 118 et 107 GHz avec un champ magnétique $\mu_0 H = 0.2$ T met en résonance les niveaux de spin $m_S = -10$, $m_S = -9$ et $m_S = -8$, tandis qu'avec un champ magnétique $\mu_0 H = 0.56$ T ce sont les niveaux $m_S = -9$, $m_S = -8$ et $m_S = -7$. Pour les deux fréquences de micro-ondes 115 et 104 GHz c'est analogue : un champ magnétique $\mu_0 H = 0.12$ T met en résonance les niveaux de spin $m_S = -10$, $m_S = -9$ et $m_S = -8$, tandis qu'avec un champ magnétique $\mu_0 H = 0.48$ T ce sont les niveaux $m_S = -9$, $m_S = -8$ et $m_S = -7$.

Nous déterminons d'abord les résonances magnétiques de la molécule pour chacune des deux fréquences de micro-ondes. La figure 6.21 montre les pics d'absorption de la molécule pour les deux fréquences de 107 et 118 GHz par des mesures de la variation

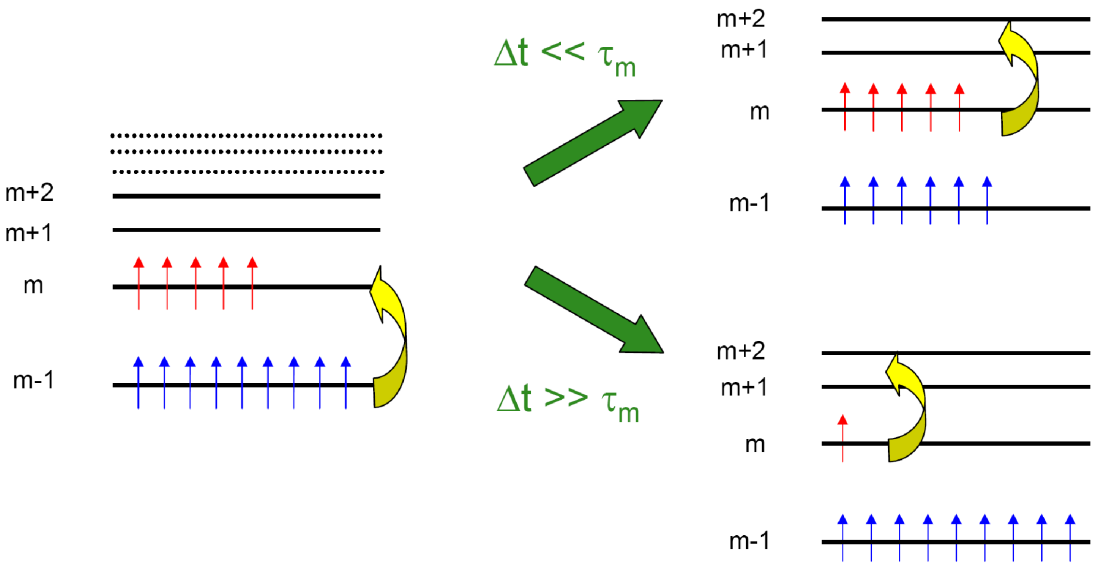



FIG. *6.22: Description schématique de l'expérience « pompe-sonde ». La première impulsion de micro-ondes (à gauche) excite des spins vers le niveau $m$. Ensuite la deuxième impulsion (à droite) réexcite ces spins du niveau $m$ vers le niveaux $m+1$. En fonction du temps de décalage entre les deux impulsions on observe une absorption forte (pour $\Delta t \ll \tau_m$) ou faible (pour $\Delta t \gg \tau_m$).*

de l'aimantation en fonction du champ magnétique. Pour la fréquence de 118 GHz nous retrouvons bien les résonances théoriques à $\mu_0 H = 0.2$ T ($m_S = -10$ vers $m_S = -9$) et à $\mu_0 H = 0.56$ T ($m_S = -9$ vers $m_S = -8$). La deuxième fréquence de micro-ondes plus basse est ensuite ajustée de manière à ce que les résonances magnétiques apparaissent aux mêmes champs magnétiques. Pour une fréquence de micro-ondes de 107 GHz nous retrouvons effectivement les résonances magnétiques aux champs magnétiques à $\mu_0 H = 0.2$ T et à $\mu_0 H = 0.56$ T, ce qui correspond aux transitions entre les états de spin $m_S = -9$ vers $m_S = -8$ et $m_S = -8$ vers $m_S = -7$, respectivement.

La figure 6.22 illustre la technique « pompe sonde » à l'aide d'un diagramme des différents niveaux énergétiques. La première impulsion de micro-ondes avec la fréquences plus haute excite les spins d'un niveau $m_S - 1$ vers un niveau $m_S$. Les spins vont rester dans ce niveau $m_S$ pendant un certain temps avant qu'ils ne relaxent vers le niveau fondamental. Ce temps peut être défini comme temps de vie $\tau_m$ d'un spin dans un niveau $m_S$. La deuxième impulsion de micro-ondes avec la fréquence plus basse et un décalage en temps $\Delta t$ va ensuite essayer d'exciter les spins du niveau $m_S$ vers le niveau $m_S + 1$. Cette deuxième excitation est d'autant plus efficace que le nombre de spins dans le niveau $m_S$ est élevé. Pour un petit décalage entre les deux impulsions de micro-ondes (par rapport au temps de vie $\tau_m$) il reste encore beaucoup de spins dans le niveau excité $m_S$ et par

conséquent l'absorption de la deuxième impulsion est relativement grande. Pour un temps grand entre les deux impulsions de micro-ondes ($\Delta t \gg \tau_m$) la majorité des spins s'est déjà relaxée vers le niveau fondamental et par conséquent l'absorption de la deuxième impulsion reste faible.

L'amplitude d'absorption de la deuxième impulsion de micro-ondes en fonction du décalage temporel entre les deux impulsions $\Delta t$ permet alors de déterminer l'occupation du niveau de spin excité $m_S$ et son évolution au cours du temps.

### 6.5.2 Principe de mesure

Dans nos expériences nous mesurons des courbes d'aimantation en fonction du temps et parallèlement nous irradions l'échantillon avec les deux impulsions de micro-ondes de fréquence différente. Typiquement nous moyennons sur plusieurs milliers de courbes expérimentales pour diminuer le bruit sur les mesures. La courbe d'aimantation que nous obtenons montre clairement les deux pics d'absorption de micro-ondes décalés en temps.

Un diagramme schématique d'une mesure typique de l'aimantation en fonction du temps est montré sur la figure 6.23. Nous nous intéressons – comme dans les expériences

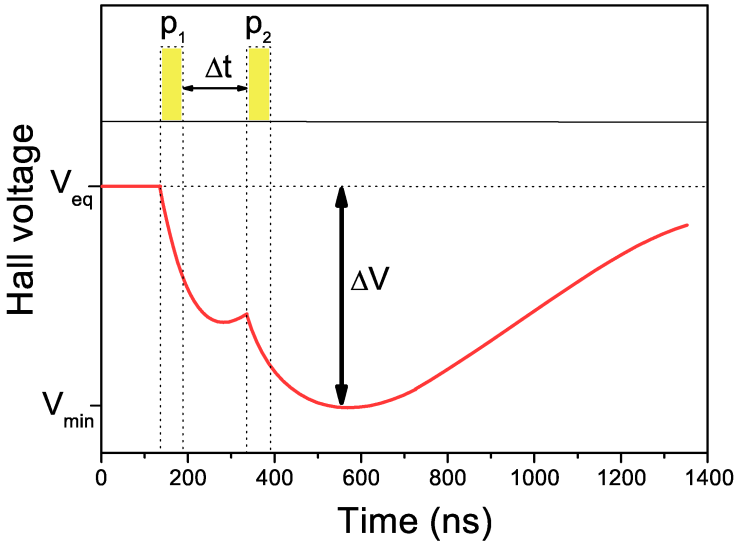



FIG. *6.23: Principe de mesure de l'expérience « pompe-sonde ». Deux impulsions des micro-ondes $p_1$ et $p_2$ sont décalées d'un temps $\Delta t$ et elles excitent la molécule à des transitions bien définies. En parallèle on regarde l'aimantation de l'échantillon par la sonde à effet* HALL. *Cette mesure présente des pics d'absorption liés aux impulsions de micro-ondes, en particulier on s'intéresse à l'amplitude d'absorption $\Delta V$ de la deuxième impulsion.*

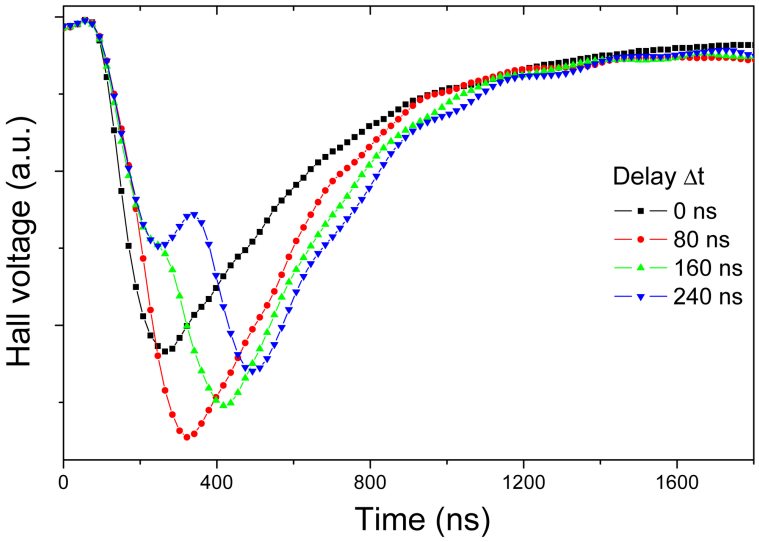



FIG. *6.24: Mesure typique de la tension* HALL *qui est proportionnelle à la variation de l'aimantation de l'échantillon en fonction du temps pendant l'irradiation avec deux impulsions de micro-ondes. Les courbes sont obtenues avec des décalages temporels différents entre les deux impulsions.*

de « hole burning » – à l'effet de la deuxième impulsion de micro-ondes et nous définissons donc la variation de l'aimantation due à cette deuxième impulsion de manière analogue

$$\Delta V = V_{eq} - V_{min} \tag{6.5}$$

où $V_{eq}$ est la tension de HALL en équilibre et $V_{min}$ le minimum de la tension HALL dû à la deuxième impulsion de micro-onde (c.f. Fig. 6.23).

La largeur de la première impulsion $p_1$ varie dans nos expériences entre 20 ns et 60 ns, tandis que la deuxième impulsion a toujours une largeur de 20 ns. Le décalage entre les deux impulsions est varié entre $\Delta t = 0$ ns et quelques microsecondes. Toutes les expériences sont effectuées à basse température entre $T = 1.6$ K et $T = 15$ K.

L'expérience « pompe sonde » consiste finalement à mesurer l'amplitude $\Delta V$ en fonction de l'écart $\Delta t$ entre les deux impulsions des micro-ondes. Dans la figure 6.24 sont montrés quelques exemples de mesure d'aimantation en fonction du temps pour différentes valeurs de décalage entre les deux impulsions de micro-ondes.

Contrairement à l'expérience « hole burning » la deuxième impulsion ne sonde pas la population de spins dans le niveau fondamental mais elle étudie directement la population dans le premier niveau excité $m_S$. Puisque la population dans le niveau $m_S$ relaxe vers le niveau fondamental, la mesure de $\Delta V$ en fonction de l'écart $\Delta t$ entre les deux impulsions permet alors de mesurer le temps de vie du niveau $m_S$. La mesure de $\Delta V$ en fonction de $\Delta t$ devrait donc montrer une dépendance décroissante. À partir du temps caractéristique de cette décroissance on peut définir le temps de vie du niveau excité $m_S$.

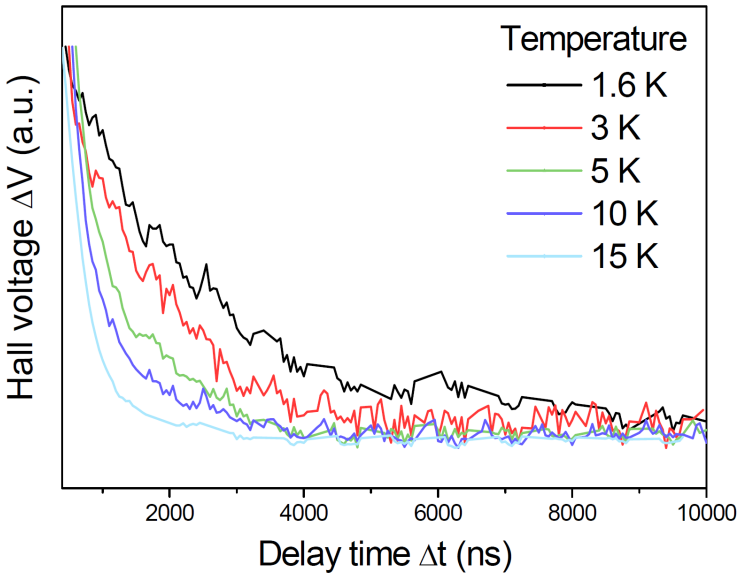



FIG. *6.25: Amplitude d'absorption liée à la deuxième impulsion de micro-ondes $\Delta V$ en fonction du décalage entre les deux impulsions $\Delta t$. Les courbes sont obtenues à plusieurs températures différentes et avec des longueurs d'impulsions de $p_1 = 50$ ns et $p_2 = 20$ ns. Le champ magnétique est $\mu_0 H = 0.2$ T ce qui implique pour les fréquences de $f_1 = 118$ GHz et $f_2 = 107$ GHz des transitions entre les niveaux $m_S = -10$, $m_S = -9$ et $m_S = -8$.*

### 6.5.3 Résultats

Nous avons effectué des mesures de « pompe sonde » avec deux paires de fréquences différentes et à plusieurs champs magnétiques, comme mentionné dans la description générale de la méthode. Ces mesures permettent de déterminer les temps de vie des niveaux excités $m_S = -9$ et $m_S = -8$, et nous remarquons une forte dépendance en température.

La figure 6.25 montre des mesures de l'amplitude d'absorption de la deuxième impulsion $\Delta V$ en fonction du décalage $\Delta t$ entre les deux impulsions. Ces mesures, obtenues à différentes températures, sont réalisées sous un champ magnétique de $\mu_0 H = 0.2$ T et avec des fréquences de micro-ondes de $f_1 = 118$ et $f_2 = 107$ GHz. La deuxième impulsion sonde alors l'occupation du niveau $m_S = -9$ et sa dépendance temporelle est quasiment exponentielle. Pour des valeurs grandes de $\Delta t$ les courbes s'approchent d'une valeur d'équilibre. Enfin, pour définir le temps de vie caractéristique du niveau $m_S = -9$ à une certaine température, nous approximons les courbes de la figure 6.25 par une fonction exponentielle simple. Ce temps caractéristique est donc très court aux alentours de 300 ns pour des températures élevées, par contre à basse température nous observons un temps caractéristique beaucoup plus long autour de 2 $\mu$s.

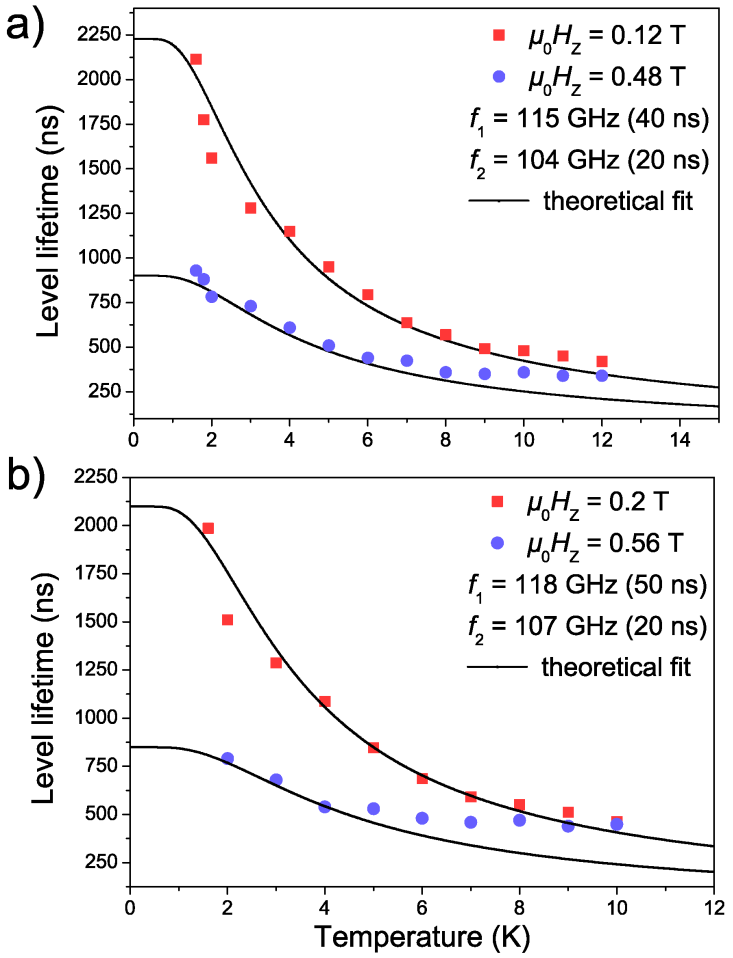



FIG. *6.26: Résultats de la détermination des temps de vie de différents états de spin. Les symboles rouges indiquent des mesures sur le niveau $m_S = -9$, tandis que les symboles bleus décrivent les expériences sur le niveau $m_S = -8$. Deux paires de fréquences de micro-ondes sont utilisées : (a) $f_1 = 115$ GHz et $f_2 = 104$ GHz et (b) $f_1 = 118$ GHz et $f_2 = 107$ GHz. Les courbes noires montrent des simulations numériques du temps de vie des différents niveaux.*

Les mesures « pompe sonde » sont faites aux champs magnétiques de $\mu_0 H = 0.12$ T et $\mu_0 H = 0.2$ T pour déterminer le temps de vie du niveau $m_S = -9$, et aux champs magnétiques de $\mu_0 H = 0.48$ T et $\mu_0 H = 0.56$ T pour déterminer le temps de vie du niveau $m_S = -8$. Nous observons chaque fois une forte dépendance en température du temps de vie ce qui est montré dans la figure 6.26. La longueur de la première impulsion de micro-ondes ($p_1 = 40$ à 50 ns) est toujours beaucoup plus grande que celle de la deuxième impulsion ($p_2 = 20$ ns). À la même température, le temps de vie du niveau $m_S = -9$ est toujours plus grand que celui du niveau de spin $m_S = -8$.

Pour comprendre la forte dépendance en température du temps de vie des niveaux de spin excités nous faisons des simulations numériques, ce que nous détaillerons dans la section suivante.

### 6.5.4 Modèle théorique et simulations des temps de vie des niveaux de spin

Le modèle théorique de la description du temps de vie d'un niveau de spin est basé sur l'interaction entre spins et phonons. Cette interaction permet au spin de changer son état d'un niveau $m_S$ vers un niveau $m'_S$ en créant ou absorbant un phonon d'énergie appropriée. Le taux de transition spin-phonon est donné par la règle d'or de Fermi et dans une première approximation on ne regarde que les transitions du spin macroscopique avec la règle de sélection $\Delta m = \pm 1,\ \pm 2$ (voir annexe B.1 pour plus de détails).

De nombreux travaux théoriques ont été faits sur la relaxation spin-phonon dans les aimants moléculaires, en particulier sur les SMMs $Fe_8$ et $Mn_{12}$. [8, 65, 92–96]

Le temps de vie d'un niveau de spin $m$ peut être défini à partir des taux de transition vers des niveaux voisins

$$\begin{aligned} 1/\tau_m &= W_{m\to m+1} + W_{m\to m-1} \\ &+ W_{m\to m+2} + W_{m\to m-2} \end{aligned} \tag{6.6}$$

où $\tau_m$ est le temps de vie du niveau m et les taux de transition $W_{m\to m'}$ décrivent les transitions du niveau $m$ vers le niveau $m'$. Ces taux de transition de spin peuvent être déterminés analytiquement et on trouve pour les transitions spin-phonon entre des niveaux voisins ($\Delta m = \pm 1$)

$$W_{m\to m\pm 1} = \frac{g^2 s_{\pm 1}}{12\pi\rho c^5\hbar^4}\frac{(\epsilon_{m\pm 1}-\epsilon_m)^3}{e^{\beta(\epsilon_{m\pm 1}-\epsilon_m)}-1} \tag{6.7}$$

Concernant le taux de transition entre des niveaux $m$ et $m'$ avec $\Delta m = \pm 2$ c'est uniquement le préfacteur qui change légèrement

$$W_{m\to m\pm 2} = \frac{17 g^2 s_{\pm 2}}{192\pi\rho c^5\hbar^4}\frac{(\epsilon_{m\pm 2}-\epsilon_m)^3}{e^{\beta(\epsilon_{m\pm 2}-\epsilon_m)}-1} \tag{6.8}$$

où $g$ est le paramètre de couplage spin-phonon, $s_{\pm 1} = (s \mp m)(s \pm m + 1)(2m \pm 1)^2$, $s_{\pm 2} = (s\mp m)(s\pm m+1)(s\mp m-1)(s\pm m+2)^2$, la densité du matériau est $\rho$, $\beta = 1/k_B T$ et $c$ décrit la vitesse de propagation des phonons transverses dans le cristal. Les $\epsilon_m$ définissent

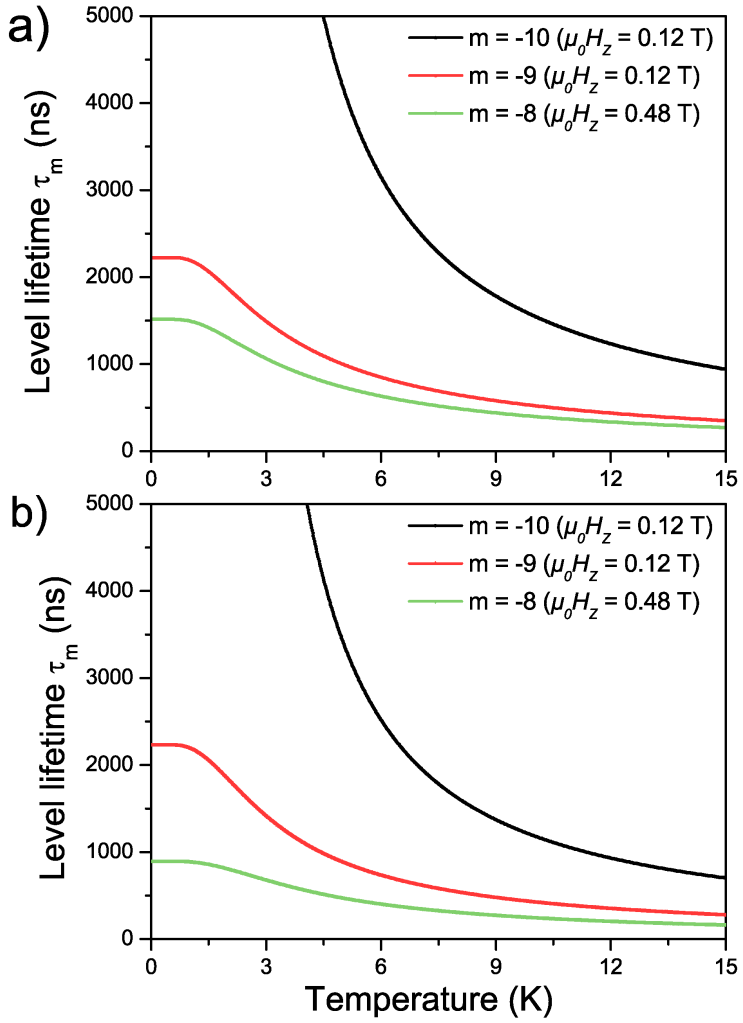



FIG. *6.27: Simulation des temps de vie des niveaux $m_S = -10$, $m_S = -9$ et $m_S = -8$ en fonction de la température. (a) Uniquement les transitions $\Delta m = \pm 1$ sont considérées. (b) Toutes les transitions de type $\Delta m = \pm 1$ et $\Delta m = \pm 2$ sont prises en compte.*

les énergies des niveaux de spin $m$ (ce qui fait intervenir une dépendance faible en champ magnétique).

La plupart des paramètres dans la description théorique de la relaxation spin-phonon est bien connue. Les niveaux d'énergie sont essentiellement définis par les paramètres d'anisotropie de deuxième ordre $D$ et $E$, et la densité de l'échantillon $\rho = 1.9 \cdot 10^3 kg/m^3$ est également bien connue. Les seuls paramètres que nous ne connaissons pas sont alors le paramètre de couplage spin-phonon $g$ et la vitesse de propagation des phonons transverses dans le cristal $c$. Ce dernier paramètre intervient à la puissance cinq dans le calcul du taux de transition et par conséquent les résultats dépendent beaucoup de ce paramètre.

De plus, il a été montré que la constante de couplage entre spins et phonons dans des systèmes moléculaires est du même ordre de grandeur que le paramètre d'anisotropie

axiale dans le système, ce qui veut dire que $g \approx D$. [65] Dans ce cas le seul paramètre inconnu de toute la simulation des temps de vie reste la vitesse de propagation des phonons transverses dans le cristal $c$.

Nous calculons dans les simulations numériques à l'aide de la formule (6.6) les temps de vie des niveaux les plus bas et nous ajustons les paramètres $g$ et $c$ de telle manière à ce que les simulations reproduisent au mieux les données expérimentales. Ces simulations numériques nous permettent également de déterminer l'influence des termes d'ordre supérieur dans l'équation (6.6). Effectivement, l'influence de ces termes qui induisent des transitions de spin avec un changement du nombre quantique du spin $\Delta m = \pm 2$ n'a jamais été déterminée de manière expérimentale et les simulations numériques nous permettent donc de regarder leur rôle important dans la relaxation de spin.

La figure 6.27 montre les résultats de la simulation numérique des temps de vie de différents niveaux de spin. Dans la figure 6.27(a) les temps de vie sont déterminés uniquement avec les processus du premier ordre $\Delta m = \pm 1$, tandis que dans la figure 6.27(b) les simulations prennent en compte tous les termes d'ordre un et deux, donc des transitions de spin avec un changement du nombre quantique $\Delta m = \pm 1$ et $\Delta m = \pm 2$. Nous avons déterminé les temps de vie des premiers trois niveaux de spin $m_S = -10$,$m_S = -9$ et $m_S = -8$ en fonction de la température. À très basse température on retrouve tous les spins dans le niveau fondamental $m_S = -10$ et par conséquent le temps de vie de ce niveau diverge. Les temps de vie des niveaux excités montrent à basse température des valeurs finies.

En choisissant $\frac{g^2}{c^5} = 1 \cdot 10^{-17} \frac{K^2 s^5}{m^5}$ nous obtenons des simulations numériques qui reproduisent très bien nos résultats expérimentaux (pour $g = D$ ce choix implique une vitesse des phonons $c = 1500\ \frac{m}{s}$). Avec ce choix de paramètres, nous obtenons des temps de vie du premier niveau excité $m_S = -9$ à basse température légèrement au-dessus de $\tau_{-9} \approx 2\ \mu$s, tandis que le niveau $m_S = -8$ montre un temps de vie autour de $\tau_{-8} \approx 900$ ns (c.f. Fig. 6.27(b)).

L'influence des termes supérieurs qui induisent des transitions de type $\Delta m = \pm 2$ est assez faible pour les niveaux $m_S = -10$ et $m_S = -9$. Pourtant sur le temps de vie du niveau $m_S = -8$ nous observons une différence considérable entre les deux simulations. En négligeant les taux de transitions d'ordre deux, nous obtenons un temps de vie à basse température autour de $\tau_{-8} \approx 1500$ ns, tandis qu'en gardant les termes d'ordre deux le temps de vie est beaucoup plus court $\tau_{-8} \approx 900$ ns.

### 6.5.5 Comparaison à d'autres études expérimentales

Il existe plusieurs techniques expérimentales pour étudier la dynamique de spin et pour déterminer des paramètres dynamiques pertinents du spin macroscopique de la molécule et de sa relaxation. Nous résumons brièvement les résultats les plus importants qui ont été obtenus sur la molécule $Fe_8$ dans les dernières années et nous allons comparer ces résultats avec les nôtres.

Une possibilité pour apprendre des détails sur la relaxation spin-phonon dans un aimant moléculaire est d'étudier directement la dynamique associée aux spins et de déterminer plus ou moins directement des temps de vie des spins dans des états excités. Les techniques expérimentales associées sont par exemple la résonance magnétique nucléaire (RMN), l'étude de l'écart tunnel ou la dynamique de l'aimantation sous irradiation de micro-ondes. Une autre possibilité consiste à regarder la dynamique des phonons ou des processus qui sont dominés par les phonons, par exemple la chaleur spécifique à basse température. Finalement, le défi expérimental consiste à déterminer la constante de couplage entre spins et phonons, ce qui est possible, si l'on connaît à la fois les temps de vie des états de spin $\tau_m$ et la vitesse de propagation des phonons $c$.

Malheureusement, il n'existe pas de mesure directe de la vitesse des phonons (vitesse du son) dans des matériaux à base d'aimants moléculaires. La vitesse des phonons dans d'autres systèmes moléculaires a été déterminée récemment dans $Mn_{12}$ ($c \approx 1500\frac{m}{s}$ selon [65, 97]) et dans $Ni_4$ ($c \approx 1000\frac{m}{s}$ selon [87]).

#### 6.5.5.1 Mesure de l'écart tunnel

Des études sur la relaxation par effet tunnel dans un régime thermiquement activé ($T < 0.7$ K) permettent de déterminer des effets des états excités de spin. [49] La détermination du temps de vie de plusieurs états excités par une étude détaillée du processus tunnel par la méthode de Landau-Zener est possible et à l'aide d'un modèle simple qui contient les trois états de spins les plus bas, les auteurs trouvent un temps de vie des états excités dans la gamme de quelques centaines de nanosecondes ($\tau_{-9} \approx 500$ ns et $\tau_{-8} \approx 50$ ns).

#### 6.5.5.2 Mesure de la chaleur spécifique

À basse température, la chaleur spécifique des phonons dans un matériau tri-dimensionnel est donnée par la loi de Debye

$$c_{ph} = \beta T^3 \tag{6.9}$$

où $\beta = 1944/\Theta_D^3$ avec $\Theta_D$ la température de Debye. [48, 98, 99] L'étude expérimentale de la chaleur spécifique en fonction de la température permet alors de déterminer le préfacteur,

| Type de mesure | $\Theta_D$ [K] | $c$ [$\frac{m}{s}$] | Référence |
|---|---|---|---|
| chaleur spécifique d'une poudre de $Fe_8$ | 34 | 1500 | *Mettes et al.* [98] |
| chaleur spécifique d'une poudre de $Fe_8$ | 19 | 800 | *Evangelisti et al.* [100] |
| chaleur spécifique d'une poudre de $Fe_8$ | 33 | 1400 | *Gomes et al.* [101, 102] |
| dynamique de l'aimantation d'un ensemble de cristaux uniques | | 700 | *Mettes et al.* [98] |
| dynamique de l'aimantation d'un cristal unique | | 670 | *Bal et al.* [68, 69] |
| RMN sur une poudre orienté de $Fe_8$ | | 670 | *Furukawa et al.* [103, 104] |

TAB. *6.1: Différentes techniques expérimentales qui permettent la détermination de la vitesse du son $v$ dans* $Fe_8$. *Cette vitesse, qui est fortement liée aux vibrations du réseau cristallographique de l'échantillon, peut être déterminée par la mesure de la chaleur spécifique à basse température, qui est essentiellement donnée par la contribution des phonons. Une autre méthode de déduction de $v$ consiste à étudier directement la dynamique de l'aimantion dans un régime qui est déterminé par l'interaction spin-phonon.*

qui ne dépend que de la température de DEBYE du matériau. Cependant, cette température de DEBYE $\Theta_D$ est liée directement à la vitesse des phonons $c$ par

$$c = \frac{k_B \Theta_D}{\hbar} \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{-\frac{1}{3}} \tag{6.10}$$

où N est le nombre de molécules par cellule d'unité de volume V.

En mesurant la chaleur spécifique à basse température ($T \ll \Theta_D$) on obtient donc une dépendance en $T^3$ qui permet de déterminer le seul paramètre libre : la vitesse du son $c$ dans le matériau. Plusieurs études ont été conduites sur la molécules $Fe_8$ dont le tableau 6.1 contient les résultats.

#### 6.5.5.3 Mesure de la dynamique de l'aimantation

**a. Susceptibilité alternative**

Selon METTES et ses collaborateurs on peut déduire le taux de transition spin-phonon à partir de la susceptibilité alternative d'un échantillon de $Fe_8$. [98] En connaissant le taux de transition spin-phonon à différentes températures (et en supposant que la constante de couplage entre spins et phonons est $g = D$) on peut ensuite déterminer la vitesse de propagation des phonons. La valeur qu'ils trouvent est relativement petite $c = 700\ \frac{m}{s}$.

**b. Résonance magnétique nucléaire (RMN)**

La technique expérimentale utilisant la RMN regarde les décalages de raies d'absorptions des protons dans la molécule. [103, 104] La relaxation des spins nucléaires qui est due aux fluctuations du spin macroscopique permet finalement de déterminer les temps de vie des niveaux du spin macroscopique de la molécule. En supposant que la constante de couplage entre spins et phonons est proche du paramètre d'anisotropie ($g = D$), FURUKAWA et ses collaborateurs arrivent à une vitesse des phonons $c = 670\ \frac{m}{s}$.

**c. Dynamique de l'aimantation induite par des impulsions de micro-ondes**

L'étude détaillée de la relaxation de l'aimantation en fonction du temps à l'aide des micro-ondes impulsionnelles de BAL et ses collaborateurs vise à étudier la dynamique de l'interaction entre spins et phonons à basse température. [68, 69] Un modèle très complet, qui contient à la fois la dynamique d'un *phonon bottleneck*, l'excitation stimulée de l'échantillon dans une cavité par des micro-ondes et l'interaction directe entre spins et phonons, permet de simuler numériquement les résultats expérimentaux et de déterminer finalement la vitesse des phonons $c = 670\ \frac{m}{s}$.

### 6.5.6 Discussion et Conclusions

Les temps de vie des niveaux de spin dans nos expériences se situent entre $\tau_m \approx 2\ \mu$s à basse température jusqu'à $\tau_m \approx 300$ ns pour des températures plus hautes autour de $T = 15$ K. À partir d'un modèle théorique de l'interaction directe entre spins et phonons nous pouvons bien reproduire nos résultats expérimentaux. Des divergences entre le modèle théorique et les expériences qui se produisent à plus hautes températures sont probablement dues à d'autres processus de relaxation, qui deviennent plus importants à haute température (i.e. processus d'ORBACH, processus de RAMAN).

Dans les simulations des temps de vie des états de spin les seuls paramètres sont à priori la vitesse des phonons transverses $c$ et la constante de couplage entre spins et phonons $g$. Nos simulations numériques reproduisent bien nos données expérimentales si l'on choisit ces paramètres en accord avec des études antérieures. En particulier, avec une constante de

couplage entre spins et phonons proche du paramètre d'anisotropie $g = D$, nous obtenons une vitesse de propagation des phonons transverses $c \approx 1500\ \frac{m}{s}$. Cette valeur nous semble très réaliste d'un point de vue des études déjà publiées sur $Fe_8$ et également sur d'autres aimants moléculaires.

De plus, nos résultats expérimentaux et les simulations associées paraissent justifier le fait que les processus de relaxation directe entre spins et phonons d'ordre supérieur (avec la règle de sélection $\Delta m = \pm 2$) sont importants. En effet, les simulations numériques donnent un meilleur résultat si nous incluons les processus d'ordre un (avec la règle de sélection $\Delta m = \pm 1$) et les processus d'ordre deux.

# 7

# Résultats de la molécule $Mn_6$

Nous montrons dans ce chapitre les résultats de la molécule $Mn_6$, qui sont interprétés à l'aide d'un modèle dimérique de la molécule. Pour déterminer les paramètres du hamiltonien de spin dans le cadre de ce modèle simple, nous présentons de nombreuses mesures magnétiques à basse température.

Ces expériences sont présentées dans plusieurs sous-chapitres. Au début nous présentons des cycles d'aimantation en fonction du champ magnétique longitudinal aux températures relativement hautes, qui révèlent une richesse énorme de transitions du spin.

Pour mieux comprendre ces transitions nous regardons la zone à faible champ magnétique longitudinal en appliquant de forts champs magnétiques transverses pour étudier les processus de relaxation tunnel des états fondamentaux.

Ensuite nous nous limitons au champ magnétique longitudinal relativement large et nous regardons la dépendance en température de quelques-unes des transitions tunnel. Ceci nous permet de distinguer entre des processus de relaxation thermiquement activée et des processus de relaxation dans le niveau fondamental.

Finalement nous essayons d'interpréter toutes les transitions thermiquement activées à l'aide d'un modèle dimérique de la molécule, ce qui nous oblige de regarder plus en détail des processus de relaxation à plusieurs spins.

## 7.1 Cycles d'aimantation à basse température

Les mesures d'aimantation sont faites à l'aides d'une sonde à effet HALL avec un cristal unique de taille typique de quelques dizaines de $\mu$m. Le champ magnétique extérieur peut être appliqué selon l'axe facile d'aimantation du cristal (direction $\vec{z}$) ou perpendiculaire à cette direction (direction $\vec{x}$).

Pour les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique longitudinal, l'échantillon est d'abord saturé dans un champ magnétique négatif et ensuite nous regardons le renversement de l'aimantation à basse température et en champ magnétique positif. Les courbes d'aimantation sont en général normalisées par rapport à l'aimantation de saturation $M_S$ et le champ magnétique longitudinal est balayé de manière très lente, typiquement avec une vitesse $v = 1\frac{mT}{s}$.

La figure 7.1 montre des courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique longitudinal à plusieurs températures différentes. On remarque que le renversement de l'aimantation se fait de préférence à quelques champs magnétiques bien définis. En particulier à très basse température on observe des plateaux et des marches dans les courbes d'aimantation, ce qui est un signe pour des processus tunnel entre différents états de spin dans la molécule.

Les spins ne peuvent pas franchir la barrière d'anisotropie à très basse température et l'aimantation est quasiment bloquée d'un côté de cette barrière. Pour relaxer vers l'équilibre

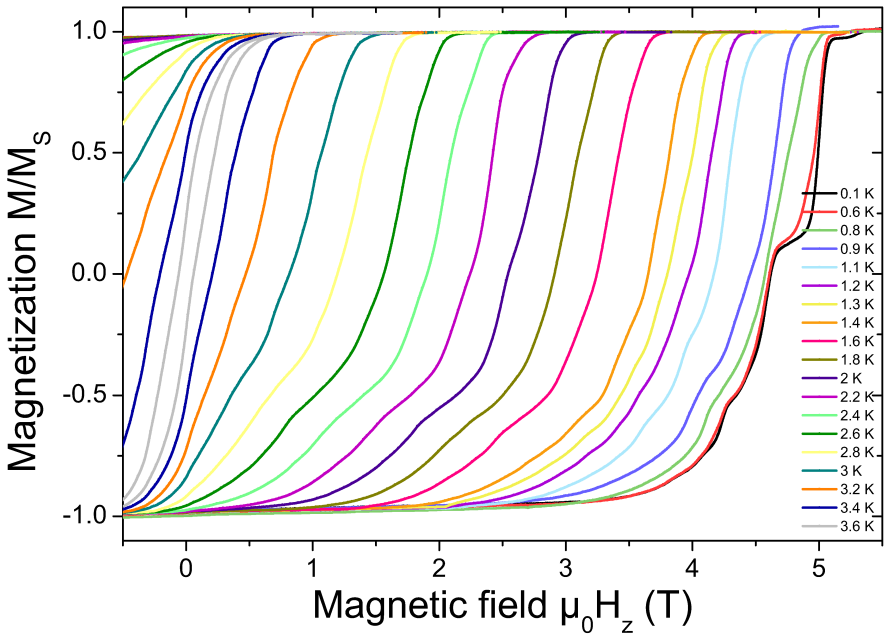



FIG. 7.1: *Cycles d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué à différentes températures. La vitesse de balayage du champ magnétique est* $v = 1\frac{\mathrm{mT}}{\mathrm{s}}$.

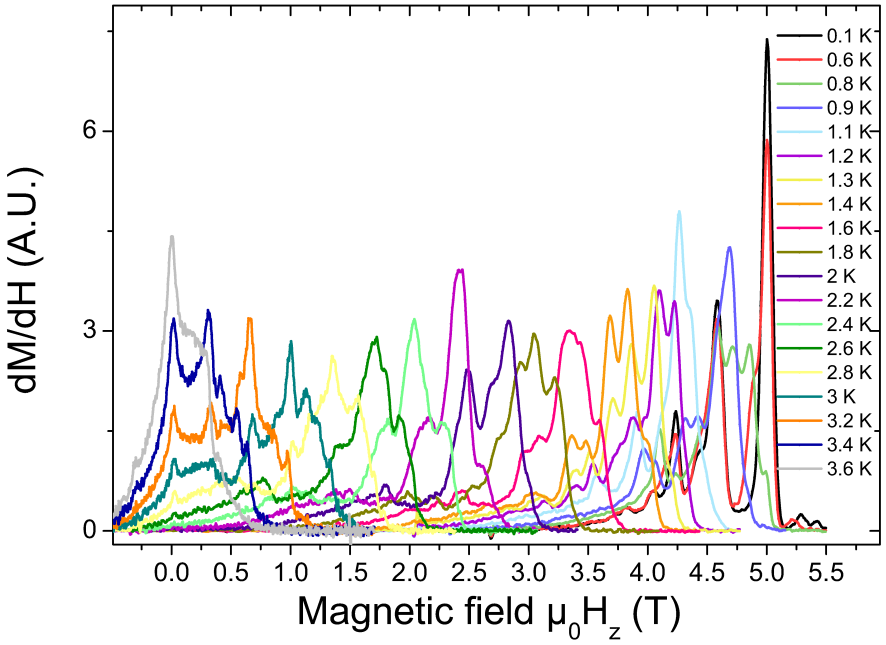



FIG. *7.2: Dérivées des courbes d'aimantation de la figure 7.1 par rapport au champ magnétique* $\frac{\partial M}{\partial H}$*. Les maxima locaux des courbes expérimentales indiquent des positions de relaxation dues à un effet tunnel.*

thermodynamique le seul processus à basse température est donné par l'effet tunnel à travers la barrière d'anisotropie. Les marches dans les cycles d'aimantation apparaissent chaque fois quand deux états de spin se croisent et quand le couplage entre ces deux états est suffisamment fort. À plus haute température les spins peuvent également relaxer au-dessus de la barrière d'anisotropie par des processus thermiquement activés. À cause de ces effets thermiques les marches dans les cycles d'aimantation dues à l'effet tunnel apparaissent beaucoup plus nettement à basse température qu'à haute température.

Pour pouvoir analyser de manière plus exacte les courbes d'aimantation et pour pouvoir déterminer les champs magnétiques où apparaissent des transitions de tunnel nous calculons les dérivées des courbes d'aimantation par rapport au champ magnétique longitudinal. Ces courbes sont montrées dans la figure 7.2 pour différentes températures. Chaque pic dans ces courbes correspond à une transition de spin par effet tunnel entre deux états. En analysant les positions de ces pics nous pouvons déterminer les positions des anti-croisements dans le diagramme de ZEEMAN. Nous observons une multitude de transitions de spin dans ce diagramme et au total nous distinguons plus que quarante transitions tunnel, dont quelques-unes apparaissent à basse température et d'autres sont thermiquement activées.

Une analyse détaillée à partir de ces données expérimentales nous semble très difficile. L'absence de toute régularité dans les positions des pics indique que non seulement les transitions tunnel dans les niveaux fondamentaux sont importantes, mais qu'il existe encore

des processus thermiquement activés entre des états de spin excités. Pour déterminer les processus de tunnel entre les niveaux fondamentaux nous regardons les effets tunnel à très basse température. Nous prêtons notre attention à deux régimes expérimentaux différents :

- au champ magnétique longitudinal faible $0 < \mu_0 H_Z < 2$ T.
- au champ magnétique longitudinal fort autour de $\mu_0 H_Z \approx 5$ T

## 7.2 Transitions tunnel à faible champ magnétique longitudinal

Les mesures d'aimantation sont faites à basse température $T = 100$ mK et à faible champ magnétique longitudinal pour étudier les transitions tunnel les plus basses dans le diagramme de Zeeman. Ces transitions tunnel sont en général très faibles et il faut appliquer un champ transverse pour augmenter l'écart tunnel et pour pouvoir détecter les transitions expérimentalement. Nous employons dans nos expériences un champ magnétique transverse assez fort qui est appliqué perpendiculairement au champ magnétique longitudinal. Le champ magnétique transverse n'est pas forcément parallèle à l'axe d'aimantation difficile de l'échantillon et par conséquent nous ne nous attendons pas à observer des effets particuliers comme des oscillations de la phase géométrique (oscillations de Berry). Les écarts tunnel des différentes transitions devraient donc augmenter de manière monotone en fonction du champ magnétique transverse.

À partir d'un champ magnétique transverse $\mu_0 H_X \gtrsim 3$ T nous observons clairement des transitions tunnel dans les courbes d'aimantation (c.f. Fig. 7.3). Dans la mesure de ces courbes d'aimantation nous saturons d'abord l'échantillon dans un champ magnétique longitudinal négatif et nous balayons ensuite le champ magnétique longitudinal à une vitesse constante qui est comprise entre $v = 1\ \frac{mT}{s}$ et $v = 136\ \frac{mT}{s}$ et avec un champ magnétique transverse constant.

La figure 7.3 montre plusieurs mesures de courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique longitudinal à différentes vitesses de balayage du champ magnétique et à différents champs magnétiques transverses. Nous remarquons que les probabilités des transitions tunnel dépendent fortement du champ magnétique transverse et de la vitesse de balayage du champ magnétique longitudinal. L'aimantation relaxe d'autant plus rapidement que le champ magnétique transverse est fort et que la vitesse de balayage est faible.

Nous observons dans les mesures d'aimantation à faible champ magnétique longitudinal quatre transitions tunnel très marquées. Elles sont localisées à $\mu_0 H_Z = 0.45$ T, $\mu_0 H_Z = 0.92$ T, $\mu_0 H_Z = 1.39$ T et $\mu_0 H_Z = 1.8$ T. Ces transitions tunnel peuvent être facilement comprises dans un modèle d'un spin macroscopique. Effectivement un spin $S = 12$ avec un

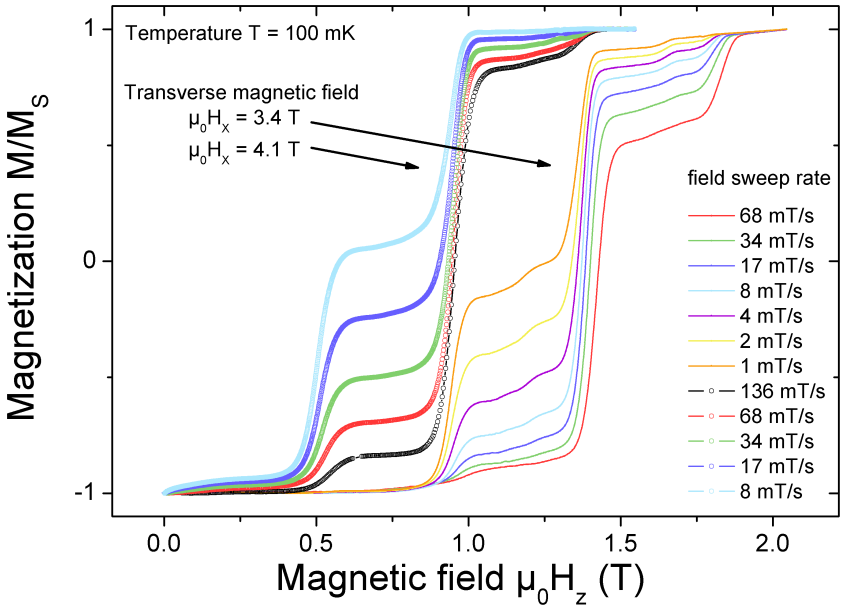



FIG. *7.3: Cycles d'aimantation en fonction du champ magnétique longitudinal à très basse température $T = 100$ mK. La vitesse de balayage du champ magnétique longitudinal est variée entre $v = 1\ \frac{\mathrm{mT}}{\mathrm{s}}$ et $v = 136\ \frac{\mathrm{mT}}{\mathrm{s}}$. Un champ magnétique transverse $\mu_0 H_x$ permet de modifier les écarts tunnel.*

paramètre d'anisotropie longitudinal $D = -0.61$ K montre les transitions tunnel les plus basses en énergie exactement à ces positions en champ magnétique. [54]

En plus nous observons dans nos mesures d'aimantation des transitions à très basse température au champ magnétique longitudinal $\mu_0 H_Z = 1.21$ T et $\mu_0 H_Z = 1.65$ T. Ces transitions tunnel apparaissent beaucoup plus faiblement et elles ne peuvent pas être comprises dans un modèle d'un seul spin macroscopique. Pourtant ces transitions tunnel sont bien expliquées dans un modèle à deux spins $s = 6$ de la molécule.

Dans la figure 7.4(a) nous montrons le diagramme de ZEEMAN à deux spins $s = 6$ avec les paramètres d'anisotropie longitudinale $D = -1.28$ K et un couplage d'échange isotrope $J = 0.8$ K. La figure 7.4(b) montre les dérivées par rapport au champ magnétique longitudinal des courbes d'aimantation de la figure 7.3, ce qui facilite pour trouver les positions exactes des transitions tunnel expérimentales. Apparemment les positions de toutes les transitions tunnel expérimentales coïncident très bien avec les anti-croisements dans les simulations numériques.

Effectivement les transitions aux champs magnétiques longitudinaux $\mu_0 H_Z = 0.45$ T, $\mu_0 H_Z = 0.92$ T, $\mu_0 H_Z = 1.39$ T et $\mu_0 H_Z = 1.8$ T sont des transitions tunnel à l'intérieur du multiplet $S = 12$. Cependant les transitions très faibles aux champs magnétiques

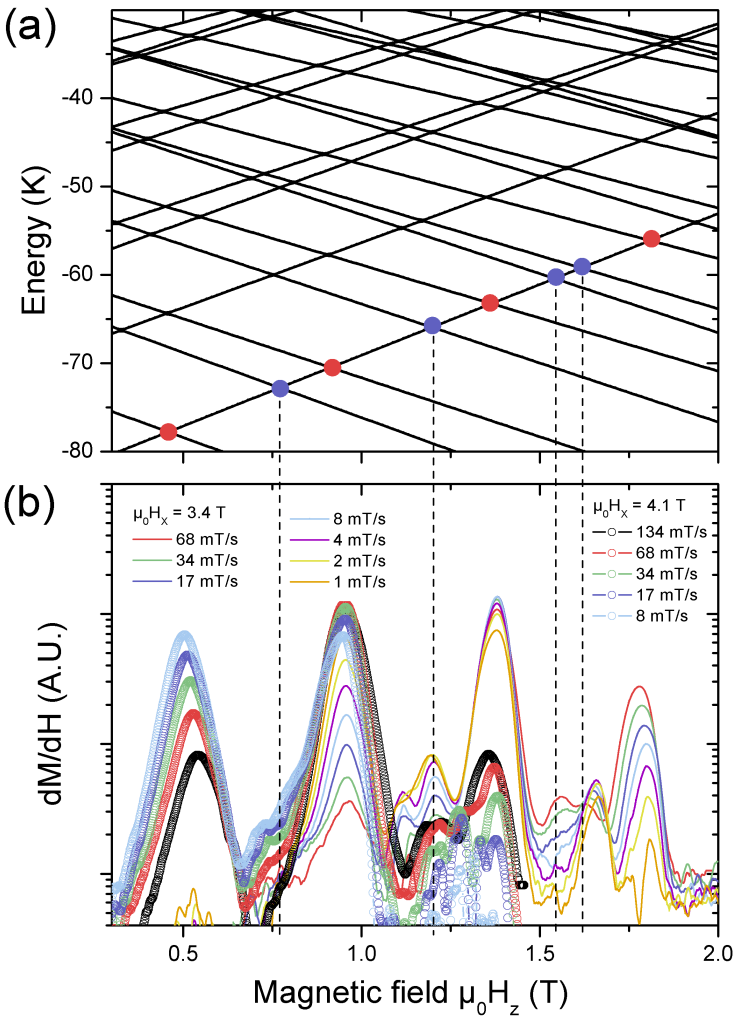



FIG. *7.4: (a) Diagramme de* ZEEMAN *et (b) dérivées des courbes d'aimantation de la figure 7.3. La simulation des états de spin est faite avec les paramètres d'anisotropie longitudinale $D = -1.28$ K et l'échange isotrope ferromagnétique $J = 0.8$ K.*

longitudinaux $\mu_0 H_Z = 1.21$ T et $\mu_0 H_Z = 1.65$ T sont dues aux processus tunnel entre différents multiplets de spin.

La transition tunnel théorique à $\mu_0 H_Z = 0.75$ T entre les états $|-6,-6\rangle$ et $\frac{1}{\sqrt{2}}(|6,5\rangle - |5,6\rangle)$ (c'est donc l'état $|S = 11, m = 11\rangle$ dans la base du spin total de la molécule (c.f. annexe B.2)) n'est quasiment pas observée dans les expériences. Dans la figure 7.4 on pourrait deviner un pic dans les courbes expérimentales, mais il semble être fusionné avec le gros pic à $\mu_0 H_Z = 0.92$ T.

Le pic à $\mu_0 H_Z = 1.21$ T est dû à la transition tunnel entre les états $|-6,-6\rangle$ et $\frac{1}{\sqrt{2}}(|6,4\rangle - |4,6\rangle)$. Il s'agit également d'une transition entre un état du multiplet fondamental et un état du multiplet excité $S = 11$.

| Expérience | Théorie | État initial | État final |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | $\|-6;-6\rangle$ | $\|6;6\rangle$ |
| 0.45 | 0.45 | $\|-6;-6\rangle$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\|6,5\rangle + \|5,6\rangle)$ |
| - | 0.75 | $\|-6;-6\rangle$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\|6,5\rangle - \|5,6\rangle)$ |
| 0.92 | 0.92 | $\|-6;-6\rangle$ | $\sqrt{\frac{11}{46}}(\|4,6\rangle + \|6,4\rangle) + \sqrt{\frac{12}{23}}\,\|5,5\rangle$ |
| 1.21 | 1.18 | $\|-6;-6\rangle$ | $\frac{1}{\sqrt{2}}(\|6,4\rangle - \|4,6\rangle)$ |
| 1.39 | 1.36 | $\|-6;-6\rangle$ | $\sqrt{\frac{5}{46}}(\|3,6\rangle + \|6,3\rangle) + \sqrt{\frac{9}{23}}(\|4,5\rangle + \|5,4\rangle)$ |
| 1.55 | 1.55 | $\|-6;-6\rangle$ | $\sqrt{\frac{6}{23}}(\|4,6\rangle + \|6,4\rangle) - \sqrt{\frac{11}{23}}\,\|5,5\rangle$ |
| 1.65 | 1.62 | $\|-6;-6\rangle$ | $\sqrt{\frac{5}{14}}(\|3,6\rangle - \|6,3\rangle) + \sqrt{\frac{1}{7}}(\|4,5\rangle - \|5,4\rangle)$ |
| 1.82 | 1.82 | $\|-6;-6\rangle$ | $\sqrt{\frac{15}{322}}(\|2,6\rangle + \|6,2\rangle) + \sqrt{\frac{40}{161}}(\|3,5\rangle + \|5,3\rangle)$ $+ \sqrt{\frac{66}{161}}\,\|4,4\rangle$ |

TAB. *7.1: Positions en champ magnétique des transitions de spin à très basse température et à faible champ magnétique longitudinal. Les transitions se passent entre deux états qui sont indiqués dans la base de deux spins $s_1 = 6$ et $s_2 = 6$ dans la forme $|m_1, m_2\rangle$.*

Autour de $\mu_0 H_Z = 1.6$ T il y a théoriquement deux transitions tunnel très proches entre l'état $|-6,-6\rangle$ et les états des multiplets excités. Dans nos expériences nous observons deux pics distincts à $\mu_0 H_Z = 1.55$ T et $\mu_0 H_Z = 1.65$ T. Le premier à $\mu_0 H_Z = 1.55$ T est une transition tunnel entre $|-6,-6\rangle$ et $\sqrt{\frac{6}{23}}(|4,6\rangle + |6,4\rangle) - \sqrt{\frac{11}{23}}\,|5,5\rangle$, donc une transition entre le multiplet fondamental $S = 12$ et le multiplet $S = 10$. Les simulations montrent également la transition à $\mu_0 H_Z = 1.62$ T, qui est due au processus tunnel entre $|-6,-6\rangle$ et un état du multiplet $S = 11$ ($|S = 11, m = 9\rangle$).

Tous les résultats expérimentaux concernant les transitions tunnel à basse température sont récapitulés dans le tableau 7.1.

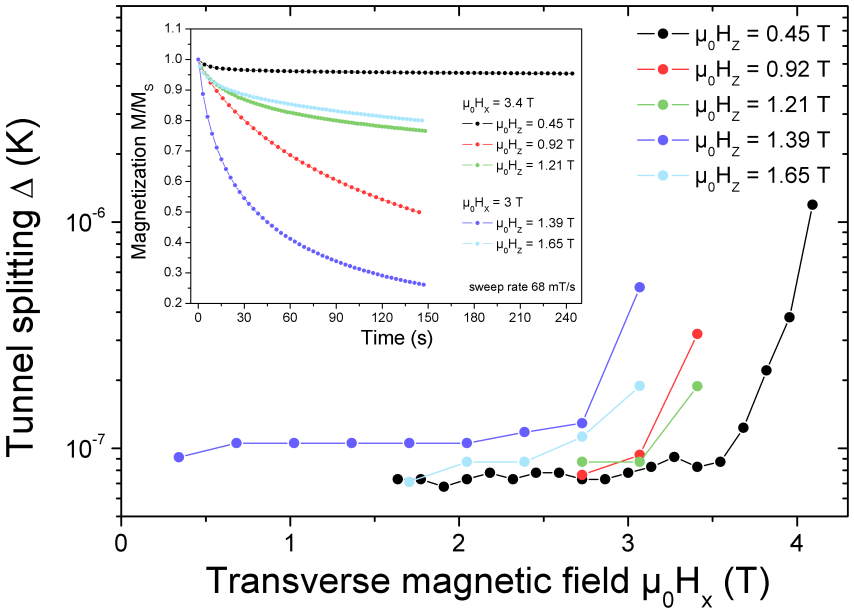



FIG. 7.5: *Écart tunnel $\Delta$ en fonction du champ magnétique transverse $\mu_0 H_x$ pour différents états de spin à champ magnétique longitudinal faible. Le diagramme inséré montre la relaxation de l'aimantation pendant les cycles de* LANDAU-ZENER.

Pour caractériser chaque transition tunnel de manière quantitative nous faisons dans la suite des études de l'écart tunnel en fonction du champ magnétique transverse. Nous étudions l'écart tunnel de cinq transitions différentes à $\mu_0 H_Z = 0.45$ T, $\mu_0 H_Z = 0.92$ T, $\mu_0 H_Z = 1.21$ T, $\mu_0 H_Z = 1.39$ T et $\mu_0 H_Z = 1.65$ T en utilisant la technique de LANDAU-ZENER. [60]

C'est l'équation de LANDAU-ZENER qui décrit la probabilité de renversement du spin $P_{m,m'}$ d'un effet tunnel entre les états $m$ et $m'$ en fonction de l'écart $\Delta$ entre les deux états et la vitesse du balayage du champ magnétique $\frac{dH_z}{dt}$

$$P_{m,m'} = 1 - exp\left(-\frac{\pi \Delta^2_{m,m'}}{2\hbar g \mu_0 \mu_B \mid m - m' \mid \frac{dH_z}{dt}}\right) \tag{7.1}$$

En déterminant la probabilité de renversement du spin $P_{m,m'}$ à une vitesse du champ magnétique $\frac{dH_z}{dt}$ constante, nous pouvons calculer le couplage $\Delta$ entre les deux états de spin. La méthode expérimentale consiste à faire plusieurs balayages du champ magnétique à travers un anti-croisement et de regarder la quantité de l'aimantation qui relaxe à chaque tour.

La dépendance de l'aimantation en fonction du nombre de balayages à travers l'anti-croisement est donnée par une simple fonction exponentielle. Pour $P_{m,m'} \ll 1$ la dépendance

de l'aimantation en fonction du temps (ou en fonction du nombre de balayages $N$ à travers la transition) s'écrit de la manière suivante [105]

$$M(N) = M_{eq} + (M_{in} - M_{eq}) \exp^{-kP_{m,m'}N} = M_{eq} + (M_{in} - M_{eq}) \exp^{-\Gamma t} \tag{7.2}$$

La probabilité de renversement peut être convertie ensuite par le formalisme de Landau-Zener dans un écart tunnel $\Delta$. La figure 7.5 montre des mesures de l'écart tunnel $\Delta$ en fonction du champ magnétique transverse pour plusieurs transitions, ainsi que des courbes de relaxation de l'aimantation au cours du balayage autour des anti-croisements. Pour des champs magnétiques transverses $\mu_0 H_X < 1.5$ T nous n'observons quasiment plus d'effets tunnel sur toutes les transitions. En champ magnétique transverse élevé les transitions tunnel divergent rapidement et à partir d'un écart tunnel $\Delta > 10^{-6}$ K nous ne pouvons plus utiliser la méthode de Landau-Zener à cause d'une relaxation tunnel tellement rapide.

## 7.3 Transitions tunnel à champ magnétique longitudinal fort

Nous regardons plus en détail les courbes d'aimantation à très basses températures entre $T = 100$ mK et $T = 960$ mK sans champs magnetiques transverses. Ces courbes sont montrées dans la figure 7.6 en fonction du champ magnétique longitudinal. L'échantillon est d'abord saturé dans un champ magnétique négatif et ensuite le champ magnétique est balayé avec une vitesse constante $v = 1\ \frac{mT}{s}$ vers le champ magnétique positif. Les transitions tunnel principales se produisent entre $\mu_0 H_Z \approx 3.8$ T et $\mu_0 H_Z \approx 5.3$ T avec une forte dépendance en température.

Pour mieux voir les transitions et pour mieux visualiser leurs positions en champ magnétique nous calculons la dérivée par rapport au champ magnétique. Les dérivées des courbes d'aimantation de la figure 7.6 sont montrées dans la figure 7.7.

Dans ces courbes de dérivées nous observons une série d'une dizaine de pics, qui évoluent en fonction de la température. À très basse température $T = 100$ mK nous observons six pics. Ces pics apparaissent aux champs magnétiques $\mu_0 H_Z = 4.04$ ; 4.23 ; 4.42 ; 4.59 ; 5.0 et 5.28 T. À la température $T = 100$ mK c'est uniquement le niveau $|S = 12, m = -12\rangle = |m_1 = -6, m_2 = -6\rangle$ qui est suffisamment peuplé. Par conséquent, les six transitions

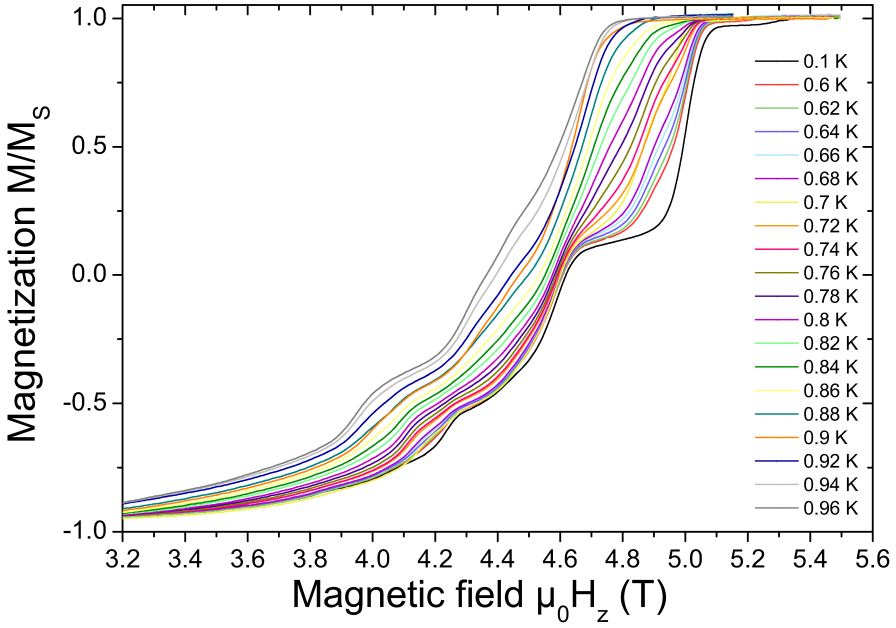



FIG. *7.6: Série de courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique aux très basses températures entre $T = 100$ mK et $T = 960$ mK. La vitesse de balayage du champ magnétique est $v = 1\ \frac{\mathrm{mT}}{\mathrm{s}}$.*

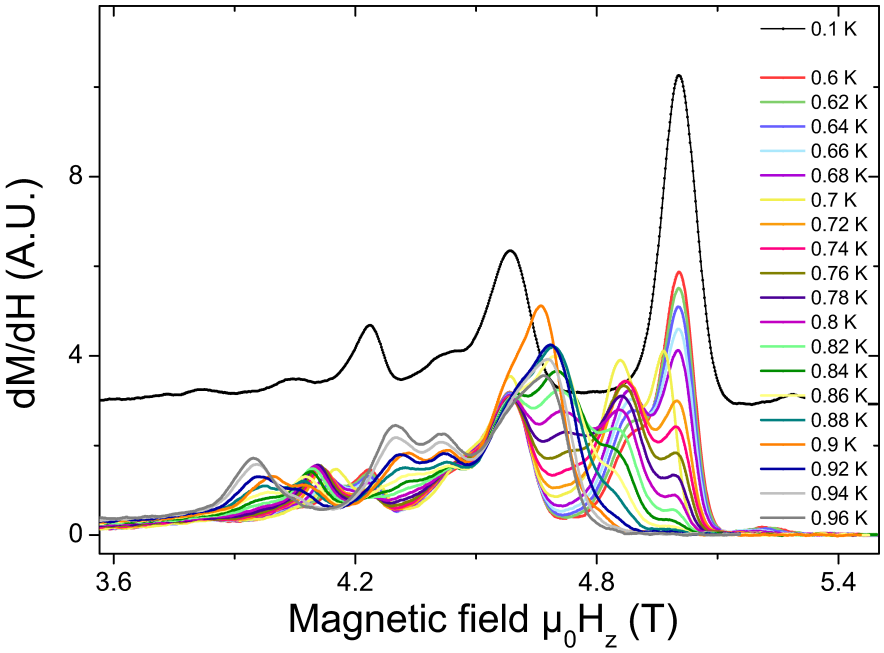



FIG. 7.7: *Dérivées des courbes d'aimantation de la figure 7.6 par rapport au champ magnétique* $\frac{\partial M}{\partial H}$. *Les maxima locaux des courbes expérimentales à très basses températures révèlent une structure fine très riche. On distingue clairement des transitions tunnel thermiquement activées par rapport aux transitions tunnel fondamentales. (NB : La courbe noire à* $T = 100$ *mK est décalée volontairement vers le haut pour mieux distinguer entre transitions du niveau fondamental et transitions thermiquement activées).*

observées doivent être des transitions tunnel entre ce niveau $|m_1 = -6, m_2 = -6\rangle$ et des niveaux de spin de l'autre côté de la barrière d'anisotropie.

Les six transitions du niveau fondamental sont également visibles aux températures plus hautes. Pourtant il y apparaît une multitude de transitions thermiquement activées à partir d'une température $T = 0.6$ K. Ces pics thermiquement activés apparaissent aux champs magnétiques $\mu_0 H_Z = 3.95$ ; 4.09 ; 4.30 ; 4.42 ; 4.68 ; 4.85 et 5.23 T.

Pour comprendre les transitions tunnel du niveau fondamental et des niveaux thermiquement activés nous traçons dans la figure 7.8 le diagramme de ZEEMAN du modèle à deux spins avec les paramètres $D = -1.28$ K et $J = 0.8$ K. Nous comparons ensuite les transitions expérimentales avec les croisements dans le diagramme de ZEEMAN. Les points et lignes rouges désignent les positions des transitions tunnel du niveau fondamental $|-6, -6\rangle$, tandis que les points et lignes bleus marquent les positions des transitions entre des états excités. Effectivement nous trouvons pour chaque transition expérimentale un (ou plusieurs) anti-croisement correspondant dans le diagramme de ZEEMAN.

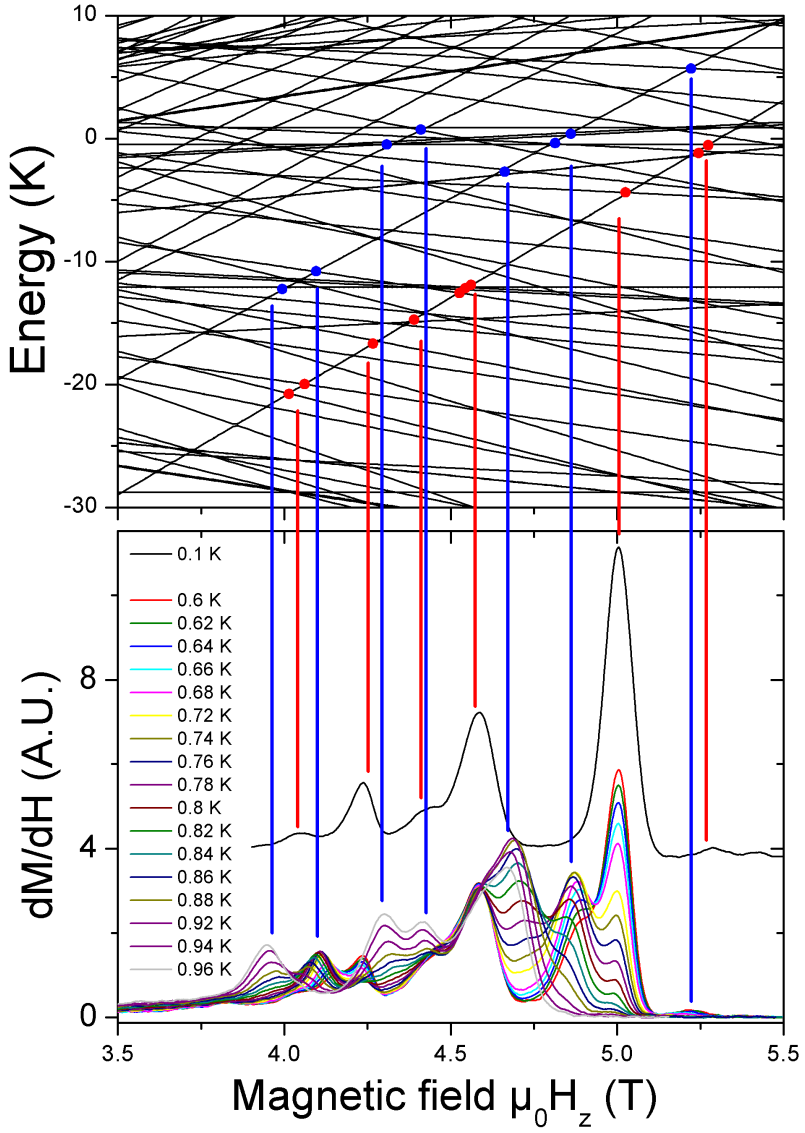



FIG. *7.8: Transitions tunnel expérimentales (c.f. Fig. 7.7) et diagramme de* ZEEMAN *utilisant le modèle à deux spins et les paramètres d'anisotropie longitudinal* $D = -1.28$ *K et un échange isotrope ferromagnétique* $J = 0.8$ *K. À chaque transition tunnel nous essayons d'associer un croisement entre deux niveaux dans le diagramme de* ZEEMAN.

La diagonalisation exacte du hamiltonien à deux spins nous permet de déterminer les vecteurs propres du hamiltonien et donc la configuration des deux spins dans chaque état de spin. Nous pouvons donc associer à chaque transition tunnel un état initial et un état final de la transition et indiquer les vecteurs propres des deux états impliqués. Les six transitions tunnel du niveau fondamental et les sept transitions thermiquement

| Expérience | Théorie | État initial | État final |
|---|---|---|---|
| 4.04 | 4.02 | (-6 ;-6) | (5 ;0) |
| | 4.06 | (-6 ;-6) | (3 ;0) |
| 4.23 | 4.27 | (-6 ;-6) | (5 ;-1) |
| 4.42 | 4.38 | (-6 ;-6) | (5 ;-6) |
| 4.59 | 4.54 | (-6 ;-6) | (5 ;-2) |
| | 4.54 | (-6 ;-6) | (5 ;-4) |
| | 4.56 | (-6 ;-6) | (5 ;-5) |
| 5.00 | 5.03 | (-6 ;-6) | (1 ;0) |
| 5.28 | 5.23 | (-6 ;-6) | (4 ;-6) |
| | 5.28 | (-6 ;-6) | (3 ;-3) |

TAB. *7.2: Positions en champ magnétique des transitions de spin expérimentales et théoriques à champ magnétique longitudinal large et à très basse température. Les transitions se passent entre deux états qui sont indiqués dans la base de deux spins* $s_1 = 6$ *et* $s_2 = 6$ *dans la forme* ($m_1$,$m_2$).

activées que nous avons observées dans nos expériences sont discutées plus en détail dans les tableaux 7.2 et 7.3.

Le tableau 7.2 montre les positions en champ magnétique des six transitions tunnel du niveau fondamental $|-6,-6\rangle$. Les états initiaux et finaux de la transition tunnel sont notés de manière abrégée. Les vecteurs propres des états excités dans la base propre à deux spins sont parfois composés de plusieurs termes de la forme $\alpha\,|m_1, m_2\rangle$. Pour une simple raison de clarté nous ne marquons dans le tableau 7.2 que le terme $|m_1, m_2\rangle$ qui est dominant et qui décrit principalement cet état de spin. La notation $(m_1, m_2)$ signifie en plus qu'il s'agit d'une combinaison symétrique, c'est-à-dire l'état propre s'écrit de manière

$$|\Psi\rangle = (m_1, m_2) \equiv \alpha(|m_1, m_2\rangle + |m_2, m_1\rangle) \tag{7.3}$$

Pour illustrer cette approximation des états de spin nous donnons un exemple : à $\mu_0 H_Z = 4.42$ T l'état $(5,-6)$ se croise avec l'état fondamental $(-6,-6)$. La diagonalisation exacte du hamiltonien nous donne comme vecteur propre

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle \;=\; & \sqrt{0.43}(|5,-6\rangle + |-6,5\rangle) + \sqrt{0.06}(|-5,4\rangle + |4,-5\rangle) \\ & +\sqrt{0.007}(|3,-4\rangle + |-4,3\rangle) + \sqrt{0.0008}(|2,-3\rangle + |-3,2\rangle) \end{aligned} \tag{7.4}$$

Il nous semble alors justifié de pouvoir approximer l'état propre $|\Psi\rangle$ par sa contribution principale $(|5,-6\rangle + |-6,5\rangle) \equiv (5,-6)$.

| Expérience | Théorie | État initial | État final |
|---|---|---|---|
| 3.95 | 3.99 | (-5 ;-6) | (5 ;-5) |
| 4.09 | 4.09 | (-5 ;-6) | (5 ;-2) |
| 4.30 | 4.32 | (-5 ;-5) | (-3 ;3) |
| | 4.32 | (-5 ;-5) | (4 ;-5) |
| 4.42 | 4.42 | (-5 ;-5) | (4 ;0) |
| 4.68 | 4.65 | (-5 ;-6) | (4 ;-6) |
| 4.85 | 4.80 | (-5 ;-6) | (3 ;-3) |
| | 4.85 | (-5 ;-6) | (4 ;-5) |
| 5.23 | 5.22 | (-5 ;-6) | (5 ;-4) |

TAB. *7.3: Positions en champ magnétique des transitions de spin expérimentales et théoriques à champ magnétique longitudinal large. Les transitions se passent entre deux états qui sont indiqués dans la base de deux spins $s_1 = 6$ et $s_2 = 6$ dans la forme ($m_1$,$m_2$).*

Les transitions expérimentales et les états de spin associés sont donnés dans le tableau 7.2. Parfois il existe plusieurs anti-croisements dans le diagramme de ZEEMAN aux alentours de la position de la transition expérimentale.

Ces transitions tunnel peuvent être considérées également comme des processus de relaxation croisée à deux spins couplés. [72] Cette relaxation fait intervenir les deux spins en interaction et il y a un changement des deux états de spin simultanément. En général un spin se renverse par effet tunnel, tandis que l'autre spin transite vers un état excité. Ce processus très efficace à deux spins couplés peut également être interprété par un échange d'un quantum d'énergie virtuel entre les deux spins.

Par exemple au champ magnétique $\mu_0 H_Z = 4.23$ T nous observons une transition de l'état $|-6;-6\rangle$ vers l'état $|5;-1\rangle$. L'un des deux spins se renverse donc de l'état $m = -6$ vers $m = 5$ et libère de l'énergie qui est prise par l'autre spin qui est excité dans le niveau $m = -1$.

Au champ magnétique $\mu_0 H_Z = 4.42$ T nous regardons la transition entre l'état $|-6;-6\rangle$ et $|5;-6\rangle$. C'est un processus tunnel à un spin et l'autre spin reste dans son état.

Les transitions tunnel et les états de spin associés peuvent être trouvés de la même manière que les transitions du niveau fondamental. À partir des résultats expérimentaux et du diagramme de ZEEMAN à deux spins couplés nous pouvons essayer d'associer à chaque transition expérimentale un anti-croisement entre deux niveaux de spin. Effectivement nous trouvons des croisements d'états de spin qui sont assez proches aux transitions expérimentales. Selon la figure 7.8 les sept transitions tunnel thermiquement

activées sont dues aux transitions des états excités $|S = 12, m = -11\rangle \simeq (-6, -5)$ et $|S = 12, m = -10\rangle \simeq (-5, -5)$. L'ensemble des transitions expérimentales et théoriques est présenté dans le tableau 7.3.

Ces transitions peuvent également être interprétées dans la base propre des deux spins en interaction en considérant les processus de la relaxation croisée. La transition à $\mu_0 H_Z = 4.09$ T fait intervenir les deux états à deux spins $|-5; -6\rangle$ et $|5; -2\rangle$. L'un des deux spins se renverse vers le niveau $m = 5$ et il libère de l'énergie qui est prise par l'autre spin qui est excité dans le niveau $m = -2$.

Dans le diagramme de Zeeman il existe encore un grand nombre d'autres croisements auxquels il n'y apparaît pas de transition tunnel expérimentale. Nous avons regardé ces anti-croisements dans le diagramme de Zeeman plus en détail et nous avons pu identifier deux sortes de transitions de spin relativement peu probable :

- il existe plusieurs anti-croisements entre des états symétriques et des états antisymétriques. Ces deux états de parité différente ne sont couplés que très faiblement et le processus tunnel associé ne devrait pas être observé dans les expériences.
- d'autres anti-croisements font intervenir des états de spin qui nécessitent que les deux spins fassent un processus tunnel à travers la barrière d'anisotropie. Ce processus de *co-tunneling* est également relativement peu probable et il n'est pas observé dans les expériences.

## 7.4 Relaxation croisée à deux spins

Dans la section précédente nous avons vu que des processus de relaxation simultanée des deux spins couplés peuvent entraîner un grand nombre de possibilités pour le renversement de l'aimantation de la molécule. Notamment aux températures plus élevées la relaxation croisée entre les deux spins couplés semble être un processus relativement efficace. Nous allons regarder dans la suite plus en détail les relaxations de l'aimantation à température relativement haute.

La figure 7.9 montre une comparaison des dérivées des courbes d'aimantation à très basse température $T = 100$ mK (et sous champ magnétique transverse) et des courbes obtenues à haute température autour de $T = 3$ K. La courbe noire à basse température montre des pics bien définis dus aux transitions tunnel du niveau fondamental, ce que nous avons présenté précédemment. Pourtant les courbes obtenues à hautes températures montrent des pics parfois très différents. Surtout en champ magnétique relativement faible $0 < \mu_0 H_Z < 1$ T, nous voyons l'apparition de plusieurs pics, qui sont forcément liés aux anti-croisements de niveaux très excités. Vu que la température de blocage de la molécule se

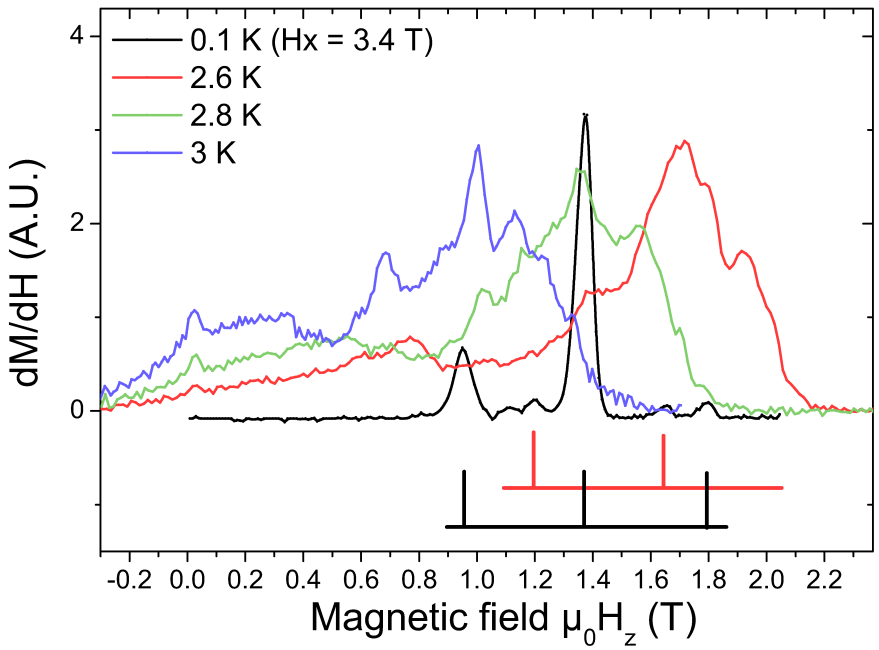



FIG. *7.9: Comparaison des dérivées de courbes d'aimantation à basse température et à haute température. La structure fine à basse température est due à des transitions tunnel, tandis qu'à haute température les pics apparaissent à d'autres champs magnétiques, impliquant des chemins de relaxation thermiquement activée.*

trouve autour de $T \approx 4$ K, les états excités qui sont impliqués dans la relaxation devraient être situés à la même hauteur que la barrière d'anisotropie, donc à plusieurs dizaines de Kelvin au-dessus du niveau fondamental.

Pour trouver une explication du grand nombre de transitions tunnel thermiquement activées que nous avons observé par exemple dans la figure 7.2, nous focalisons sur la relaxation croisée à deux spins. Par rapport à un seul spin macroscopique, cette relaxation croisée augmente le nombre de possibilités de relaxation du système de spin de manière considérable.

Le principe de la relaxation croisée à deux spins couplés reste pourtant relativement simple : un spin fait une transition tunnel à travers de la barrière d'anisotropie et il libère une quantité d'énergie qui est absorbée par l'autre spin ce qui permet à ce dernier d'aller dans un état excité. L'état initial dans un processus de relaxation croisée à deux spins s'écrit de manière $(m_1, m_2)$, où $m_1$et $m_2$ sont des nombres quantiques des deux spins $s_1$ et $s_2$. Dans la plupart des cas que nous regardons, l'état initial est l'état fondamental $(-6, -6)$ ou un état excité avec les deux spins pointant plutôt vers la direction négatif $(m_1, m_2 < 0)$. Après le renversement d'un spin et l'excitation de l'autre spin, l'état final de la relaxation croisée contient souvent un spin complètement renversé ($m$ grand et positif) et un spin dans un état excité ($m$ petit et négatif). Ces états finaux avec un spin dans un

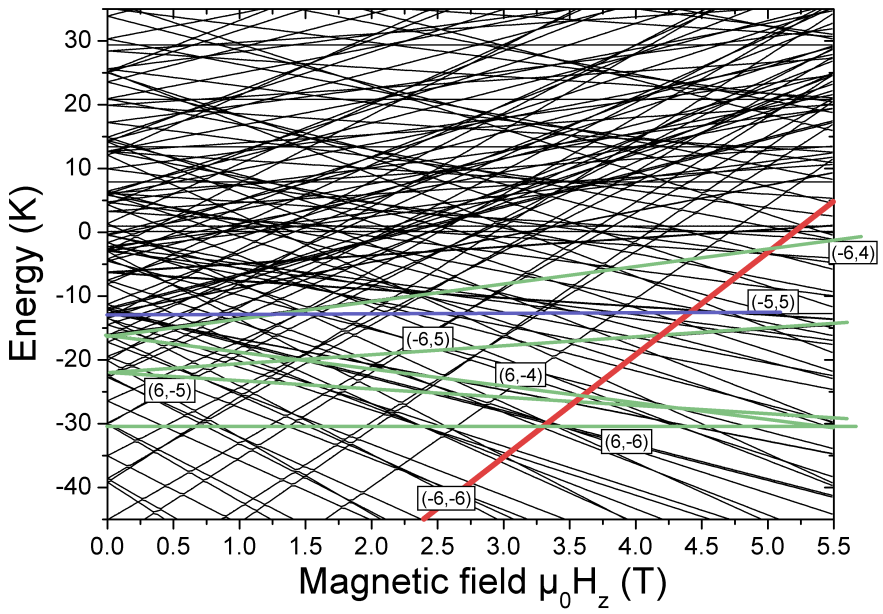



FIG. *7.10: Diagramme de* ZEEMAN *à haut champ magnétique longitudinal. Des transitions de relaxation croisée à deux spins peuvent avoir lieu au croisement du niveau fondamental (-6,-6) avec des niveaux excités.*

état $m < 0$ et l'autre spin dans un état $m > 0$ possèdent la particularité que la dépendance de leur énergie en fonction d'un champ magnétique est faible et par conséquent les courbes d'énergie de ces états en fonction du champ magnétique ont une pente relativement faible dans le diagramme de ZEEMAN.

Pour trouver les champs magnétiques où des relaxations croisées apparaissent nous cherchons donc dans le diagramme de ZEEMAN des anti-croisements entre des courbes des états de spin du multiplet fondamental et des courbes des états de spin excités avec une pente relativement faible.

La figure 7.10 montre le diagramme de ZEEMAN avec les niveaux de spins d'énergie plutôt faible. En augmentant à basse température le champ magnétique longitudinal, les spins se trouvent (en cas d'un échantillon saturé en champ magnétique négatif) de préférence dans l'état fondamental $|-6,-6\rangle$ ou dans les états du multiplet $S = 12$ juste au-dessus. Dans le diagramme de ZEEMAN à deux spins nous trouvons quelques états de spin avec une pente relativement faible qui sont susceptibles de participer dans une relaxation croisée.

Ces états sont mis en évidence sur la figure 7.10 en couleur. Il s'agit des états de spin où l'orientation des deux spins dans la molécule est opposée. Dans la base propre des deux spins $(m_1, m_2)$ ces états s'écrivent de manière relativement simple :

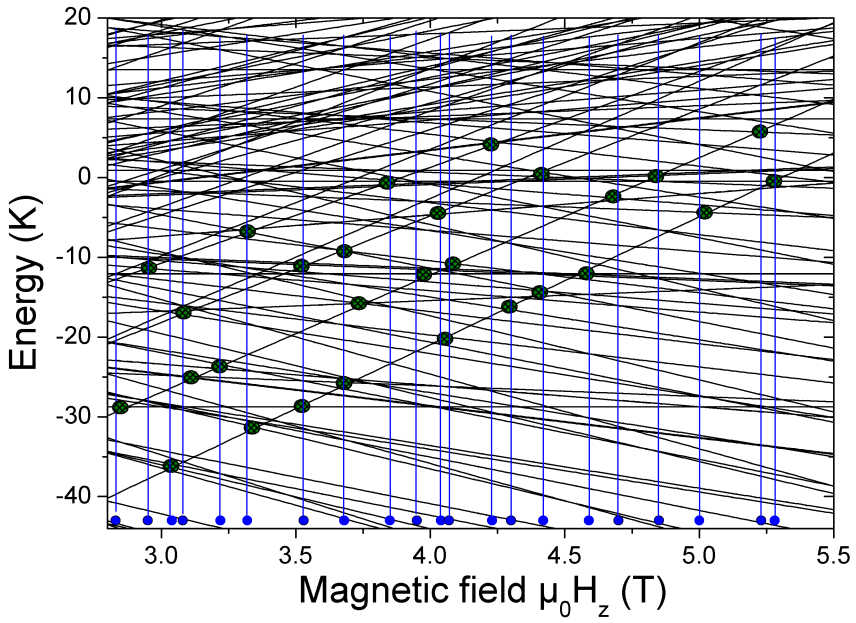



FIG. *7.11: Diagramme de* ZEEMAN *à haut champ magnétique longitudinal. Les positions des transitions expérimentales sont marquées par des lignes bleus et les points verts marquent quelques transitions théoriques possibles. En vert clair sont marquées les transitions habituelles dans un modèle à un spin macroscopique* $S = 12$.

- Les deux états horizontaux sont décrits (de manière approximative) par la configuration de spin $(-6, 6)$ et $(-5, 5)$ respectivement. L'approximation consiste à négliger des contributions d'autres états de spin. Par exemple l'état que nous désignons "$(-6, 6)$" s'écrit en réalité

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sqrt{0.46}(|-6,6\rangle + |-6,6\rangle) + \sqrt{0.03}(|-5,5\rangle + |-5,5\rangle) \\ &\quad + \sqrt{0.002}(|-4,4\rangle + |-4,4\rangle) + \sqrt{0.0016}(|-3,3\rangle + |-3,3\rangle) \end{aligned} \tag{7.5}$$

  Cette expression est clairement dominée par les états $|-6, 6\rangle + |6, -6\rangle$.
- Les états de spin avec une pente légèrement négative ou positive sont décrits de la même manière par $(6, -4)$, $(-6, 4)$, $(6, -5)$ et $(-6, 5)$ respectivement, comme indiqué dans la figure 7.10.

Nous allons donner deux exemples pour mieux illustrer la relaxation croisée de deux spins en interaction.

Au champ magnétique longitudinal $\mu_0 H_Z \approx 3.3$ T nous observons par exemple dans le diagramme de ZEEMAN de la figure 7.10 un anti-croisement entre les états de spins $(-6, -6)$ et $(-6, 6)$. À ce champ magnétique il existe donc deux configurations qui sont énergétiquement équivalentes :

- "$(-6,-6)$" : Les deux spins couplés de manière ferromagnétique minimisent leur énergie d'échange en s'alignant de manière parallèle, par contre leur orientation opposée au champ magnétique externe est peu favorable.
- "$(-6,6)$" : Les deux spins se mettent de manière opposée, ce qui entraîne une forte énergie d'interaction, par contre l'énergie de Zeeman des deux spins est énergétiquement plus favorable.

Par conséquent la transition entre les deux états $(-6,-6)$ et $(-6,6)$ peut être considérée comme une relaxation qui fait intervenir à la fois les deux spins et il s'agit donc d'une relaxation croisée entre les deux spins.

Au champ magnétique longitudinal $\mu_0 H_Z \approx 2.7$ T nous observons un anti-croisement entre les états de spins $(-6,-5)$ (le premier état excité du multiplet $S = 12$) et $(-6,6)$. Lors de la transition tunnel d'un spin à travers la barrière d'anisotropie c'est l'énergie d'interaction entre les deux spins qui augmente et l'énergie potentielle dans le champ magnétique externe diminue. Par conséquent cette transition entre les deux états $(-6,-5)$ et $(-6,6)$ peut également être interprétée dans le cadre d'une relaxation croisée entre les deux spins.

Nous regardons finalement l'ensemble des anti-croisements entre les états les plus bas du multiplet $S = 12$ et les états avec une pente faible que nous venons de présenter dans la figure 7.10. Nous arrivons à trouver plus de trente anti-croisements dans le diagramme de Zeeman que nous avons marqués dans la figure 7.11 par de petits cercles. Pour comparer ces positions théoriques avec nos expériences, nous avons déterminé à partir de nos mesures de courbes d'aimantation en fonction de la température (c.f. Fig. 7.2) toutes les positions en champ magnétique où il apparaît une relaxation. La figure 7.2 montre plus de quarante positions de relaxation que nous avons marquées dans la figure 7.11 par des lignes et des points bleus.

La correspondance entre les positions expérimentales et les anti-croisements théoriques est frappante, ce qui souligne non seulement l'importance des processus de relaxation à deux spins mais qui justifie également notre modèle théorique à deux spins $s = 6$ couplés de la molécule.

## 7.5 Simulations de l'écart tunnel

Les simulations de l'écart tunnel sont basées sur le hamiltonien en forme de dimère qui a été introduit dans la section 2.2.2 par les équations (2.2) à (2.6). La diagonalisation exacte de ce hamiltonien permet d'obtenir le diagramme de ZEEMAN de tous les niveaux d'énergie en fonction d'un champ magnétique qui peut être appliqué dans n'importe quelle direction. La procédure normale consiste à se placer au voisinage d'un anti-croisement entre deux niveaux d'énergie et de calculer l'écart tunnel entre eux en fonction du champ magnétique transverse selon l'axe d'aimantation difficile de la molécule.

Comme l'écart tunnel est parfois extrêmement petit il est très important de se placer exactement à l'endroit où l'anti-croisement a lieu. Lors du calcul de l'écart tunnel entre deux niveaux d'énergie pour un certain champ magnétique transverse donné on recalcule donc d'abord la position exacte de l'anti-croisement et ensuite on détermine la distance entre ces deux niveaux. C'est surtout cette procédure de localisation exacte de l'anti-croisement qui nécessite de nombreuses diagonalisations du hamiltonien et qui prend en conséquence un temps de calcul relativement élevé.[1]

Contrairement aux expériences que nous avons effectuées, les simulations théoriques de l'écart tunnel montrent parfois des oscillations en fonction du champ magnétique transverse. Cet effet est associé à une interférence de phase géométrique (*phase de Berry*), que nous n'observons pas dans nos expériences. Ceci est dû à l'alignement du champ magnétique externe par rapport aux axes principaux d'aimantation de la molécule. Dans les simulations on suppose un alignement du champ magnétique transverse selon l'axe d'aimantation difficile. Ceci n'est pas le cas dans les expériences. Le champ magnétique transverse était aligné perpendiculairement à l'axe d'aimantation facile du cristal. Cette direction de champ magnétique transverse ne coïncide pas forcément avec l'axe difficile du cristal et on constate un désalignement angulaire entre ces deux directions. En conséquence, ce désalignement angulaire supprime les oscillations de l'écart tunnel en fonction du champ magnétique transverse. Même pour des valeurs de désalignement angulaire relativement petites cet effet d'interférence de phase disparaît rapidement et avec un désalignement angulaire de quelques dizaines de dégrées on n'observe plus d'oscillations de l'écart tunnel.

Même si l'alignement angulaire dans les expériences et les simulations n'est pas forcément identique, nous pouvons comparer qualitativement leurs résultats. De plus, nous pouvons

[1] À titre indicatif une diagonalisation exacte d'une matrice complète nécessite plus d'une seconde et pour la localisation de l'anti-croisement il faut en général autour de cinquante diagonalisations exactes. Ceci signifie que la détermination d'un seul écart tunnel pour un jeu de paramètres donné nécessite approximativement une minute et un diagramme complet de l'écart tunnel en fonction du champ magnétique transverse se fait au bout de quelques heures !

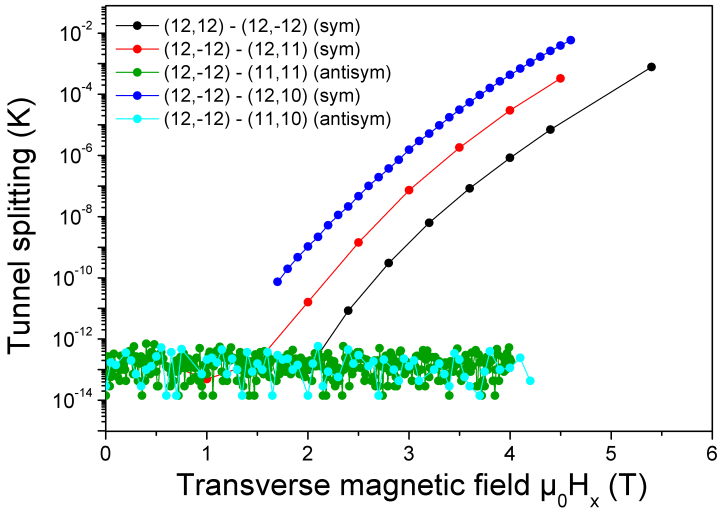



FIG. *7.12: L'écart tunnel des premiers cinq anti-croisements des niveaux les plus bas en fonction du champ magnétique transverse. Le hamiltonien qui décrit le dimère dans la simulation ne contient que des termes d'anisotropie longitudinale $D$ et l'échange isotrope de type* HEISENBERG *$J$. Ces termes sont tous symétriques par rapport à une commutation des deux spins du dimère. Dû à la symétrie du hamiltonien les écarts tunnel entre des états $(S, m_S)$ de symétrie différente (entre différents multiplets) sont nuls.*

déterminer approximativement l'ordre de grandeur des paramètres du hamiltonien qui sont nécessaires pour reproduire les écarts tunnel que nous avons observés dans nos expériences.

Nous focalisons nos études théoriques de l'écart tunnel sur les anti-croisements les plus bas dans le diagramme de ZEEMAN qui font intervenir les états de spin du multiplet $S = 12$ et $S = 11$. Le premier anti-croisement est celui entre les états $|S = 12, m_S = 12\rangle$ et $|S = 12, m_S = -12\rangle$. Ensuite on a une série d'anti-croisement à $H_z = 0.45$ T, $H_z = 0.9$ T et $H_z = 1.35$ T qui font intervenir tous des états du multiplet $S = 12$.

Les anti-croisements à $H_z = 0.75$ T et à $H_z = 1.21$ T sont dus aux superpositions quantiques de deux états de spin de deux multiplets différents. À $H_z = 0.75$ T, c'est l'état $|S = 12, m_S = 12\rangle$ qui croise $|S = 11, m_S = -11\rangle$, tandis qu'à $H_z = 1.21$ T on observe l'anti-croisement entre les $|S = 12, m_S = 12\rangle$ et $|S = 11, m_S = -10\rangle$. Dans une description dimérique ces deux anti-croisements entre états de spin du multiplet $S = 12$ et $S = 11$ ont des symétries différentes : les états du multiplets $S = 12$ sont tous symétriques tandis que les états du multiplets $S = 11$ sont tous antisymétriques par rapport à une commutation des deux spins (c.f. annexe B.2).

Dans la suite nous allons étudier l'influence des différents opérateurs de spin dans le hamiltonien sur les anti-croisements d'états de spins symétriques et antisymétriques.

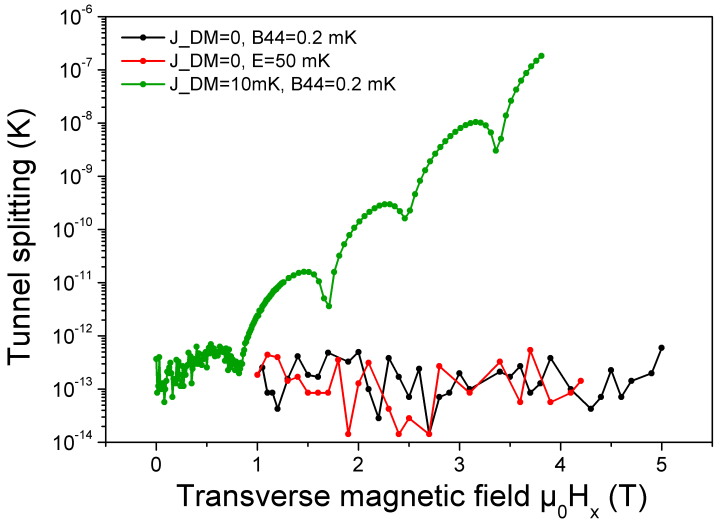
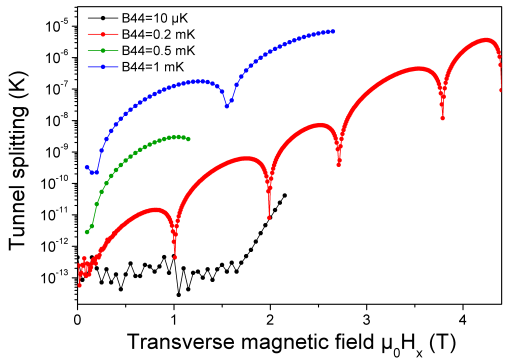


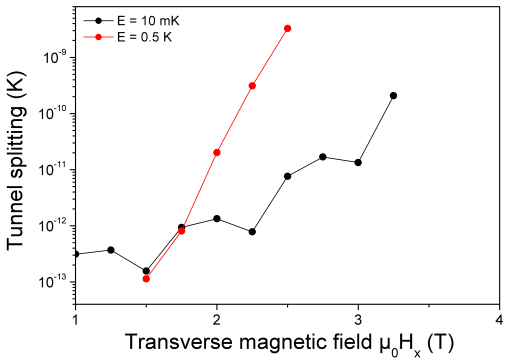

FIG. *7.13: L'écart tunnel en fonction du champ magnétique transverse entre les deux états de symétrie différente* $|12, -12\rangle$ *et* $|11, 11\rangle$ *( à* $H_z = 0.75$ *T ). Le hamiltonien contient des termes d'anisotropie longitudinale et de l'échange isotrope avec les paramètres* $D$ *et* $J$ *mais également des termes d'ordre supérieur et un terme antisymétrique de type* DZYALOSHINSKII-MORIYA. *Si le terme antisymétrique n'intervient pas (*$(\vec{D}_{12})_i = J_{DM} = 0$*), alors l'écart tunnel reste zéro et la dégénérescence des états ne peut pas être levée par les termes symétriques d'ordre supérieur. Dans le cas d'une interaction antisymétrique (*$J_{DM} \neq 0$*) on observe un écart tunnel entre les deux états qui dépend fortement du paramètre de couplage d'échange antisymétrique.*

La figure 7.12 montre les écarts tunnel des premiers anti-croisements entre les niveaux les plus bas en énergie. On néglige dans un premier temps tous les termes d'opérateur de spin d'ordre supérieur à deux et toute interaction antisymétrique dans le hamiltonien. Donc les seuls paramètres qui entrent dans la simulation sont le paramètre d'anisotropie longitudinale $D$ et le terme d'échange isotrope de type HEISENBERG qui est décrit par $J$. La figure 7.12 montre qu'avec ce jeu de paramètres très réduit on obtient des écarts tunnel entre des états de spin symétriques qui sont non nuls. Cependant les écarts tunnel entre des états de symétrie différente restent strictement zéro, il s'agit donc de vrais croisements entre des états qui ne sont pas couplés.

La figure 7.13 montre l'écart tunnel de l'anti-croisement entre les états $|S = 12, m_S = 12\rangle$ et $|S = 11, m_S = -11\rangle$ en fonction du champ magnétique transverse. On distingue cette fois-ci trois jeux de paramètres différents du hamiltonien. En introduisant simplement des termes d'ordre supérieur dans le hamiltonien (par exemple des termes symétriques de deuxième ordre avec paramètre $E$ ou de quatrième ordre avec paramètre $B_{44}$) on ne peut pas coupler des états de spin de symétrie différente. Pour obtenir un couplage non nul qui ouvre un écart tunnel entre les deux niveaux d'énergie, il faut un terme antisymétrique dans




*(a) Série de l'écart tunnel avec un terme de quatrième ordre $B_{44}\hat{\mathcal{O}}_{44}$. Le paramètre $B_{44}$ permet de varier l'écart tunnel dans une gamme assez large.*




*(b) Le terme d'anisotropie transverse d'ordre deux avec paramètre $E$ a également une influence sur l'écart tunnel. Cependant la dépendance de l'écart tunnel sur ce terme reste plutôt faible.*

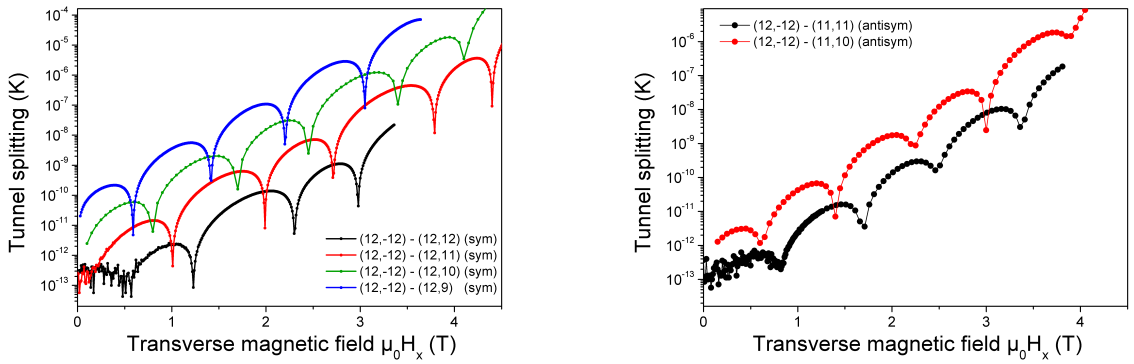
FIG. *7.14: L'écart tunnel en fonction du champ magnétique transverse entre les états $|S = 12, m_S = -12\rangle$ et $|S = 12, m_S = 11\rangle$ à $H_z \approx 0.45$ T. Les paramètres $D = -1.28$ K et $J = 0.8$ K sont constants et c'est la dépendance de l'écart tunnel sur les paramètres des termes d'ordre supérieur $E$ et $B_{44}$ qui est étudiée.*

le hamiltonien. Le terme d'interaction antisymétrique entre deux spins le plus simple est donné par le terme d'échange de type DZYALOSHINSKII-MORIYA avec le paramètre $\vec{D}_{12}$ (c.f. équation (2.6)). Dès que l'on introduit un tel terme dans le hamiltonien la dégénérescence au niveau du croisement entre les deux états de spin symétrique et antisymétrique est levée et l'écart tunnel peut atteindre des valeurs non nulles.

Contrairement à l'étude de CARRETTA et ses collaborateurs [56], qui indiquent de pouvoir obtenir un écart tunnel entre des états symétrique et antisymétrique de l'ordre de $\Delta \approx 10^{-6}$ K en introduisant simplement des termes transverses d'ordre supérieur, nous n'obtenons pas ce résultat dans le cadre d'un modèle simplifié dimérique.

L'étude des écarts tunnels à l'intérieur du multiplet fondamental $S = 12$ nous permet de discuter qualitativement l'influence des opérateurs de spin d'ordre supérieur dans le hamiltonien et approximer leur ordre de grandeur. Nous constatons dans la figure 7.14(a) qu'un terme transverse d'ordre quatre $\hat{\mathcal{O}}_{44}$ permet de varier l'écart tunnel entre l'état $|S = 12, m_S = 12\rangle$ et $|S = 12, m_S = -11\rangle$ de plusieurs ordres de grandeur (le terme d'ordre quatre $B_{44}\hat{\mathcal{O}}_{44}$ est supposé avoir le plus grand effet sur l'écart tunnel parmi tous les termes d'ordre quatre [106]). La valeur que nous observons dans les expériences à champ transverse fort est reproduite avec un paramètre $B_{44} \approx 0.2$ mK.

Pourtant un simple terme transverse de deuxième ordre avec paramètre $E$ ne semble pas suffisamment pour reproduire un écart tunnel de l'ordre de grandeur de $10^{-6}$ K.




*(a) Les premiers anti-croisements de symétrie égale en fonction du champ magnétique transverse ($H_z = 0$ $T$, $H_z = 0.45$ $T$,$H_z = 0.9$ $T$ et $H_z = 1.35$ $T$ ).*

*(b) Les premiers anti-croisements de symétrie inégale en fonction du champ magnétique transverse (à $H_z = 0.75$ $T$ et $H_z = 1.21$ $T$).*

FIG. *7.15: Les écarts tunnel des premiers six anti-croisements des niveaux les plus bas $(S, m_S)$. Les paramètres du hamiltonien sont choisis de façon à ce qu'ils reproduisent au mieux les expériences. Le jeu de paramètres $D = -1.28$ $K$, $J = 0.8$ $K$, $J_{DM} = 10$ $mK$, $B_{44} = 0.2$ $mK$ et $E = 0$ est utilisé dans les simulations.*

L'influence d'un tel terme de deuxième ordre sur l'écart tunnel reste faible et ne permet pas de reproduire les expériences.

Pour conclure cette partie sur les simulations numériques des écarts tunnel nous présentons dans la figure 7.15(a) et 7.15(b) les simulations avec le jeu de paramètre le mieux adapté pour reproduire qualitativement les résultats expérimentaux. On utilise un hamiltonien avec les paramètres $D = -1.28$ K, $J = 0.8$ K, $(\vec{D}_{12})_i = J_{DM} = 10$ mK, $B_{44} = 0.2$ mK et $E = 0$, qui assure un couplage entre des états à l'intérieur d'un multiplet, mais également entre des états de différents multiplets.

Ce hamiltonien reproduit avec une bonne précision toutes les positions des transitions tunnel et il permet de trouver l'ordre de grandeur des écarts tunnel de nombreuses transitions. Sur la figure 7.15(a) sont tracés les écarts tunnel théoriques des premiers quatre transitions tunnel du niveau fondamental $|S = 12, m_S = -12\rangle$. On remarque qu'entre les différents écarts tunnel on obtient une différence assez grande d'un ordre de grandeur d'une transition à l'autre. Ce comportement est aussi observé dans les expériences. Dans la figure 7.5 nous avons montré les écarts tunnel expérimentaux des transitions symétriques. Effectivement au champ transverse $\mu_0 H_x \approx 3.5$ T on observe une grande différence : la transition entre $|S = 12, m_S = -12\rangle$ et $|S = 12, m_S = 11\rangle$ (à $\mu_0 H_z = 0.45$ T) est inférieure à $10^{-7}$ K, la transition entre $|S = 12, m_S = -12\rangle$ et $|S = 12, m_S = 10\rangle$ a un écart tunnel autour de $10^{-6}$ K et finalement la transition entre $|S = 12, m_S = -12\rangle$ et $|S = 12, m_S = 9\rangle$ montre un écart tunnel qui est beaucoup trop élevé pour être déterminé par la méthode expérimentale et l'écart est certainement bien au-delà de $10^{-6}$ K.

De plus ce jeu de paramètres donne également des résultats raisonnables pour les transitions entre des états de symétrie différente. La figure 7.15(b) montre les résultats des écarts tunnel entre les états $|S = 12, m_S = -12\rangle$ et $|S = 11, m_S = 11\rangle$ et $|S = 12, m_S = -12\rangle$ et $|S = 11, m_S = 10\rangle$, respectivement. Expérimentalement la transition entre $|S = 12, m_S = -12\rangle$ et $|S = 11, m_S = 11\rangle$ n'est pas observée, ce qui veut dire que l'écart tunnel est censé être bien inférieur à $10^{-7}$ K. Pourtant la transition entre $|S = 12, m_S = -12\rangle$ et $|S = 11, m_S = 10\rangle$ est observée (sous champ transverse assez fort autour de $\mu_0 H_x \approx 3.5$ T) avec un écart tunnel autour de $2 \cdot 10^{-7}$ K. Théoriquement on retrouve dans les simulations ces propriétés de l'écart tunnel : l'écart de la transition $|S = 12, m_S = -12\rangle$ et $|S = 11, m_S = 11\rangle$ reste quasiment toujours en dessous des valeurs de $10^{-7}$ K, tandis que l'écart tunnel entre les états $|S = 12, m_S = -12\rangle$ et $|S = 11, m_S = 10\rangle$ franchit la barrière de $10^{-7}$ K à partir d'un champ transverse au-delà de $\mu_0 H_x \approx 3$ T.

## 7.6 Conclusions

Contrairement à la molécule $Fe_8$, la description de l'aimant moléculaire $Mn_6$ est loin d'être satisfaisante en utilisant un modèle d'un spin macroscopique. Carretta et ses collaborateurs ont montré que le modèle à un seul spin macroscopique doit être remplacé par un modèle à plusieurs spins en interaction et ils ont indiqué que cette description multispin de la molécule $Mn_6$ reproduit beaucoup mieux les résultats expérimentaux. Comme décrit dans l'introduction, nous avons utilisé un modèle théorique à deux spins, qui est un peu plus simple que le modèle proposé par Carretta et ses collaborateurs, mais il présente l'avantage d'être relativement facile à manipuler et à interpréter.

Si l'on passe d'un modèle de spin macroscopique à un modèle multispin la relaxation de spin et les possibilités de l'interaction entre les spins deviennent beaucoup plus riches et variées. Le spin total dans un modèle de spin macroscopique est invariant et toute la dynamique se passe à l'intérieur d'un multiplet avec $2S + 1$ niveaux de spin. Pourtant le spin total dans un modèle multispin peut adopter plusieurs valeurs différentes et le nombre de niveaux de spin augmente de manière dramatique. Par conséquent le système de spin présente de nombreuses possibilités de relaxation et d'interaction, qui ne peuvent pas être comprises dans un modèle d'un spin macroscopique.

Dans les années précédentes plusieurs travaux expérimentaux dans le domaine des aimants moléculaires ont été expliqués par un modèle multispin. La description à plusieurs spins en interaction s'illustrait par l'explication des effets expérimentaux qu'on ne pouvait pas expliquer dans un modèle à un seul spin macroscopique. Par exemple dans les travaux sur la relaxation croisée dans une molécule dimérique, l'effet de la relaxation à deux

spins était étudié et modélisé à l'aide d'une approche multispin. [72, 107–110] Plus tard, également des travaux sur un aimant moléculaire en forme de dimère pouvait mettre en évidence des transitions tunnel entre des niveaux avec un spin total différent. [62, 63] Alors cet effet est uniquement interprétable à l'aide d'un modèle multispin.

Dans le cas de l'aimant moléculaire $Mn_6$ nous avons expliqué les propriétés magnétiques de la molécule à l'aide d'un modèle multispin. Nos expériences et nos simulations montrent qu'il existe de nombreuses transitions dans la molécule qui relient des états de spin avec un spin total différent. Ces transitions entre différents multiplets de spin nous ont obligés d'introduire un terme d'échange antisymétrique (de type Dzyaloshinskii-Moriya) dans le hamiltonien. Les différents paramètres du hamiltonien multispin sont déterminés à l'aide de nos mesures magnétiques.

De plus nos expériences ont mis en évidence que le mécanisme de la relaxation croisée à deux spins constitue un mode de relaxation relativement important. En effet les études sur les transitions tunnel aux températures relativement élevées sont bien expliquées par des simulations numériques sur la relaxation croisée. Ceci justifie également notre choix d'un modèle à deux spins couplés pour la description de la molécule.

# 8

# Conclusions et perspectives

## Aimant moléculaire $Fe_8$

Nous avons étudié la dynamique de spin de l'aimant moléculaire $Fe_8$ à l'échelle de temps des millisecondes jusqu'à l'échelle très rapide des nanosecondes en utilisant des micro-ondes impulsionnelles. Nos expériences nous ont donnés de nombreux résultats concernant le couplage thermique de l'échantillon ainsi que sur le couplage « spin-phonon » et « spin-spin ».

Nous avons effectué une multitude d'expériences sur la relaxation de l'aimantation et la détermination des temps caractéristiques de la relaxation. Ces expériences ont été effectuées avec des impulsions de micro-ondes dont les largeurs des impulsions ont été variées sur cinq ordres de grandeur de $p \approx 10^{-3}$ s à $p \approx 10 \times 10^{-9}$ s.

En utilisant des impulsions de micro-ondes relativement longues nous observons principalement des effets thermiques qui déterminent la dynamique de spin et qui écrantent tous les processus rapides. Avec ces impulsions longues de micro-ondes l'effet d'un *phonon bottleneck* apparaît et le couplage thermique de l'échantillon joue également un rôle important. Les processus vraiment intéressants de l'interaction du spin macroscopique avec son environnement ne sont guère observés dans ce régime et une solution possible consiste à utiliser des impulsions de micro-ondes beaucoup plus courtes pour éviter toute sorte de chauffage de l'échantillon.

Dans nos expériences sur la diffusion de spin nous avons montré qu'une irradiation inhomogène de l'échantillon peut résulter dans une excitation locale des spins dans le cristal. Cette excitation locale diffuse ensuite dans le cristal, en raison des interactions

dipolaires entre les spins macroscopiques. Nous avons montré que cet effet de la diffusion de spin est dépendant de la taille de l'échantillon et qu'il est quasiment inévitable pour les mesures locales avec des sondes à effet HALL en combinaison avec un montage de micro-ondes quasiment optiques. Pour les très petits cristaux (de taille typique $\approx 10\ \mu$m) avec une irradiation de micro-ondes homogènes cet effet devient négligeable.

Finalement nous avons introduit deux techniques différentes qui sont basées sur deux impulsions de micro-ondes décalées en temps : la technique « hole burning » et la technique « pompe sonde » . Ces deux techniques nous ont permis d'étudier les processus de relaxation de spin très rapide à l'échelle de la nanoseconde.

Les expériences « hole burning » nous permettent d'observer des temps caractéristiques de diffusion de l'énergie dans le cristal. Effectivement nous observons des effets à l'échelle de temps de 70 ns, ce qui peut être expliqué par le couplage hyperfin à l'intérieur de la molécule.

Avec les expériences « pompe sonde » , les temps de vie de plusieurs niveaux excités ont été observés et déterminés en fonction de la température pour la première fois dans l'aimant moléculaire $Fe_8$. Cette technique utilisant deux impulsions de micro-ondes de longueur de quelques nanosecondes nous permet d'exciter sélectivement des spins vers des états excités et d'étudier leur temps de vie dans ces niveaux excités. Nous avons déterminé expérimentalement le temps de vie de plusieurs états de spin excités et nous avons interprété nos résultats à l'aide d'un modèle de l'interaction directe entre spins et phonons. Nous avons mis en évidence qu'un modèle qui considère à la fois les processus spin-phonon avec des règles de sélection $\Delta m = \pm 1, \pm 2$ reproduit au mieux nos données expérimentales. Nos expériences nous ont permis également de déterminer des paramètres dynamiques du système moléculaire, tels que le couplage spin-phonon ou la vitesse de propagation des phonons dans le cristal.

## Aimant moléculaire $Mn_6$

Nous avons étudié les propriétés magnétiques de l'aimant moléculaire $Mn_6$ à l'aide de mesures magnétiques à basse température. Ces études montrent une grande richesse de transitions tunnel dans les courbes d'aimantation et nous avons choisi de regarder plus en détail trois régimes différents en température et en champ magnétique.

À très basse température nous avons observé des transitions tunnel à l'intérieur du multiplet de spin fondamental ainsi que des processus tunnel entre des états de spin avec un spin total différent. Ces transitions tunnel entre différents multiplets de spin sont évidemment incompatibles avec un modèle à un seul spin macroscopique de la molécule.

Nous avons pu expliquer ces transitions par des simulations numériques à l'aide d'un modèle dimérique de la molécule.

Ces expériences nous ont finalement permis de déterminer les paramètres du hamiltonien dans le cadre de ce modèle à deux spins $s = 6$ fortement couplés. Les transitions tunnel entre différents multiplets de spin ont nécessité l'introduction d'un opérateur de spin antisymétrique dans le hamiltonien. Nous avons pu montrer par des simulations numériques qu'un opérateur antisymétrique de forme Dzyaloshinskii-Moriya peut expliquer qualitativement ces transitions tunnel.

Finalement nos expériences aux températures relativement hautes ont montré un grand nombre de transitions de spins thermiquement activées. Nous avons essayé d'expliquer ces transitions thermiquement activées entre des états excités de spin dans le cadre du modèle dimérique de la molécule. Des simulations numériques nous ont permis de conclure que la relaxation croisée joue un rôle important dans la relaxation de spin de la molécule dimérique. Effectivement en considérant ce type de relaxation à deux spins en interaction nous arrivons à bien expliquer les positions d'un grand nombre de transitions.

# Perspectives

Nos mesures sur deux exemples d'aimants moléculaires montrent - dans un contexte plus large - non seulement la complexité et la diversité de l'interaction d'un spin moléculaire et macroscopique avec son environnement, mais elles essaient également de clarifier ces interactions et de trouver des modèles théoriques appropriés. Nous avons vu que des modèles moléculaires à plusieurs spins en interaction peuvent apporter beaucoup sur la compréhension de la dynamique du spin moléculaire.

Pour l'instant, nous nous trouvons certainement encore très loin d'une compréhension intégrale de tous les processus quantiques à l'échelle moléculaire, et la transition entre le monde quantique (au niveau d'un seul spin atomique) et le monde classique en passant par le domaine de la physique mésoscopique pose encore pas mal de questions non résolues. Il y a une vingtaine d'années, il existait encore beaucoup de doutes sur la possibilité de pouvoir observer des effets quantiques à l'échelle macroscopique (par exemple l'effet tunnel de l'aimantation) et si de plus on pourrait même observer une cohérence quantique macroscopique. [10, 11, 111, 112] Aujourd'hui nous constatons chaque jour dans nos expériences que les molécules aimants montrent (à une échelle plutôt mésoscopique) des effets quantiques et que leur comportement magnétique peut très bien être compris par les lois de la mécanique quantique. Qu'est-ce qui se passe alors si nous regardons des molécules de plus en plus grandes ? Comment la description entièrement quantique va alors se transformer pour finalement converger vers les descriptions classiques du magnétisme macroscopique ?

C'est également à cause de ces questions très fondamentales que le domaine du magnétisme moléculaire s'est développé d'une manière relativement rapide pendant les derniers quinze ans à l'intersection de la physique fondamentale, de la physique expérimentale, de la chimie supramoléculaire avec même des applications vers la biologie et la médecine. Le rôle des aimants moléculaires comme système modèle pour observer, tester et vérifier les processus quantiques a toujours été une motivation principale d'un grand nombre de travaux expérimentaux. [113] Aujourd'hui à l'époque de la nanoscience il nous semble plus important que jamais d'étudier les interactions fondamentales entre des spins à l'échelle moléculaire et de comprendre leurs origines. C'est dans ce contexte que les aimants moléculaires peuvent apporter encore beaucoup sur la compréhension de la physique quantique et c'est également dans ce contexte que la chimie supramoléculaire peut ajouter son savoir faire de la construction *bottom-up*.

Une grande partie des applications prospectives des aimants moléculaires est accompagnée soit d'un contrôle précis de la dynamique d'un seul spin, soit de la manipulation cohérente d'un ensemble de spins moléculaires. Quant au contrôle cohérent de la dynamique d'un ensemble de spins moléculaires il existe d'ores et déjà des travaux expérimentaux utilisant des échantillons dilués de molécules magnétiques. [64, 114] Compte tenu du *roadmap* des ordinateurs quantiques à base de spins électroniques, l'approche basée sur les aimants moléculaires constitue une possibilité parmi plusieurs autres, ce qui montre bien l'intérêt de poursuivre les expériences de la dynamique de spin et du contrôle cohérent d'un aimant moléculaire. [115] Par nos travaux expérimentaux nous avons débuté dans la manipulation contrôlée des spins moléculaires par des micro-ondes et dans la mesure de leur dynamique à une échelle de temps très rapide, ce qui pourrait constituer dans l'avenir la technique de base pour les études d'une dynamique cohérente d'un ensemble de spins. En plus, nos mesures quantitatives expliquent et discutent les interactions de spins importantes dans les aimants moléculaires, comme la relaxation entre spins et phonons.

Pour la manipulation précise et cohérente d'un ensemble de spins, il est crucial d'éviter au maximum les couplages des spins entre eux et avec leur environnement. Cette propriété du système de spins, qui est appelée *la décohérence*, est un facteur important pour la construction de systèmes quantiques plus compliqués, comme par exemple des qubits de spin ou des portes logiques quantiques pour réaliser de manière expérimentale des algorithmes quantiques. [17–19, 21, 116] Une possibilité d'éviter une grande partie de la décohérence est l'isolation du système de spin par rapport à son environnement, ce qui signifie dans un cas limite de manipuler des molécules magnétiques, uniques et isolées.

Récemment le domaine de la « spintronique moléculaire » essaie d'avancer dans cette direction. [23] L'idée de base de la spintronique moléculaire est de combiner les propriétés magnétiques des aimant moléculaires (structure magnétique bien définie, temps de décohérence relativement élevés, structure moléculaire modifiable, fonctionnalisation

des molécules) avec le transport électronique dépendant du spin à une échelle atomique (la spintronique, qui a réussi à s'intégrer dans notre vie quotidienne dans seulement dix ans). Une telle approche du transport électronique à travers une molécule magnétique pourrait mener à long terme à une manipulation contrôlée du spin moléculaire par le courant polarisé en spin et en combinaison avec d'autres techniques expérimentales relativement bien maîtrisées (application de champs magnétiques ou électroniques, photo-excitation, micro-ondes) cette technique pourrait constituer un progrès considérable dans le domaine du traitement de l'information quantique.

# Bibliographie


[1] Epstein, A. J. & Miller, J. S. Molecule-Based Magnets. *Materials Research Society Bulletin*, **25**(11), 21 (2000).

[2] Gatteschi, D. Single molecule magnets : a new class of magnetic materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **317-318**, 8 (2001).

[3] Gatteschi, D. & Sessoli, R. Molecular nanomagnets : the first 10 years. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **272-276**(2), 1030 (2004).

[4] Blundell, S. J. & Pratt, F. L. Organic and molecular magnets. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **16**, R771 (2004).

[5] Caneschi, A., Gatteschi, D., Sessoli, R., Barra, A.-L., Brunel, L. C. & Guillot, M. Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground S = 10 state in [Mn12O12(Ch3COO)16(H2O)4].2CH3COOH.4H2O. *Journal of the American Chemical Society*, **113**(15), 5873 (1991).

[6] Sessoli, R., Tsai, H. L., Schake, A. R., Wang, S., Vincent, J. B., Folting, K., Gatteschi, D., Christou, G. & Hendrickson, D. N. High-spin molecules : [Mn12O12(O2CR)16(H2O)4]. *Journal of the American Chemical Society*, **115**(5), 1804 (1993).

[7] Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A. & Novak, M. A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature*, **365**, 141 (1993).

[8] Villain, J., Hartman-Boutron, F., Sessoli, R. & Rettori, A. Magnetic Relaxation in Big Magnetic Molecules. *Europhys. Lett.*, **27**(2), 159 (1994).

[9] Novak, M. & Sessoli, R. AC Susceptibility Studies in a Mn Cluster Organic Cluster. In L. Gunther & B. Barbara (eds.), Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94 (NATO ASI Series E : Applied Sciences), vol. 301, pp. 171–188 (Kluwer, Dordrecht, 1995).

[10] Friedman, J. R., Sarachik, M. P., Tejada, J. & Ziolo, R. Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **76**(20), 3830 (1996).

[11] Thomas, L., Lionti, F., Ballou, R., Gatteschi, D., Sessoli, R. & Barbara, B. Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature*, **383**, 145 (1996).

[12] Caneschi, A., Gatteschi, D., Sangregorio, C., Sessoli, R., Sorace, L., Cornia, A., Novak, M. A., Paulsen, C. & Wernsdorfer, W. The molecular approach to nanoscale magnetism. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **200**(1-3), 182 (1999).

[13] Gatteschi, D. & Sessoli, R. Quantum tunneling of magnetization and related phenomena. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 268 (2003).

[14] Mengel, S. Technologieanalyse Magnetismus Band 1 - Molekulare Magnete (VDI-Technologiezentrum, 1999).

[15] Isaacman, S., Kumar, R., del Barco, E., Kent, A. D., Canary, J. W. & Jerschow, A. Critical examination of Fe8 as a contrast agent for magnetic resonance imaging. *Polyhedron*, **24**(16-17), 2691 (2005).

[16] Cage, B., Russek, S. E., Shoemaker, R., Barker, A. J., Stoldt, C., Ramachandaran, V. & Dalal, N. S. The utility of the single-molecule magnet Fe8 as a magnetic resonance imaging contrast agent over a broad range of concentration. *Polyhedron*, **26**(12), 2413 (2007).

[17] Leuenberger, M. N. & Loss, D. Quantum computing in molecular magnets. *Nature*, **410**(6830), 789 (2001).

[18] Troiani, F., Affronte, M., Carretta, S., Santini, P. & Amoretti, G. Proposal for Quantum Gates in Permanently Coupled Antiferromagnetic Spin Rings without Need of Local Fields. *Phys. Rev. Lett.*, **94**(19), 190501 (2005).

[19] Troiani, F., Ghirri, A., Affronte, M., Carretta, S., Santini, P., Amoretti, G., Piligkos, S., Timco, G. A. & Winpenny, R. E. P. Molecular Engineering of Antiferromagnetic Rings for Quantum Computation. *Phys. Rev. Lett.*, **94**(20), 207208 (2005).

[20] Jing-Min, H., Li-Jun, T. & Mo-Lin, G. Two-Qubit Quantum Logic Gate in Molecular Magnets. *Chinese Physics Letters*, **22**(9), 2147 (2005).

[21] Carretta, S., Santini, P., Amoretti, G., Troiani, F. & Affronte, M. Spin triangles as optimal units for molecule-based quantum gates. *Phys. Rev. B*, **76**(2), 024408 (2007).

[22] Lehmann, J., Gaita-Arino, A., Coronado, E. & Loss, D. Spin qubits with electrically gated polyoxometalate molecules. *Nature Nanotechnology*, **2**(5), 312 (2007).

[23] Bogani, L. & Wernsdorfer, W. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nature Materials*, **7**, 179 (2008).

[24] Letard, I., Sainctavit, P., dit Moulin, C. C., Kappler, J.-P., Ghigna, P., Gatteschi, D. & Doddi, B. Remnant magnetization of Fe8 high-spin molecules : X-ray magnetic circular dichroism at 300 mK. *Journal of Applied Physics*, **101**(11), 113920 (2007).

[25] Wieghardt, K., Pohl, K., Jibril, I. & Huttner, G. Hydrolysis Products of the Monomeric Amine Complex (C6H15N3)FeCl3 : The Structure of the Octameric Iron(III) Cation of [(C6H15N3)6Fe8(3-O)2(2-OH)12]Br7(H2O)Br·8H2O. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **23**(1), 77 (1984).

[26] Pontillon, Y., Caneschi, A., Gatteschi, D., Sessoli, R., Ressouche, E., Schweizer, J. & Lelievre-Berna, E. Magnetization Density in an Iron(III) Magnetic Cluster. A Polarized Neutron Investigation. *Journal of the American Chemical Society*, **121**(22), 5342 (1999).

[27] Gillon, B., Sangregorio, C., Caneschi, A., Gatteschi, D., Sessoli, R., Ressouche, E. & Pontillon, Y. Experimental spin density in the high spin ground state of the Fe8pcl cluster. *Inorganica Chimica Acta*, **360**, 3802 (2007).

[28] Tupitsyn, I. S. & Barbara, B. Quantum Tunneling of Magnetization in Molecular Complexes with Large Spins. Effect of the Environment. *arXiv/cond-mat/0002180* (2000).

[29] Raghu, C., Rudra, I., Sen, D. & Ramasesha, S. Properties of low-lying states in some high-nuclearity Mn, Fe, and V clusters : Exact studies of Heisenberg models. *Phys. Rev. B*, **64**(6), 064419 (2001).

[30] Abragam, A. & Bleaney, B. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions (Oxford University Press, 1970).

[31] Rudowicz, C. & Chung, C. Y. The generalization of the extended Stevens operators to higher ranks and spins, and a systematic review of the tables of the tensor operators and their matrix elements. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **16**, 5825 (2004).

[32] Stoll, S. EasySpin, An EPR Toolbox for Matlab (Version 2.6.1) (http ://www.easyspin.org/) (2007).

[33] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B. & Laloë, F. Quantenmechanik, vol. 1 et 2 (de Gruyter, 1999).

[34] Barra, A.-L., Debrunner, P., Gatteschi, D., Schulz, C. E. & Sessoli, R. Superparamagnetic-like behavior in an octanuclear iron cluster. *Europhys. Lett.*, **35**(2), 133 (1996).

[35] Barra, A.-L., Gatteschi, D. & Sessoli, R. High-Frequency EPR Spectra of [Fe8O2(OH)12(tacn)6]Br8 : A Critical Appraisal of the Barrier for the Reorientation of the Magnetization in Single-Molecule Magnets. *Chem. Eur. J.*, **6**(9), 1608 (2000).

[36] Caciuffo, R., Amoretti, G., Murani, A., Sessoli, R., Caneschi, A. & Gatteschi, D. Neutron Spectroscopy for the Magnetic Anisotropy of Molecular Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, **81**(21), 4744 (1998).

[37] Mukhin, A., Gorshunov, B., Dressel, M., Sangregorio, C. & Gatteschi, D. Optical spectroscopy of crystal-field transitions in the molecular magnet Fe[sub 8]. *Phys. Rev. B*, **63**(21), 214411 (2001).

[38] Ueda, M., Maegawa, S., Miyasaka, H. & Kitagawa, S. Effects of Magnetic Anisotropy on Magnetization in Molecular Mesoscopic Magnet Fe8. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**(10), 3084 (2001).

[39] Park, K., Novotny, M. A., Dalal, N. S., Hill, S. & Rikvold, P. A. Role of dipolar and exchange interactions in the positions and widths of EPR transitions for the single-molecule magnets Fe[sub 8] and Mn[sub 12]. *Phys. Rev. B*, **66**(14), 144409 (2002).

[40] Maccagnano, S., Achey, R., Negusse, E., Lussier, A., Mola, M., Hill, S. & Dalal, N. Single crystal EPR determination of the spin Hamiltonian parameters for Fe8 molecular clusters. *Polyhedron*, **20**(11-14), 1441 (2001).

[41] Wernsdorfer, W. & Sessoli, R. Quantum Phase Interference and Parity Effects in Magnetic Molecular Clusters. *Science*, **284**(5411), 133 (1999).

[42] Sorace, L., Wernsdorfer, W., Thirion, C., Barra, A.-L., Pacchioni, M., Mailly, D. & Barbara, B. Photon-assisted tunneling in a Fe[sub 8] single-molecule magnet. *Phys. Rev. B*, **68**(22), 220407 (2003).

[43] Gomes, A. M., Novak, M. A., Nunes, W. C. & Rapp, R. E. Low temperature specific heat of molecular nanomagnets and the contribution of the internal fields, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **226-230**(2), 2015 (2001).

[44] Sangregorio, C., Ohm, T., Paulsen, C., Sessoli, R. & Gatteschi, D. Quantum Tunneling of the Magnetization in an Iron Cluster Nanomagnet. *Phys. Rev. Lett.*, **78**(24), 4645 (1997).

[45] Stoll, S. Spectral Simulations in Solid-State EPR. Ph.D. thesis, Eidgenössisch Technische Hochschule Zürich (2003).

[46] Stoll, S. & Schweiger, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance*, **178**(1), 42 (2006).

[47] Chiorescu, I. Effets quantiques magnétiques dans deux cas limites : molécules à haut spin et à bas spin. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier Grenoble (2000).

[48] Hellwege, K.-H. Einführung in die Festkörperphysik (Springer-Verlag, 1981).

[49] Wernsdorfer, W., Sessoli, R., Caneschi, A., Gatteschi, D. & Cornia, A. Nonadiabatic Landau-Zener tunneling in Fe8 molecular nanomagnets. *Europhys. Lett.*, **50**(4), 552 (2000).

[50] Chiorescu, I., Wernsdorfer, W., Müller, A., Bögge, H. & Barbara, B. Butterfly Hysteresis Loop and Dissipative Spin Reversal in the $S = 1/2$, $V_{15}$ Molecular Complex. *Phys. Rev. Lett.*, **84**(15), 3454 (2000).

[51] Petukhov, K., Wernsdorfer, W., Barra, A.-L. & Mosser, V. Resonant photon absorption in Fe[sub 8] single-molecule magnets detected via magnetization measurements. *Phys. Rev. B*, **72**(5), 052401 (2005).

[52] Waldmann, O. A Criterion for the Anisotropy Barrier in Single-Molecule Magnets. *Inorganic Chemistry Communication*, **46**(24), 10035 (2007).

[53] Milios, C., Vinslava, A., Wood, P., Parsons, S., Wernsdorfer, W., Christou, G., Perlepes, S. & Brechin, E. A Single-Molecule Magnet with a "Twist". *Journal of the American Chemical Society*, **129**(1), 8 (2007).

[54] Milios, C., Vinslava, A., Wernsdorfer, W., Moggach, S., Parsons, S., Perlepes, S., Christou, G. & Brechin, E. A Record Anisotropy Barrier for a Single-Molecule Magnet. *Journal of the American Chemical Society*, **129**(10), 2754 (2007).

[55] Milios, C., Vinslava, A., Wernsdorfer, W., Prescimone, A., Wood, P., Parsons, S., Perlepes, S., Christou, G. & Brechin, E. Spin Switching via Targeted Structural Distortion. *Journal of the American Chemical Society*, **129**(20), 6547 (2007).

[56] Carretta, S., Guidi, T., Santini, P., Amoretti, G., Pieper, O., Lake, B., van Slageren, J., Hallak, F. E., Wernsdorfer, W., Mutka, H., Russina, M., Milios, C. J. & Brechin, E. K. Breakdown of the Giant Spin Model in the Magnetic Relaxation of the Mn[sub 6] Nanomagnets. *Phys. Rev. Lett.*, **100**(15), 157203 (2008).

[57] Carretta, S., Guidi, T., Santini, P., Amoretti, G., Pieper, O., Lake, B., van Slageren, J., Hallak, F. E., Wernsdorfer, W., Mutka, H., Russina, M., Milios, C. & Brechin, E. K. Neutron spectroscopy and magnetic relaxation of the $Mn_6$ nanomagnets. *arXiv/cond-mat/0808.0979* (2008).

[58] Messiah, A. Quantum mechanics, vol. 1 et 2 (North-Holland Amsterdam, 1962).

[59] Leuenberger, M. N. & Loss, D. Incoherent Zener tunneling and its application to molecular magnets. *Phys. Rev. B*, **61**(18), 12200 (2000).

[60] Wernsdorfer, W., Sessoli, R., Caneschi, A., Gatteschi, D., Cornia, A. & Mailly, D. Landau–Zener method to study quantum phase interference of Fe[sub 8] molecular nanomagnets (invited). *J. Appl. Phys.*, **87**(9), 5481 (2000).

[61] Wilson, A., Lawrence, J., Yang, E.-C., Nakano, M., Hendrickson, D. N. & Hill, S. Magnetization tunneling in high-symmetry single-molecule magnets : Limitations of the giant spin approximation. *Phys. Rev. B*, **74**(14), 140403(R) (2006).

[62] Ramsey, C. M., del Barco, E., Hill, S., Shah, S. J., Beedle, C. C. & Hendrickson, D. N. Quantum interference of tunnel trajectories between states of different spin length in a dimeric molecular nanomagnet. *Nature Physics*, **4**, 277 (2008).

[63] Wernsdorfer, W. Comment on : Quantum interference of tunnel trajectories between states of different spin length in a dimeric molecular nanomagnet. *arXiv/cond-mat/0804.1246* (2008).

[64] Bertaina, S., Gambarelli, S., Mitra, T., Tsukerblat, B., Müller, A. & Barbara, B. Quantum oscillations in a molecular magnet. *Nature*, **453**, 203 (2008).

[65] Leuenberger, M. N. & Loss, D. Spin tunneling and phonon-assisted relaxation in $Mn_{12}$-acetate. *Phys. Rev. B*, **61**(2), 1286 (2000).

[66] Garanin, D. A. Density Matrix Equation for a Bathed Small System and its Application to Molecular Magnets. *arXiv/cond-mat/0805.0391v1* (2008).

[67] Garanin, D. A. Towards a microscopic understanding of the phonon bottleneck. *Phys. Rev. B*, **75**(9), 094409 (2007).

[68] Bal, M., Friedman, J. R., Chen, W., Tuominen, M. T., Beedle, C. C., Rumberger, E. M. & Hendrickson, D. N. Radiation- and Phonon-Bottleneck-Induced Tunneling in the Fe8 Single-Molecule Magnet. *arXiv/cond-mat/0706.3471* (2007).

[69] Bal, M., Friedman, J. R., Chen, W., Tuominen, M. T., Beedle, C. C., Rumberger, E. M. & Hendrickson, D. N. Radiation- and phonon-bottleneck–induced tunneling in the Fe8 single-molecule magnet. *Europhys. Lett.*, **82**(1), 17005 (2008).

[70] Garanin, D. A. Phonon bottleneck in the low-excitation limit. *Phys. Rev. B*, **77**(2), 024429 (2008).

[71] de Loubens, G., Garanin, D. A., Beedle, C. C., Hendrickson, D. N. & Kent, A. D. Magnetization relaxation in the single molecule magnet Ni4 under continuous microwave irradiation. *arXiv/cond-mat/0804.3444* (2008).

[72] Wernsdorfer, W., Bhaduri, S., Tiron, R., Hendrickson, D. N. & Christou, G. Spin-Spin Cross Relaxation in Single-Molecule Magnets. *Phys. Rev. Lett.*, **89**(19), 197201 (2002).

[73] Prokof'ev, N. V. & Stamp, P. C. E. Low-Temperature Quantum Relaxation in a System of Magnetic Nanomolecules. *Phys. Rev. Lett.*, **80**(26), 5794 (1998).

[74] Wernsdorfer, W., Ohm, T., Sangregorio, C., Sessoli, R., Mailly, D. & Paulsen, C. Observation of the Distribution of Molecular Spin States by Resonant Quantum Tunneling of the Magnetization. *Phys. Rev. Lett.*, **82**(19), 3903 (1999).

[75] Martinez-Hidalgo, X., Chudnovsky, E. M. & Aharony, A. Dipolar ordering in $Fe_8$ ? *Europhys. Lett.*, **55**(2), 273 (2001).

[76] Morello, A., Stamp, P. C. E. & Tupitsyn, I. S. Pairwise Decoherence in Coupled Spin Qubit Networks. *Phys. Rev. Lett.*, **97**(20), 207206 (2006).

[77] Millitech Inc. Millimeter-Wave Technology and Design (Millitech Inc., 2005).

[78] Poole, C. P. Electron Spin Resonance : A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques (Dover Publications Inc., 1996).

[79] Kerlain, A. & Mosser, V. Dynamic low-frequency noise cancellation in quantum well Hall sensors (QWHS). *Sensors and Actuators A : Physical*, **142**(2), 528 (2008).

[80] Bal, M., Friedman, J. R., Tuominen, M. T., Rumberger, E. M. & Hendrickson, D. N. Measurement of magnetization dynamics in single-molecule magnets induced by pulsed millimeter-wave radiation. *J. Appl. Phys.*, **99**(8), 08D102 (2006).

[81] Zipse, D., North, J. M., Dalal, N. S., Hill, S. & Edwards, R. S. Characterization of the S = 9 excited state in Fe[sub 8]Br[sub 8] by electron paramagnetic resonance. *Phys. Rev. B*, **68**(18), 184408 (2003).

[82] Fominaya, F., Villain, J., Fournier, T., Gandit, P., Chaussy, J., Fort, A. & Caneschi, A. Magnetic-field-dependent thermodynamics of $Mn_{12}$-acetate single crystals at low temperatures. *Phys. Rev. B*, **59**(1), 519 (1999).

[83] Chiorescu, I., Wernsdorfer, W., Muller, A., Miyashita, S. & Barbara, B. Adiabatic Landau-Zener-St[u-umlaut]ckelberg transition with or without dissipation in the low-spin molecular system V[sub 15]. *Phys. Rev. B*, **67**(2), 020402 (2003).

[84] Bal, M., Friedman, J. R., Suzuki, Y., Mertes, K. M., Rumberger, E. M., Hendrickson, D. N., Myasoedov, Y., Shtrikman, H., Avraham, N. & Zeldov, E. Photon-induced magnetization reversal in the Fe[sub 8] single-molecule magnet. *Phys. Rev. B*, **70**(10), 100408 (2004).

[85] Bal, M., Friedman, J. R., Suzuki, Y., Rumberger, E. M., Hendrickson, D. N., Avraham, N., Myasoedov, Y., Shtrikman, H. & Zeldov, E. Nonequilibrium magnetization dynamics in the Fe[sub 8] single-molecule magnet induced by high-intensity microwave radiation. *Europhys. Lett.*, **71**(1), 110 (2005).

[86] Bal, M., Friedman, J. R., Rumberger, E. M., Shah, S., Hendrickson, D. N., Avraham, N., Myasoedov, Y., Shtrikman, H. & Zeldov, E. Photon-

induced magnetization changes in single-molecule magnets (invited). *J. Appl. Phys.*, **99**(8), 08D103 (2006).

[87] de Loubens, G., Garanin, D. A., Beedle, C. C., Hendrickson, D. N. & Kent, A. D. Magnetization relaxation in the single-molecule magnet Ni4 under continuous microwave irradiation. *Europhys. Lett.*, **83**(3), 37006 (2008).

[88] Schlegel, C., van Slageren, J., Manoli, M., Brechin, E. & Dressel, M. Direct observation of quantum coherence in high-spin molecular nanomagnets. *arXiv/cond-mat/0807.0303* (2008).

[89] Wernsdorfer, W., Mailly, D., Timco, G. A. & Winpenny, R. E. P. Resonant photon absorption and hole burning in Cr[sub 7]Ni antiferromagnetic rings. *Phys. Rev. B*, **72**(6), 060409 (2005).

[90] Park, K., Novotny, M. A., Dalal, N. S., Hill, S. & Rikvold, P. A. Effects of D-strain, g-strain, and dipolar interactions on EPR linewidths of the molecular magnets $Fe_8$ and $Mn_{12}$. *Phys. Rev. B*, **65**(1), 014426 (2001).

[91] Wernsdorfer, W., Caneschi, A., Sessoli, R., Gatteschi, D., Cornia, A., Villar, V. & Paulsen, C. Effects of Nuclear Spins on the Quantum Relaxation of the Magnetization for the Molecular Nanomagnet Fe[sub 8]. *Phys. Rev. Lett.*, **84**(13), 2965 (2000).

[92] Garanin, D. A. & Chudnovsky, E. M. Thermally activated resonant magnetization tunneling in molecular magnets : $Mn_{12}Ac$ and others. *Phys. Rev. B*, **56**(17), 11102 (1997).

[93] Leuenberger, M. N. & Loss, D. Spin relaxation in Mn12-acetate. *Europhys. Lett.*, **46**(5), 692 (1999).

[94] Chudnovsky, E. M. & Garanin, D. A. Crystal field -$AS_z^2$ does not produce one-phonon transitions with $\Delta S_z = \pm 2$ (Comment on "Spin relaxation in Mn12-acetate" by M. N. Leuenberger and D. Loss). *Europhys. Lett.*, **52**(2), 245 (2000).

[95] Leuenberger, M. N. & Loss, D. Reply to the comment of E. M. Chudnovsky and D. A. Garanin on "Spin relaxation in Mn12-acetate". *Europhys. Lett.*, **52**(2), 247 (2000).

[96] Villain, J. Magnétisme des cristaux de molécules à grand spin Magnetism of molecular crystals with large spins. *Ann. Phys. Fr.*, **28**(1), 1 (2003).

[97] Garanin, D. A. Extended Debye Model for Molecular Magnets. *arXiv/cond-mat/0804.1066v3* (2008).

[98] Mettes, F. L., Luis, F. & de Jongh, L. J. Quantum relaxation and quantum coherence in mesoscopic molecular magnets. *Phys. Rev. B*, **64**(17), 174411 (2001).

[99] Gaudin, G. Étude du régime thermiquement activé de l'effet tunnel d'aimantation par mesure de chaleur spécifique dépendante de la fréquence. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier Grenoble (2001).

[100] Evangelisti, M., Luis, F., Mettes, F. L., Sessoli, R. & de Jongh, L. J. Giant Isotope Effect in the Incoherent Tunneling Specific Heat of the Molecular Nanomagnet Fe[sub 8]. *Phys. Rev. Lett.*, **95**(22), 227206 (2005).

[101] Gomes, A. M., Novak, M. A., Nunes, W. C. & Rapp, R. E. Low temperature specific heat of the molecular cluster Fe8 : contribution of the local field. *arXiv/cond-mat/9912224v1* (1999).

[102] Gomes, A., Novak, M., Nunes, W. & Rapp, R. Low temperature specific heat of the single molecule magnet Fe8. *Inorganica Chimica Acta*, **in press** (2008).

[103] Furukawa, Y., Kumagai, K., Lascialfari, A., Aldrovandi, S., Borsa, F., Sessoli, R. & Gatteschi, D. NMR study of the molecular nanomagnet $[Fe_8(N_3C_6H_{15})_6O_2(OH)_{12}] \cdot [Br_8 \cdot 9H_2O]$ in the high-spin magnetic ground state. *Phys. Rev. B*, **64**(9), 094439 (2001).

[104] Furukawa, Y., Kawakami, S., Aizawa, K., Kumagai, K. & Borsa, F. Isotope substitution effects on spin dynamics of the molecular nanomagnet Fe8 cluster studied by NMR. *Polyhedron*, **22**(14-17), 2277 (2003).

[105] Wernsdorfer, W. Classical and quantum magnetization reversal studied in nanometer-sized particles and clusters. *arXiv/cond-mat/0101104* (2001).

[106] Carretta, S., Liviotti, E., Magnani, N., Santini, P. & Amoretti, G. $S$ Mixing and Quantum Tunneling of the Magnetization in Molecular Nanomagnets. *Phys. Rev. Lett.*, **92**(20), 207205 (2004).

[107] Wernsdorfer, W., Aliaga-Alcalde, N., Hendrickson, D. N. & Christou, G. Exchange-biased quantum tunnelling in a supramolecular dimer of single-molecule magnets. *Nature*, **416**, 406 (2002).

[108] Barbara, B. Condensed-matter physics : Two bodies are better than one. *Nature*, **421**, 32 (2003).

[109] Hill, S., Edwards, R. S., Aliaga-Alcalde, N. & Christou, G. Quantum Coherence in an Exchange-Coupled Dimer of Single-Molecule Magnets. *Science*, **302**(5647), 1015 (2003).

[110] Tiron, R., Wernsdorfer, W., Foguet-Albiol, D., Aliaga-Alcalde, N. & Christou, G. Spin Quantum Tunneling via Entangled States in a Dimer of Exchange-Coupled Single-Molecule Magnets. *Phys. Rev. Lett.*, **91**(22), 227203 (2003).

[111] Stamp, P. C. E. Magnets get their act together. *Nature*, **359**, 365 (1992).

[112] Stamp, P. C. E. Tunnelling secrets extracted. *Nature*, **383**, 125 (1996).

[113] Leggett, A. J. Testing the limits of quantum mechanics : motivation, state of play, prospects. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **14**(15), R415 (2002).

[114] Ardavan, A., Rival, O., Morton, J. J. L., Blundell, S. J., Tyryshkin, A. M., Timco, G. A. & Winpenny, R. E. P. Will Spin-Relaxation Times in Molecular Magnets Permit Quantum Information Processing ? *Phys. Rev. Lett.*, **98**(5), 057201 (2007).

[115] Quantum Information Science and Technology. Quantum Computation Roadmap (http ://qist.lanl.gov/) (2008).

[116] Benjamin, S. C., Ardavan, A., Briggs, G. A. D., Britz, D. A., Gunlycke, D., Jefferson, J., Jones, M. A. G., Leigh, D. F., Lovett, B. W., Khlobystov, A. N., Lyon, S. A., Morton, J. J. L., Porfyrakis, K., Sambrook, M. R. & Tyryshkin, A. M. Towards a fullerene-based quantum computer. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **18**(21), S867 (2006).

[117] Taranov, S. G., Braiko, V., Nizhensky, A., Belousov, V., Kovalchuk, D., Grinberg, I., Laschuk, E., Panchishin, J. & Chigirin, J. Method of and apparatus for eliminating the effect of non-equipotentiality voltage on the hall voltage, United States Patent 4037150 (1977).

[118] Steiner, R., Haeberli, A., Steiner, F.-P. & Maier, C. Spinning current method of reducing the offset voltage of a hall device, United States Patent 6064202 (2000).

[119] Steiner, R., Haeberli, A., Steiner, F.-P. & Maier, C. Method for reducing the offset voltage of a Hall device, European Patent EP0859964 (2006).

[120] Munter, P. Spinning Current Method for offset reduction in silicon Hall plates. Ph.D. thesis, Technische Univ., Delft (Netherlands) (1992).

[121] Schurig, E. Highly sensitive vertical Hall sensors in CMOS technology. Ph.D. thesis, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) (2004).

[122] Fort, A., Rettori, A., Villain, J., Gatteschi, D. & Sessoli, R. Mixed Quantum-Thermal Relaxation in $Mn12$ Acetate Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **80**(3), 612 (1998).

# Quatrième partie

# Annexe

# A

# Spinning current techniques

La magnétométrie Hall est basée sur les mesures de l'aimantation d'un échantillon magnétique à l'aide d'une sonde à effet Hall. Pour obtenir des mesures précises de l'aimantation d'un échantillon, il est indispensable de réduire ou supprimer toute sorte de signaux perturbateurs de la sonde à effet Hall. En général, les sondes à effet Hall montrent une tension de Hall en champ magnétique zéro qui n'est pas strictement nulle. Ce défaut de la sonde qui consiste à indiquer une tension en absence d'un champ magnétique est souvent appelé « l'offset de la sonde ».

Cet offset de la sonde peut entraîner des mesures erronées de l'aimantation d'un échantillon. Il existe plusieurs techniques différentes pour les sondes à effet Hall pour réduire leur offset. Nous allons présenter une technique expérimentale qui permet de diminuer de manière considérable l'offset d'une sonde à effet Hall et qui s'appelle « spinning current technique ». Elle est l'objet de plusieurs brevets actuels et elle est également fortement étudiée dans le domaine de la recherche sur les capteurs de champ magnétique. [79, 117–121]

## A.1 Méthode *spinning current* classique

### A.1.1 Description générale

La méthode du courant tournant (*spinning current technique*) est une technique expérimentale pour réduire des signaux perturbateurs d'une sonde à effet Hall. La méthode consiste à injecter un courant continu dans une direction de la sonde et mesurer la tension de Hall perpendiculaire au courant. La technique du courant tournant consiste

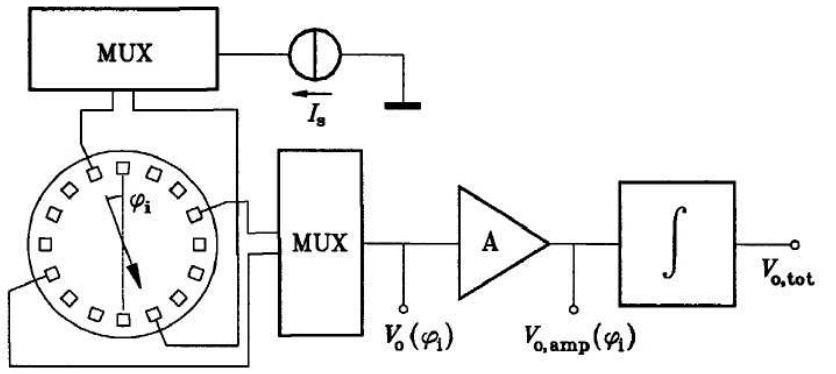



**Figure 3-7** A smart spinning-current Hall plate, in which the multiplexers, denoted as MUX, provide the contact commutation.

FIG. *A.1: Schéma du montage expérimental proposé par* MUNTER. *Le courant continu $I_s$ est injecté dans une direction de la sonde et la tension* HALL *$V_0$ est mesurée perpendiculairement. La commutation entre les différents contacts est faite à l'aide des multiplexeurs MUX. (image extraite de [120])*

à observer la tension de HALL pour une rotation de $\phi$ de la direction d'injection du courant. En général, la tension de HALL ne dépend pas de l'orientation spatiale, tandis que beaucoup de signaux perturbateurs ont une dépendance périodique de l'orientation spatiale de l'injection du courant. Une intégration sur une ou plusieurs rotations spatiales de $\phi$ réduit donc les signaux perturbateurs et améliore le signal HALL.

La réalisation expérimentale la plus simple se fait avec une sonde à effet HALL avec deux pistes orthogonales, donc une sonde à quatre connections. Dans nos expériences nous appliquons le courant continu pendant une fraction de seconde dans une direction et nous mesurons la tension HALL correspondante. Ensuite nous commutons les pistes (à l'aide d'un switch électronique rapide) et nous remesurons la tension HALL pour une orientation $\phi$ différente (c.f. Fig. A.1).

Dans la section suivante nous présentons différents types de signaux perturbateurs et nous détaillerons comment la technique du courant tournant peut enlever ces signaux perturbateurs.

### A.1.2 Différentes sources d'offset

Une sonde à effet HALL parfaite montre une dépendance linéaire de la tension HALL $V_H$ en fonction du courant d'injection $I_s$ dans la sonde et en fonction du champ magnétique externe $B = \mu_0 H$.

$$V_H = R_H I_s B \tag{A.1}$$

En particulier, en champ magnétique zéro la tension HALL théorique est zéro.

Souvent dans le cas des sondes à effet HALL réelles il existe une déviation de ce comportement linéaire en fonction de $I_s$ et $B$. En plus, on mesure souvent une tension de HALL (une différence de potentiel entre deux contacts opposés de la sonde en présence d'un courant orthogonal) en champ magnétique $\mu_0 H = 0$ T. Ces effets perturbateurs sont appelés des *signaux d'offset* sur la sonde et ils ont plusieurs sources différentes.

#### A.1.2.1 Piézorésistance

Des contraintes mécaniques dans le matériau de la sonde induisent des variations de la résistivité de la sonde en fonction de la direction spatiale. En conséquence, la résistivité est plus élevée dans une direction de la sonde que dans les autres.

Cet effet se produit dans les sondes à effet HALL à base de matériaux cristallins et piézorésistifs (par exemple les sondes à effet HALL à base de silicium cristallin). Par contre, cet effet est peut-être négligeable dans les sondes à effet HALL à base d'un gaz bidimensionnel électronique, que nous utilisons dans nos expériences.

De toute façon une intégration sur une rotation spatiale de $\phi = 2\pi$ peut enlever ce type d'offset de la sonde. [120]

#### A.1.2.2 Effets géométriques

Un désalignement des contacts de la sonde à effet HALL peut entrainer une tension électrique au bord de la sonde, ce que nous appelons un *offset géométrique* de la sonde. Pour discuter d'une manière théorique l'offset géométrique nous regardons un modèle à quatre résistances (*modèle de* WHEATSTONE) qui est utilisé pour décrire les courants et les tensions entre les quatre contacts de la sonde (c.f. Fig. A.2).

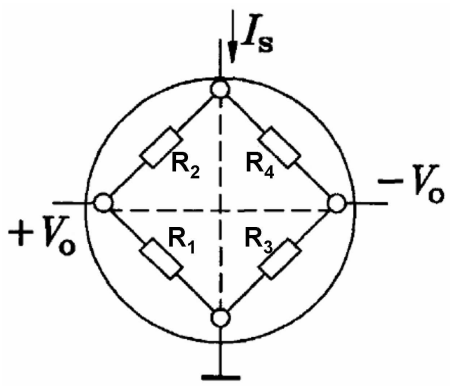



FIG. *A.2: Modèle de* WHEATSTONE *pour décrire le comportement électrique de la sonde. Le courant continu $I_s$ est injecté verticalement, tandis que la tension* HALL *est mesurée horizontalement.(image extraite de [120])*

Dans le cadre de ce modèle nous supposons que le courant d'injection dans la sonde à effet HALL est constant $I = I_s = I_1 + I_2$ et nous calculons les potentiels électrostatiques des deux contacts où nous mesurons la tension HALL.

$$\begin{aligned} 2V_0 &= V_1 - V_2 = R_1 I_1 - R_3 I_2 \\ &= \frac{R_1(R_3 + R_4)}{\Sigma R_i} I_s - \frac{R_3(R_1 + R_2)}{\Sigma R_i} I_s \\ V_0 &= \frac{(R_1 R_4 - R_2 R_3)}{2\Sigma R_i} I_s \end{aligned} \tag{A.2}$$

Le calcul montre alors qu'une asymétrie de la sonde induit une tension d'offset $V_0$ et que cette tension d'offset dépend périodiquement de l'angle d'injection du courant (si nous injectons le courant $I_s$ de manière opposée nous obtenons également une tension d'offset opposée).

Cet effet est probablement l'effet le plus pertinent dans nos sondes à effet HALL à base d'un gaz 2D électronique.

Une intégration sur une rotation spatiale complète de $\phi = 2\pi$ peut enlever ce type d'offset de la sonde. [120]

#### A.1.2.3 Effets thermiques

Les effets thermiques sont induits par le courant continu $I_s$ dans la sonde et ils sont donc indépendants de la direction du courant continu. En plus, ils n'ont pas de dépendance périodique en fonction de la direction spatiale d'injection du courant continu $I_s$ et par conséquent une intégration sur une rotation spatiale de $\phi = 2\pi$ n'enlève pas ce type d'offset.

Nous distinguons en général plusieurs effets thermiques différents dans les expériences qui sont susceptibles d'induire des signaux perturbateurs [120]

- *L'effet* SEEBECK : Tension d'offset induite par un gradient en température dans l'échantillon qui est composé de plusieurs matériaux différents.
- *L'effet* PELTIER : Gradient de température qui apparaît au contact de deux matériaux différents en appliquant un courant continu.
- *L'effet* JOULE : Chauffage (inhomogène) de la sonde par le courant appliqué. La densité du courant continu varie dans la sonde selon la section transversale. Par exemple dans des contacts de petites tailles la densité du courant est plus élevée et par conséquent l'effet JOULE est plus important.

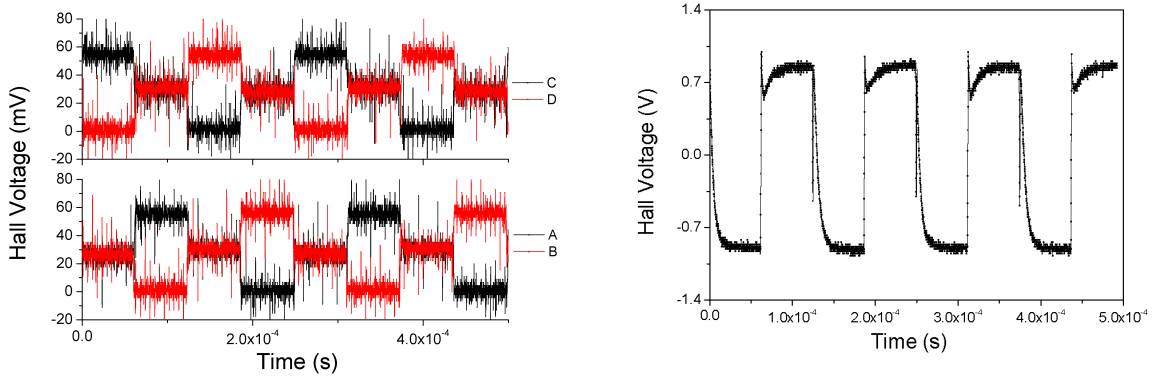
### A.1.3 Résultats expérimentaux

Nous utilisons dans nos expériences des sondes à effet HALL à quatre contacts. Les deux pistes électriques de la sonde se croisent perpendiculairement. Pendant qu'un courant continu est injecté dans une piste, nous mesurons la tension HALL entre les deux autres contacts électriques. Ensuite nous commutons entre les deux pistes électriques et nous injectons le courant dans la direction perpendiculaire.

La commutation entre les différentes orientations de la sonde à effet HALL se fait habituellement à une fréquence autour de 1 kHz. La figure A.3(a) montre les potentiels électrostatiques des quatre contacts de la sonde en fonction du temps. Au début à $t = 0$ s nous appliquons une tension entre les contacts "C" et "D" et par conséquent il circule un courant continu selon cette direction dans la sonde. La tension HALL est alors mesurée entre les deux contacts "A" et "B".

Ensuite à $t \approx 60$ $\mu$s nous commutons entre les différents contacts et nous injectons le courant continu par les deux autres contacts "A" et "B". La tension HALL est alors mesurée entre les deux contacts "C" et "D". À $t \approx 120$ $\mu$s nous commutons de nouveau et cette fois-ci le courant continu circule encore entre les contacts "C" et "D", mais le signe du courant continu est inversé par rapport à la période entre $t = 0$ et $t = 60$ $\mu$s.

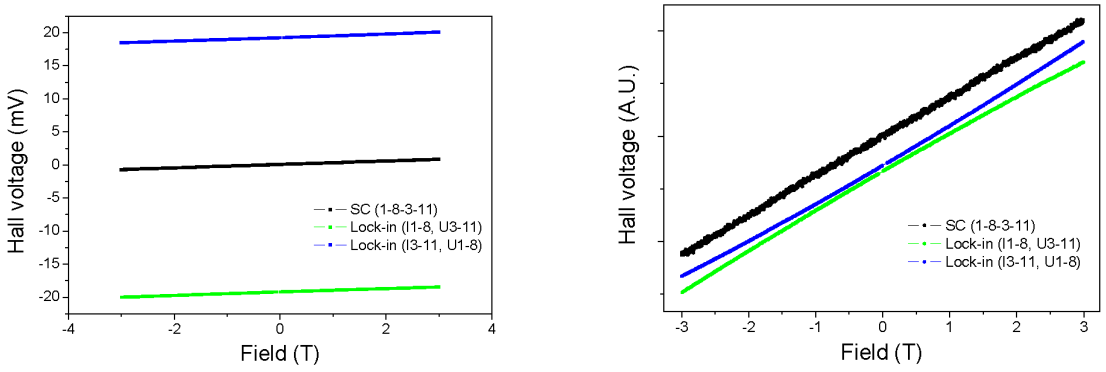
La figure A.3(b) montre une mesure typique de la tension HALL en fonction du temps avec la technique du courant tournant. Pendant cette mesure de $V_H(t)$ le champ magnétique extérieur est zéro, mais on aperçoit que la tension HALL ne l'est pas. Dépendant de la direction de l'injection du courant continu nous obtenons des valeurs positives et négatives de la tension HALL. Ce comportement de la tension HALL est par exemple un signe d'une imperfection géométrique de la sonde.




*(a) Potentiel électrostatique des quatre différentes contacts de la sonde en fonction du temps.*

*(b) Signal de sortie de la technique* spinning current *en champ magnétique zéro.*

FIG. *A.3: Principe de mesure de la technique* spinning current *classique.*




*(a) Tension* HALL *en fonction du champ magnétique. Les mesures unidirectionnelles montrent des offsets larges qui sont compensés par la technique du courant tournant.*

*(b) Pour mieux comparer les dépendances des différentes courbes en fonction du champ magnétique nous avons soustrait les offsets des courbes unidirectionnelles.*

FIG. *A.4: Comparaison de la technique du courant tournant et des mesures unidirectionnelles à l'aide de la détection synchrone (Lock-in) avec une sonde à effet* HALL *soumis à un champ magnétique.*

Dans une configuration nous obtenons une tension négative tandis que dans la configuration à $\phi = \pi/2$ nous mesurons une tension positive. En calculant la valeur moyenne de la tension HALL sur une (ou plusieurs) période complète nous obtenons finalement la valeur de la tension HALL avec la technique du courant tournant qui est en effet assez proche de zéro, la valeur attendue d'une sonde parfaite.

La figure A.4 montre la dépendance de la tension HALL en fonction d'un champ magnétique qui est appliqué à la sonde à effet HALL. Nous comparons la technique du courant tournant avec notre technique expérimentale habituelle, qui consiste à injecter un courant alternatif dans une direction de la sonde et de mesurer à l'aide de la détection synchrone la tension HALL entre les deux autres contacts. Les mesures de la tension HALL par notre technique habituelle montre de grands offsets en champ magnétique zéro. L'offset de la sonde dépend essentiellement de la configuration d'injection du courant dans la sonde (si nous injectons le courant entre les contacts 1 et 8, nous obtenons un offset négatif de la tension HALL entre 3 et 11. Pourtant en tournant la sonde de $\phi = \pi/2$ nous obtenons un offset positif de la sonde).

La technique du courant tournant permet non seulement d'enlever un offset relativement large de la tension HALL mais il nous semble également que la dépendance linéaire en fonction du champ magnétique est beaucoup mieux reproduite avec la technique du courant tournant. Ce dernier point nous étonne vraiment et nous ne pouvons pas expliquer ce phénomène à l'aide de moyens simples.

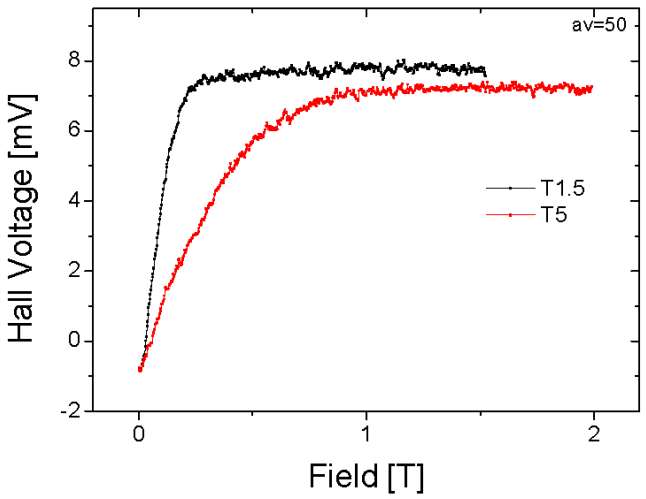



FIG. *A.5: Résultats expérimentaux de l'aimantation d'un échantillon de* $Fe_8$ *en fonction du champ magnétique externe. Les courbes d'aimantation à* $T = 1.5\ K$ *et* $T = 5\ K$ *sont mesurées avec la technique du courant tournant en moyennant sur 50 cycles de commutation.*

La figure A.5 montre des courbes expérimentales qui sont obtenues avec un échantillon magnétique sur la sonde à effet HALL. On remarque que la tension HALL au champ magnétique zéro est quasiment nulle.

L'inconvénient de la technique du courant tournant telle qu'elle est décrite précédemment est le bruit relativement large sur les courbes d'aimantation. Ce bruit sur la tension HALL a son origine probablement dans la commutation abrupte entre les différents contacts électriques.

Pour améliorer les performances de la technique du courant tournant classique, nous proposons dans la suite une variante de la technique du courant tournant qui utilise des courants alternatifs dans la sonde. À notre connaissance, cette variante de la technique du courant tournant n'a jamais été proposée ou étudiée auparavant.

## A.2 Méthode *spinning current* avec détection synchrone (SCDS)

### A.2.1 Introduction générale

La méthode du courant tournant avec détection synchrone (SCDS) consiste à injecter un courant alternatif à une fréquence fixe $f = f_0$ dans une direction de la sonde et de mesurer la tension HALL perpendiculaire à ce courant également à la fréquence $f = f_0$. La commutation entre les pistes différentes se fait à la même fréquence $f_0$, ce qui veut dire que pendant une période complète $T = 1/f_0$ nous injectons le courant $I_s$ dans une direction, pendant la période suivante l'injection du courant se fait selon la direction orthogonale (c.f. Fig. A.6). La commutation entre les quatre pistes électriques se fait au moment où le courant dans la sonde est nul, ce qui provoque à priori moins d'artefacts sur la mesure de la tension HALL.

Puisque la tension HALL de la sonde liée à un champ magnétique ne dépend pas de la direction spatiale d'injection du courant $I_s$, la tension HALL est périodique à la même

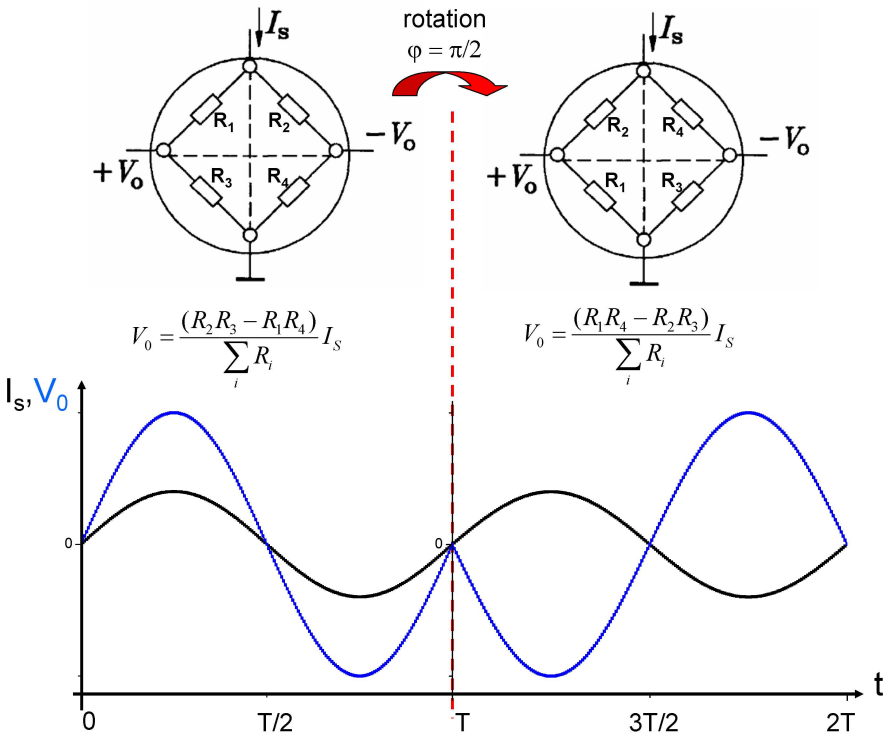



FIG. *A.6: Schéma expérimental de la technique du courant tournant avec détection synchrone. Pendant une période complète le courant $I_s$ est injecté selon une direction et il y a une commutation entre les pistes après chaque période. Ainsi le signal lié à un offset géométrique $V_0$ n'oscille pas à la fréquence $f_0$.*

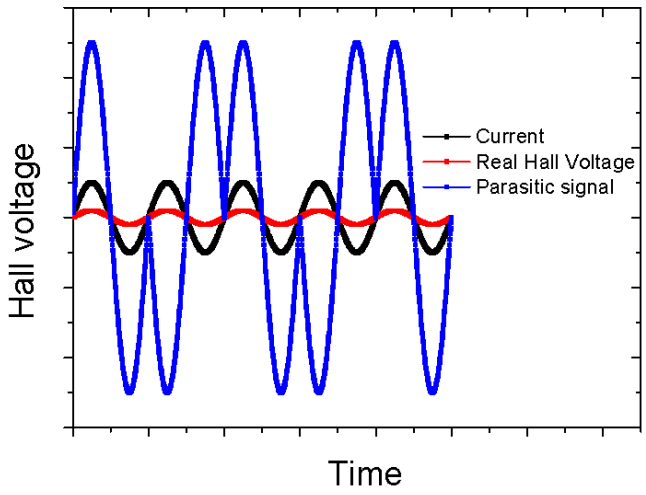



FIG. *A.7: Schéma d'un signal* HALL *et d'un signal perturbateur avec la technique SCDS. Le signal* HALL *est périodique avec fréquence $f_0$, tandis que le signal perturbateur est périodique à $f_0/2$.*

fréquence $f_0$. Le courant dans la sonde et la tension de HALL sont en phase $\phi = 0$ (dans le cas d'un champ magnétique externe $\mu_0 H > 0$) ou bien opposé $\phi = \pi$ (dans le cas de $\mu_0 H < 0$).

Par contre, les offsets géométriques dépendent de la direction d'injection du courant dans la sonde. En changeant la direction d'injection de $I_s$ par exemple d'un angle $\pi/2$ l'offset de la sonde change de signe. Alors l'offset géométrique $V_0$ n'est pas périodique à la fréquence $f_0$ mais par exemple à $\frac{f_0}{2}, \frac{2f_0}{3}, \ldots$ (c.f. Fig. A.6 et Fig. A.7).

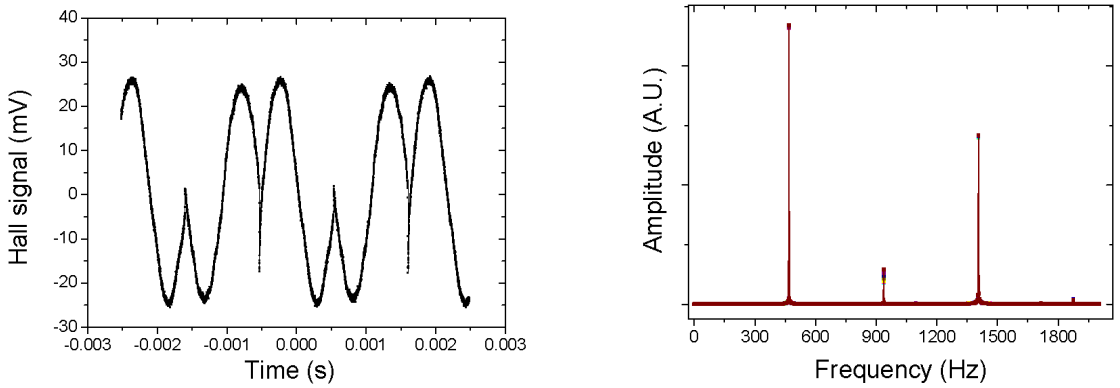
L'idée générale de la technique SCDS est d'isoler la partie intéressante de la tension HALL (qui est à la fréquence $f_0$) et de décaler les signaux perturbateurs vers d'autres fréquences (qui ont des composantes à $f \neq f_0$). Ensuite en utilisant la détection synchrone nous pouvons facilement mesurer le signal magnétique à la fréquence $f_0$.

### A.2.2 Résultats expérimentaux

#### A.2.2.1 Mesures générales

Dans beaucoup de nos mesures avec nos sondes à effet HALL nous observons un offset à $\mu_0 H = 0$ T de l'ordre de quelques dizaines de millivolts. Pourtant le signal magnétique que nous mesurons est très souvent plus petit qu'un millivolt. Nous avons alors une très forte influence des signaux perturbateurs par rapport au signal HALL magnétique.

En utilisant la technique SCDS et en regardant un signal de sortie typique en fonction du temps nous constatons que les signaux perturbateurs sont fortement présents (c.f.




*(a) Signal mesuré à un champ magnétique de 1 T. Une grande partie du signal est due aux offsets de la sonde qui masquent le signal magnétique de la sonde.*

*(b) TF du signal montré dans Fig. A.8(a). Le signal* HALL *contribue à $f_0 = 937$ Hz. Le signal perturbateur est composé principalement des fréquences $f = (2n-1)/2 \cdot f_0$*

FIG. *A.8: Mesure typique avec la technique SCDS.*

Fig. A.8(a)). La forme du signal de sortie est en accord avec les calculs sur les offsets géométriques : nous observons un signal qui n'a pas de forme sinusoïdale, mais qui est constitué de plusieurs signaux sinusoïdaux.

La transformation de FOURIER de ce signal nous montre qu'il est effectivement constitué d'une petite composante à $f = f_0$ et d'autres composantes beaucoup plus fortes à $f \neq f_0$ (c.f. Fig. A.8(b)).

Nous avons vérifié qu'une variation du champ magnétique externe influence essentiellement l'intensité du pic à $f = f_0$. L'intensité des autres pics à $f \neq f_0$ ne varie quasiment pas en fonction du champ magnétique externe. Ce comportement confirme l'interprétation des signaux perturbateurs qui apparaissent aux fréquences $f = (2n-1)/2 \cdot f_0$, tandis que le signal HALL magnétique oscille toujours à la fréquence $f_0$.

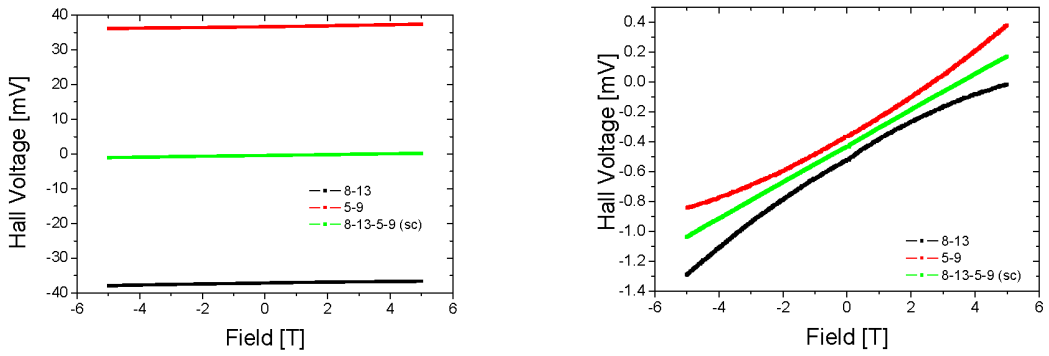
Par conséquent, la détection synchrone à $f = f_0$ (i.e. un filtrage du signal dans une gamme de fréquence très étroite autour de $f_0$) peut réduire fortement les effets perturbateurs liés aux offsets géométriques et le vrai signal HALL magnétique peut être isolé. Cette technique améliore donc beaucoup le signal HALL et permet d'enlever les signaux d'offset.

#### A.2.2.2 Réduction des signaux perturbateurs sur la sonde avec la technique SCDS

Comme dans le cas de la méthode du courant tournant classique, nous traçons la tension HALL en fonction d'un champ magnétique externe et nous comparons la technique SCDS avec une mesure unidirectionnelle de la sonde à effet HALL. Le signal HALL mesuré avec la technique habituelle, unidirectionnelle (injection d'un courant alternatif dans une direction et détection synchrone de la tension HALL alternative sur l'autre piste) contient souvent des offsets de quelques dizaines de millivolts (au champ magnétique externe $\mu_0 H = 0$) et des nonlinéarités en fonction du champ magnétique appliqué.

La figure A.9 montre des mesures typiques de la tension HALL en fonction du champ magnétique externe en utilisant les deux techniques (mesure habituelle unidirectionnelle et la technique SCDS).

Avec la technique SCDS on arrive à diminuer la tension d'offset en champ zéro de manière considérable. La réduction de la tension en champ zéro atteint presque un facteur 100 par rapport aux mesures habituelles. De plus, le signal de la sonde nous semble beaucoup plus linéaire en fonction du champ magnétique externe. La tension HALL obtenue avec la technique SCDS est quasiment une droite parfaite, tandis que les mesures habituelles montrent de larges déviations d'un comportement linéaire.




*(a) La technique SCDS réduit de manière considérable l'offset de la sonde.*

*(b) La technique SCDS permet également de réduire les artefacts de la sonde, tels que les nonlinéarités en fonction du champ magnétique.*

FIG. *A.9: Comparaison des deux techniques expérimentales : Mesure standard de la tension* HALL *par détection synchrone et la méthode SCDS (détection synchrone à* $f_0 = 937$ *Hz)*

#### A.2.2.3 Offset en fonction du courant appliqué

Nous regardons l'offset avec la technique SCDS en champ magnétique $\mu_0 H = 0$ en fonction de la température et du courant $I_s$ appliqué (la figure A.10 montre la dépendance en fonction de la tension $U = RI_s$ avec $R = 100$ kΩ). Nous constatons que l'offset en champ magnétique zéro varie linéairement en fonction du courant $I_s$ appliqué à la sonde. En plus, l'offset en champ magnétique zéro varie également en fonction de la température de la sonde. L'offset devient plus grand quand la température est plus basse.

Nous rappelons qu'avec la technique du courant tournant nous éliminerons une grande partie des offsets. Pourtant il n'est pas possible de compenser les effets thermiques dans la sonde. Les offsets liés aux processus thermiques ne sont pas affectés par la technique du courant tournant. Il nous semble alors compréhensible que les effets montrés dans la figure A.10 sont liés aux effets thermiques dans la sonde.

Selon le travail de Munter les offsets liés aux effets thermiques (Joule et Seebeck) sont supposés avoir une dépendance en $I_S^2$, uniquement l'effet Peltier devrait montrer un comportement linéaire en fonction de $I_s$. [120] Cependant, nous ne pouvons pas expliquer la forte dépendance en température que nous observons dans nos expériences (l'offset diminue d'un facteur quatre en augmentant la température de $T = 1.6$ K à $T = 5$ K).

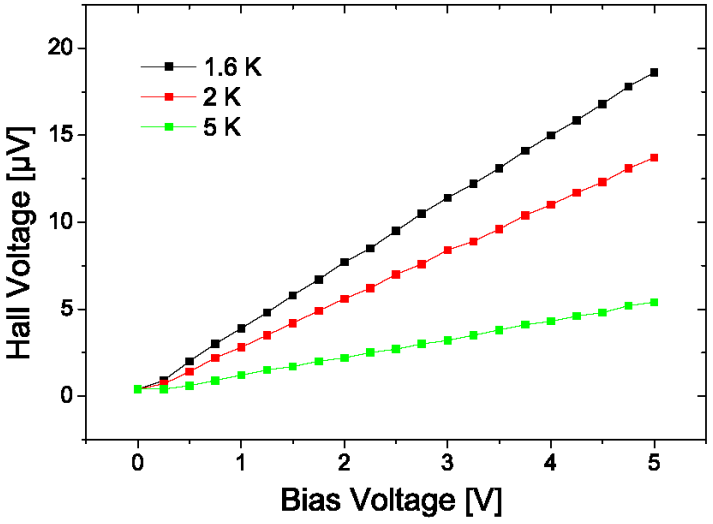



Fig. *A.10: Offset de la sonde en fonction du courant appliqué à $\mu_0 H = 0$ T pour différentes températures en utilisant la technique SCDS.*

## A.3 Conclusions des techniques *spinning current*

Les différentes techniques du courant tournant sont capables de réduire considérablement les offsets d'une sonde à effet HALL. Nous avons présenté deux techniques du courant tournant légèrement différentes : la technique du courant tournant utilisant un courant continu et une technique du courant tournant qui est basée sur un courant alternatif dans la sonde.

Les deux techniques permettent d'améliorer le signal HALL d'une manière simple et efficace. Il est non seulement possible de diminuer les offsets de presque deux ordres de grandeur mais aussi la linéarité de la tension HALL en fonction du champ magnétique nous semble beaucoup mieux avec les techniques du courant tournant.

La technique du courant tournant classique et la technique SCDS sont limitées essentiellement par le bruit électronique qui est introduit par la commutation entre les pistes (bruit des switchs électroniques). En augmentant la fréquence de commutation entre les pistes ce bruit augmente fortement. Quand le temps de basculement devient de l'ordre de $1/f_0$ les techniques du courant tournant ne fonctionnent plus correctement. En utilisant des switchs électroniques rapides à faible bruit on pourrait espérer de monter la fréquence de spinning bien au-delà d'un kilohertz, ce qui permettra évidemment d'augmenter finalement la fréquence d'acquisition.

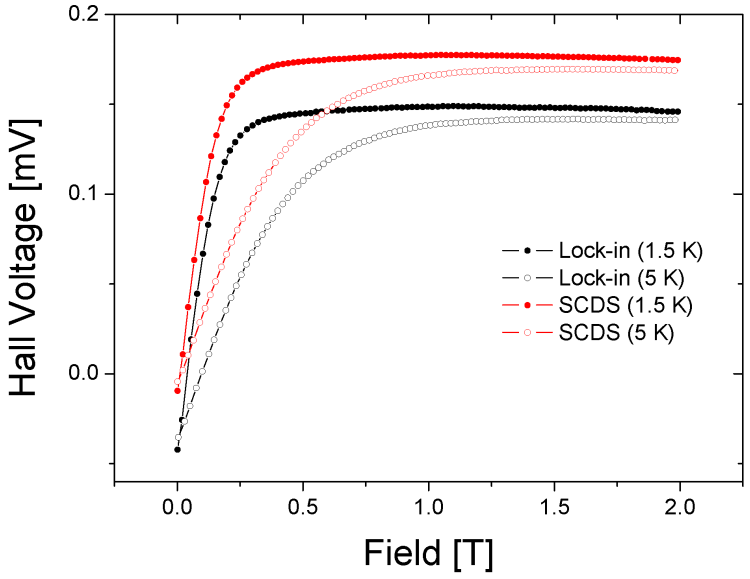



FIG. *A.11: Comparaison des deux techniques : SCDS et mesure standard Lock-in. Les mesures montrent l'aimantation d'un échantillon de* $Fe_8$ *en fonction du champ magnétique* $\mu_0 H_z$.

La figure A.11 montre finalement une comparaison entre deux mesures indépendantes de l'aimantation d'un échantillon de $Fe_8$. Les résultats de notre technique habituelle (Lock-in) et de la technique SCDS sont quasiment identiques, sauf que l'offset a presque disparu sur les courbes utilisant la technique du courant tournant.

# B

# Quelques notions utiles de la mécanique quantique

## B.1 Couplage spin-phonon en formulation de seconde quantification

L'interaction spin-phonon est un mécanisme de relaxation fondamental dans un aimant moléculaire et pour comprendre sa dynamique de spin il est essentiel de comprendre comment les spins interagissent avec les phonons. Cette question de la relaxation spin-phonon était traitée (dans le cas des aimants moléculaires avec un spin élevé) par plusieurs équipes de recherche dans les années 1990.

Dès le début dans le domaine du magnétisme moléculaire on cherchait à expliquer la relaxation de l'aimantation à l'aide de modèles théoriques. C'était Villain et ses collaborateurs qui proposait le premier un modèle basé sur l'interaction spin-phonon pour expliquer la relaxation de l'aimant moléculaire $Mn_{12}$. [8] Plus tard il y avait d'autres études théoriques qui amélioraient les calculs et qui permettaient de considérer plus de paramètres expérimentaux. [65, 66, 92, 93, 96, 122]

Pour avoir une vue globale Villain explique dans un article revu en toute simplicité la dynamique de spin des aimants moléculaires. [96] :

> *Le mécanisme de l'interaction entre spins moléculaires et les vibrations du réseau cristallin est simple. Les vibrations du réseau provoquent une déformation locale du réseau $\epsilon(r)$, et aussi une rotation locale. De ces deux effets résulte une modification (dépendante du temps) de l'énergie d'anisotropie. Il est suffisant de se limiter aux termes quadratiques en $S$.*

Il n'est peut-être pas tellement simple de traduire cette déformation locale de la molécule dépendant du temps dans une formulation quantique, mais avec un peu d'effort on retrouve le hamiltonien qui décrit l'interaction spin-phonon dans une forme très générale [65]

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{s-ph} &= g_1(\epsilon_{xx}-\epsilon_{yy})\otimes(S_x^2-S_y^2)+\frac{1}{2}g_2\epsilon_{xy}\otimes\{S_x,S_y\} \\ &+\frac{1}{2}g_3(\epsilon_{xz}\otimes\{S_x,S_z\}+\epsilon_{yz}\otimes\{S_y,S_z\}) \\ &+\frac{1}{2}g_4(\omega_{xz}\otimes\{S_x,S_z\}+\omega_{yz}\otimes\{S_y,S_z\})\end{aligned} \tag{B.1}$$

$\epsilon_{ij}$ et $\omega_{ij}$ sont les parties symétrique et antisymétrique du tenseur des contraintes et les $g_i$ sont des constantes du couplage spin-phonon.

Le reste du calcul paraît plutôt simple. La *règle d'or de Fermi* nous donne pour le couplage spin-phonon $\mathcal{H}_{s-ph}$ la probabilité par unité de temps de passer d'un état $m$ vers un état $m'$ en présence de $n_q$ phonons de longueur d'onde $q$

$$\lambda_{\pm}(m\rightarrow m',q,n_q)=\frac{2\pi}{\hbar}\mid\langle m,n_q\,|\,\mathcal{H}_{s-ph}|m',n_q\pm 1\rangle\mid^2\delta(E'_m-E_m\pm\hbar\omega_q) \tag{B.2}$$

la fonction de Dirac assure la conservation de l'énergie lors du processus de l'absorption et l'élément de matrice correspond au couplage spin-phonon entre les deux états de spin.

En suivant la recette de Villain [8] "*on doit ensuite exprimer la déformation en fonction des opérateurs de création et de destruction de phonons [...]*" et après une sommation sur tous les $q$ et $n_q$ on obtient finalement les équations qui décrivent les taux de transition entre les niveaux de spin $m$ et $m'$

$$W_{m\rightarrow m\pm 1}=\frac{g^2 s_{\pm 1}}{12\pi\rho c^5\hbar^4}\frac{(\epsilon_{m\pm 1}-\epsilon_m)^3}{e^{\beta(\epsilon_{m\pm 1}-\epsilon_m)}-1} \tag{B.3}$$

$$W_{m\rightarrow m\pm 2}=\frac{17g^2 s_{\pm 2}}{192\pi\rho c^5\hbar^4}\frac{(\epsilon_{m\pm 2}-\epsilon_m)^3}{e^{\beta(\epsilon_{m\pm 2}-\epsilon_m)}-1} \tag{B.4}$$

Une explication très complète sur l'interaction spin-phonon dans les aimants moléculaires se trouve dans les travaux de Leuenberger et Loss. [65] Les détails de tous les calculs sont également mentionnés - pour ceux qui aiment - dans [99].

## B.2 Coefficients de Clebsch-Gordon

La description des états propres d'un système à plusieurs spins peut se faire de différentes manières

- on peut définir le spin total de tous les spins et se placer donc dans une description plutôt macroscopique où tous les états propres du système sont définis dans une base du spin total (dans le cas de deux spins $s = 1/2$ on constate la présence des états *singlets* et *triplets*).
- on peut également regarder chaque spin séparément et définir les états propres du système total à partir des états propres de chaque spin.

Les deux descriptions sont en effet équivalentes et il existe une transformation entre les deux bases propres, qui fait intervenir les coefficients de CLEBSCH-GORDAN.

Un système de deux spins $\vec{s_1}$ et $\vec{s_2}$ forme un spin total $\vec{S} = \vec{s_1} + \vec{s_2}$ et un état de spin s'écrit dans la base des deux spins en notation de DIRAC de manière suivante [33, 58]

$$|s_1, m_1\rangle \otimes |s_2, m_2\rangle \equiv |m_1, m_2\rangle \tag{B.5}$$

Il faut bien noter que ces états ne sont pas des états propres de l'opérateur du spin total $S^2 = S_1^2 + S_2^2$ ! Pour obtenir une base propre dans laquelle le spin total a une forme diagonale il faut définir les états de la nouvelle base

$$|S, M, s_1, s_2\rangle = \Sigma_{m_1,m_2} |m_1, m_2\rangle \langle m_1, m_2| |S, M, s_1, s_2\rangle \tag{B.6}$$

les nombres (en général réels)

$$C = \langle m_1, m_2 \,|\, S, M, s_1, s_2\rangle \tag{B.7}$$

sont appelés les coefficients de CLEBSCH-GORDAN.

Dans un cas particulier nous regardons le couplage de deux spins $s = 6$ et nous donnons quelques exemples des états propres dans la base du spin total. La description dans la base propre des spins uniques $|s_1, m_1, s_2, m_2\rangle$ est équivalente à la description des états dans la base du spin total $|S, M\rangle$.

Pour décrire ce changement de base $S = 12 \rightarrow s_1 = 6 \otimes s_2 = 6$ nous utilisons la notation suivante $|S = 12, M = 12\rangle = |s_1 = 6, m_1 = 6, s_2 = 6, m_2 = 6\rangle = |6, 6\rangle$

$$
\begin{aligned}
|12,12\rangle &= |6,6\rangle \\
|12,11\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|5,6\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|6,5\rangle) \\
|12,10\rangle &= \sqrt{\frac{11}{46}}|4,6\rangle + \sqrt{\frac{11}{46}}|6,4\rangle + \sqrt{\frac{12}{23}}|5,5\rangle \\
|12,9\rangle &= \sqrt{\frac{5}{46}}|3,6\rangle + \sqrt{\frac{5}{46}}|6,3\rangle + \sqrt{\frac{9}{23}}|4,5\rangle + \sqrt{\frac{9}{23}}|5,4\rangle \\
|12,8\rangle &= \sqrt{\frac{15}{322}}|2,6\rangle + \sqrt{\frac{15}{322}}|6,2\rangle + \sqrt{\frac{40}{161}}|3,5\rangle + \sqrt{\frac{40}{161}}|5,3\rangle + \sqrt{\frac{66}{161}}|4,4\rangle \\
&\vdots \\
|11,11\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|6,5\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|5,6\rangle) \\
|11,10\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|6,4\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|4,6\rangle \\
|11,9\rangle &= -\sqrt{\frac{5}{14}}|3,6\rangle + \sqrt{\frac{5}{14}}|6,3\rangle - \sqrt{\frac{1}{7}}|4,5\rangle + \sqrt{\frac{1}{7}}|5,4\rangle \\
|11,8\rangle &= -\sqrt{\frac{3}{14}}|2,6\rangle + \sqrt{\frac{3}{14}}|6,2\rangle - \sqrt{\frac{2}{7}}|3,5\rangle + \sqrt{\frac{2}{7}}|5,3\rangle \\
&\vdots
\end{aligned}
$$

# C

# Liste des publications et participations aux conférences

## Publications

- K. Petukhov, S. Bahr, W. Wernsdorfer, A.-L. Barra et V. Mosser
  "*Magnetization dynamics in the single-molecule magnet $Fe_8$ under pulsed microwave irradiation*", Physical Review B **75**, 064408 (2007)
  également sélectionné et publié par
  - *Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology*, `http://www.vjnano.org/` (19.02.2007)
- S. Bahr, K. Petukhov, V. Mosser et W. Wernsdorfer
  "*Pump-Probe Experiments on the Single-Molecule Magnet $Fe_8$ : Measurement of Excited Level Lifetimes*", Physical Review Letters **99**, 147205 (2007)
  également sélectionné et publié par
  - *Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology*, `http://www.vjnano.org/` (15.10.2007)
  - *Virtual Journal of Ultrafast Science*, `http://www.vjultrafast.org/` (Nov. 2007)
- S. Bahr, K. Petukhov, V. Mosser et W. Wernsdorfer
  "*Energy level lifetimes in the single-molecule magnet $Fe_8$ : Experiments and simulations*", Physical Review B **77**, 064404 (2008)
- S. Bahr, C. J. Milios, L. F. Jones, E. K. Brechin, V.Mosser et W. Wernsdorfer
  "*Influence of antisymmetric exchange interaction on quantum tunneling of magnetization in a dimeric molecular magnet $Mn_6$*", Physical Review B **78**, 132401 (2008)

- S. Bahr, C. J. Milios, L. F. Jones, E. K. Brechin, V.Mosser et W. Wernsdorfer "*Spin-spin cross relaxation in the single-molecule magnet* $Mn_6$", en préparation.

## Présentations et participations aux conférences

- "*Manipulating Quantum Spins and Classical Dots*" (présentation par affiche), Les Houches (2005)
- "*Conference on Single Molecule Magnets and Hybrid Magnetic Nanostructures*", ICTP Triest (2005)
- "Journées NANOSCIENCES NANOTECHNOLOGIES en Rhône-Alpes" (présentation par affiche), Lyon (2005)
- "*Spectral Simulation in EPR spectroscopy*", Easyspin COST P-15 Workshop, Zürich (2006)
- "ESONN 2006" (proposition et élaboration d'un TP concernant l'effet tunnel dans des aimants moléculaires), Grenoble (2006)
- Présentation orale sur invitation à "Physikalisches Institut, Universität Karlsruhe (Allemagne)" (2006)
- "*QueMolNa Meeting*" (présentation orale), Paris (2007)
- "*Congrès Général de la Société Française de Physique*" , Grenoble (2007)
- "ESONN 2007" (proposition et élaboration d'un TP concernant l'effet tunnel dans des aimants moléculaires), Grenoble (2007)
- GDR "*Magnétisme et Commutation Moleculaire*" (présentation orale), Gif-sur-Yvette (2007)
- Présentation orale sur invitation à "Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW), Dresden (Allemagne)" (2008)
- "MOLMAT 2008" (présentation sur affiche ; prix de la meilleure affiche de la conférence), Toulouse (2008)
- GDR "*Magnétisme et Commutation Moleculaire*" (présentation sur affiche), Toulouse (2008)

## Dynamique Quantique des Nanoaimants Moléculaires

**Résumé de la thèse :** Ce travail porte sur la dynamique quantique des aimants moléculaires $Fe_8$ et $Mn_6$. Dans nos expériences nous utilisons des micro-sondes à effet Hall pour la mesure de la dynamique de l'aimantation. Ces sondes ont un domaine de fonctionnement très large en température et en champ magnétique et elles permettent d'avoir une résolution temporelle de la dynamique de l'aimantation bien inférieure à la microseconde.

La première partie présente des mesures d'aimantation résolues en temps de l'aimant moléculaire $Fe_8$. Nous présentons plusieurs expériences indépendantes, qui mettent en évidence les différents couplages entre les spins et qui permettent d'observer la dynamique quantique des spins moléculaires. Les études de la dynamique de l'aimantation nous donne un accès direct au processus de relaxation de spin, en particulier ces études nous permettent d'étudier l'interaction entre spins et phonons. Dans ce contexte nous avons développé une technique « pompe-sonde » avec deux impulsions de micro-ondes décalées en temps pour étudier la dynamique très rapide des spins.

La deuxième partie concerne les mesures d'aimantation de l'aimant moléculaire $Mn_6$ par magnétométrie Hall. De nombreuses mesures dans différents régimes en température et en champ magnétique nous permettent de caractériser les propriétés magnétiques de la molécule. Finalement, des simulations numériques qui s'appuient sur un modèle dimérique de la molécule (en présence des termes d'interaction par échange symétriques et antisymétriques) nous permettent d'expliquer théoriquement les transitions par effet tunnel.

**Mots clés :** aimants moléculaires, Fe8, Mn6, phénomènes quantiques en magnétisme, magnétisme mésoscopique, effet tunnel d'aimantation, relaxation spin-phonon, relaxation croisée, magnétométrie Hall, sondes à effet Hall, micro-ondes

## Quantum Dynamics of Molecular Magnets

**Abstract :** The thesis deals with the quantum dynamics of the molecular magnets $Fe_8$ and $Mn_6$. In our experiments we use micro Hall sensors to study the spin dynamics via magnetization measurements. These sensors can operate in large area in temperature and magnetic field and they permit time resolved magnetization measurements with a temporal resolution better than a microsecond.

The first part presents time resolved magnetization measurements on the single molecule magnet $Fe_8$. We show several independant experiments which evidence different couplings of the spins and which allow to observe the quantum dynamics of the molecular spins. The study of the magnetization dynamics gives us a direct access to spin relaxation processes, in particular these experiments allow us to explore the interaction between spins and phonons. In this context we developed a « pump-probe » technique that uses to microwave pulses that are shifted in time to study the very fast spin dynamics.

The second part concerns magetization measurements on the single molecule magnet $Mn_6$ using Hall magnetometry. A multitude of measurements with different temperatures and magnetic fields allow us to characterise the magnetic properties of the molecule. Finally, we present some numerical simulations, based on a dimeric model of the molecule (in the presence of symetric and antisymetric exchange interactions), that allow us to explain theoretically the observed tunnel transitions.

**Keywords :** molecular magnets, Fe8, Mn6, quantum phenomena in magnetism, mesoscopique magnetism, quantum tunnelling of magnetisation, spin-phonon relaxation, spin-spin cross relaxation, Hall magnetometrie, Hall sensors, microwaves