



UNIVERSITAT<sub>DE</sub>  
BARCELONA

## Fenómenos cuánticos de espín en sistemas mesoscópicos

Joan Manel Hernández Ferràs



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència Reconeixement- NoComercial – CompartirIgual 4.0. Espanya de Creative Commons.

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia Reconocimiento - NoComercial – CompartirIgual 4.0. España de Creative Commons.

This doctoral thesis is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0. Spain License.

Universitat de Barcelona  
Facultat de Física  
*Departament de Física Fonamental*

*Programa: Mètodes Estadístics de la Física*  
*Bienio: 1995-97*

*Director y tutor: Prof. Javier Tejada Palacios*

*J. Tejada Palacios*

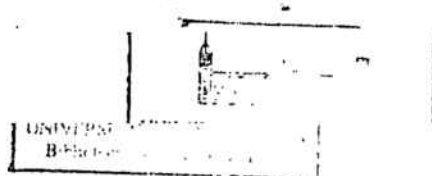
# Fenómenos cuánticos de espín en sistemas mesoscópicos

*Memoria presentada por*

**Joan Manel Hernández Ferràs**

*para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas*

*septiembre de 2001*



A la meva esposa Marta,  
per la paciència i el suport constants;  
i al nostre fill Linus,  
per alegrar-nos encara més la vida.

# Índice general

Agradecimientos	1
Introducción	3
<b>1 Descripción del magnetómetro SQUID</b>	<b>7</b>
1.1 El criostato de dilución . . . . .	7
1.2 El imán superconductor . . . . .	10
1.3 El magnetómetro SQUID . . . . .	12
<b>2 Relajación en partículas magnéticas</b>	<b>19</b>
2.1 Relajación térmica en sist. de partículas . . . . .	20
2.1.1 Partículas idénticas independientes . . . . .	21
2.1.1.a Relajación . . . . .	21
2.1.1.b Momento magnético <i>vs.</i> temperatura . . . . .	22
2.1.1.c Ciclos de histéresis . . . . .	23
2.1.2 Sistemas con distribución de tamaños . . . . .	25
2.1.2.a Relajación . . . . .	25
2.1.2.b Resultados numéricos . . . . .	26
2.2 Efecto túnel en sistemas magnéticos . . . . .	33
2.2.1 Resultados . . . . .	34
2.2.2 Comparación con experimentos . . . . .	36
2.3 Experimentos en ferrita de cobalto . . . . .	37
2.4 Conclusiones . . . . .	45
<b>3 El Efecto Túnel Resonante</b>	<b>47</b>
3.1 El compuesto Mn <sub>12</sub> -Ac . . . . .	47
3.1.1 Caracterización magnética . . . . .	49
3.1.1.a Europhys. Lett. 35 (1996) . . . . .	49
3.1.1.b Phys. Rev. B 55 (1996) . . . . .	57
3.1.2 Modelo teórico de la relajación . . . . .	66
3.1.2.a Descripción del modelo . . . . .	66

3.1.2.b	Resultados . . . . .	67
3.1.3	Avalanchas bajo campos magnéticos pulsados . . . . .	70
3.1.4	Capacidad calorífica dependiente del tiempo . . . . .	76
3.1.5	Efecto de las dislocaciones en la relajación . . . . .	82
3.1.5.a	Resultados experimentales . . . . .	82
3.1.5.b	Interpretación y modelo . . . . .	95
3.2	El compuesto Fe <sub>8</sub> -tacn . . . . .	96
3.2.1	Experimentos a bajas temperaturas . . . . .	97
3.2.2	Experimentos a ultra-bajas temperaturas . . . . .	101
3.2.3	Modelo de relajación del Fe <sub>8</sub> . . . . .	105
<b>4</b>	<b>Coherencia cuántica de espín</b>	<b>109</b>
	<b>Conclusiones</b>	<b>119</b>
<b>A</b>	<b>Solución del sist. de Ec. diferenciales</b>	<b>121</b>
	<b>Índice de figuras</b>	<b>123</b>
	<b>Índice de publicaciones</b>	<b>127</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>129</b>

## Agradecimientos

Mucha gente merece mis agradecimientos en esta tesis. La formación científica que he adquirido durante estos años, así como la ayuda que me brindaron en aquellos campos en los que por desgracia no he podido profundizar, constituyen el grueso principal de estos agradecimientos.

En primer lugar, debo agradecer a mi director de tesis, Prof. Javier Tejada, no sólo la oportunidad de realizar mi tesis doctoral en un grupo de gran valor científico, sino también el entusiasmo “casi infantil” que ha sabido contagiarme por los retos científicos que nos hemos ido planteado durante estos años. Sus bastos conocimientos y, principalmente, su gran visión de futuro han encaminado el trabajo realizado por mi en esta tesis hasta los más altos niveles de impacto en el panorama científico internacional.

En segundo lugar, pero no por ello con menor importancia, mencionar la gran cantidad de virtudes y conocimientos que me hizo adquirir el Dr. Xixiang Zhang. Siempre con los pies en el suelo, intentó enseñarme el equilibrio entre la economía y el rigor a la hora de realizar experimentos. Desde su partida a Hong Kong, me apena no poder cultivar más la gran amistad que nos unió.

Enrique del Barco, ha sido mi compañero de trabajo desde que entró a formar parte del grupo. Hemos realizado medidas mano a mano y discutido casi todo el trabajo realizado durante estos años. Sus alocadas proposiciones siempre me han hecho forzar el intelecto, bien para rebatirlas, bien para apoyarlas, pero siempre me han mostrado su gran creatividad e inteligencia.

Gracias también a los otros miembros del grupo actuales o pasados, Toni Garcia, Jordi Llumà, Roger Amigó, Xavier Martínez, Francesc Torres, Marc Durán, Jose Asenjo y Marta Sales, con los cuales he compartido ideas, sudor y muchos cafés. Una mención a la química del grupo Anna Julià a la que tantas veces he ido a importunar con mis “¿me puedes preparar ...?”.

Elies Molins y Anna Roig del ICMAB han realizado medidas de espectroscopía Mössbauer y de rayos X. Las discusiones con Elies siempre enriquecen con los nuevos puntos de vista que aporta a cualquier problema. Anna Roig siempre se ha mostrado dispuesta a ayudarme, le estoy muy agradecido.

Juan Bartolomé y Fernando Luis de Zaragoza han representado durante años el grupo hermano. Con ellos hemos compartido muestras, discusiones y bastantes artículos.

Eugene Chudnovsky, merece, simplemente por su trabajo, todo mi agradecimiento. La verificación de sus continuas y novedosas predicciones teóricas, plantea un reto del cual es imposible escapar. Además, puedo decir que he tenido el privilegio de participar de frecuentes discusiones científicas con él, donde ha demostrado tener una visión muy amplia de la física, incluso la experimental.

Jonathan Friedman y Miriam Sarachick me acogieron en una de mis estancias en Nueva York (Jonathan gracias por dejarme vivir en tu apartamento). Recuerdo con gran cariño las largas discusiones científicas mantenidas con Jonathan Friedman sentados delante del magnetómetro.

Joan Ribas y Belén del Dpto. de Química Inorgánica prepararon infinidad de nuevos compuestos. Aunque los resultados obtenidos en la mayoría de ellos se escapan del objetivo de esta tesis, debo agradecer sus esfuerzos.

En el capítulo únicamente personal, debo de agradecer en primer lugar a mi mujer, Marta, el soporte continuo que ha mostrado y la paciencia que ha tenido para soportar mi dedicación a la investigación.

Mis padres me han apoyado desde que inicié la carrera, me han demostrado siempre su confianza y han mostrado más orgullo por mi del que merezco.

# Introducción

Desde mi época de estudiante de carrera, el mundo de la Física Cuántica me produjo un gran entusiasmo por el amplio abanico de nuevos e “inquietantes” fenómenos que es posible observar uniendo la Física Cuántica y la Física de los Sólidos. La Física Cuántica descansa sobre el principio de indeterminación que nos dice que no podemos conocer con total precisión y a la vez la posición y la velocidad de un objeto. Dicha indeterminación es una propiedad de los objetos cuánticos y no es consecuencia de nuestra incapacidad de realizar una medición absolutamente exacta. Una consecuencia de la indeterminación en la posición es la probabilidad no nula que tiene una partícula de atravesar una región prohibida clásicamente. Este es el denominado efecto túnel, concepto que ha llegado a ser omnipresente en física. El decaimiento de una partícula alfa de un núcleo, la conducción por “electron-hopping” en aislantes, las parejas de Cooper tuneando a través de una unión de Josephson, etc, son algunos ejemplos de manifestaciones del efecto túnel. En los años 80, Caldeira y Leggett [1, 2] desarrollaron la teoría formal del efecto túnel macroscópico, que predecía que bajo determinadas circunstancias los objetos macroscópicos, podrían presentar propiedades cuánticas reservadas a los objetos microscópicos. La primera evidencia de efecto túnel macroscópico fue presentada por Clarke [3], quien mostró que, en uniones Josephson, la diferencia de fase superconductor a través de la unión puede tunelear entre el estado superconductor y el estado normal.

Los físicos teóricos, guiados por el formalismo planteado por Caldeira y Leggett, produjeron interesantes avances teóricos. Quiero destacar los trabajos de E. M. Chudnovsky dedicados al efecto túnel del momento magnético [4, 5]. En el ámbito experimental, hay sólidas evidencias experimentales del efecto túnel del momento magnético deducidas de los trabajos de relajación magnética a bajas temperaturas [6, 7, 8], muchas de ellas obtenidas por parte del grupo de investigación al que pertenezco. En ellas se observa la constancia de la viscosidad magnética por debajo de una determinada temperatura de “crossover”, contrariamente a lo esperado clásicamente. Esto se atribuye a la inversión cuántica del momento magnético. La relajación magnética obser-



vada en la mayoría de materiales representa el promedio estadístico sobre un gran número de sucesos, con una ancha distribución de escalas temporales debido a factores aleatorios como el tamaño de las partículas o las interacciones. Por lo tanto, es difícil realizar una comparación directa entre la teoría y los experimentos.

El formato elegido en esta memoria es el de compendio de artículos. Sin embargo, tal presentación ha sido completada con explicaciones para introducir, ampliar o justificar los resultados expuestos en las publicaciones.

En el primer capítulo, se describe el diseño y operación de un sistema de medida de magnetización a ultra-bajas temperaturas. Su puesta a punto en el rango de muy bajas temperaturas lo ha convertido en un equipo experimental único en el mundo, lo que nos ha permitido obtener resultados muy novedosos en el panorama científico internacional.

En el segundo capítulo muestro un modelo teórico que describe el comportamiento de los sistemas de partículas magnéticas a bajas temperaturas. Hago especial hincapié en la obtención de resultados para los diferentes protocolos de medida usados habitualmente en los experimentos. Analizo su utilidad para extraer los parámetros intrínsecos del material así como para llegar al esclarecimiento de los mecanismos que gobiernan su relajación. Los resultados de este modelo en comparación con resultados de experimentos en sistemas de partículas permiten una fácil interpretación de los mismos en términos del efecto túnel de la magnetización.

El tercer capítulo describe tanto los resultados de los experimentos como el modelo teórico que explica los fenómenos cuánticos en clústeres moleculares. Tales compuestos han abierto la puerta para un estudio detallado de los fenómenos de relajación cuántica presentando además nuevas características asociadas al carácter discreto de su bajo momento magnético (del orden de la decena de magnetones de Bohr). Presento también un nuevo fenómeno en la Física, el efecto túnel resonante de la magnetización, basado en el hecho de que, cuando los niveles a ambos lados de la barrera dada por el hamiltoniano de espín están degenerados, la probabilidad de efecto túnel es máxima. Presento los resultados de caracterización obtenidos mediante diferentes técnicas: magnetización d.c. y a.c. al helio líquido, capacidad calorífica, experimentos bajo campos magnéticos pulsados, y, en el caso del compuesto Fe<sub>8</sub>, magnetización d.c. a ultra-bajas temperaturas obtenida en el magnetómetro descrito en el primer capítulo. El estudio de la respuesta de estos materiales bajo la acción de campos magnéticos pulsados, nos ha revelado que la magnetización puede relajarse en forma de avalanchas asociadas a la gran cantidad de energía liberada en el proceso. Las medidas a ultra-bajas temperaturas demuestran que el efecto túnel en dicho rango de temperaturas se produce por el nivel fundamental, definiendo el marco necesario para el desarrollo del

experimento descrito en el capítulo 4.

En el cuarto capítulo, presento los resultados de las medidas de susceptibilidad a.c. a alta frecuencia en el compuesto Fe<sub>8</sub>. Dichas medidas muestran dos picos en la dependencia de la susceptibilidad con el campo magnético y pueden ser interpretadas como una absorción de energía por los niveles que aparecen como consecuencia de la superposición cuántica de los estados a ambos lados de la barrera. Este hecho constituye la primera evidencia experimental de la coherencia cuántica mesoscópica del momento magnético.



# Capítulo 1

## Descripción del magnetómetro SQUID a ultra-bajas temperaturas

En este capítulo se describirá el criostato de dilución  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ , así como el sistema de medida de magnetización por magnetometría SQUID de extracción, puesto a punto en dicho criostato.

### 1.1 El criostato de dilución

El criostato de dilución de  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  nos ha permitido alcanzar temperaturas por debajo del kelvin. Concretamente, el modelo de que disponemos es el Kelvinox TLM 40 de Oxford Instruments. Nuestra unidad de dilución consta de una mezcla de  $^3\text{He}$  y  $^4\text{He}$  al 50 %, situada en un recipiente y aislada del exterior. Si establecemos un contacto térmico con la superficie del líquido y enfriamos éste hasta unos 600mK, la mezcla se dividirá en dos fases, una rica en  $^3\text{He}$  (fase concentrada) y otra más pobre (fase diluida). La concentración de  $^3\text{He}$  de ambas fases será aproximadamente del 80 % y del 30 %, respectivamente. Si se disminuye la concentración de  $^3\text{He}$  de la fase diluida, entonces ambas fases no estarán en equilibrio. Para restablecer el equilibrio se establece un flujo de  $^3\text{He}$  de la fase concentrada a la diluida. Como la entalpía en ambas fases es diferente, el flujo de  $^3\text{He}$  entre ambas fases puede ser interpretado como una evaporación de  $^3\text{He}$  con un calor latente asociado igual a la diferencia de entalpía. Por consiguiente, esta “evaporación” reducirá la temperatura de la mezcla. Este mecanismo permitiría, a priori, alcanzar el cero absoluto; sin embargo, debido a que la cantidad de  $^3\text{He}$  que podemos extraer de la mezcla es finita, existe un límite de tiempo durante el cual se puede

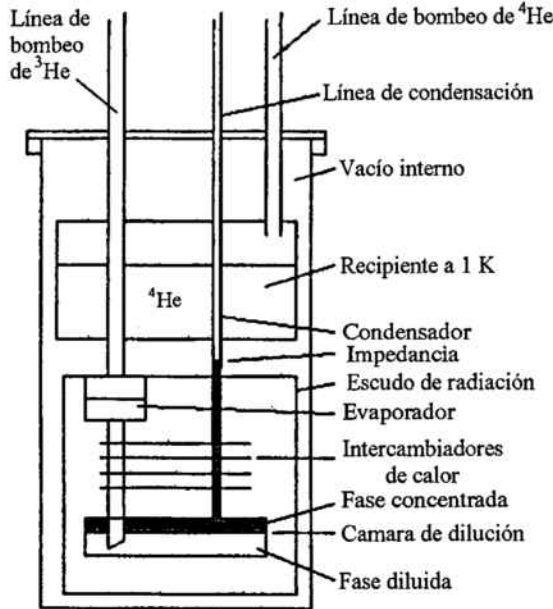


Figura 1.1: Esquema de funcionamiento del criostato de dilución.

operar mediante este método. Para evitar este hecho las unidades de dilución trabajan en el llamado “funcionamiento continuo”, que consiste en hacer reentrar el  $^3\text{He}$  sustraído de la fase diluida y reincorporarlo a la fase concentrada. Para reducir la concentración de  $^3\text{He}$  de la fase diluida únicamente basta con succionar con una bomba. Debido a la diferente presión de vapor de ambos isótopos (unas 1000 veces mayor en el  $^3\text{He}$  que en el  $^4\text{He}$ ), si nos limitamos a succionar gas que está en equilibrio con el líquido, prácticamente sólo estaremos evaporando  $^3\text{He}$ , reduciendo por lo tanto su concentración en la fase diluida (ver figura 1.1). El succionar gas en equilibrio con la mezcla también nos soluciona el problema de enfriar hasta 600mK.

Para reincorporar  $^3\text{He}$  sin aumentar la temperatura se aprovecha el fluido emergente que, a medida que va saliendo y por medio de unos intercambiadores de calor, enfría el  $^3\text{He}$  entrante. De este modo la diferencia de temperaturas entre la mezcla y el fluido entrante se reduce drásticamente. Para conseguir una operación en circuito cerrado se conecta la salida de la bomba que evapora  $^3\text{He}$  con un condensador o punto frío a 1K y se utiliza este fluido para enriquecer la mezcla. El recipiente de 1K se consigue evaporando  $^4\text{He}$  a baja presión (ver figura 1.1).

Las temperaturas tanto de la mezcla como de las partes “vitales” del criostato (tales como el recipiente de 1K o el evaporador de  $^3\text{He}$ ), se miden mediante resistencias calibradas de  $\text{RuO}_2$  de  $1\text{k}\Omega$  a temperatura ambiente.

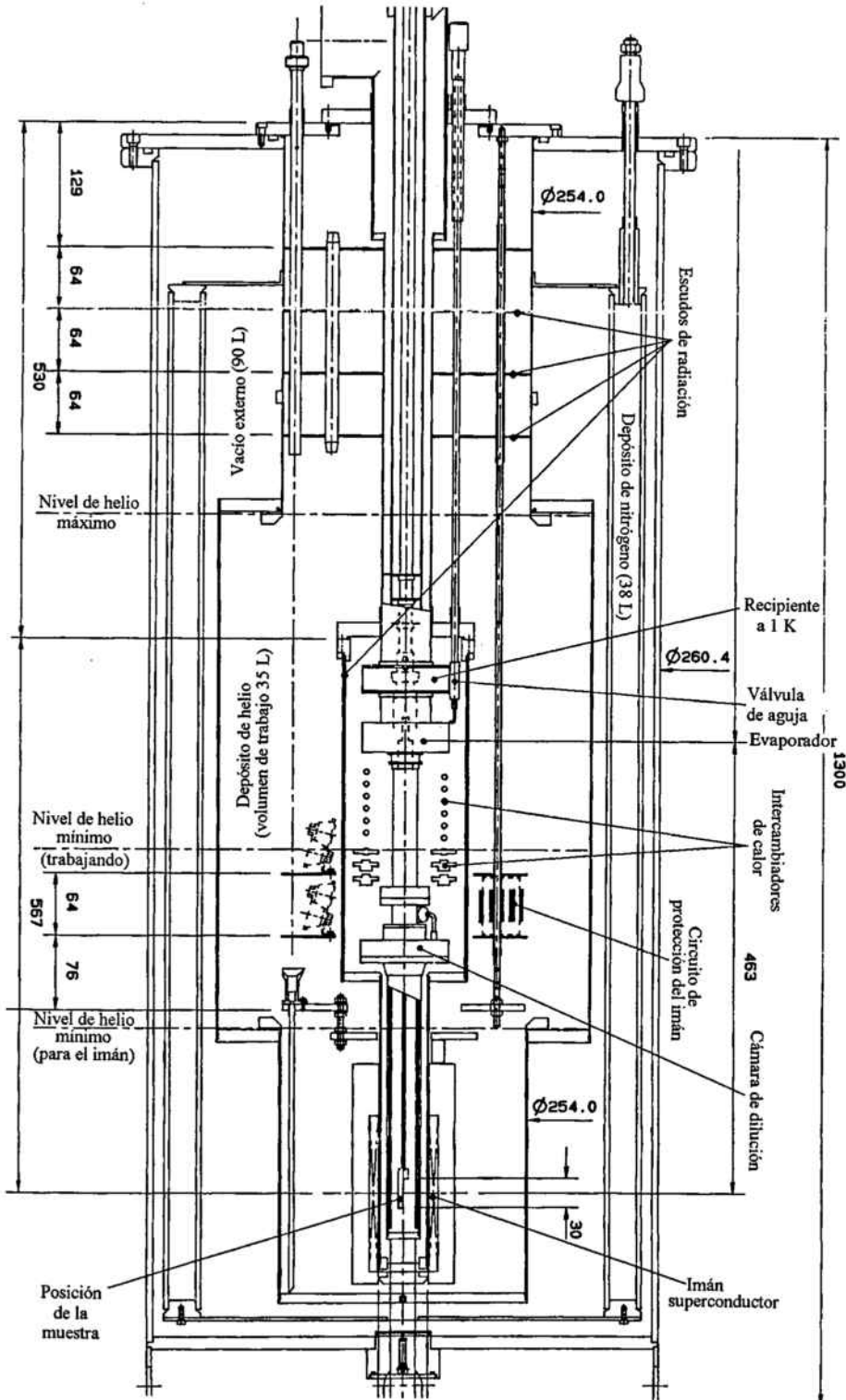


Figura 1.2: Plano del criostato de dilución.

Su rango de medida va de los 25mK a los 5K y presentan poca magnetoresistencia. Para la medida de la resistencia de dichos sensores se utiliza el puente de resistencias AVS-46 de Elektronikka Oy, que permite operar a potencias disipadas muy pequeñas; hecho necesario para evitar el calentamiento del sistema.

El modo de operar consiste en enfriar el criostato hasta la temperatura base (entre 60 y 100mK), entonces mediante una resistencia calefactora calentar el sistema hasta la temperatura deseada.

## 1.2 El imán superconductor

La bobina superconductor está fabricada con un cable multifilamento de NbTi en matriz de cobre. Consiste en un solenoide con una forma que reduce en gran medida los gradientes de campo. Aún así, la zona con campo uniforme (con variaciones menores al 1 %) es de aproximadamente 4cm. Ésta es una fuerte limitación ya que nos planteamos realizar un magnetómetro de extracción de la muestra y por lo tanto nos impone el “scan” máximo de la muestra a 4cm.

La bobina se carga eléctricamente mediante la fuente de intensidad PS120 de Oxford Instruments que permite aplicar 120A (aunque la bobina sólo soporta corrientes de hasta 67A). Esto nos permite aplicar campos magnéticos de hasta 50kOe. El modo de operar con la bobina superconductor es el siguiente: en primer lugar se aplica con la fuente una corriente igual a la corriente atrapada en la bobina, seguidamente se activa el “heater” de la bobina para conectar bobina y fuente. A partir de este momento se puede variar la intensidad hasta el valor deseado. Es importante que esta variación se produzca a un ritmo,  $\alpha$ , suficientemente lento ( $\alpha < 12A/min$ ) ya que a ritmos mayores podríamos “qwenchear” el imán. Cuando la fuente ha alcanzado el valor de intensidad deseado ya se pueden desconectar el “heater” primero y luego la fuente.

Durante la operación con la bobina, detectamos que, debido a que se trata de un sistema L-R, ésta se comporta como un filtro pasa-bajos con un tiempo característico,  $\tau$ , de 27.4s. Es por ello que la corriente que circula por ella,  $H(t)$ , es diferente que la corriente aplicada por la fuente,  $I(t)$ , siendo la primera solución de la ecuación diferencial

$$\frac{dH(t)}{dt} = -\frac{H(t) - I(t)}{\tau} \quad (1.1)$$

donde

$$I(t) = I_{ini} + \alpha t \quad (1.2)$$

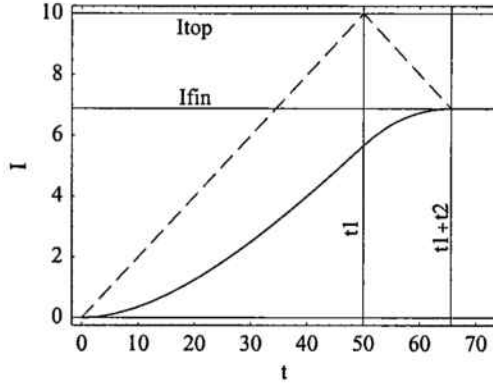


Figura 1.3: Intensidad aplicada por la fuente (línea punteada) y la que circula por la bobina (línea continua) en función del tiempo.

Resolviendo esta ecuación es posible observar que existe un error importante en el valor del campo aplicado. La primera solución que aplicamos al problema fue esperar, una vez alcanzada la intensidad final,  $I_{fin}$ , un tiempo de varias veces  $\tau$  antes de apagar el “heater”. De esta manera la intensidad que circula se relaja exponencialmente hasta alcanzar el valor deseado. Esta solución, aunque válida, tiene el inconveniente de los largos tiempos necesarios para cambiar el campo. Por ello, aplicamos la solución mostrada en la figura 1.3, que consiste en aumentar la intensidad hasta un valor  $I_{top}$ , mayor que  $I_{fin}$ , para después volver a disminuirla hasta el valor  $I_{fin}$ . Así, tomando

$$I_{top} = I_{fin} + \alpha\tau \log\left[1 + \sqrt{1 - \exp\left(\frac{I_{ini} - I_{fin}}{\alpha\tau}\right)}\right] \quad (1.3)$$

se puede conseguir que al final del proceso la intensidad que circule por la bobina sea la deseada. En la expresión anterior,  $\alpha$ , es el ritmo de variación del campo, que será positivo si  $I_{ini} < I_{fin}$  y negativo en caso contrario.

La expresión anterior sólo es aplicable cuando el valor calculado para  $I_{top}$  sea menor que la máxima intensidad que puede suministrar la fuente,  $I_{máx}$ ; en caso contrario la rampa de campo como mucho alcanzará dicho valor. En esta situación podemos realizar una pausa en  $I_{máx}$  de una duración  $t_{máx}$  (ver figura 1.4) dada por

$$t_{máx} = \tau \log\left[\frac{\exp\left(\frac{I_{ini} - I_{máx}}{\alpha\tau}\right) - 1}{1 - \exp\left(\frac{I_{máx} - I_{fin}}{\alpha\tau}\right)}\right] \quad (1.4)$$

De esta manera conseguimos también una intensidad final igual a la aplicada.



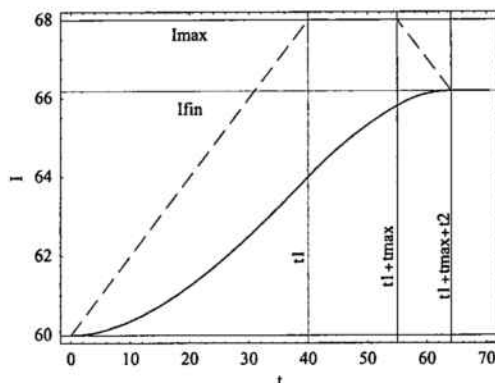


Figura 1.4: Intensidad aplicada (línea punteada) y que circula por la bobina en el caso en que  $I_{top} > I_{máx}$  con una pausa de duración  $t_{máx}$ .

### 1.3 El magnetómetro SQUID

La parte principal de nuestro magnetómetro es un DC-SQUID de Quantum Design. Los DC-SQUID consisten en dos uniones Josephson incorporadas en un anillo superconductor. La característica que más nos interesa para su aplicación como magnetómetro es que la caída de potencial entre ambos extremos del anillo es una función periódica del flujo,  $\phi$ , que lo atraviesa, siendo el periodo igual al cuanto de flujo,  $\phi_0$  (para una descripción detallada del funcionamiento del DC-SQUID véase, por ejemplo, [9, 10]). El esquema de su incorporación para la medida de magnetización se muestra en la figura 1.5, donde el SQUID opera como detector de cero en un sistema retroalimentado. En dicho esquema, todo salvo los anillos de detección (parte superior izquierda) forma parte del equipo comercializado por Quantum Design y, o bien viene integrado en el chip que debe operar al helio líquido, o bien forma parte de la electrónica posterior a temperatura ambiente. Su funcionamiento (prescindiendo del efecto del oscilador y del lock-in por simplicidad) es el siguiente: cualquier variación de flujo captada en los anillos de detección es transportada hasta el SQUID, el cual la convierte en una variación del potencial. Dicho potencial es amplificado e integrado para ser después inyectado en la bobina de retroalimentación, la cual vuelve a anular el flujo en el SQUID.

Debido a las imposiciones de tamaño en las dimensiones de los anillos de detección originadas por la zona de homogeneidad del campo, la sensibilidad del magnetómetro construido según el anterior esquema resultó ser demasiado elevada. Aproximadamente, conseguíamos saturar el SQUID con señales tan pequeñas como  $5 \times 10^{-5}$  emu. En consecuencia nos encontramos con el inconveniente de tener que operar con muestras de tamaño micrométrico y

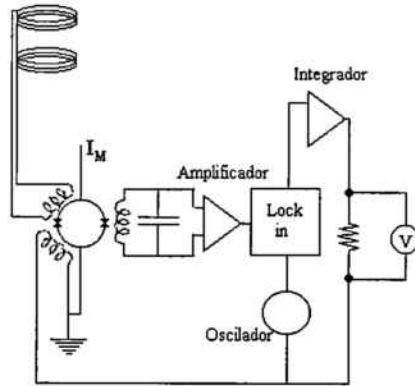


Figura 1.5: Esquema del funcionamiento básico del magnetómetro SQUID.

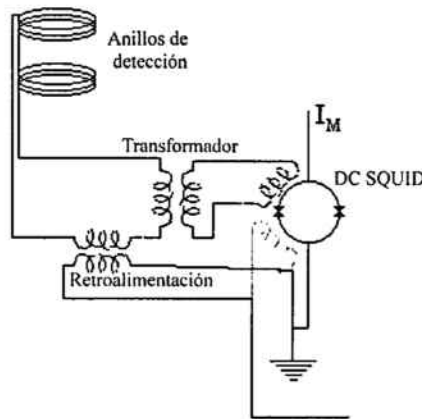


Figura 1.6: Esquema del magnetómetro SQUID operativo.

sólo a campos muy pequeños. Por este motivo se empleó el diseño mostrado en la figura 1.6, en el que se introdujo un transformador para disminuir el flujo que alcanza el SQUID. Además, para evitar problemas de no-linealidad a corrientes elevadas, se llevó la retroalimentación mediante otro transformador hasta la primera etapa del circuito (la de los anillos de detección), no sólo hasta el SQUID.

La figura 1.7 muestra el modelo 3D de las bobinas de los transformadores de flujo principal (2, el primario, y 1, el secundario) y de retroalimentación (3 y 4). Por supuesto, todas las bobinas se realizaron con hilo superconductor de Nb, salvo el primario del transformador de retroalimentación (4), realizado en hilo de cobre. Los contactos entre ellas, con los anillos de detección y con

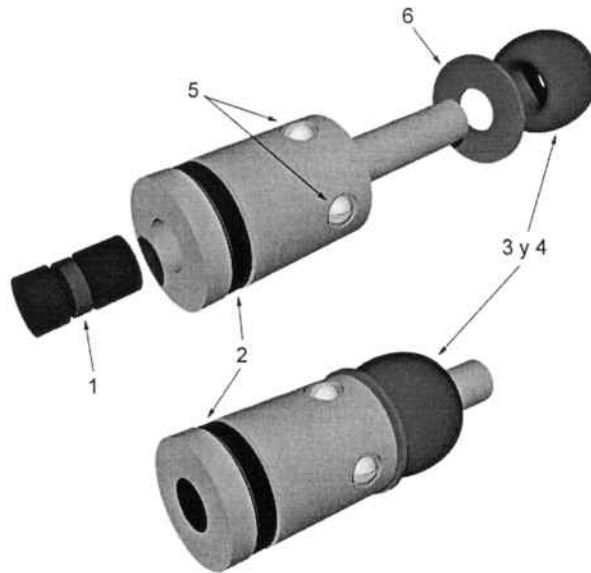


Figura 1.7: Sistema de bobinas de los transformadores de flujo principal (2 y 1) y de retroalimentación (3 y 4). Los contactos superconductores se realizan mediante los tornillos (5).

el SQUID, se realizaron por presión mediante los tornillos (5) equipados con arandelas superconductoras. Como se observa en la figura 1.7 optamos por un transformador de bobinas cilíndricas concéntricas para el transformador principal. En el caso del transformador de retroalimentación nos decantamos por un transformador toroidal debido a la alta inductancia que requiere su primario. Además, para evitar el flujo inducido entre ambos transformadores, se separaron por un disco de plomo (6), superconductor a la temperatura normal de operación (1.2K). Esta temperatura se consigue ubicando el SQUID cerca del recipiente de 1K y en contacto térmico con él mediante un cable de cobre. Todo el conjunto, SQUID-transformadores, se halla encerrado en un recipiente superconductor de Nb para apantallar cualquier campo magnético externo. Se puede observar todo el conjunto en la figura 1.8.

Como he mencionado anteriormente nuestro criostato es un TLM-40 de Oxford Instruments, donde "TL" significa "Top loading", es decir, que la muestra se introduce por la parte superior. Este hecho permite realizar un cambio de muestra sin tener que calentar todo el sistema hasta temperatura ambiente como ocurre en otros criostatos de dilución, empleándose "tan sólo" unas dos horas en realizar dicho cambio. La caña porta-muestras (ver figura 1.9) en este caso contiene, además de la muestra, todo el sistema de medida



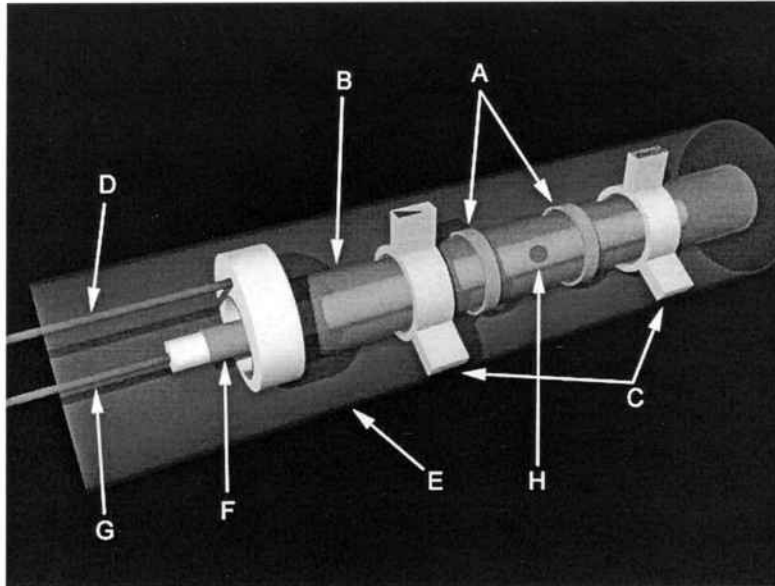


Figura 1.10: Esquema de los anillos de detección: A) anillos superconductores, B) cilindro base de los anillos, C) sujeción de los anillos, D) varilla de movimiento de los anillos, E) cilindro exterior, F) caña porta-muestras, G) varilla de movimiento de la muestra y H) ubicación de la muestra.

ción y de la caña porta-muestras. Como ya he mencionado, la configuración de gradiómetro simple *ideal* es insensible a campos magnéticos uniformes. Realmente, en primer lugar existe un gradiente de campo y en segundo lugar las bobinas no son idénticas. Por ello, las corrientes inducidas en cada una de ellas no se compensan. Para solucionar este problema añadimos una varilla (D, en la figura 1.10) que permite desplazar la posición de los anillos respecto al imán superconductor. Así, gracias a la no homogeneidad del campo, es posible ajustar su posición para llegar a hacer iguales las corrientes generadas en cada bobina.

El movimiento de la caña porta-muestras se controla por medio de una varilla (G, en la figura 1.10) acoplada, en la parte superior de la caña, a un motor controlado por ordenador (véase figura 1.11). La posición de los anillos se controla con un tornillo micrométrico a través de la varilla D.

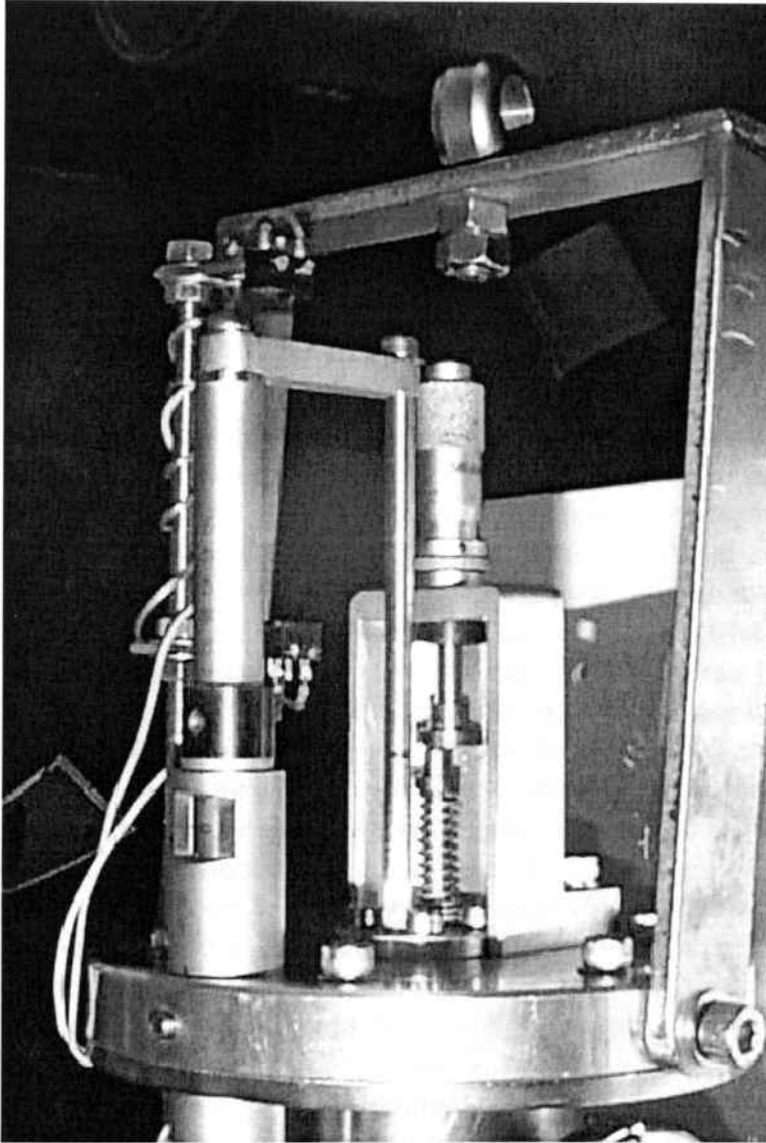


Figura 1.11: Detalle del extremo superior de la caña. En primer término se observa el motor responsable del movimiento de la muestra.



## Capítulo 2

# Relajación en partículas magnéticas

Las partículas magnéticas de tamaño mesoscópico han suscitado, en los últimos años, un gran interés en los campos de la preparación de materiales y el magnetismo. Este interés es debido principalmente a sus propiedades histeréticas, representadas en gran medida por las aplicaciones en el campo de grabación magnética. El estudio de la histéresis o, lo que es lo mismo, de los fenómenos de relajación en partículas magnéticas es el objetivo de este capítulo. Las partículas magnéticas sobre las que discutiré están compuestas por materiales ferromagnéticos (o ferrimagnéticos) usuales pero con un tamaño que asegura que están compuestas por un solo dominio magnético. Se puede estimar que el límite máximo para el tamaño de una partícula para que sea mono-dominio viene dado por el tamaño de la pared de dominio del material "bulk" correspondiente. El grosor de la pared de dominio viene dado por  $(K/A_x)^{1/2}$ , donde  $K$  es la constante de anisotropía del material y  $A_x$  es la constante de intercambio. Para los materiales habituales en grabación este límite está entre los 50 y 500nm. Por debajo de ese límite, y a suficientemente baja temperatura (muy por debajo de la temperatura de Curie), se puede considerar a la partícula como una entidad de momento magnético fijo,  $\mu$ , el cual vendrá dado por la suma de los momentos magnéticos de los átomos que la componen. En este caso el momento magnético de la partícula también se puede expresar como  $\mu = M_S V$ , donde  $M_S$  y  $V$  son la magnetización de saturación del material y el volumen de la partícula, respectivamente.

Las partículas magnéticas poseen anisotropía magnética. El caso más sencillo es cuando esta anisotropía tiene carácter uniaxial. En este caso existen dos orientaciones opuestas estables para el momento magnético (eje fácil), separadas por una barrera energética correspondiente a las orientaciones intermedias (véase figura 2.1). Debido a esta barrera energética es posible observar



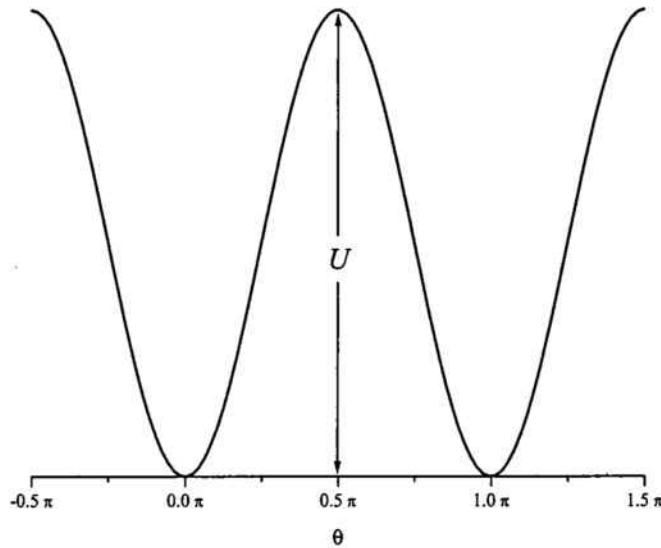


Figura 2.1: Esquema de la barrera de energía anisotrópica para una partícula magnética.

fenómenos de relajación y histéresis asociados a la existencia de estados metaestables. En el caso antes citado de anisotropía uniaxial, dicha barrera se puede expresar como  $U = KV$ .

## 2.1 Relajación térmica en sist. de partículas

Supongamos que conseguimos alinear el momento magnético de todas las partículas apuntando en uno de los sentidos marcados por el eje de fácil imantación (p.e. hacia arriba). Debido a que ambos estados (arriba y abajo) son energéticamente equivalentes, el estado de equilibrio tiene magnetización cero, con la mitad de las partículas en cada uno de los pozos de energía. Esto hará que la magnetización se relaje desde su estado inicial de  $M = M_S$  hasta  $M = 0$ . La ley que gobierna dicha relajación es exponencial, con un tiempo característico de Arrhenius  $\tau$  [11],

$$\tau = \tau_0 \exp(U/k_B T) \quad (2.1)$$

### 2.1.1 Partículas idénticas independientes

El tiempo de relajación de Arrhenius describe la relajación de un sistema de partículas idénticas (todas ellas con barreras energéticas iguales) hacia el estado de equilibrio (de momento magnético nulo) en el caso en que el campo magnético final sea nulo y la temperatura permanezca constante. Cuando algunos de los parámetros del sistema depende del tiempo, la ley de relajación exponencial debe de ser sustituida por su expresión diferencial

$$\frac{dm(t)}{dt} = -\frac{m(t) - m_{eq}(t)}{\tau(t)} \quad (2.2)$$

donde  $m(t)$  es el momento magnético total de las partículas en cada instante y  $m_{eq}(t)$  es el valor correspondiente al equilibrio hacia el cual el momento magnético debería relajarse. A continuación mostraré las diferentes soluciones de la ecuación (2.2) para los distintos tipos de procesos que son empleados experimentalmente en el estudio de sistemas de partículas magnéticas.

#### 2.1.1.a Relajación

En este caso se estudia directamente como el momento magnético se relaja desde un estado cualquiera hasta su equilibrio. Para ello se aplica un campo inicial  $H_1$  el cual después será sustituido por un campo  $H_2$ . La evolución del momento magnético sigue en este caso, como ya he dicho anteriormente, una relajación exponencial

$$m(t) = (m_{fin} - m_{ini}) \exp(-t/\tau) + m_{ini} \quad (2.3)$$

Se pueden distinguir tres regímenes dependiendo del rango de tiempos alcanzables experimentalmente,  $t_{exp}$ .

a)	$t_{exp} \gg \tau$ ; $m(t) = m_{fin}$	superparamagnetismo (estado de equilibrio)
b)	$t_{exp} \approx \tau$	relajación exponencial
c)	$t_{exp} \ll \tau$ ; $m(t) = m_{ini}$	estado bloqueado

Tabla 2.1: Diferentes estados observables de un sistema de partículas magnéticas dependiendo del tiempo característico de la técnica experimental usada.

Obviamente para poder observar la relajación, ésta se debe realizar en la situación b). Este proceso puede ser repetido para diferentes temperaturas y campos  $H_2$  para así estudiar la dependencia del tiempo de relajación con estos parámetros. Tan sólo cabe decir que se deben tomar algunas precauciones al

realizar experimentos de relajación. Conviene que el estado inicial siempre sea el mismo; esto se puede conseguir de dos maneras: 1) Estado inicial saturado, aplicando  $H_1$  mayor que el campo de anisotropía del material; o bien 2) estado inicial de magnetización nula, enfriando el material desde una temperatura suficientemente alta y con  $H_1 = 0$  para asegurar que los momentos magnéticos están al azar.

### 2.1.1.b Momento magnético vs. temperatura

Este tipo de experimentos consiste en estudiar la relajación magnética durante la cual la temperatura se varía con el tiempo para llevar al sistema del estado bloqueado al superparamagnético o viceversa. Se observarán siempre las tres situaciones descritas en la tabla 2.1, a baja temperatura la magnetización es constante porque el momento magnético está bloqueado mientras que a alta temperatura la magnetización alcanza su valor de equilibrio. Separando estas dos situaciones se define la temperatura de bloqueo  $T_B$  como aquella para la cual  $t_{exp} = \tau$ . Así de la ecuación (2.1)

$$T_B = \frac{U}{k_B \ln(t_{exp}/\tau_0)} \quad (2.4)$$

Queda claro pues que la temperatura de bloqueo depende de la técnica experimental usada; esto es útil sin embargo para determinar los valores de  $U$  y  $\tau_0$  por comparación de los valores de  $T_B$  obtenidos mediante diferentes métodos. Se pueden realizar diferentes tipos de experimentos  $M(T)$ , todos ellos consisten en enfriar la muestra desde una temperatura mayor que  $T_B$  hasta la mínima temperatura con un campo aplicado  $H_1$ , con la muestra fría se aplica un campo  $H_2$  y se mide la magnetización mientras se va aumentando la temperatura. Los protocolos más usados en los experimentos se describen en la tabla 2.2

$H_1$	$H_2$	Proceso
0	$H_a$	enfriamiento a campo cero (ZFC)
$H_a$	$H_a$	enfriamiento con campo (FC)
$H_a$	0	magnetización termo-remanente (TRM)
$-H_a$	$H_a$	enfriamiento en campo negativo (NFC)

Tabla 2.2: Diferentes tipos de experimentos  $m(T)$ .

En la figura 2.2 muestro la solución de la ecuación (2.2) para los diferentes tipos de medidas  $m(T)$ . Todos ellos informan de la transición de bloqueo a superparamagnetismo y, en el caso ideal que nos ocupa, son equivalentes.

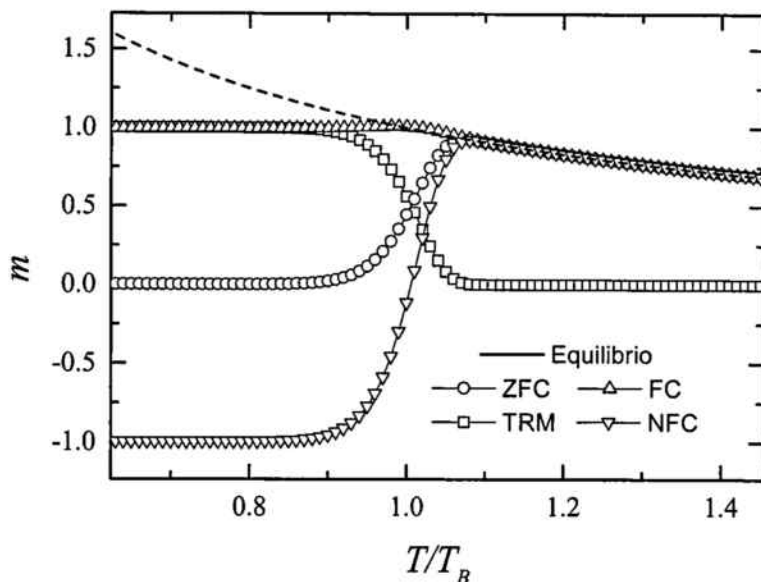


Figura 2.2: Gráfica  $m$  vs.  $T/T_B$  para los diferentes protocolos de: enfriado en campo nulo (ZFC), enfriado con campo (FC), enfriado con campo negativo (NFC) y de magnetización termo-remanente (TRM).

En el caso de partículas con interacción dipolar entre ellas, se observan diferencias entre los diferentes métodos que nos proporcionan información de tales interacciones. La temperatura de bloqueo es proporcional a la barrera de energía, por ello el estudio de la dependencia de la temperatura de bloqueo con el campo magnético aplicado nos informa directamente de la dependencia de la barrera con dicho campo. En el caso de partículas idénticas con anisotropía uniaxial la barrera y por tanto la temperatura de bloqueo dependen del campo magnético externo según la ley

$$T_B \propto U = U_0(1 - H/H_K)^2 \quad (2.5)$$

donde  $U_0$  y  $H_K$  son la barrera ( $U_0 = KV$ ) y el campo de anisotropía a campo nulo, respectivamente.

### 2.1.1.c Ciclos de histéresis

Un ciclo de histéresis consiste en medir, a temperatura constante, la magnetización de la muestra en función del campo magnético aplicado. Si el ritmo de variación del campo fuera infinitamente lento, se obtendría una curva de magnetización reversible, correspondiente al equilibrio termodinámico a cada valor del campo (figura 2.3(a)); por el contrario, si el ritmo de variación

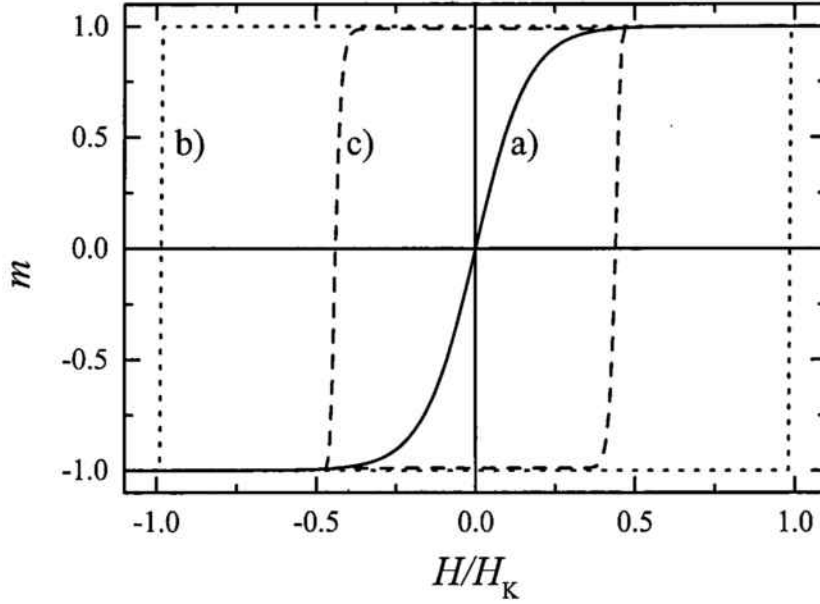


Figura 2.3: Gráfica  $m$  vs.  $H/H_K$  para diferentes velocidades de barrido: a) infinitamente lenta, b) infinitamente rápida y c) situación intermedia.

fuera infinitamente rápido, el momento magnético de las partículas sólo se invertiría cuando  $H = H_K$ , dando el ciclo cuadrado de la figura 2.3(b). Los ciclos de histéresis reales se encuentran entre estas dos situaciones límite. Así mismo se puede ver que el efecto de la temperatura es el mismo. Si el experimento es realizado a una temperatura superior a  $T_B$  el ciclo no muestra histéresis correspondiendo la magnetización medida a su valor de equilibrio. En cambio si medimos a una temperatura inferior a  $T_B$  la magnetización no puede llegar a su valor de equilibrio y se observa histéresis. Cuando el campo magnético aumenta, las barreras disminuyen hasta llegar a un punto en que la energía térmica es suficientemente alta como para permitir los cambios de orientación del momento magnético en los tiempos del experimento. Esta situación se producirá cuando el campo aplicado sea igual al campo de irreversibilidad,  $H_{irr}$ , que viene dado por la expresión

$$H_{irr} = H_K \left( 1 - \sqrt{\frac{k_B T}{U_0} \ln(t_{exp}/\tau_0)} \right) \quad (2.6)$$

En este caso particular,  $H_{irr}$  coincide con el campo coercitivo,  $H_c$ , campo en el que la magnetización se anula.

En la situación en que el campo magnético se varía a ritmo constante,  $\alpha$ , y suponiendo conocido el momento magnético de equilibrio,  $m_{eq}$ , la medida

del ciclo de histéresis nos puede dar una lectura directa de la dependencia con el campo del tiempo de relajación

$$\tau(H) = \frac{m_{eq} - m(H)}{\alpha(dm/dH)} \quad (2.7)$$

### 2.1.2 Sistemas con distribución de tamaños

Los resultados expuestos en la sección anterior son válidos únicamente para sistemas de partículas idénticas. Esta situación desgraciadamente no corresponde a la realidad. En los sistemas de partículas reales existe siempre una distribución de tamaños de grano,  $f(V)$ , y por lo tanto de barreras de energía. Es por ello que nunca se ha observado experimentalmente la ley de relajación exponencial en partículas magnéticas. Los únicos casos en los que se ha observado relajación magnética exponencial son en el movimiento de paredes de dominio en  $TbFeO_3$  [12] y en clústeres moleculares [13, 14] (como se verá en el siguiente capítulo).

Esto hace que el momento magnético total del sistema deba calcularse como la suma de las contribuciones para diferentes volúmenes

$$\frac{dm(V,t)}{dt} = -\frac{m(V,t) - m_{eq}(V,t)}{\tau(V,t)} \quad (2.8)$$

y

$$m(t) = \int_0^\infty m(V,t) f(V) dV$$

#### 2.1.2.a Relajación

En primer lugar, consideraré el caso en el que la relajación se produce desde la saturación hasta campo cero. En este caso la evolución del momento magnético se escribe

$$m(t) = M_S \int_0^\infty V f(V) e^{-t/\tau} dV \quad (2.9)$$

siendo  $M_S V$  el momento magnético de una partícula de volumen  $V$ .

A un tiempo  $t$ , sólo las partículas con un volumen  $V_B = \frac{k_B T}{K} \ln t/\tau_0$  contribuyen a la relajación, porque aquellas con un volumen menor ya se han relajado a su estado de equilibrio y las de mayor volumen no se han relajado todavía debido a su mayor tiempo de relajación. Teniendo esto en cuenta, de la ecuación (2.9) se llega a

$$m(t) = M_S \int_0^{V_B} V f(V) e^{-t/\tau} dV \quad (2.10)$$

Es evidente que  $m(t)$  es una función sólo de  $V_B$ . Por lo tanto, los datos de relajación obtenidos a diferentes temperaturas deben escalar en una gráfica

$m(t, T)$  vs.  $T \ln t / \tau_0^{exp}$ , donde  $\tau_0^{exp}$  es un parámetro de ajuste. Considerando que los tiempos experimentales de medición están entre  $10 - 10^5$ s,  $V_B$  varía poco, entonces la ecuación (2.10) se puede aproximar por

$$m(t) = m(t_0)[1 - S(T) \ln t] \tag{2.11}$$

donde la viscosidad magnética,  $S(T)$ , viene dada por

$$S(T) = \frac{k_B T}{K \bar{V}} f(V_B) V_B \tag{2.12}$$

En la tabla 2.3 muestro la dependencia con la temperatura de la viscosidad magnética para diferentes distribuciones de tamaño. Quiero hacer notar que la distribución que se encuentra habitualmente en sistemas de partículas es log-normal,  $f(V) = (A/V) \exp(-\frac{\ln^2(V/\bar{V})}{2\sigma^2})$ , siendo  $\bar{V}$  el tamaño medio de grano y  $\sigma$  la anchura de la distribución.

$f(V)$	constante	$1/V$	$1/V^2$	log-normal
$S(T)$	$T^2$	$T$	constante	$\exp(-a \ln^2(T/T_B))$

Tabla 2.3: Dependencia de la viscosidad magnética con la temperatura para diversas distribuciones,  $f(V)$ .

### 2.1.2.b Resultados numéricos

La ecuación (2.8) constituye la base de todos los cálculos. Dicha integral se puede resolver por integración numérica en el intervalo de volúmenes en el que la distribución de tamaños es significativa.

La figura 2.4(a) muestra la variación temporal de la magnetización remanente a diferentes temperaturas. Los datos han sido ajustados a una relación logarítmica de los que se ha extraído la viscosidad magnética. Tanto el estado inicial como el final (o de equilibrio) de esta relajación son independientes de la temperatura. Por lo tanto, la dependencia de  $S(T)$  con la temperatura caracteriza perfectamente el comportamiento de la relajación de las partículas.

El máximo de la viscosidad aparece a una temperatura cercana al valor esperado teóricamente,  $T_B = K\bar{V}/(k_B \ln(t_{exp}/\tau_0))$ , en la cual el tiempo de relajación de las partículas de tamaño medio iguala al tiempo de medida experimental. A temperaturas superiores de  $T_B$ , la viscosidad magnética decrece porque la mayoría de barreras se han superado a tiempos menores y no contribuyen a los procesos de relajación lenta.

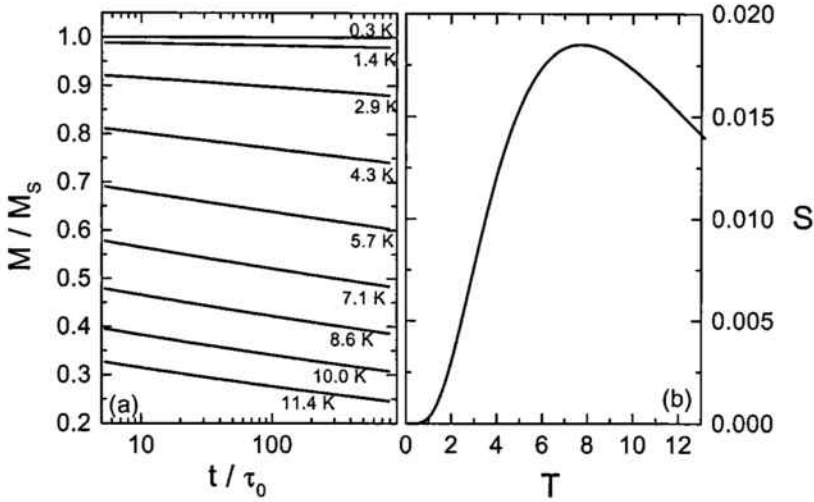


Figura 2.4: (a) Relajación de la magnetización en función del logaritmo del tiempo a diferentes temperaturas. (b) Dependencia con la temperatura de la viscosidad magnética deducida de (a).

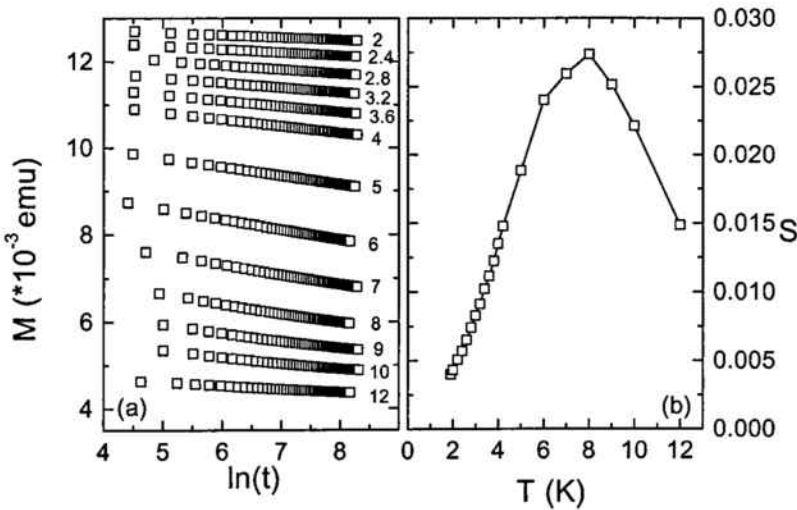


Figura 2.5: (a) Relajación de la magnetización de una muestra granular de CoCu a diferentes temperaturas. (b) Dependencia con la temperatura de la viscosidad magnética deducida de (a).



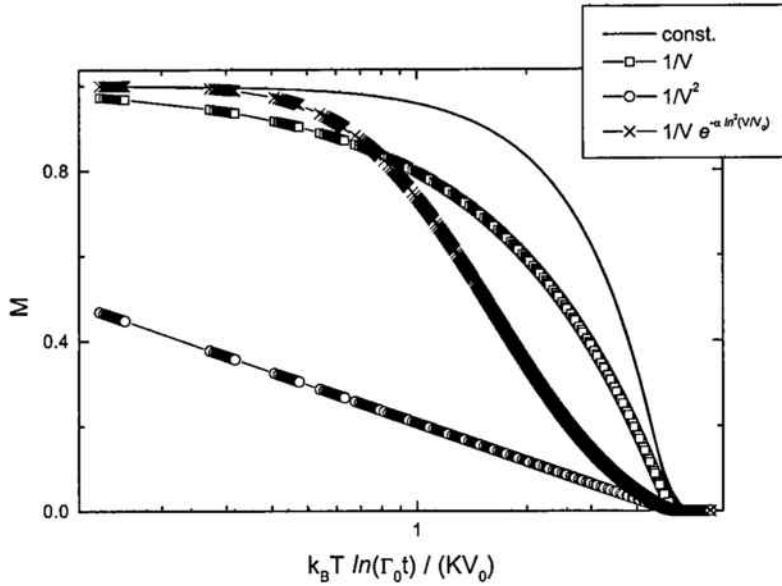


Figura 2.6: Gráfica  $T \ln t$  correspondiente a las relajaciones con diferentes distribuciones de tamaño.

La situación de la figura 2.4 se puede comparar con los experimentos de relajación realizados en un material granular de CoCu. Imágenes TEM en muestras similares muestran que este material granular tiene una distribución de tamaños log-normal. La magnetización ZFC muestra una temperatura de bloqueo de 8K [15]. Los experimentos de relajación se han realizado desde un campo  $H_1 = 100\text{Oe}$  hasta campo cero. La magnetización se ha medido durante unas pocas horas. La figura 2.5(a) muestra la relajación de la magnetización remanente a diferentes temperaturas para los granos de CoCu. Se observa una relajación casi perfectamente logarítmica. La viscosidad magnética deducida de estas relajaciones (figura 2.5(b)) muestra un comportamiento análogo al de la figura 2.4(b).

Como he comentado anteriormente, de la ecuación (2.10) se deduce que para cualquier distribución de tamaños, la relajación magnética únicamente depende de la variable  $V_B$ . En la figura 2.6 muestro los resultados de la relajación magnética a diversas temperaturas y para las diferentes distribuciones en función de  $V_B/\bar{V}$ . En todos los casos se observa el escalado a una curva maestra. La forma de esta curva maestra depende de la forma de la distribución. Pospondré el análisis de las diferencias entre ellas hasta el párrafo siguiente, debido a que la derivada de la curva maestra está relacionada con la viscosidad magnética.

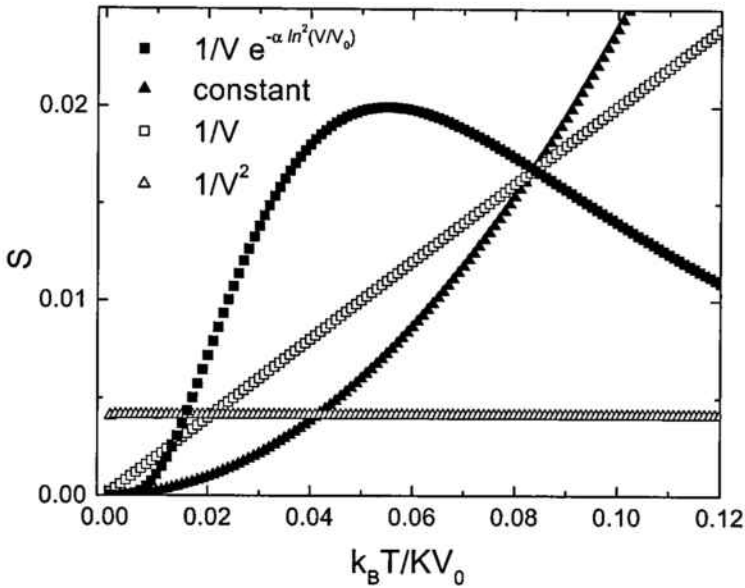


Figura 2.7: Viscosidad magnética para diferentes funciones de distribución.

La figura 2.7 muestra la viscosidad magnética para diferentes distribuciones de tamaño. La relajación en la ventana temporal  $10 - 10^5$ s sigue una ley logarítmica para todas las distribuciones. La viscosidad magnética aumenta monótonamente para las distribuciones *constante* y  $1/V$  en todo el rango de temperaturas. El pico de  $S(T)$  para la distribución log-normal es el comportamiento usual en los experimentos, mientras que la distribución  $1/V^2$  muestra una viscosidad independiente de la temperatura como se deduce teóricamente (Tabla 2.3).

Los datos de magnetización ZFC y FC se pueden utilizar para obtener información de la distribución de tamaños y de la constante de anisotropía en sistemas de partículas. En la figura 2.8 presento los ZFC-FC calculados para tres distribuciones cuando se aplica un campo magnético de  $0.1H_K$ . Una propiedad importante es que a bajas temperaturas la magnetización ZFC muestra una dependencia con la temperatura similar a la de la viscosidad. Para la distribución log-normal, el máximo de la viscosidad aparece a temperaturas menores que el máximo del ZFC debido a la diferencia del tiempo experimental usado en los dos procesos.

La independencia con la temperatura del ZFC y la disminución de la magnetización FC con la temperatura son los puntos a destacar de la distribución  $1/V^2$ . Hay que resaltar que estos hechos nunca han sido observados experimentalmente en sistemas de partículas. De las figuras 2.7 y 2.8 está claro que

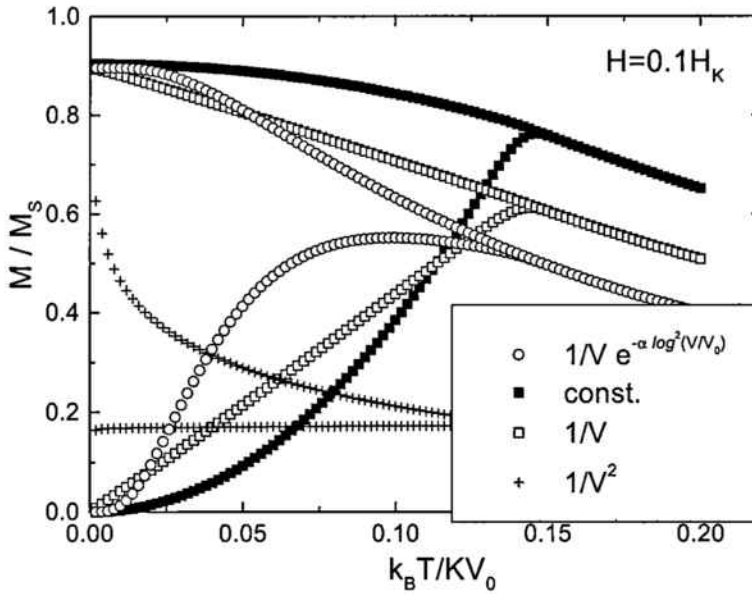


Figura 2.8: Gráficas de la magnetización de enfriamiento sin campo (ZFC) y con campo (FC) en función de la temperatura para diversas funciones de distribución.

la viscosidad magnética y la magnetización ZFC son un reflejo de la misma propiedad intrínseca del material, la metaestabilidad.

Vamos ahora a estudiar que sucede con los datos de magnetización de los procesos ZFC-FC cuando se aumenta el campo magnético externo. El efecto del campo es reducir las barreras de energía que separan las dos direcciones fáciles:  $U = KV(1 - H/H_K)^2$ . He elegido la distribución log-normal para investigar el efecto del campo, porque el pico en el ZFC puede actuar como un marcador que indica los cambios en el comportamiento del ZFC-FC. La figura 2.9 muestra la magnetización ZFC-FC obtenida cuando el campo magnético varía de  $0.05$  a  $0.7H_K$ . Es evidente que la temperatura de bloqueo disminuye cuando el campo aumenta.

En la figura 2.9 hago notar que la temperatura de irreversibilidad ( $T_{irr}$ , por encima de la cual el ZFC y el FC coinciden) tiene la misma tendencia que la temperatura de bloqueo. La temperatura de bloqueo está relacionada con las partículas de volumen promedio,  $\bar{V}$ , mientras que la temperatura de irreversibilidad refleja la relajación de las mayores partículas con un volumen,  $V_{máx}$ , mediante la relación

$$T_{irr} = \frac{KV_{máx}}{k_B \ln(t/\tau_0)} (1 - H/H_K)^2 \quad (2.13)$$

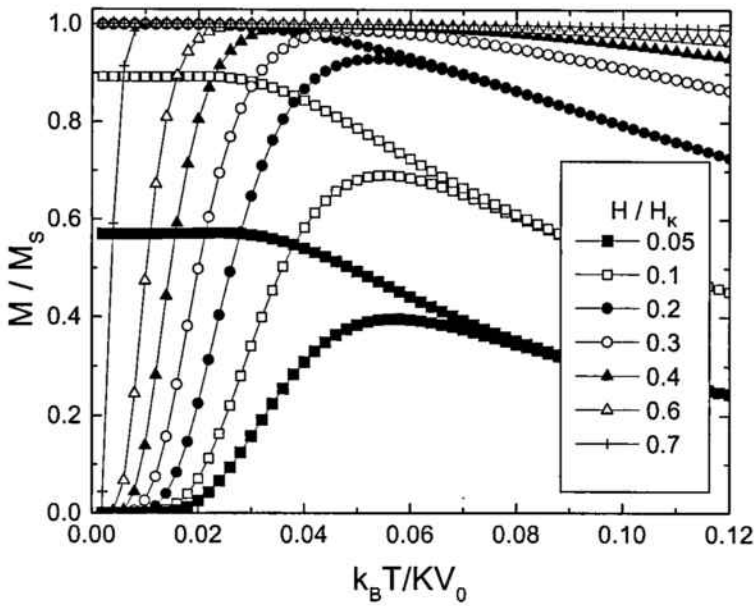


Figura 2.9: Dependencia con el campo de la magnetización ZFC-FC.

También he simulado ciclos de histéresis a temperatura constante. Los puntos de la figura 2.10 fueron obtenidos tomando un rango de valores de campo magnético parecido a los que se usan en experimentos reales. Se obtienen ciclos de histéresis suaves para todas las funciones de distribución, lo que es debido al hecho de que para todos los valores de campo hay partículas con tiempos de relajación iguales al tiempo de medida. Repitiendo estos cálculos a diferentes temperaturas se puede obtener la dependencia con la temperatura del campo coercitivo,  $H_c$ , y del campo de irreversibilidad,  $H_{irr}$  (campo en el que la curva de desmagnetización se separa de la de magnetización). Ambos decrecen cuando aumenta la temperatura debido al aumento del ritmo de relajación.  $H_{irr}$  viene determinado por el tiempo de relajación de las partículas mayores de la misma manera que la temperatura de irreversibilidad de los datos ZFC-FC. Es evidente que si el ZFC-FC medido a un campo  $H$  tiene una temperatura de irreversibilidad  $T_{irr}$ , entonces  $H$  debe de ser el campo de irreversibilidad para un ciclo de histéresis medido a una temperatura  $T_{irr}$ . Por lo tanto tenemos

$$H_{irr} = H_K \left[ 1 - \sqrt{\frac{k_B T \ln(t/\tau_0)}{KV_{m\acute{a}x}}} \right] \quad (2.14)$$

$H_c$  no está relacionado con ningún volumen en particular, por lo tanto, es difícil obtener una expresión teórica para su dependencia con la tempera-

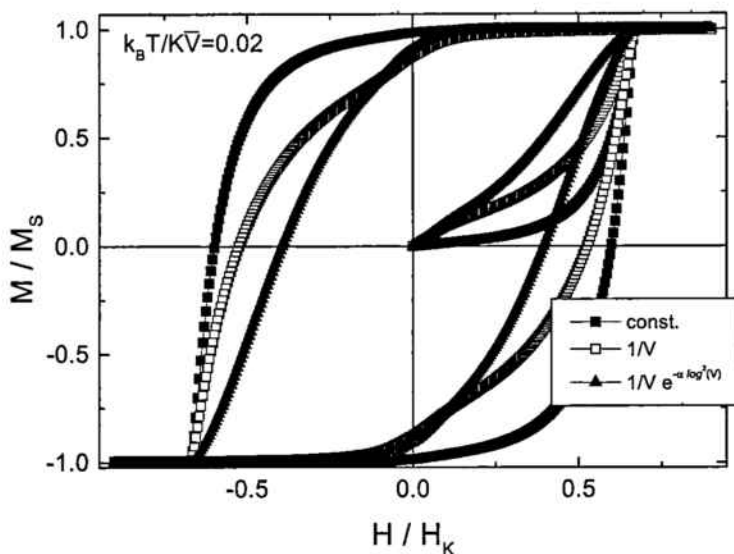


Figura 2.10: Ciclos de histéresis para diferentes distribuciones de tamaño.

tura. Estudios de la dependencia de  $H_c$  y  $H_{irr}$  con el ritmo de barrido del campo magnético muestran que únicamente variaciones del ritmo de barrido de varios órdenes de magnitud dan lugar a variaciones importantes de estos campos.

Finalmente, comentaré los resultados de la variación de la viscosidad magnética cuando se varía el campo aplicado. Hemos visto anteriormente que cuando el campo  $H_2$ , aplicado durante el proceso de relajación, es cero, el ajuste de los datos experimentales a la ley  $M(t) = A + B \ln(t)$  nos permite definir la viscosidad como  $S = B/A$ . Cuando el campo es diferente de cero, la magnetización de equilibrio,  $M_{eq}$ , no es nula. En este caso la cantidad de magnetización que se relaja es  $A - M_{eq}$ , y la viscosidad debe definirse como  $S = B/(A - M_{eq})$ . El problema que aparece ahora es que en la mayoría de situaciones experimentales el valor de  $M_{eq}$  es desconocido. Cuando el campo es menor que el campo de anisotropía y la temperatura menor que la de bloqueo, es razonable asumir que  $M_{eq}$  es pequeño y casi constante. Independientemente de este razonamiento, a nivel conceptual, se puede asumir que la viscosidad deducida de relajaciones alejadas del equilibrio es independiente del mismo. Es por eso que la viscosidad experimental queda bien definida como  $S = B/A$ . Es más difícil estudiar la viscosidad en función del campo, debido a la fuerte dependencia de  $M_{eq}$  con el valor del campo. En este caso, no queda más remedio que usar directamente la pendiente  $B$ . Ésta es la so-

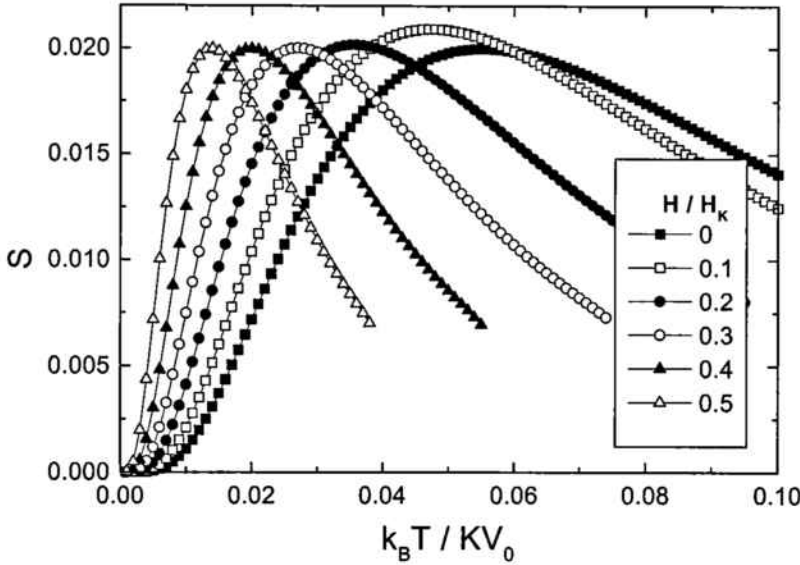


Figura 2.11: Viscosidad magnética en función de la temperatura bajo diferentes campos magnéticos aplicados.

lución que se ha adoptado durante años para estudiar el ruido magnético en cintas de grabación magnética.

En la figura 2.11 aparece la viscosidad magnética  $S = B/(A - M_{eq})$  en función de la temperatura para diferentes valores del campo magnético  $H_2$ . La relajación se ha llevado a cabo saturando el sistema y entonces el campo se ha cambiado hasta el nuevo valor  $H_2$ . Se observa claramente que el pico de la viscosidad aparece a temperaturas menores cuando el campo aumenta. Esto es debido a que las barreras disminuyen al aumentar el campo.

La figura 2.12 muestra la viscosidad magnética en función del campo aplicado para la distribución log-normal. La línea punteada representa la susceptibilidad diferencial ( $dM/dH$ ) obtenida del ciclo de histéresis a la misma temperatura. Es evidente que estos dos conjuntos de datos tienen una dependencia con el campo similar.

## 2.2 Efecto túnel en sistemas magnéticos

En la sección anterior el único mecanismo de relajación que se ha tenido en cuenta es el paso térmico por encima de la barrera de energía. Sin embargo existe otro posible mecanismo de relajación, el efecto túnel a través de la barrera [4, 5].

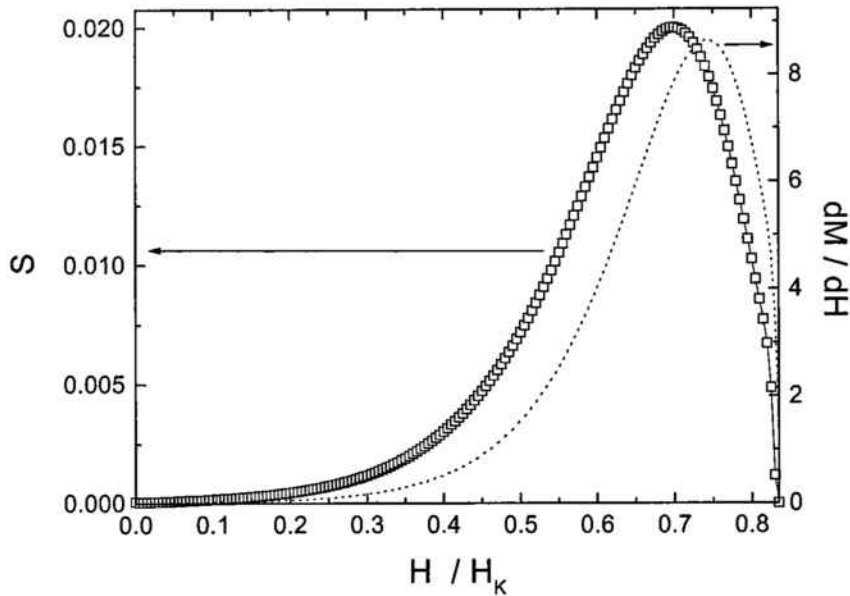


Figura 2.12: Dependencia con el campo de la viscosidad magnética (cuadrados) y de la distribución de campos de inversión (línea punteada).

La manera de introducir en el modelo de la sección anterior el efecto del tunelaje cuántico es incorporar una temperatura de transición (de “crossover”),  $T_{cr}$ , que separa el régimen clásico del cuántico. Entonces el tiempo de relajación se puede escribir como

$$\tau = \tau_0 \exp(U/k_B T_{esc}(T)) \quad (2.15)$$

donde la temperatura de escape,  $T_{esc}(T)$ , es igual a la temperatura en el régimen clásico y igual a  $T_{cr}$  en el cuántico. He asumido que  $T_{esc}(T) = T_{cr} \coth(T_{cr}/T)$  porque esta función describe cualitativamente bien el comportamiento observado en sistemas magnéticos y uniones Josephson [16, 17]. Cuando se aplica un campo magnético se produce una disminución de  $T_{cr}$  que depende del campo aplicado y del campo de anisotropía de la forma [4, 5]

$$T_{cr}(H) = T_{cr}(H = 0)(1 - H/H_K)^{1/2} \quad (2.16)$$

### 2.2.1 Resultados

Introduciendo estos ingredientes en el modelo se puede calcular la dependencia de la viscosidad magnética con la temperatura en presencia de efecto túnel. En primer lugar presentaré los resultados para diferentes tamaños

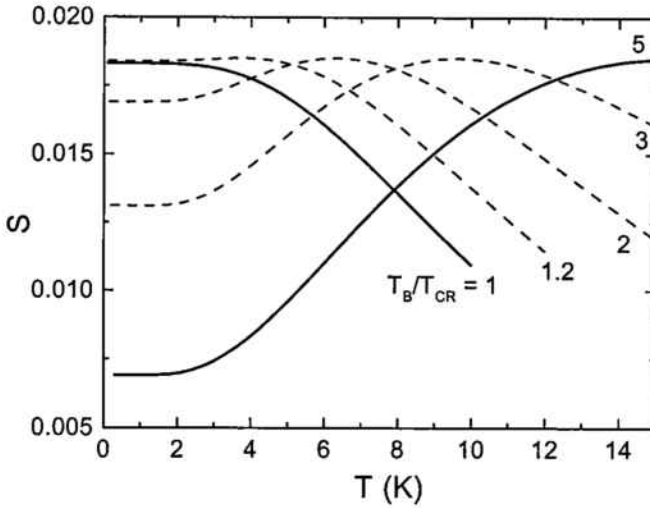


Figura 2.13: Influencia del efecto túnel en la dependencia de la viscosidad con la temperatura para diferentes valores de la razón entre la temperatura de bloqueo y la temperatura de “crossover”.

promedio de las partículas (y, por lo tanto, diferentes barreras promedio) y para un determinado valor de  $T_{cr}$ . Esta situación corresponde a sistemas con diferentes valores para el cociente  $x_T = T_B/T_{cr}$ . Ambas temperaturas (de bloqueo y de “crossover”) son proporcionales a la constante de anisotropía  $K$ , pero mientras que  $T_{cr}$  no depende de parámetros intensivos,  $T_B$  es proporcional al volumen de las partículas. Por lo tanto, para un mismo material, una variación del tamaño de las partículas tan sólo induce variaciones en  $T_B$ . En la figura 2.13 se muestran diferentes curvas  $S(T)$  para diferentes valores del cociente  $x_T = T_B/T_{cr}$  entre 5 y 1 con  $T_{cr}=3.3\text{K}$ . En todas las curvas se observa que la viscosidad magnética muestra un “plateau” por debajo de  $T_{cr}$  ya que la relajación se vuelve independiente de la temperatura. Un hecho remarcable es que el máximo de la viscosidad desaparece cuando  $x_T$  es 1. Esta situación corresponde al caso en el que el sistema pasa directamente del régimen superparamagnético clásico al régimen superparamagnético cuántico sin pasar por ningún estado bloqueado. Éste debería ser el caso ideal para observar la resonancia debida a la coherencia cuántica [18].

En la figura 2.14 presento los valores de  $S(T)$  a baja temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados; el efecto es que la temperatura de “crossover” queda modificada tal y como nos instruye la ecuación (2.16).



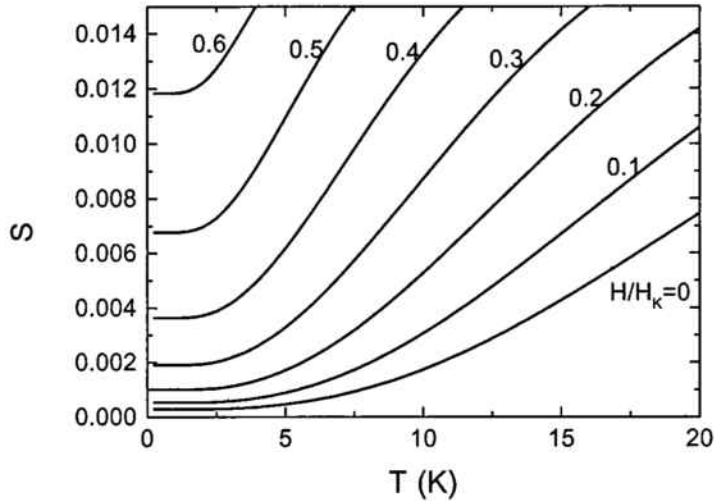


Figura 2.14: Dependencia con la temperatura de la viscosidad magnética para distintos campos magnéticos. Los números de cada curva indican el cociente entre el campo aplicado y el campo de anisotropía.

A medida que el valor del campo aumenta, el “plateau” en la viscosidad aparece a temperaturas menores y la viscosidad cuántica aumenta debido a la reducción de las barreras.

### 2.2.2 Comparación con experimentos

Vamos ahora a comparar los resultados de este modelo con algunos sistemas reales. En primer lugar, compararemos los resultados experimentales obtenidos en un material granular CuDy [15], con diferentes tamaños de grano, con los resultados mostrados en la figura 2.13. En la figura 2.15 se muestra la dependencia con la temperatura de la viscosidad magnética en capas finas de composición Cu(100Å)Dy(20Å) y Cu(100Å)Dy(40Å). Las dos muestras tienen campos de anisotropía similares y, consecuentemente, deben tener la misma temperatura de “crossover”. De las medidas de la magnetización ZFC-FC se han obtenido temperaturas de bloqueo de 2.4K y 10K respectivamente, lo que corresponde a diferencias en el tamaño de los granos. Las predicciones teóricas indican que  $T_{cr} = 3K$ , por lo tanto estamos en una situación en que  $x_T$  vale 0.9 y 3, respectivamente. Para la muestra con menor temperatura de bloqueo se observa, de acuerdo con los cálculos, que existe una transición

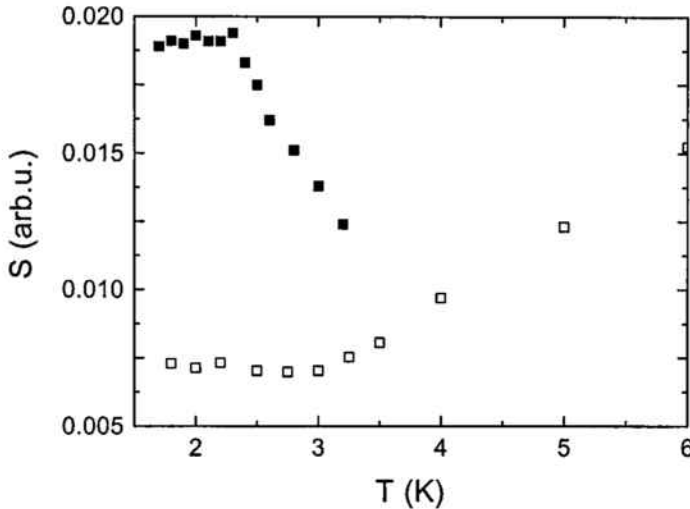


Figura 2.15: Viscosidad magnética en dos capas finas de CuDy: Cu(100Å) Dy(20Å) (círculos) y Cu(100Å) Dy(40Å) (cuadrados).

directa del comportamiento superparamagnético térmico al régimen cuántico. El efecto del campo magnético en la relajación y el efecto túnel se ha estudiado en un “random magnet” de TbFe [19]. En la figura 2.16 se muestra la dependencia de la viscosidad magnética con la temperatura obtenida de experimentos de relajación con diferentes campos aplicados. Está claro que el comportamiento mostrado en la figura 2.16 es similar al de la figura 2.14. Los resultados experimentales en esta capa fina corresponden a un proceso de relajación debido al giro de momentos magnéticos en “clústeres” con interacción. Sin embargo, esta similitud no es sorprendente debido al hecho de que la interacción entre “clústeres” no afecta a la relajación como consecuencia de la gran anisotropía magnética.

## 2.3 Experimentos en partículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

En esta sección mostraré los resultados obtenidos en una muestra compuesta por partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y una pequeña cantidad de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en una matriz de silicato potásico. Este trabajo fue publicado en *Physical Review B* (1996) vol. 54, pág. 4101-4106 [20] y está incluido en las páginas 39 - 44. La muestra consiste en partículas de unos 3nm de diámetro, en la que, debido a las diferentes constantes de anisotropía para los dos materiales constituyentes, se

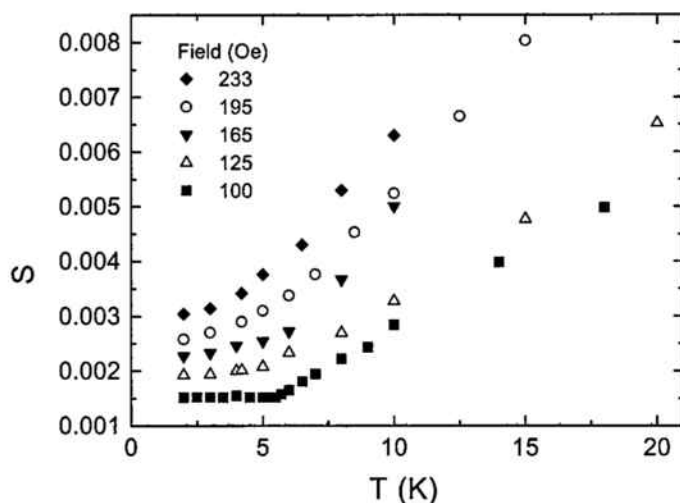


Figura 2.16: Viscosidad magnética *vs.* temperatura para diferentes campos magnéticos en un “random magnet” de TbFe.

observa una distribución de barreras de energía con dos picos bien diferenciados. Las gráficas de la magnetización ZFC-FC así como las de viscosidad *vs.* temperatura muestran, a campo bajo, dos temperaturas de bloqueo correspondientes a las dos especies de la muestra. El pico de baja temperatura (correspondiente al  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) impide ver el “plateau” en la viscosidad esperado para una muestra de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $T_{cr} \sim 5$ K). En el artículo se puede ver que mediante la aplicación de un campo magnético de unos 8kOe se consigue suprimir la contribución del  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De esta manera se puede observar el “plateau” en la viscosidad correspondiente al efecto túnel del momento magnético de las partículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## Magnetic properties, relaxation, and quantum tunneling in $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles embedded in potassium silicate

X. X. Zhang,\* J. M. Hernandez, and J. Tejada

*Departament de Física Fonamental, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain*

R. F. Ziolo

*Wilson Center for Research and Technology, Xerox Corporation, Webster, New York 14580*

(Received 1 March 1996)

We report magnetic properties and magnetic relaxation phenomena in a sample comprised of nanocrystalline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (~97%) +  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (~3%) and polymer in potassium silicate (as magnetic glass) nanoparticle systems in which two very different barrier distributions contributed to the relaxation behavior. We have demonstrated experimentally that only energy barrier distributions and the thermal activation process could not account for a plateau in the viscosity data at low temperatures. Quantum tunneling of magnetization is suggested below ~3 K. [S0163-1829(96)00329-3]

### INTRODUCTION

It is well known that the magnetic behavior of a small particle depends on its relaxation time  $\tau$ ,

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right), \quad (1)$$

where  $\tau_0 = \Gamma_0^{-1}$ ,  $\Gamma_0$  is the attempt frequency on the order of  $10^9$ – $10^{13}$   $\text{s}^{-1}$ ,  $k_B$  the Boltzmann constant, and  $T$  the temperature;  $K$  and  $V$  are, respectively, the anisotropy constant and volume of the particle. Considering a system consisting of identical, noninteracting single-domain particles embedded in a solid nonmagnetic matrix, when  $k_B T \gg KV$ , the relaxation time becomes small and the magnetization vector rotates quickly in response to a change of applied field or temperature. The superparamagnetic thermal equilibrium can be reached in a very short time ( $\sim 10^{-6}$  s). With a typical measuring time of equipment,  $t_{\text{mes}} \sim 100$  s, the measured magnetization curves versus temperature and applied field can be described very well by the Curie law and Langevin equation, respectively. For  $KV \gg k_B T$ ,  $\tau$  can be very large and the thermal dynamic equilibrium state is very difficult to observe, since the barriers arising from the anisotropy obstruct the magnetization vector from rotating to a lower-energy state. This case is generally called the blocked state. In the presence of size distribution, the response to an applied field of the magnetization can be divided into two steps: In the first step, the magnetization decays within the metastable states, and also due to the decay of metastable states in the smallest particles. The system of particles then enters the stage in which the relaxation is due to particles whose metastable states have a lifetime corresponding to the running time of the measurement. This can be due to either thermal activation or quantum tunneling.<sup>1</sup>

The magnetic relaxation measurement is a useful tool which helps to get a deeper understanding of the dynamic behavior of the magnetization vector of small particles. In the last years, it has also been demonstrated that quantum tunneling of the magnetization in magnetic materials and

quantum tunneling of vortices in superconductors can be more directly observed with magnetic relaxation measurements.<sup>1-5</sup>

When a magnetic field, orienting the moments of identical particles, is removed, the time dependence of the magnetic moment of the system is governed by the exponential relaxation law

$$M = M_0 \exp(-\Gamma t) \quad (2)$$

where  $\Gamma = \Gamma_0 \exp(-U/k_B T) = \Gamma_0 \exp(-KV/k_B T)$ . For the thermally activated process, when  $T$  goes to zero, so does  $\Gamma$ . If one finds  $\Gamma(T) = \text{const}$ , a temperature-independent relaxation rate below a certain temperature  $T_C$ , the relaxation process should be attributed to quantum tunneling. To our knowledge, exponential quantum relaxation has only been observed in a  $\text{TbFeO}_3$  single crystal<sup>6</sup> and tetragonal crystals of  $\text{Mn}_{12}$  acetate complex.<sup>7,8</sup>

In practice, however, it is difficult to have a system of identical barriers. The real system generally has a distribution of size, anisotropy, and shape of the particles which leads to a barrier distribution  $f(U)$ . For a system having a broad barrier distribution, the magnetization relaxation, at  $T < T_B$ , can be described by the logarithmic law<sup>1</sup>

$$M = M(t_0)[1 - S \ln(t/t_0)], \quad (3)$$

$$S = \frac{k_B T}{\langle U \rangle}.$$

Here  $S$  is the magnetic viscosity,  $t_0$  is an arbitrary time after changing the field,  $\langle U \rangle$  is the average energy barrier, and  $T_B$  is the blocking temperature which is generally measured in the zero-field-cooled magnetization process. At the thermally activated regime,  $T_C \leq T \ll T_B$ ,  $S$  is proportional to  $T$ , and at the quantum-tunneling-dominated regime  $T \leq T_C$ ,  $S = \text{const}$ , where  $T_C$  is the crossover temperature. Thus the relaxation is a useful method to observe the quantum tunneling of magnetization (QTM) effect, which is not limited by the character of the materials.

One argument on the behavior of viscosity is that the plateau in low temperatures could be due to the singular energy distribution at low temperatures.<sup>9</sup> This argument is based on the calculation and needs experimental examination.

In this paper, we report a systematic study of magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, which has been embedded in a silicate matrix. This sample has two distributions of energy barriers; one is very broad at high temperatures and the other is very narrow at low temperatures. We will demonstrate that the small energy barrier does not cause a plateau in viscosity, but gives a temperature-dependent viscosity behavior. The contribution of a low-temperature energy barrier distribution to the relaxation can be eliminated by applying a large magnetic field.

## EXPERIMENT

### Sample preparation

Starting materials were prepared as described in Ref. 10. The material, which consists of nanocrystalline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (particle diameter  $\sim 3$  nm) in polystyrene resin,<sup>10</sup> was then ground in water to form a stable aqueous colloid.<sup>11</sup> Then we mixed the aqueous colloid and potassium silicate 1:1, and heated it at 308 K for 1 h to have the solid glass sample.

### Magnetic measurements

All magnetic measurements were performed with a commercial Quantum Design superconducting quantum interference device with low and high magnetic fields (up to 5 T) in the temperature range 1.8–320 K. In the low-field measurements, the so-called zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetizations were obtained by using the following procedure: first the sample was cooled from room temperature to a low temperature in zero applied field, after which a field  $H=0.5$  kOe was applied; then the variation of magnetization with temperature (ZFC process) was measured in the temperature-increasing process until  $T=320$  K. Second, the sample was cooled again, keeping the same applied field to the same low temperature; then the temperature was increased, and the variation of magnetization with temperature (FC process) was measured. By analyzing the ZFC-FC magnetization data we can get information about the blocking temperature and energy distribution, from which the average size and distribution of the particles can be estimated, assuming that the particles have the same anisotropy.

Another kind of magnetic characterization of the material is their dynamic magnetic behavior, which can be revealed by magnetic relaxation measurements. In order to perform the relaxation measurement, first the sample was FC cooled in an applied field  $H_1 (=4$  kOe) to a target temperature, after which the applied field was changed to  $H_2 (= -1, 4, -7, \text{ and } -8$  kOe), then the change of remnant magnetization with time was measured for a few hours. After this measurement, the sample was heated to higher temperature with applied field  $H_1$  and cooled down to another target temperature for another relaxation measurement.

The dependence of magnetization on the applied field and the hysteresis loops were measured up to 5.5 T at different

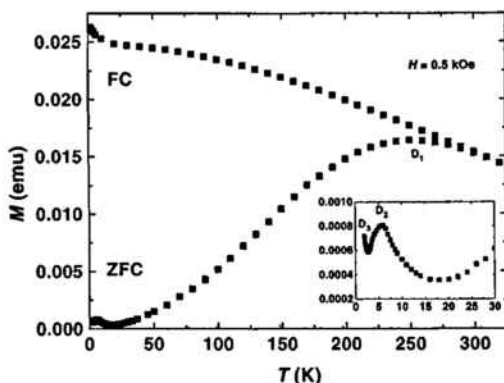


FIG. 1. Temperature dependence of the magnetization obtained in the ZFC-FC process with applied field  $H=0.5$  kOe. Inset: the low-temperature range of the ZFC curve.

temperatures, by which we obtained the temperature dependence of the saturation magnetization  $M_S$ , coercive field  $H_C$ , and remnant magnetization  $M_r$ , as well as the switching field distribution.

## RESULT AND DISCUSSION

Figure 1 shows the temperature variation of magnetization in the ZFC-FC process with applied magnetic field  $H=0.5$  kOe. The most remarkable feature in the ZFC curve is the two nonoverlapping peaks at temperatures around 6 and 250 K, respectively. Below 3 K, the magnetization increasing as temperature decreases could be due to another set of very small particles or only to the pure paramagnetic contribution. These peaks arise from the distribution of relaxation time or energy barrier distribution of the system. These energy distributions at different temperature ranges detected in the ZFC magnetization process may be due to the distribution of particle size, shape, and anisotropy constant. Here we call the two separated peaks distribution  $D_1$  at  $15 \text{ K} < T$ , distribution  $D_2$  at  $3 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$ , and distribution  $D_3$  below 3 K; see the inset in Fig. 2. The ratio of  $D_1$  and  $D_2$  can be estimated roughly as  $M_{ZFC}(6 \text{ K})/M_{ZFC}(250 \text{ K}) \sim 0.2\%$ , although  $M_{ZFC}(6 \text{ K})$  receives a very small contribution from  $D_1$ , due to the fact that the particles in  $D_1$  having a blocking temperature  $T_B$  around 250 K; thus their susceptibility should be very small in the blocked state, in an applied field much smaller than their anisotropy field. Here we do not consider the contribution of  $D_3$ , because, in a field of 0.5 kOe, the particles behave superparamagnetically, and will not contribute to the relaxation measurements with an applied field  $H_2 \geq 0.5$  kOe. Most of the particles in  $D_2$  were at the blocked state in an applied field  $H=0.5$  kOe; see the ZFC curve in Fig. 1. When the applied field increased to 4 kOe, most of them behaved superparamagnetically (see the inset in Fig. 2) at applied magnetic field. In the ZFC process with an applied field,  $H=6$  and 8 kOe, the peak due to  $D_2$  almost disappeared, and the particles behaved superparamagnetically (Fig. 3) (this can be determined by the plot  $1/\chi$  versus  $T$ ). Thus if one applies a field  $-H_2 \geq 6$  kOe in the

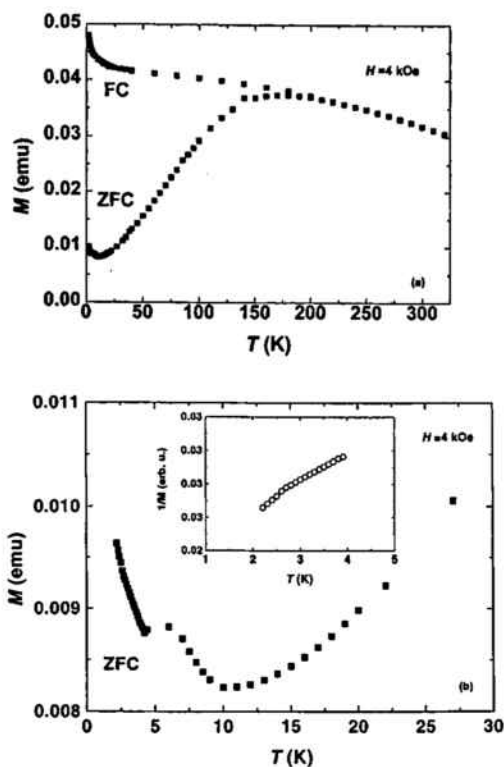


FIG. 2. (a) Temperature dependence of the magnetization obtained in the ZFC-FC process with applied field  $H=4$  kOe. (b) Low-temperature range of the ZFC curve in (a). Inset: the  $1/M$  vs temperature.

relaxation measurements, the particles in  $D_2$  will not contribute to long-time relaxation of the magnetization, because their magnetic moments immediately change to the  $H_2$  direction, the thermal equilibrium state, when  $H_2$  is applied.

In Fig. 4, we display the magnetization curves obtained at different temperatures, with applied magnetic fields varying between 0 and 55 kOe. At high temperatures of 100, 250, and 300 K, it appears that the magnetization saturates like any ordinary ferromagnet for fields in excess of 10 kOe. However, at lower temperatures of 10 and 2 K, the magnetization does not saturate, even at 55 kOe. The explanation for this behavior is that the sample can be considered as a two-magnetic-component system: (1) a ferromagnetic component considering all the particles that exceed the critical size for ferromagnetic behavior, in which (2) the particles are small enough to be considered as superparamagnetic or paramagnetic. Clearly the above classification depends on the temperature at which the magnetization curves were measured.

The difficulty of saturation at lower temperatures, for example,  $T=2$  K, indicates that some small particles are still in the superparamagnetic state which corresponds to the ZFC-FC results ( $T < 3$  K). At higher temperatures, for example at 100 K, the magnetization was saturated at  $H=20$

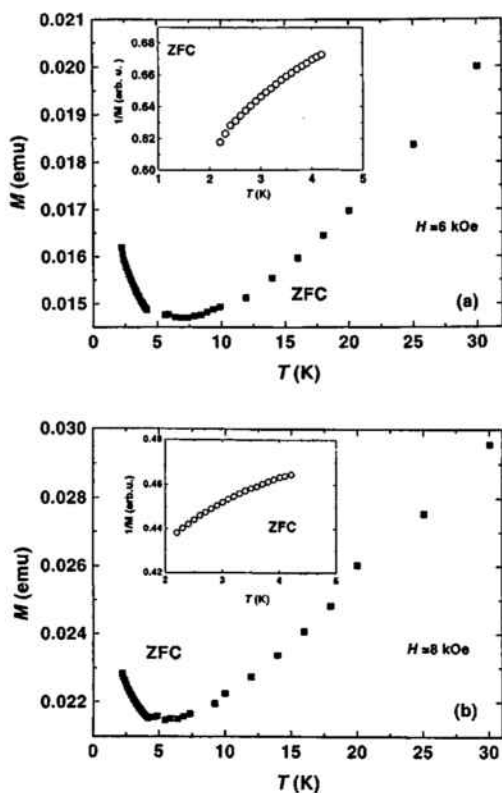


FIG. 3. Temperature dependence of the magnetization obtained in the ZFC-FC process with applied field in the low-temperature range: (a)  $H=6$  kOe. (b)  $H=8$  kOe. Insets:  $1/M$  vs temperature for two applied fields.

kOe, although the small particles are still in the superparamagnetic state, which can be explained due to the small quantity (or ratio) of the small particles, and, because of their inverse temperature dependence on the superparamagnetic susceptibility, the contribution of these particles to the total magnetization is too small to be detected.

Figure 5 shows parts of the hystereses obtained at different sample temperatures. One feature should be noted. The irreversible field at which the high branch of the magnetization, as the field decreases, and the lower branch of the magnetization, as the field increases, begin to separate, decreases with increasing temperature. This irreversible field can be considered as the minimum anisotropy field,  $H_K$ .<sup>4</sup> At  $T=2$  and 10 K,  $H_K \sim 5$  and 3 T, respectively. The switching field distribution  $dM/dH$  is also obtained from the hysteresis data, and presented in Fig. 6.

In Fig. 7, we represent the dependence of the coercive field on the temperature; the inset is the plot of squareness  $Sq = Mr(H=0)/Ms(H=50$  kOe) changing with the temperature. The temperature dependence of  $H_C$  can be fitted by the  $H_C(T) = H_C(1 - \sqrt{T/T_B})$  for the small particles,<sup>12</sup> with  $H_C(0) \sim 11.3$  kOe. At the temperature range from 2 to 25 K,  $Sq \sim 0.5$ , indicating that, for the applied field  $H=0$ , al-

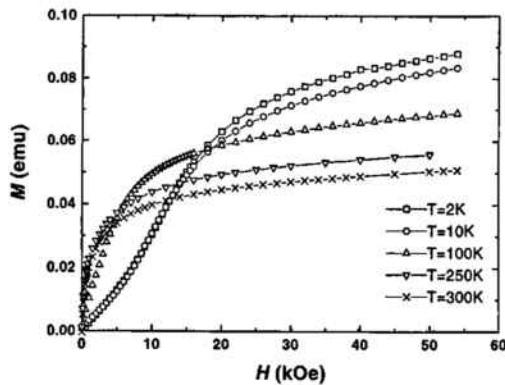


FIG. 4. Magnetization vs applied magnetic fields obtained at different sample temperatures.

most all the particles are at the blocked state.<sup>13</sup> With increasing temperature, the ratio of remnant magnetization to saturation decreases, which suggests that the particles begin to behave superparamagnetically, or that their relaxation time is less than the measuring time of 100 s.

In Fig. 8, we plot the magnetization versus logarithmic time obtained in the relaxation measurements, at different sample temperatures, with applied magnetic field  $H_2 = -8$  kOe, after the field cooled in a field  $H_1 = 4$  kOe from high temperature of 300 K. The best fitting to the time dependence of the magnetization is the logarithmic time law [Eq. (3)]. One feature should be noted in Fig. 8(a): the remnant magnetization decreases as the temperature  $T$  goes to zero, which is contrary to what is observed in normal ferromagnetic materials. This phenomenon supports our analysis that with high applied field in relaxation measurements, the particles in  $D_2$  do not contribute to long time relaxation. Their magnetic moments rotate immediately in response to the applied field  $H_2$ , which makes the remnant magnetization de-

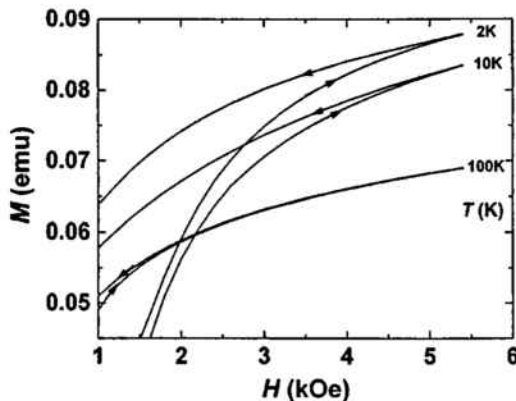


FIG. 5. Parts of hysteresis loops obtained at different temperatures to show the irreversible field.

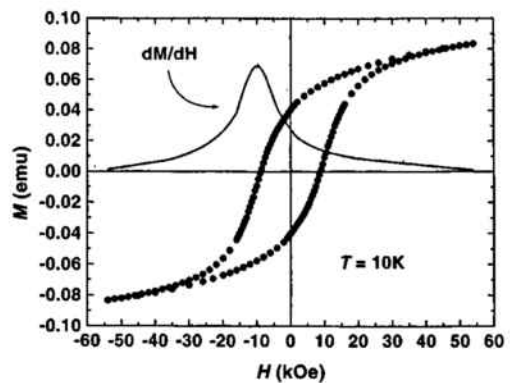


FIG. 6. Hysteresis loop obtained at temperature  $T = 10$  K, and the switching field distribution  $dM/dH$ .

crease with decreasing temperatures due to the superparamagnetic susceptibility which is inversely dependent on temperature. With the increasing temperature at which the relaxation was performed, the superparamagnetic contribution becomes less and less, and the remnant magnetization of the sample changes to the normal ferromagnetic behavior; see Fig. 8(b).

The magnetic viscosity  $S(T)$  can be extracted from the relaxation data. In Fig. 9, we plot the magnetic viscosity  $S(T)$  versus temperature for different applied fields  $H_2$  ( $-1, -4, -7,$  and  $-8$  kOe). Here, it should be noted that the magnetic viscosity was measured from the whole sample, but some of the particles in the sample did not contribute to the relaxation depending on the applied field.

At temperatures  $T \ll T_B$ , the relaxation follows the logarithmic law:<sup>1</sup> when  $T \sim T_B$ , the relaxation will lose the logarithmic dependence because most of the particles have their relaxation times near or below that of the measuring time. For the applied field  $H_2 = -7$  and  $-8$  kOe, the relaxation follows well the logarithmic time law in the temperature range 1.8–20 K (the experimental temperature range). For

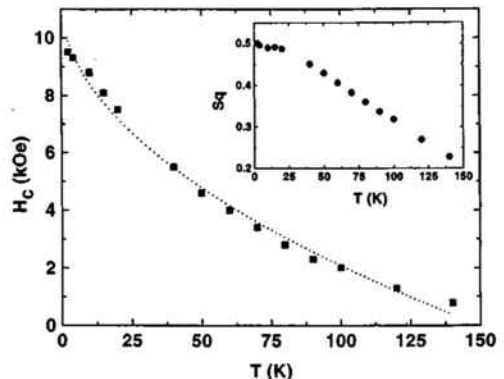


FIG. 7. Temperature dependence of coercive field  $H_C$ . Points: experimental. Line: fitting with a function  $H_C(T) = H_C(0)[1 - (T/T_B)^{1/2}]$ . Inset: the temperature dependence of squareness  $S_q = M_r(H=0)/M_s(H=50 \text{ kOe})$ .

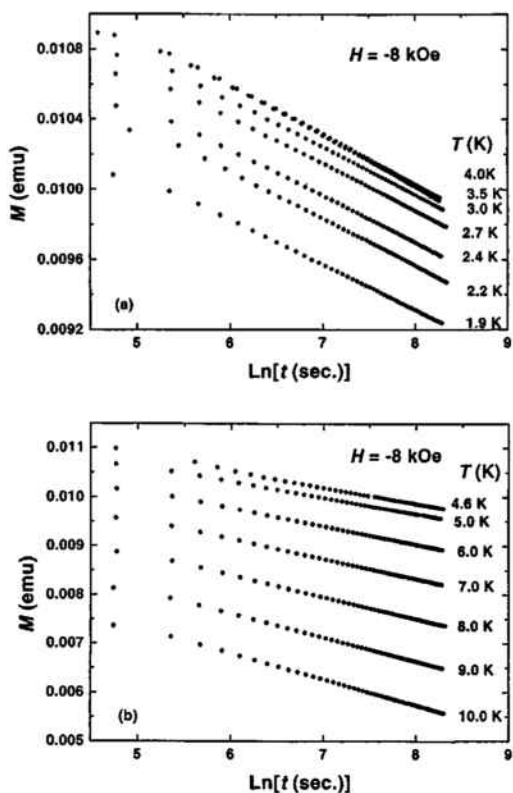


FIG. 8. Magnetization vs logarithm of time obtained in the relaxation measurements with applied field  $H_2 = -8$  kOe at different sample temperatures.

the lower applied field  $H_2 = -1$  and  $-4$  kOe, the magnetic relaxation loses the logarithmic time dependence in the temperature range at which a peak appears in the viscosity curves (Fig. 9). The peaks which appear at the low-temperature range  $T < 5$  K in the  $S(T)$  curves should be ascribed to the contribution of the particles in  $D_2$ . Figure 10 consists of two relaxation curves obtained with different applied field  $H_2 = -1$  and  $-8$  kOe with sample temperatures of peak temperatures in the viscosity curves. For the applied field  $H_2 = -1$  kOe, there are peaks in the  $S(T)$  curves, and the relaxation diverges from the logarithmic law, since most of the particles in  $D_2$  are nearly unblocked. So the measured magnetic viscosity can be considered as the result of two origins, as we discussed the  $M(H)$  curves: the particles in  $D_1$  with blocking temperature  $T_B > 200$  K, and the particles in  $D_2$  with blocking temperature  $T_B \sim 6$  K. For  $H_2 = -8$  kOe, the relaxation follows very well the logarithmic time linear dependence, indicating that the particles in  $D_2$  did not contribute to the relaxation, due to their superparamagnetic behavior in this applied field. This coincides with the fact that in the viscosity curve for  $H_2 = -7$  and  $-8$  kOe, no peak was found in the temperature range  $T < 5$  K.

The most interesting feature in the behavior of the viscosity as a function of temperature shown in Fig. 9 is that all the

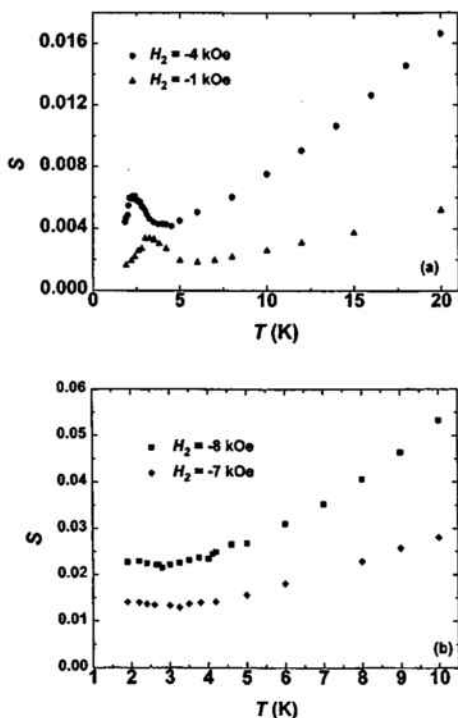


FIG. 9. Magnetic viscosity as a function of temperature obtained in the relaxation with applied field: (a)  $H_2 = -1$  and  $-4$  kOe, (b)  $H_2 = -7$  and  $-8$  kOe.

viscosity data have a linear dependence on  $T$  in the high-temperature range from 5 to 20 K for applied field  $H_2 \leq 4$  kOe and  $T > \sim 3$  K for  $H_2 \geq 7$  kOe, respectively, which corresponds to the thermally activated relaxation of the magnetization. As  $T$  goes to zero, the viscosity begins to be temperature independent at  $T \sim 3$  K for  $H = -7$  and  $-8$  kOe; see Fig. 9(b). This temperature independence of the viscosity

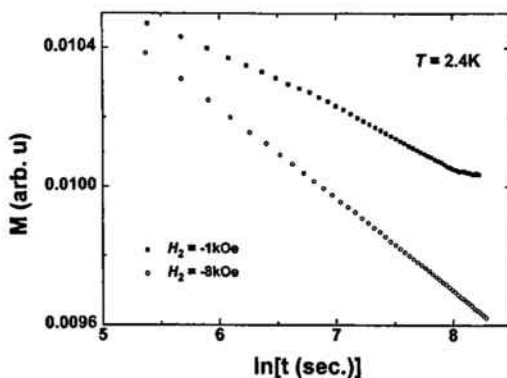


FIG. 10. Magnetic relaxation curve obtained with different applied field.  $H_2 = -1$  and  $-8$  kOe.



is the signature of quantum tunneling of magnetization (QTM), as predicted theoretically.<sup>1</sup> It has been predicted theoretically that the crossover temperature from the thermal regime to the quantum tunneling regime scales with the magnetic anisotropy and also depends on the applied magnetic field in the relaxation measurements,<sup>1,14</sup> usually given by

$$k_B T_C \approx \mu_B H_K \varepsilon^{1/2}, \quad (4)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{H}{H_K},$$

where  $H_K$  is the anisotropy field of the materials. Thus tunneling should be observable at experimentally accessible temperature only for materials with high anisotropy, say  $H_K \sim T$ , with the relation  $T_C(K) \sim H_K(T)$ . From the minimum of the anisotropy field which corresponds to the irreversible field in the hysteresis loops (Fig. 5), it can be estimated, using Eq. (4), that the crossover temperature is  $T_C \sim 5$  K for relaxations with a small applied field  $H_2$ . This is in correspondence with what was found in viscosity data, Fig. 9. With increasing applied field in the relaxation measurements, the crossover temperature  $T_C$  should be reduced, as predicted in Eq. (4).

The tunneling effect beginning at  $\sim 3$  K for  $H > 4$  kOe should be considered as due only to the particles in  $D_1$ , because, as discussed above, at  $T \geq 5$  K most of the particles in  $D_2$  were in the superparamagnetic state, and did not contribute to the relaxation effect. For the applied field  $H \leq 4$  kOe in the relaxation measurement, as temperature  $T$  goes to zero, the viscosity begins to increase and reaches a peak at  $T \sim 3$  and  $2.4$  K for  $H = 1$  and  $4$  kOe, respectively [Fig. 9(a)], and then decreases again, which appears to be contrary to the signature of QTM, temperature-independent viscosity at low-temperature regimes. One should remember, however, that with the applied field  $H_2 = -1$  and  $-4$  kOe, at the temperature range  $1.8$ – $5$  K, some particles in  $D_2$  are in the blocked state, and do contribute to relaxation. So the measured mag-

netic viscosity  $S$  for  $-H_2 \leq 4$  kOe can be considered the sum of the quantum viscosity due to particles in  $D_1$  and  $S_{Q,D1}$  and the thermally activated magnetic viscosity,  $S_{T,D2}$ , i.e.,  $S = S_{Q,D1} + S_{T,D2}$ , here  $S_{Q,D1} \approx S(T = T_C \sim 5 \text{ K})$ . When the applied magnetic field  $H_2 = 7$  and  $8$  kOe in the relaxation measurements, the particles in  $D_2$  behaved superparamagnetically, and did not contribute to the relaxation,  $S_{T,D2} \sim 0$ . As stated above, a purely temperature-independent viscosity of the sample, below the crossover temperature  $T_C$ , should be obtained which corresponds to the QTM of particles in  $D_1$ . This purely temperature-independent  $S$  below  $3$  K was observed clearly in the relaxation measurements with  $H_2 = -7$  and  $-8$  kOe; see Fig. 9(b).

In conclusion, we have studied the static and dynamic properties of a mixture of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles and a small quantity of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles with the same average diameter of  $30 \text{ \AA}$ , in a wide range of temperature and applied magnetic field. The sample shows a very high effective anisotropy, the anisotropy field  $H_K \sim 5 \text{ T}$  at  $2.4 \text{ K}$ . The high anisotropy leads to a high crossover temperature from the thermally activated regime to the quantum tunneling regime,  $T_C \sim 5 \text{ K}$  in the applied fields,  $-H_2 \leq 4 \text{ kOe}$ , and  $T_C \sim 3 \text{ K}$ , with  $H_2 = -7$  and  $-8 \text{ kOe}$ , in coincidence with theoretical predictions. We also demonstrated experimentally that the energy distribution cannot give a temperature-independent viscosity. The energy distribution can be modified by applied magnetic field in the relaxation measurement; thus the singular energy distribution which is assumed to give a plateau in the viscosity  $S(T)$  as function of temperature can be removed by the field.

#### ACKNOWLEDGMENTS

X.X.Z. acknowledges the financial support from the CIRIT de la Generalitat de Catalunya; J.M.H. acknowledges the financial support from Ministerio de Educación y Ciencia de España; J.T. the financial support from CICYT and European Community Project No. ERB4050PL930639.

\* Author to whom correspondence should be addressed. Electronic address: xxz@hermes.ffn.ub.es

<sup>1</sup>J. Tejada, X. X. Zhang, and E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev. B* **47**, 14 977 (1993).

<sup>2</sup>J. Tejada, X. X. Zhang, and L. Balcells, *J. Appl. Phys.* **73**, 6709 (1993); J. Tejada and X. X. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **140**–**144**, 1815 (1995).

<sup>3</sup>B. Barbara *et al.*, *J. Appl. Phys.* **73**, 6703 (1993).

<sup>4</sup>R. H. Kodama, C. L. Seaman, A. E. Berkowitz, and M. B. Maple, *J. Appl. Phys.* **75**, 5639 (1994).

<sup>5</sup>X. X. Zhang, A. Garcia, J. Tejada, Y. Xin, and K. W. Wong, *Physica C* **232**, 99 (1994); A. Garcia, X. X. Zhang, J. Tejada, M. Manzel, and H. Gruchlos, *Phys. Rev. B* **50**, 9439 (1994); A. C. Mota *et al.*, *ibid.* **36**, 4011 (1987).

<sup>6</sup>X. X. Zhang, J. Tejada, A. Roig, O. Nikolov, and E. Molins, *J.*

*Magn. Magn. Mater.* **137**, L235 (1994).

<sup>7</sup>C. Paulsen, J. G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, and A. Caneschi, *J. Magn. Magn. Mater.* **140**–**144**, 1891 (1995).

<sup>8</sup>J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, and R. F. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830 (1996); J. M. Hernández, X. X. Zhang, J. Tejada, J. R. Friedman, M. P. Sarachik, and R. F. Ziolo (unpublished).

<sup>9</sup>B. Barbara and L. Gunther, *J. Magn. Magn. Mater.* **128**, 35 (1993).

<sup>10</sup>R. F. Ziolo *et al.*, *Science* **257**, 219 (1992).

<sup>11</sup>R. F. Ziolo (unpublished).

<sup>12</sup>E. F. Kneller and F. E. Luborsky, *J. Appl. Phys.* **34**, 656 (1963).

<sup>13</sup>C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, 120S (1959).

<sup>14</sup>E. M. Chudnovsky and L. Gunther, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 661 (1988); *Phys. Rev. B* **37**, 9455 (1988).

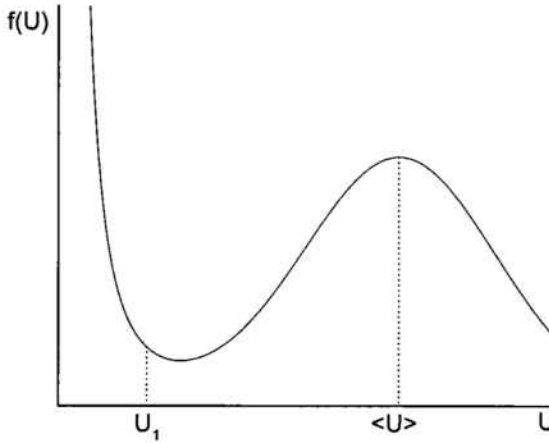


Figura 2.17: Esquema de una distribución de tamaños.

## 2.4 Conclusiones

Durante los últimos años se ha despertado una cierta controversia acerca de si las evidencias del efecto túnel macroscópico del momento magnético publicadas por diferentes grupos lo son realmente. El grueso principal de las críticas se basa en el hecho de que la aparición de un “plateau” a bajas temperaturas puede ser debido a comportamientos divergentes de la distribución de barreras de energía y, por tanto, no puede ser atribuido a fenómenos cuánticos.

Esta afirmación es obviamente cierta como se ha visto anteriormente. La viscosidad para una distribución de volúmenes  $1/V^2$  es independiente de la temperatura (página 26). Así pues, una distribución de barreras como la mostrada en la figura 2.17 daría como resultado una viscosidad magnética totalmente análoga a la de un sistema que presentase relajación cuántica a baja temperatura.

Ante este dilema lo único que cabe hacer es buscar otras características que nos permitan distinguir los dos procesos. Una posibilidad es realizar relajaciones y representar la magnetización frente a  $T \ln(t/\tau_0)$ . Como ya he dicho anteriormente en el caso de relajación térmica, todas las relajaciones realizadas a diferentes temperaturas deben escalar en una sola curva. Sin embargo, en el caso de relajación por efecto túnel, las relajaciones realizadas a temperaturas por debajo de  $T_{cr}$  se alejan de la curva maestra.

Otra posible manera de distinguir los dos procesos es estudiar la dependencia de la supuesta temperatura de “crossover” en función del campo magnético aplicado. Si se trata de relajación térmica seguirá la misma depen-

dencia que la temperatura de bloqueo,  $(1 - H/H_K)^2$ ; mientras que si es de naturaleza cuántica su dependencia con el campo será menor,  $(1 - H/H_K)^{1/2}$ .

La realización de experimentos ZFC-FC también nos puede ayudar ya que, en el caso de efecto túnel (siempre que sea suficientemente importante), ambas curvas deben aumentar al disminuir la temperatura, debido a la magnetización de equilibrio de aquellas partículas que a cualquier temperatura muestran paramagnetismo cuántico.

Como conclusión final a este capítulo quiero destacar el hecho que cuanto más conozcamos nuestro sistema y más experimentos diferentes realicemos en él, más seguridad tendremos de su comportamiento cuántico. Conocer perfectamente la distribución de barreras es un requisito importante en este tipo de estudios. Para ello conviene decir que en este campo los físicos necesitamos la colaboración de los químicos. Ellos serán capaces de fabricar partículas magnéticas perfectas (con distribuciones de tamaño lo más estrechas posible). Entonces dispondremos de esos objetos ideales con los que tanto nos gusta jugar.

## Capítulo 3

# El Efecto Túnel Resonante

Como he dicho en el capítulo anterior el principal problema de trabajar con partículas es la existencia de una distribución de barreras de energía que dificulta la comparación directa con la teoría. Es por ello que la aparición en la bibliografía de compuestos moleculares con anisotropía magnética abrió un nuevo campo de estudio en el objetivo inicial de esta tesis.

Los compuestos moleculares sobre los que trataré se comportan, hasta un buen nivel de aproximación, como un sistema de partículas idénticas e independientes. Los compuestos estudiados son: el Mn<sub>12</sub>-Ac y el Fe<sub>8</sub>-tacn. En los dos casos se trata de moléculas organo-metálicas con un núcleo magnético en su interior que está rodeado por una capa no magnética. El núcleo, formado por varios átomos metálicos (12 Mn ó 8 Fe) unidos por puentes de oxígeno, se comporta, a baja temperatura, como un momento magnético debido a la fuerte interacción de intercambio intranuclear. Dichos núcleos magnéticos están ordenados en una estructura cristalina dependiente de los ligandos orgánicos que los rodean. Así mismo están lo suficientemente distanciados como para que las interacciones entre ellos sean poco importantes. El bajo valor del momento magnético, unos pocos magnetones de Bohr, confiere a estos sistemas nuevas características relacionadas con la naturaleza cuántica de la discretización del momento magnético. La elección de estos dos materiales viene ligada al hecho de que son los únicos que presentan altas barreras de anisotropía del orden de las decenas de kelvin.

### 3.1 El compuesto Mn<sub>12</sub>-Ac

Este material, a priori, pretendía ser el único material que debido a su simplicidad nos permitiese la comprobación directa de las teorías acerca del efecto túnel macroscópico existentes. Sin embargo, como se narrará a continuación,

este sistema introduce un nuevo campo de interés dentro del magnetismo tanto fundamental como aplicado con el descubrimiento del nuevo fenómeno conocido como efecto túnel resonante de la magnetización por parte del grupo de investigación de la Universidad de Barcelona donde estoy integrado, y en colaboración con científicos de Nueva York y de Zaragoza [13, 14]. Desde el punto de vista magnético, este compuesto consiste en moléculas idénticas no interactuantes de espín global 10. Así mismo, en un cristal de Mn12-acetato los ejes de simetría de todas las moléculas están alineados haciendo que el espín presente una fuerte preferencia a alinearse en dicha dirección.

De acuerdo con la Mecánica Cuántica, el valor de la proyección del espín (10, en este caso) sobre la dirección de anisotropía puede tomar sólo valores enteros,  $m = -10, -9, \dots, -1, 0, 1, \dots, 9, 10$ . El sistema se puede caracterizar en buena aproximación por el hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -DS_z^2 - H_z S_z \quad (3.1)$$

Los correspondientes niveles de energía de la molécula toman, a campo cero, la forma expuesta en la figura 3.1: los niveles con mayor proyección de espín (correspondientes a la dirección del eje de anisotropía) tienen la menor energía mientras que para sacar al espín de esta dirección debemos suministrar energía al sistema.

Si se prepara al sistema con todos los espines en uno de los dos mínimos, a alta temperatura los espines podrán girar debido a la agitación introducida por la energía térmica. Así mismo, se observa que, a bajas temperaturas, como el sistema no tiene suficiente energía, el espín se ve confinado a uno de los pozos. Sin embargo, si el campo aplicado es tal que algún nivel excitado de un lado del pozo coincide en energía con uno del otro lado, se puede producir inversión de la magnetización por efecto túnel. Este efecto es el llamado efecto túnel resonante, ya que con la aplicación de un campo magnético podemos sintonizar los niveles y de esta manera llegar a controlar el efecto túnel. Así mismo, en este sistema, debido a que el giro de la magnetización se puede realizar a través de estados excitados cuya población depende de la temperatura, se observa que la velocidad con que se bombean espines a ese nivel y, por lo tanto, el efecto túnel, aumentan al aumentar la temperatura. Así pues, este material permite un control exacto del número de espines que se van a relajar por efecto túnel y de la probabilidad con que esto va a ocurrir.

El trabajo he realizado sobre este tema se dirige principalmente a la caracterización magnética y al estudio de los fenómenos de relajación de una manera detallada en este compuesto. Así he realizado experimentos de relajación bajo diferentes campos magnéticos y a diferentes temperaturas [21, 22, 23] (en colaboración con la City Univ. of New York) y estudios de

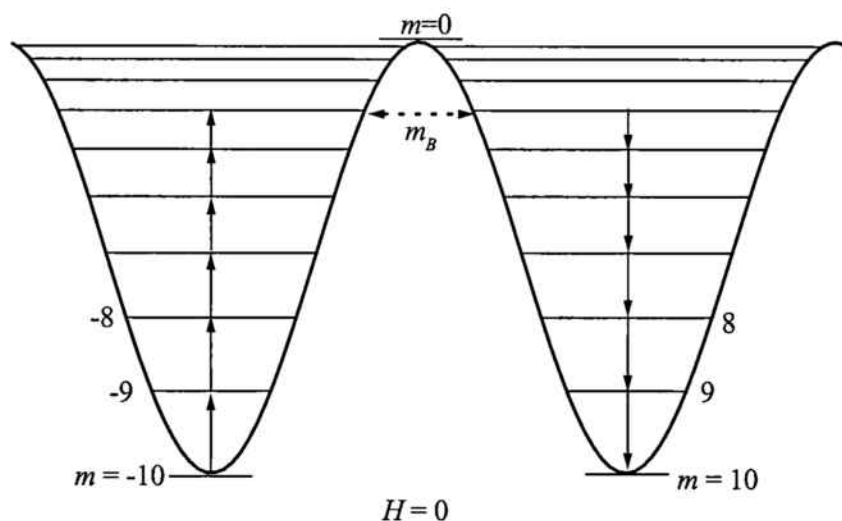


Figura 3.1: Esquema de niveles del Mn12-Ac a campo cero.

susceptibilidad a.c. [24, 25] (en colaboración con la Univ. de Zaragoza) que demuestran inequívocamente que la interpretación sugerida es cierta y que permiten cuantificar exactamente el control del efecto túnel resonante. También he realizado algunas aproximaciones al problema desde el punto de vista teórico y de simulación numérica como soporte a los experimentos de efecto túnel resonante. Otra línea de actuación en este tópico es el estudio de otros compuestos similares. He estudiado otros compuestos de Mn12 (preparados por el Dept. de Química inorgánica de la U.B.) pero con diferentes estructuras y los resultados muestran que incluso pequeñas variaciones en la estructura pueden inducir variaciones de un orden de magnitud en la probabilidad de efecto túnel asociadas a nuevas manifestaciones del efecto túnel resonante [26]. Por último, he llevado a cabo un trabajo experimental sobre la influencia de las dislocaciones en la probabilidad de efecto túnel [27].

### 3.1.1 Caracterización magnética

Los principales resultados de caracterización magnética donde se pone de manifiesto el efecto túnel resonante en Mn12-Ac están recogidos en los siguientes artículos [14, 21].

#### 3.1.1.a Europhys. Lett. 35 (1996)

En este primer artículo se presentan resultados obtenidos en una muestra de polvo orientado de Mn12-Ac. En primer lugar se corroboran los resultados

obtenidos por Friedman, *et al.* [28, 13], observándose saltos en los ciclos de histéresis a temperaturas por debajo de 3K (figura 1 de [14], página 3.1.1.a). Los valores de campo a los que ocurren dichos saltos son independientes de la temperatura. El resto de los resultados expuestos son totalmente originales. En primer lugar se muestra la dependencia del ritmo de relajación obtenido de medidas de relajación exponencial en función del campo magnético (figura 2 de [14]). Este resultado constituye la primera evidencia directa del aumento del ritmo de relajación a los campos resonantes demostrando la validez del modelo propuesto. Dichos resultados se ven completados con la dependencia de la susceptibilidad a.c. con el campo magnético aplicado y con la temperatura. Gracias a la dependencia de la susceptibilidad magnética con la frecuencia a.c. se puede obtener el tiempo de relajación. En particular permite el estudio más detallado de la resonancia de campo cero. Combinando ambas técnicas, a.c. y d.c., se presenta la dependencia Arrhenius del tiempo de relajación con la temperatura cubriéndose ocho órdenes de magnitud,  $10^4 < \tau/\tau_0 < 10^{12}$ , (figura 4 de [14], 3.1.1.a). Se presentan también algunos resultados preliminares en función del ángulo entre el campo magnético aplicado y la dirección de fácil imantación. Cabe destacar la dependencia del primer campo resonante con el ángulo (figura 5 de [14]) que se puede ajustar como  $B_1(\theta) = B_1(0)/\cos\theta$  indicando que la posición de la resonancia está completamente determinada por el valor de la componente paralela del campo magnético aplicado.

## Field tuning of thermally activated magnetic quantum tunnelling in Mn<sub>12</sub>-Ac molecules

J. M. HERNÁNDEZ<sup>1</sup>, X. X. ZHANG<sup>1</sup>, F. LUIS<sup>2</sup>, J. BARTOLOMÉ<sup>2</sup>, J. TEJADA<sup>1</sup> and R. ZIOLO<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Facultat de Física, Universitat de Barcelona - 08028 Barcelona, Spain*

<sup>2</sup> *Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón - 50009 Zaragoza, Spain*

<sup>3</sup> *Wilson Center for Research and Technology, Xerox Corporation  
Webster NY 14580, USA*

(received 13 March 1996; accepted in final form 17 June 1996)

PACS. 75.30Cr - Saturation moments and magnetic susceptibilities.

PACS. 75.50Tt - Fine-particle systems.

PACS. 75.30Gw - Magnetic anisotropy.

**Abstract.** - Zero-field-cooled magnetization, magnetic relaxation, and a.c. susceptibility measurements have been performed on a Mn<sub>12</sub>-Ac oriented powdered sample as a function of temperature, field, and orientation. Magnetization jumps and susceptibility peaks have been observed about magnetic-field values  $B_n = nB_1$ , where  $B_1 \approx 5$  kG. These anomalies are due to the existence of relaxation rate maxima near  $B_n$ . From these experimental results we infer the existence of resonant spin tunnelling between degenerate excited levels of opposite spin orientation.

*Introduction.* - Recently, considerable effort has been devoted to the study of magnetic quantum tunnelling [1], whose existence has been inferred from experiments at low temperatures [2]. Most of this work has been centred on magnetic systems, such as mesoscopic particles and magnetic clusters [3], [4], which have a wide distribution of activation energy barriers separating metastable magnetic states.

Very recently a new family of materials, the so-called high-spin compounds [5], have attracted much attention. The main differences between mesoscopic systems and these high-spin compounds are: 1) High-spin molecules have a well-defined energy barrier and, as a result, they show exponential magnetic relaxation [6]-[8], while mesoscopic single-domain magnetic particles have a distribution of energy barriers and, consequently, they usually show logarithmic relaxation. 2) The net spin value of high-spin compounds is only about 10, whereas for mesoscopic particles  $S \sim 1000$ . 3) High-spin molecules behave as quantum spins, with a discrete spectrum of spin levels  $|S, m\rangle$ , while the magnetic moment of a mesoscopic particle can rotate quasi-continuously as a semiclassical vector.

In this paper we report on d.c. and a.c. magnetic studies of the compound of unit formula  $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , denoted as Mn<sub>12</sub>-Ac, which contains a



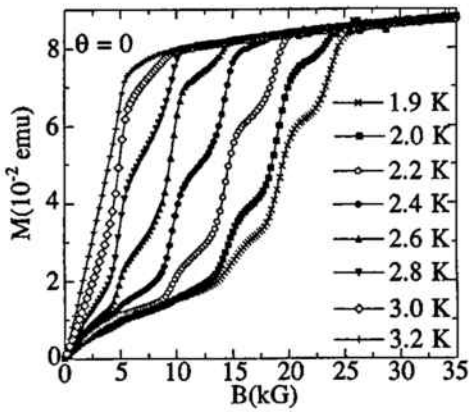


Fig. 1.

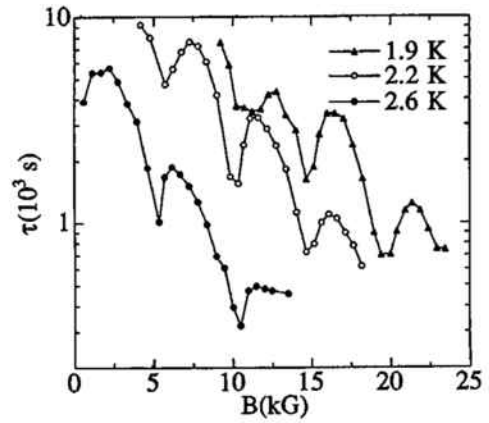


Fig. 2.

Fig. 1. - Zero-field-cooled magnetization curves measured at several temperatures for  $\theta = 0$ .

Fig. 2. - Field dependence of the relaxation time obtained from magnetic-relaxation experiments for  $\theta = 0$ .

cluster of twelve manganese ions per molecule [9]. The net spin  $S = 10$  of the  $\text{Mn}_{12}\text{-Ac}$  molecule is oriented along the  $c$ -axis of the tetragonal unit cell as a result of its strong uniaxial magnetocrystalline anisotropy [10], [11]. Consequently, the different  $|S, \pm m\rangle$  doublets are nearly degenerate in the absence of an applied magnetic field [12]. A magnetic field applied along the  $c$ -axis makes one of the two anisotropy wells energetically metastable. Our experimental results give strong evidence of the existence of resonant tunnelling between the eigenstates of  $S_z$  which are degenerate at  $H = 0$  and at all the crossing fields (see the discussion below). Moreover, the dependence of these data on the relative orientation of the applied field and the  $c$ -axis suggests that the interaction with the field component perpendicular to this axis induces a significant tunnelling probability.

The samples that we studied consist of small crystallites of length approximately 10 micrometers and aspect ratio of about 10 prepared according to ref. [9]. Measurements were performed on an oriented powder sample having the easy axis of all the crystallites nearly parallel. The orientation (with an angular distribution about  $15^\circ$  wide) was achieved by embedding the microcrystals in Araldite epoxy in a 5 T magnetic field for 24 hours and confirmed visually under a microscope at  $1000\times$  magnification. The angle  $\theta$  between the easy axis of the sample and the external field was varied in the range  $0 < \theta < 90^\circ$ . We estimate that the angle between the sample axis and the field direction was determined to  $5^\circ$ . Magnetic measurements were carried out using a Quantum Design SQUID magnetometer with an a.c. susceptibility option. The excitation field was 4 Oe for all experimental a.c. susceptibility runs and the frequency was varied between 0.025 Hz and 980 Hz.

Figure 1 shows zero-field-cooled magnetization curves as a function of field  $B = H + 4\pi M$  obtained at several temperatures below 3.2 K for oriented crystallites; each data measurement takes about 20 s. Abrupt magnetization jumps clearly appear at every constant magnetic-field interval  $\Delta B \approx 5$  kG, in agreement with d.c. hysteresis experiments performed previously on the same compound [8]. As the temperature decreases, the amplitude of the low-field jumps decreases and new jumps appear at higher fields.

We also measured the magnetic relaxation of  $\text{Mn}_{12}\text{-Ac}$  at different fields and temperatures by cooling the sample in zero field and then suddenly applying a magnetic field. We determined the relaxation time  $\tau(T, B)$  by fitting to an exponential law the increase with time of

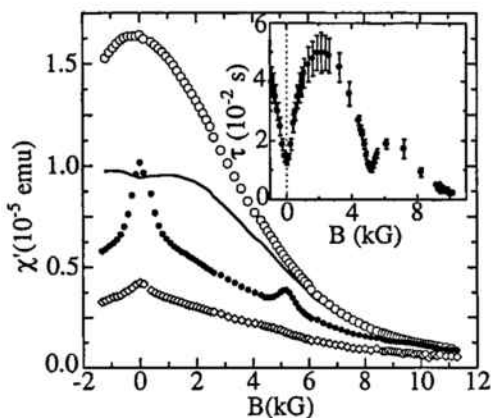


Fig. 3.

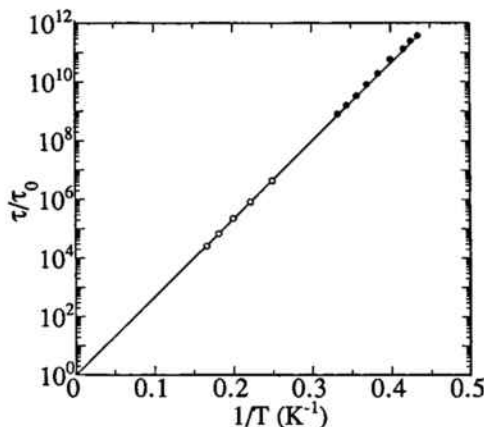


Fig. 4.

Fig. 3. – Field dependence of  $\chi'$  at  $\theta = 0$  and  $T = 5$  K;  $\circ$  high-frequency limit ( $\nu = 980$  Hz),  $\circ$  isothermal limit ( $\nu = 0$ ),  $\bullet$  intermediate case ( $\nu = 15$  Hz), solid line: theoretical prediction for the susceptibility caused by thermally activated relaxation. The inset shows the field dependence of  $\tau$  for  $T = 5$  K and  $\theta = 0$ .

Fig. 4. – Temperature dependence of  $\tau$  for  $\theta = 0$  and  $H = 0$  scaled to the microscopic time  $\tau_0$ ;  $\circ$  data obtained from a.c. susceptibility experiments,  $\bullet$  data obtained from magnetic-relaxation measurements, solid line: fit to Arrhenius' law of the data obtained above 4 K.

the experimental magnetization. The obtained relaxation time (see fig. 2) shows minima at approximately the same magnetic fields  $B_n$  where magnetization jumps appear in magnetization measurements. Clearly, these jumps occur because the magnetization approaches its equilibrium value faster near  $B = B_n$  than elsewhere.

Magnetic a.c. susceptibility measurements were performed at temperatures  $T > 3$  K. For these temperatures, the magnetization reaches its thermal equilibrium value  $M_{eq}(T)$ , since the blocking temperature of  $Mn_{12}$ -Ac for the usual d.c. measuring times is  $T_B = 3$  K. Figure 3 shows the real component  $\chi'$  of the complex susceptibility at  $T = 5$  K and  $\theta = 0$  vs. the applied magnetic field  $B$  for three different frequencies,  $\nu = 980$  Hz (high-frequency limit  $\chi_{hf}$ ), 15 Hz and 0 Hz (isothermal limit  $\chi_0$ ). The 15 Hz curve shows two clear peaks about  $B_0 = 0$  and  $B_1 = 5.1(1)$  kG, and a shoulder (not easily visible in the figure scale) at  $B_2 = 9.7(1)$  kG. We note that  $B_1$  and  $B_2$  are very close to the field values ( $B_1 = 5.4(3)$  kG and  $B_2 = 10.5(5)$  kG) where relaxation time minima appear at low temperatures. The observed field dependence of  $\chi'$  can be interpreted qualitatively using the following expression [13]:

$$\chi_{a.c.}(B, T, \theta, \omega) = \chi_{hf}(B, T, \theta) + \frac{\chi_0(B, T, \theta) - \chi_{hf}(B, T, \theta)}{1 + i[\omega\tau(B, T, \theta)]}, \quad (1)$$

where  $\omega = 2\pi\nu$  and  $\tau$  is the relaxation time. We emphasize that these susceptibility maxima cannot be interpreted using the classical theory of thermally activated magnetic relaxation [12], [14] which predicts a monotonic decrease of  $\tau$  with  $B$ . The field dependence of  $\chi'(\nu = 15$  Hz) calculated with eq. (1) using the classical expression for  $\tau$  is also shown in fig. 3. Clearly, it differs markedly from the experimental curve.

In order to determine unambiguously that the a.c. susceptibility peaks are due to a non-classical field dependence of the relaxation time, we performed a.c. susceptibility measurements as a function of frequency in the  $0.025$  Hz  $< \nu < 1000$  Hz range for several  $B$  values and at constant  $T = 5$  K. The relaxation time  $\tau$  was then determined by fitting the experimental

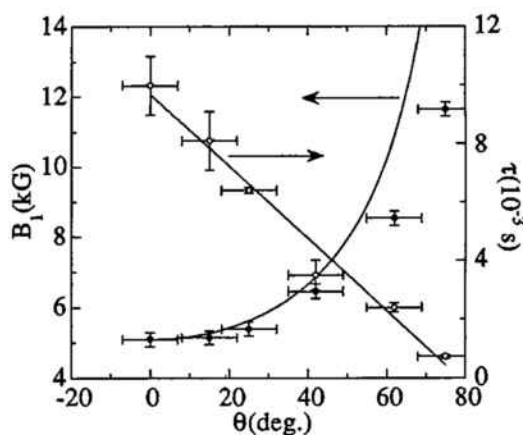


Fig. 5. - Left axis:  $\bullet$  angular dependence of the crossing field  $B_1$ ; solid line:  $B_1(0)/\cos\theta$  calculated curve. Right axis:  $\circ$  angular dependence of the relaxation time  $\tau$  measured at  $T = 5$  K and  $B = B_1$  (the continuous line is a guide to the eye).

$\chi'(\nu)$  and  $\chi''(\nu)$  curves to eq. (1). The curve  $\tau(B)$  obtained in this way shows two minima about  $B = 0$  and  $5.1$  kG (see the inset of fig. 3), the latter value being again in good agreement with the field value where the first relaxation time minimum is observed at low temperatures. This suggests that the  $\chi'(B)$  peaks observed above  $3$  K and the jumps which appear in the initial magnetization curves below that temperature have a common origin. Clearly, the field dependence of  $\tau$  observed above  $2$  K cannot be explained using the classical theory of thermally activated relaxation.

The relaxation time obtained by means of magnetic relaxation and a.c. magnetic susceptibility experiments increases strongly as the temperature decreases for any  $B$ . Combining both techniques we covered a broad temperature range:  $2.3$  K  $< T < 3$  K using magnetic relaxation and  $4$  K  $< T < 6$  K using a.c. susceptibility. Both sets of relaxation time data follow Arrhenius' law  $\tau = \tau_0 \exp[U_{\text{eff}}/k_B T]$  with very similar effective energy barriers,  $U_{\text{eff}} = 61.6(1)$  K and  $61.2(1)$  K for  $T < 3$  K and  $T > 4$  K, respectively, as shown in fig. 4. The microscopic time  $\tau_0 = 1.4(7) \cdot 10^{-7}$  s obtained from low- $T$  magnetic-relaxation experiments is higher than, but of the same order of magnitude as, the value  $\tau_0 = 6(2) \cdot 10^{-8}$  s obtained from  $\chi$  measurements.

Finally, we also carried out initial magnetization, magnetic relaxation and a.c. susceptibility measurements for different  $\theta$  values. We observed that the magnetic field  $B_1$ , where the first  $\chi'(B)$  maximum appears, depends approximately on  $\theta$  as  $B_1(\theta) = B_1(0)/\cos\theta$  (see fig. 5). A similar dependence on the sample orientation is also observed for other  $B_n(\theta)$  values obtained from d.c. experiments. Therefore, the existence of a magnetization jump or a susceptibility peak is fully determined by the value of the  $z$ -component of the magnetic field  $B_z$ . Moreover, the relaxation time  $\tau$  measured at  $T = 5$  K and  $B = B_1(\theta)$  decreases significantly as  $\theta$  increases (see fig. 5). Since  $B_z$  equals approximately  $B_1(0)$  for  $B = B_1(\theta)$ , the decrease of  $\tau$  seems to be induced by the increase of the transverse component  $B_x$  of the applied field. We note that the angular dependence of  $\tau(B_1)$  obtained from our experiments contrasts with the results of low-temperature magnetic-relaxation experiments performed recently (see the paper of Paulsen and Park in ref. [2]), which reported no variation of  $\tau$  with  $\theta$ . This discrepancy can be due to the very different experimental conditions under which both series of experiments were performed:  $200$  mK and variable  $B_z$  in the experiment of Paulsen *et al.*,  $5$  K and  $B_z = \text{constant}$  in ours.

All these experimental data can be qualitatively interpreted in terms of field-tuned resonant tunnelling between degenerate excited levels of opposite spin orientation which are thermally

populated. The following spin Hamiltonian has been proposed for this system [15]:

$$H = -DS_z^2 - g\mu_B S_z B_z + H', \quad (2)$$

where  $D$  is the uniaxial anisotropy energy constant and  $H'$  is a perturbation which does not commute with  $S_z$ . This perturbation includes the effect of transverse fields and any deviation from uniaxial anisotropy [15]. The unperturbed eigenstates of  $H$  are the twenty-one  $|S, m\rangle$  states with  $S = 10$ . There are certain magnetic-field values  $B_n(\theta)$ , called crossing fields, for which all the energy levels of the unperturbed Hamiltonian are doubly degenerate. In fact this happens at regular intervals of  $B$  such that the separation between consecutive crossing fields is  $\Delta B(\theta) = D/[g\mu_B \cos(\theta)]$ . The perturbation term  $H'$  modifies the eigenstates and eigenvalues of eq. (2) and induces quantum tunnelling between those  $|S, m\rangle$  states which are degenerate, for  $H' = 0$  and  $B = B_n(\theta)$  [15].

Let us now explain the  $\tau(B)$  minima that we observed near these crossing fields by means of d.c. and a.c. magnetic experiments (see fig. 2 and 3). As the external applied field  $B$  departs from zero, the spin relaxes to a new equilibrium state with net magnetization. As the first crossing field value  $B_1$  is approached, magnetic relaxation becomes faster, see fig. 2 and 3, since resonant tunnelling between the nearly degenerate states  $|S, m\rangle$  and  $|S, -m-1\rangle$  becomes possible. Since the observed  $\tau(B_1)$  follows approximately Arrhenius' law with  $T$  (see fig. 4), we propose a process consisting of three steps: first thermal activation to a low- $m$  level, then resonant tunnelling to the corresponding level in the other well, and, finally, decay to the ground state. The effective energy barrier  $U_{\text{eff}}$  for this thermally activated tunnelling process is given by the energy difference between the ground state and the level involved in the tunnelling. For magnetic-field values between  $B_n$  and  $B_{n+1}$ , there are no such nearly degenerate levels and tunnelling is switched off. In this condition, the magnetic moment of the molecule has to decay by thermal activation over the (larger) classical energy barrier  $U$  and, therefore, the relaxation time increases. By further increasing the applied field, new crossing fields are reached and jumps in the magnetization curve as well as minima of the relaxation time are observed. Moreover, jumps in the  $M(B)$  curve are only experimentally observable at fields  $B_n$  where the relaxation time  $\tau$  has the same order of magnitude as the measuring time  $t \sim 20$  s. Since  $\tau$  follows Arrhenius' law and  $U_{\text{eff}}$  decreases for a given spin level as  $B_n$  increases, we expect that jumps should be observed at progressively higher fields as the temperature is lowered, in agreement with our observations (see fig. 1).

Taking into account the theoretical expression  $\Delta B(0) = D/(g\mu_B)$  and our experimental  $\Delta B(0) \approx 5$  kG value, we obtain  $D = 0.64$  K using  $g = 1.9$  [11]. Therefore, the classical energy barrier  $U$  in the absence of an external applied field is  $U = 64$  K. Fitting the temperature dependence of the relaxation time above 4 K for the  $B_0 = 0$  resonance to Arrhenius' law (fig. 4), we obtained  $U_{\text{eff}} = 61.2(1)$  K. Clearly, only those levels near the top of the energy wells contribute significantly to the tunnelling process above 4 K. Similarly, from the  $U_{\text{eff}}$  values obtained in the same temperature range from a.c. susceptibility experiments at and above  $B_1(\theta = 25^\circ)$ , we estimate that the levels involved in resonant tunnelling at the first crossing field lie approximately 8.5 K below the top of the energy barrier. Using the energy levels calculated with eq. (2), this corresponds to the transition between the unperturbed spin states  $|S, m = 3\rangle$  and  $|S, m = -4\rangle$ .

On the other hand, if the perturbation term  $H'$  in eq. (2) were the fourth-order anisotropy term  $C(S_+^4 + S_-^4)$  alone, as suggested in ref. [15], only transitions between unperturbed states  $|S, m\rangle$  and  $|S, m'\rangle$  verifying  $m - m' = 4n$ , with  $n$  an integer number, would be allowed. The observation of resonant tunnelling at every crossing field gives evidence that the perturbation  $g\mu_B B_x S_x$  has a non-negligible influence on the tunnelling probability. The observed decrease of  $\tau$  resonant when  $\theta$  increases is ascribed to the variation of the transverse field  $B_x$ . As  $\theta$

increases, the transverse component of the applied field also increases resulting in a faster tunnelling.

In summary, we have shown that the magnetic-relaxation time  $\tau$  of  $Mn_{12}$ -Ac molecules obtained from d.c. and a.c. magnetic experiments above 2 K presents minima about the crossing fields  $B_n$ , in disagreement with the field dependence predicted for a thermally activated process. On the other hand, the relaxation time near  $B = B_n$  follows approximately Arrhenius' law. We infer the existence of resonant tunnelling between nearly degenerate excited states which are thermally populated. The strong dependence of the relaxation time on  $\theta$  observed at  $B = B_1$  indicates that the interaction of the magnetic moments with the transverse component of the applied field speeds up the resonant tunnelling relaxation process significantly.

\*\*\*

The authors are grateful to J. F. FERNÁNDEZ and E. M. CHUDNOVSKY for useful discussions. The ICMA group was supported partially by MAT 93/240-C04 CICYT Project, JT by the European Union, XXZ by the University of Barcelona, and JMH by the Spanish MEC.

#### REFERENCES

- [1] CHUDNOVSKY E. M. and GUNTHER L., *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 661.
- [2] For recent accounts see GUNTHER L. and BARBARA B. (Editors), *Quantum Tunnelling of Magnetization-QTM'94*, NATO ASI Ser. E: Applied Sciences, Vol. **301** (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) 1995.
- [3] TEJADA J. and ZHANG X. X., *J. Magn. & Magn. Mater.*, **140-144** (1995) 1815.
- [4] BARBARA B. et al., *J. Magn. & Magn. Mater.*, **140-144** (1995) 1825.
- [5] GATTESCHI D. D., KAHN O., MILLER J. S. and PALACIO F. (Editors), *Magnetic Molecular Materials*, NATO ASI Ser. E: Applied Sciences, Vol. **198** (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) 1991.
- [6] PAULSEN C., PARK J.-G., BARBARA B., SESSOLI R. and CANESCHI A., *J. Magn. & Magn. Mater.*, **140-144** (1995) 379; 1891.
- [7] TEJADA J., HERNÁNDEZ J. M., ZHANG X. X., MOLINS E., SARACHIK M., FRIEDMAN J. R., LUIS F. and ZIOLO R., to be published.
- [8] FRIEDMAN J. R., SARACHIK M. P., TEJADA J. and ZIOLO R., *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1995) 3830.
- [9] LIS T., *Acta Crystallogr. B*, **36** (1980) 2042.
- [10] SESSOLI R., GATTESCHI D., CANESCHI A. and NOVAK M. A., *Nature*, **365** (1993) 141.
- [11] CANESCHI A., GATTESCHI D. and SESSOLI R., *J. Am. Chem. Phys.*, **113** (1991) 5873.
- [12] VILLAIN J., HARTMAN-BOUSTRON F., SESSOLI R. and RETTORI A., *Europhys. Lett.*, **27** (1994) 159.
- [13] SHLIOMIS M. I. and STEPANOV V. I., *J. Magn. & Magn. Mater.*, **122** (1993) 176.
- [14] PFEIFFER H., *Phys. Status Solidi A*, **118** (1990) 295.
- [15] POLITI P., RETTORI A., HARTMAN-BOUSTRON F., SESSOLI R. and VILLAIN J., *Phys. Rev. Lett.*, **75** (1995) 537.

**3.1.1.b Phys. Rev. B 55 (1996)**

Este artículo [21], incluido entre las páginas 58 y 65) es una ampliación de los datos d.c. obtenidos en el polvo orientado de Mn12-Ac. Publicado conjuntamente con Friedman y Sarachik empieza presentando los ciclos de histéresis de [13] (figura 1 de [21], página 59), pero en esta ocasión se ven ampliados con el estudio de la dependencia de los campos resonantes,  $H_r$ , con la temperatura (figura 2 de [21]). Se observa que dicha dependencia se puede suprimir utilizando la inducción magnética,  $B = H + 4\pi M$ , en lugar del campo magnético aplicado,  $H$ ; esto es así porque el campo medio local en la muestra es  $B$ . Las resonancias ocurren a intervalos iguales de la inducción magnética de aproximadamente 4.6kOe. Se presentan también medidas de curvas de magnetización inicial para diferentes velocidades de barrido del campo magnético (figura 3 de [21], página 60). Se observa que el hecho de disminuir la velocidad de barrido (y por lo tanto aumentar el tiempo de medida) es equivalente al efecto de aumentar la temperatura. Este comportamiento como se ha explicado en el capítulo primero es característico de los procesos activados térmicamente mientras que la presencia de resonancias indica el carácter cuántico del fenómeno.

Se presenta también un nuevo método para extraer el ritmo de relajación de las medidas del ciclo de histéresis válido para sistemas con un único tiempo de relajación. Dicho método, en este caso, arroja unos resultados totalmente comparables a los obtenidos directamente en experimentos de relajación pero utilizando tiempos de medida un orden de magnitud menores (vease figura 4 de [21], página 60 en comparación con la figura 2 de [14], página 52).

Se presentan también resultados de la magnetización inicial para diferentes orientaciones de la muestra (figura 5.a de [21], página 61). Se comprueba que la posición de los picos en las derivadas de la magnetización inicial, para diferentes ángulos, coinciden cuando se representan en función de  $B \cos \theta$ . Se finaliza el artículo presentando una descripción detallada del modelo propuesto de efecto túnel resonante asistido térmicamente así como una discusión acerca de los posibles términos del Hamiltoniano responsables del efecto túnel.

## Evidence for resonant tunneling of magnetization in $Mn_{12}$ acetate complex

J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis,\* and J. Tejada  
*Facultat de Física, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Spain*

Jonathan R. Friedman and M. P. Sarachik  
*Department of Physics, City College of the City University of New York, New York, New York 10031*

R. Ziolo  
*Wilson Research Center, Xerox Corporation, Webster, New York 14580*  
 (Received 8 August 1996; revised manuscript received 4 November 1996)

We have measured the dc magnetization at low temperatures of tetragonal crystals of  $Mn_{12}$  acetate complex  $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$ , a material composed of a large (Avogadro's) number of identical magnetic molecules, each of spin 10. Exchange coupling between Mn ions within each molecule is very strong, while the interaction between molecules is negligible. A large, uniaxial anisotropy ( $\sim 60$  K) gives rise to a doubly degenerate ground state corresponding to spin projections of  $\pm 10$  along the easy axis ( $c$  axis); hysteretic behavior is found below a blocking temperature  $T_b \sim 3$  K. Based on measurements of oriented crystallites at temperatures between 1.7 and 3.2 K, we report strong evidence for resonant tunneling of the magnetization: periodic steps in the hysteresis loop, and periodic marked increases in the magnetic relaxation rate at the magnetic fields corresponding to these steps. A total of seven increases in the relaxation rate were found within the temperature range of our experiments with a period of 0.46 T; we suggest that many more such steps would be found at lower temperatures. We attribute these observations to thermally assisted resonant tunneling of the magnetization and propose a detailed model to account for our results. [S0163-1829(97)00709-1]

### BACKGROUND

The possibility of quantum tunneling of magnetization was first suggested in 1959 by Bean and Livingston,<sup>1</sup> has been revisited periodically,<sup>2</sup> and has recently become a subject of great interest. Guided by the concept of macroscopic quantum tunneling introduced by Caldeira and Leggett,<sup>3</sup> important theoretical progress was made in the late 1980's.<sup>4-6</sup>

Experimental evidence for tunneling has been reported by Awschalom and co-workers,<sup>7</sup> who have observed a resonance in the susceptibility of horse-spleen ferritin at very low temperatures; they attribute this to quantum coherent tunneling of the magnetization vector between two degenerate orientations in a double well potential. These results have received much attention and have elicited considerable debate.<sup>8</sup>

A great deal of effort has been devoted to obtaining experimental evidence of quantum tunneling of magnetization from measurements of magnetic relaxation. In many materials<sup>9</sup> the magnetic viscosity levels off to a constant, temperature-independent value below some crossover temperature, contrary to what one expects from classical (thermal) processes. This has been attributed to quantum-mechanical reversal of the magnetization. The occurrence of this phenomenon in a wide variety of systems strongly supports this interpretation, although relaxation measurements often do not lend themselves to rigorous comparison with theory.<sup>10</sup> The magnetic relaxation observed in most materials represents a statistical average over a large number of events broadly distributed in energy and time scale due to random factors such as particle size, making quantitative comparison with theory difficult; a notable exception is single-crystal

orthoferrite  $TbFeO_3$ , where exponential magnetic relaxation indicates a single energy barrier throughout the material.<sup>11</sup>

It is thus very desirable for relaxation measurements (and imperative for experiments on resonant absorption) to obtain samples containing magnetic clusters that are closely monodispersed. In this paper we present results on such a material,  $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$ , often referred to as  $Mn_{12}$  acetate, or simply  $Mn_{12}$ . Unlike most ensembles of magnetic clusters, the magnetic subunits of such a molecular crystal have unique, chemically determined properties: a macroscopic sample of  $Mn_{12}$  is composed of a large (Avogadro's) number of identical particles with the same magnetic properties and identical characteristic energies. Another important feature of this system is that while the spin of each cluster,  $S=10$ , is large for a molecular system, it is small relative to most superparamagnetic systems. This small spin value together with the system's large magnetocrystalline anisotropy yields an appreciable energy separation between spin levels, allowing the observation of a novel physical effect: resonant spin tunneling between matching levels on opposite sides of a potential barrier. By virtue of these features, the relaxation measurements described below provide very strong evidence for spin tunneling in  $Mn_{12}$ .

$Mn_{12}$  acetate has been the focus of a great deal of experimental<sup>12-21</sup> and theoretical<sup>22-24</sup> activity since it was first synthesized by Lis<sup>25</sup> in 1980. It contains four  $Mn^{4+}$  ( $S=3/2$ ) ions in a central tetrahedron surrounded by eight  $Mn^{3+}$  ( $S=2$ ) ions, as shown in the inset to Fig. 1. The Mn ions are coupled by superexchange through oxygen bridges; high-field and ac susceptibility experiments indicate an  $S=10$  ground state,<sup>16,17,20</sup> suggesting a simple picture of the magnetic order with all the outer spins pointing up and the four

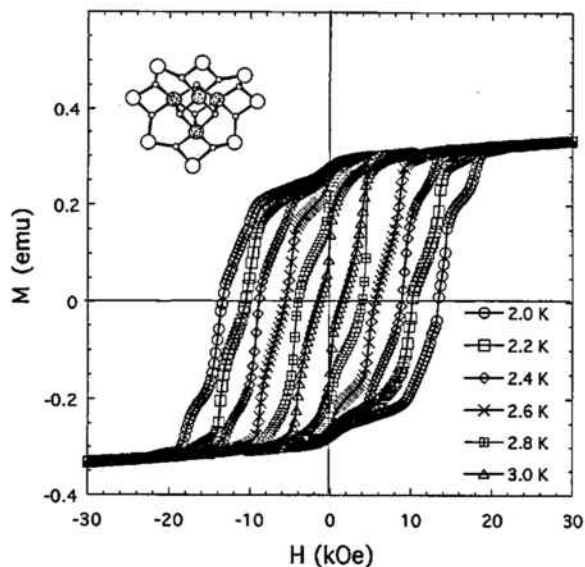


FIG. 1. Hysteresis loops at six temperatures of a  $\text{Mn}_{12}$  acetate sample oriented in paraffin. Inset: schematic diagram of  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ , taken from Ref. 18. Only the  $\text{Mn}^{4+}$  (large shaded circles),  $\text{Mn}^{3+}$  (large open circles), and oxygen (small circles) ions are shown.

inner ones pointing down.<sup>16,18,22</sup> These magnetic clusters crystallize into a tetragonal lattice, and magnetic interactions between them are thought to be negligible since the distance between Mn ions in neighboring molecules is at least 7 Å (Refs. 18 and 25) and the Curie temperature  $\approx 0.05$  K.<sup>13-15,20</sup> Experiments indicate a large magnetocrystalline anisotropy<sup>12-21</sup> and superparamagnetic behavior.<sup>12-18,20,21</sup> Hysteresis is observed<sup>13,18,19,21</sup> below a blocking temperature of about 3 K and ac susceptibility data as well as dc magnetic relaxation data have indicated a single characteristic relaxation time<sup>13,15,18,20,21</sup> that obeys an Arrhenius law down to 2.1 K,  $\tau = \tau_0 e^{\Delta E/k_B T}$ . Possible evidence for quantum tunneling at low temperatures has been cited by a number of authors.<sup>12-15,19</sup>

In this paper, we present details of experimental results<sup>26,27</sup> that provide strong evidence of resonant tunneling of the spin in  $\text{Mn}_{12}$  acetate complex. We base our conclusions on the observation of periodic steps in the hysteresis loop and periodic marked increases in the magnetic relaxation rate at the magnetic fields corresponding to these steps. We report increases in the relaxation rate that are periodic in magnetic induction, with a period of 0.46 T. Seven maxima have been found within the temperature range of our experiments (down to 1.7 K) and we suggest that experiments to lower temperatures will demonstrate that there are a total of  $2S+1=21$  such steps. We attribute our observations to thermally assisted resonant tunneling in a double well potential<sup>12,15</sup> and propose a detailed model that quantitatively accounts for the effects. Our experimental results have recently been confirmed in measurements of a single crystal.<sup>28</sup>

#### SAMPLES AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

$\text{Mn}_{12}$  acetate was prepared following the published procedure of Lis.<sup>25</sup> Agreement between a measured x-ray powder

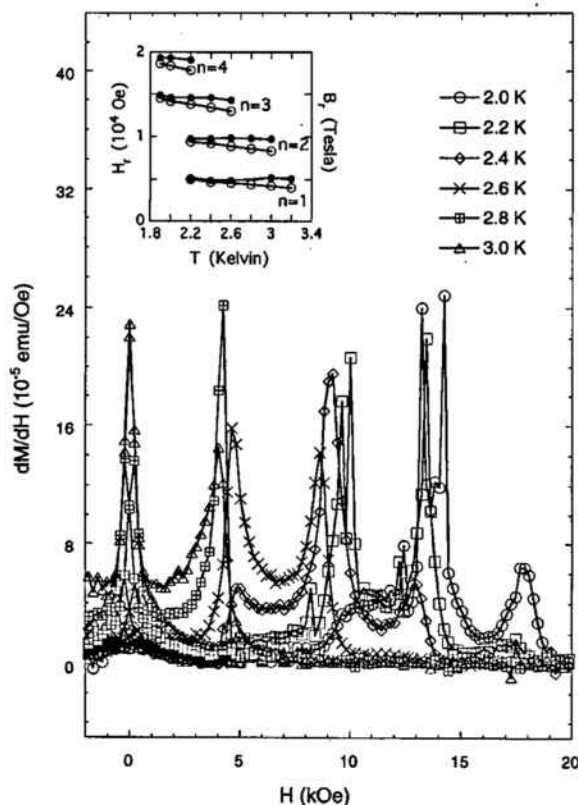


FIG. 2. The slope,  $dM/dH$ , of the curves of Fig. 1 as a function of magnetic field  $H$ . The inset shows the external magnetic field  $H$  (open symbols) and internal magnetic induction  $B = H + 4\pi M$  (closed symbols) at which the maxima occur, plotted as a function of temperature.

pattern and one calculated from the published single-crystal data<sup>25</sup> confirmed the compound's identity; impurities are estimated to be less than 5%. The first specimens, in the form of small elongated crystallites, were oriented in a large magnetic field as described in Ref. 26.

The dc magnetization was measured between 1.7 and 15 K using commercial magnetometers equipped with a 55-kOe magnet. Measurements were taken for samples mounted with their easy axes at various angles with respect to the field. We estimate that the angle between the easy axis and the field direction was determined to within  $\pm 5\%$ .

#### EXPERIMENTAL RESULTS

The experimental data are shown in Figs. 1-5. For a sample oriented in paraffin, Fig. 1 shows hysteresis loops at six temperatures between 2 and 3 K as a function of magnetic field taken with the field applied along the easy axis of the sample. As expected, the area enclosed within the hysteresis loops is found to increase as the temperature is reduced. We call attention to the unexpected steps that are clearly evident. As one proceeds around the loop, steps occur as the magnetic field is increased from zero, no noticeable steps occur when the field is reduced back to zero, steps occur once more as the field is raised in the opposite direction, and so on. In short, steps are seen when the field in-



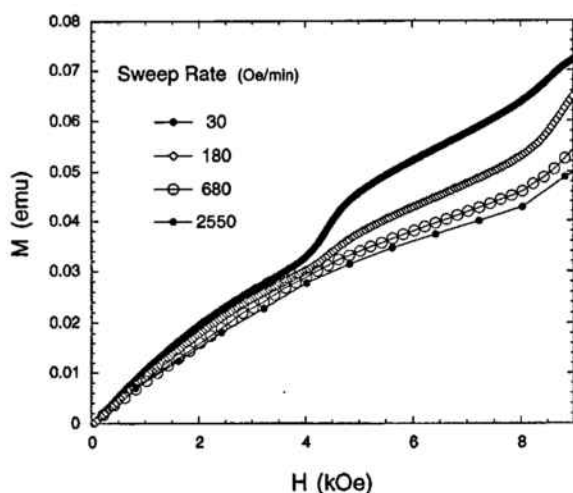


FIG. 3. First magnetization (i.e., initial magnetization after cooling the sample in zero field) of  $Mn_{12}$  acetate as a function of magnetic field for different sweep rates, as labeled, at 2.4 K. (Sample oriented in Stycast 1266).

creases in either direction, and they are absent when the field is decreased. Samples of oriented powder frozen in toluene as well as single crystals exhibited similar, but sharper steps. Powdered control samples that were not oriented during preparation showed smooth hysteresis loops with no steps (except for a "pinched" shape near zero field), a clear indication that the steps are associated with the orientational ordering.

Close examination of the data of Fig. 1 reveals that, despite the apparent complexity, the steps occur at specific values of magnetic field that are approximately independent of the temperature. This is clearly demonstrated in Fig. 2, where we plot the derivative  $dM/dH$  as a function of field  $H$ . As shown in the inset to Fig. 2, a careful analysis shows that the external field  $H$  for each step does shift slightly with temperature, and it is instead the magnetic induction internal

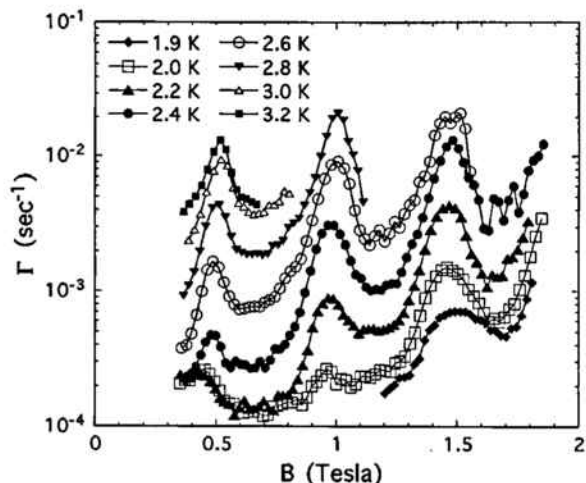


FIG. 4. For a sample oriented in Araldite, the decay rate  $\Gamma$  as a function of internal field  $B$ . Here  $\Gamma$  is deduced from Eq. (1) and the slopes ( $dM/dH$ ) of the measured hysteresis loops.

to the sample,  $B = H + 4\pi M$ , that remains fixed. This is not unreasonable, since the local mean field at each molecular site is  $B$ . The steps (or maxima) occur at equal intervals of magnetic induction of approximately 0.46 T. We have observed seven such maxima (including the one at zero field) and additional ones are expected at lower temperatures.

Figure 1 indicates interesting changes that occur with temperature: as temperature is lowered, new steps arise out of the saturation curve while others that are clearly observable at higher temperatures become less pronounced. These "frozen" steps can be recovered when the magnetic field is swept more slowly, as can be seen in Fig. 3, where first-magnetization data at 2.4 K is shown at several different sweep rates.

The periodic steps in the hysteresis loop, which are accompanied by dips in the blocking temperature at the same magnetic fields,<sup>26</sup> imply that the relaxation rate is significantly faster whenever the magnetic induction is an integer multiple of 0.46 T. This was confirmed through direct measurements of the relaxation at various fields and temperatures.<sup>27</sup> Here we further illustrate the periodic nature of the decay rate in the following way. If one assumes that for a given fixed field, the magnetization approaches its equilibrium value  $M_{eq}(H)$  exponentially, i.e.,  $M(H,t) = M_{eq}(H)\{1 - \exp(-\Gamma t)\}$ , one can write

$$dM/dt = (dM/dH)(dH/dt) = \Gamma\{M_{eq}(H) - M(H,t)\}. \quad (1)$$

Using the measured value  $M(H,t)$  of the magnetization, the measured equilibrium magnetization  $M_{eq}(H)$ , and the known fixed sweep rate  $dH/dt = 10$  Oe/s, one can estimate the decay rate  $\Gamma$  at each temperature from the derivative ( $dM/dH$ ) of the hysteresis loops. The resulting  $\Gamma$  plotted in Fig. 4 shows clear, periodic maxima in the relaxation rate as a function of magnetic induction  $B$ .

Studies of the magnetization were also made for several fixed angles between the easy axis of magnetization of an oriented sample and the external magnetic field  $H$ . The magnetization is shown in Fig. 5(a) as a function of the internal field  $B$  for angles  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ , and  $60^\circ$ . These curves, as well as their derivatives  $dM/dB$  plotted as a function of  $B$  in Fig. 5(b), indicate that the fields at which enhanced relaxation occurs depends on angle. On the other hand, Fig. 5(c) shows clearly that the maxima in  $dM/dB$  always occur at specific values of longitudinal component of the induction  $B \cos \theta$ . It is important to note that our control sample, composed of crystallites that are randomly oriented with respect to the field direction, has a continuous distribution of longitudinal fields  $B \cos \theta$  giving rise to a distribution of resonant fields and smooth hysteresis loops, consistent with our observations. In orientationally disordered samples the steps are smeared out, making them unobservable.

Our experimental findings for orientationally ordered samples of  $Mn_{12}$  acetate complex can be summarized as follows. (1) Steps are observed in the hysteresis loop with increasing field at equal intervals of 0.46 T; no steps occur as the field is decreased. (2) The magnetic relaxation rate exhibits maxima at these fields. (3) New steps appear at higher fields as the temperature is reduced while steps at lower fields become less apparent. These "frozen" steps can be

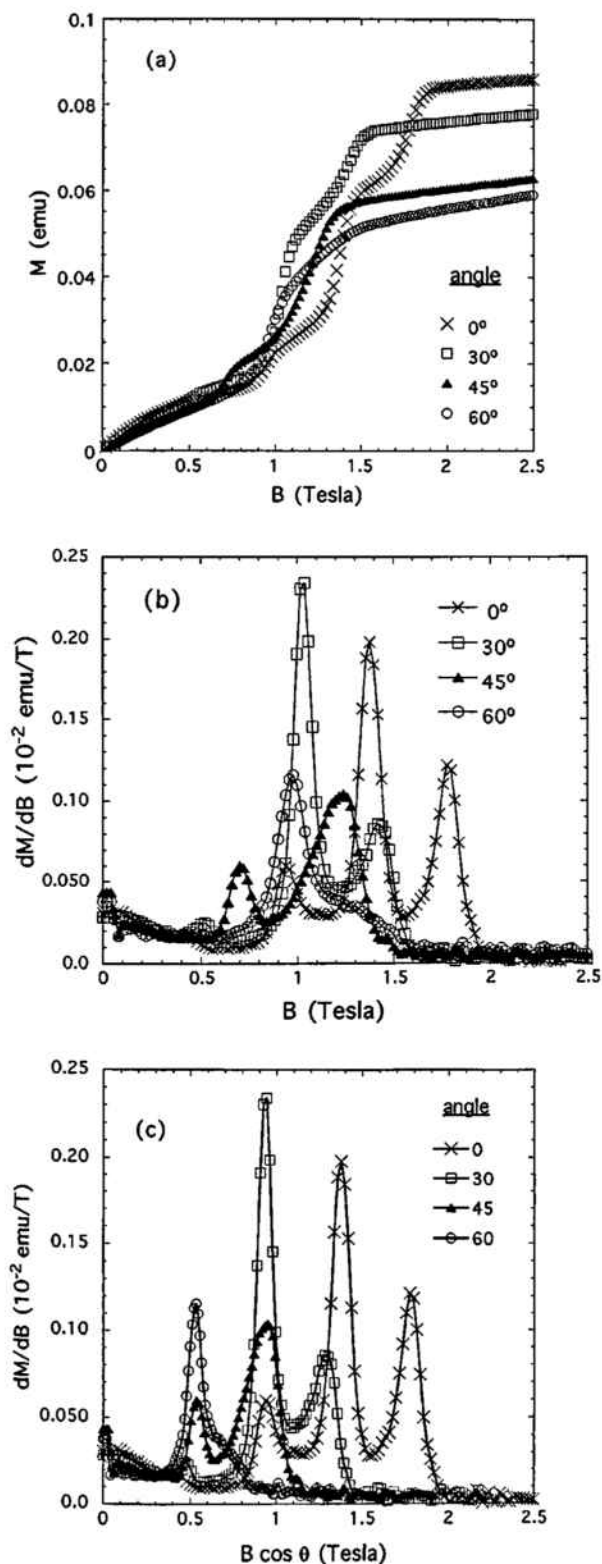


FIG. 5. (a) Magnetization as a function of the magnetic induction  $B$  for different angles  $\theta=30^\circ$ ,  $45^\circ$ , and  $60^\circ$  between the external magnetic field and the easy axis of the sample. (b) The derivative  $dM/dB$  of the curves shown in (a), plotted as a function of  $B$ . (c) The derivative  $dM/dB$  of the curves shown in (a), plotted as a function of  $B \cos \theta$ . (Samples oriented in Araldite).

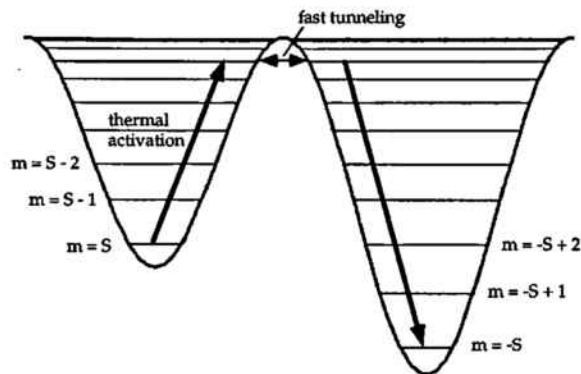


FIG. 6. Schematic diagram illustrating the proposed thermally assisted resonant tunneling process (after Ref. 15). On resonance, the system is thermally activated within the metastable left well to an excited state near the top of the energy barrier, where it rapidly tunnels to the right well.

recovered by reducing the field sweep rate. (4) Studies for several orientations of the magnetic field with respect to the easy axis of the sample demonstrate that these effects are periodic with *longitudinal* field, that is, the component of the field parallel to the easy axis of the sample.

#### PROPOSED MODEL

We attribute our observations to thermally assisted resonant tunneling between quantum spin states in  $Mn_{12}$ . We will discuss in detail a simple model that is consistent with all of the data described above.

Strong uniaxial magnetic anisotropy determines that each molecule of  $Mn_{12}$  has a doubly degenerate spin ground state in zero field. An anisotropy barrier separates these ground states, which correspond to the spin being parallel ( $m=S$ ) or antiparallel ( $m=-S$ ) to the  $c$  (easy) axis; a magnetic field breaks the symmetry making one state a true ground state. This is shown in Fig. 6, where the energy levels correspond to different projections of the spin along the easy axis. We propose that tunneling from the metastable left-hand well is induced when its energy levels coincide with energy levels in the right-hand well. In this picture, each step in the magnetization corresponds to such a resonance. Furthermore, following the suggestion of Novak and Sessoli,<sup>15</sup> we believe that the relaxation process is thermally assisted, with the tunneling primarily occurring between high-lying excited states where the tunneling rate is fastest. Figure 6 illustrates this process: the system is thermally activated to a fast-tunneling level near the top of the barrier, tunnels across and then spontaneously decays into the ground state in the right well. On resonance, this process then produces an effective reduction in the energy barrier. In contrast, for magnetic fields that do not correspond to resonant tunneling, the expected classical relaxation rate is determined by thermal transitions over the full barrier  $U(H) = U(B)[1 - B/B_c]^2$  with  $B_c \approx 10$  T.

The simplest Hamiltonian for this system is

$$H = -DS_z^2 - g\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}, \quad (2)$$

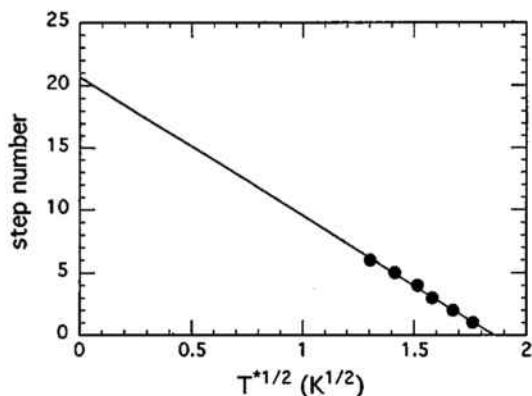


FIG. 7. Step number plotted as a function  $(T^*)^{1/2}$ . Here  $T^*$  is the temperature at which a step first appears, and is assumed to be proportional to the barrier height.

where  $D$  represents the anisotropy energy that breaks the zero-field Zeeman degeneracy. (We assume that the exchange interactions within the molecule are so large that it can be treated as a single spin-10 object.) If the field is applied along the easy axis, the eigenstates of this Hamiltonian are  $|S, m\rangle$ , where  $S$  is the total spin and  $m$  is the corresponding magnetic quantum number. A simple calculation reveals that the field at which the state  $|S, m\rangle$  (in the left well) coincides in energy with the state  $|S, -m+n\rangle$  (in the right well), is

$$B_{m, -m+n} = -\frac{Dn}{g\mu_B}. \quad (3)$$

Thus, steps occur at even intervals of field, as observed. It is important to note that this result, Eq. (3), is independent of  $m$ , implying that all levels in the left well come into resonance with levels in the right well at the same values of magnetic field. In other words, within this model, whenever the field is tuned to a step, each state in the left well coincides with a state in the right well. Given that a step occurs every 0.46 T, Eq. (3) yields  $D/g = 0.21 \text{ cm}^{-1}$ , consistent with the published values of  $D \sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$  and  $g \sim 1.9$  obtained from high-field and electron spin resonance (ESR) experiments.<sup>16,17</sup> As a further check, we estimate that the anisotropy barrier at zero field is  $g(D/g)S^2 \sim (1.9)(0.21 \text{ cm}^{-1})(100) = 41 \text{ cm}^{-1} = 59 \text{ K}$ , consistent with values of  $\approx 61\text{--}69 \text{ K}$  deduced from other measurements.<sup>12-15,18,20,21</sup>

For an  $S=10$  system, there should be  $2S+1=21$  steps ( $n=0$  to 20), the last corresponding to the elimination of the barrier. One can estimate the total number of steps expected from the data of Fig. 1 by noting the temperature at which a step first appears. This temperature,  $T^*$ , is a rough measure of the barrier height and should decrease as  $\approx (B-B_c)^2$ . Since the step number  $n$  is proportional to  $B$ , one expects  $T^* \approx (n-n_c)^2$ . Figure 7 shows the step number plotted as a function  $(T^*)^{1/2}$ . The linear fit extrapolates to  $n_c \approx 20.6$  at zero temperature, consistent with 21 steps (counting  $n=0$ ). Measurements at lower temperatures are needed to observe the higher-numbered steps; we estimate that step No. 19 should become apparent at around 10 mK and 8.74 T.

Since the Hamiltonian, Eq. (2), commutes with  $S_z$ , this simple form does not allow any tunneling at all. Tunneling

TABLE I. Tunneling rates for different  $m$  values calculated from Eq. (4), taken from Ref. 31, with  $s=10$ , and  $B_{\text{trans}}=0.01 \text{ T}$  and  $D=0.41 \text{ cm}^{-1}$ .

$m$	Tunneling rate (Hz)
1	$3.2 \times 10^8$
2	$1.1 \times 10^5$
3	$3.5 \times 10^0$
4	$2.3 \times 10^{-5}$
5	$4.7 \times 10^{-11}$
6	$3.7 \times 10^{-17}$
7	$1.2 \times 10^{-23}$
8	$1.7 \times 10^{-30}$
9	$1.1 \times 10^{-37}$
10	$2.11 \times 10^{-45}$

must derive from off-diagonal terms in the Hamiltonian. Magnetic tunneling is most often attributed to the presence of a transverse component in the magnetocrystalline anisotropy tensor. Time-reversal symmetry requires that such an anisotropy must appear as an even power of the spin operator:  $H' \sim aS_x^{2n} + bS_y^{2p}$ , where  $n$  and  $p$  are integers.  $\text{Mn}_{12}$  has tetragonal symmetry, so that the lowest order transverse term is  $H' = k(S_x^4 + S_y^4)$ , which can be rewritten as  $H' = k/8(S_+^4 + S_-^4) + (\text{terms that produce no transitions})$ , where  $S_+$  and  $S_-$  are the usual spin raising and lowering operators.<sup>23,24</sup> This form only allows transitions that obey the selection rule  $\Delta m = \pm 4q$  (integer  $q$ ). This would, in turn, prohibit every other step: for whenever the system is tuned to an odd numbered step (e.g.,  $n=1$ ), the levels in resonance are always matched even/odd and odd/even (e.g.,  $10/-9$ ,  $9/-8$ ,  $8/-7, \dots$ ), yielding a forbidden, odd  $\Delta m$  for all matched levels.

On the other hand, the data indicate that all steps are observed and none are forbidden.<sup>29</sup> A possible source of tunneling, one that does not prohibit any steps, could be a small transverse magnetic field, perhaps of dipolar or hyperfine<sup>24,30</sup> origin. A transverse field would give rise to a perturbative term,  $H' = -g\mu_B B_{\text{trans}} S_x = -g\mu_B B_{\text{trans}} (\frac{1}{2})(S_+ + S_-)$ , which allows all transitions  $\Delta m = \pm 1q$ , prohibiting no steps.

The tunneling rate of a large uniaxial spin in the presence of a transverse magnetic field has been calculated by Garanin<sup>31</sup> in zero longitudinal field at  $T=0$ . The tunnel splitting  $E_m$  of two degenerate states with spin projections  $\pm m$  is given by

$$\Delta E_m = \frac{2D}{[(2m-1)!]^2} \frac{(S+m)!}{(S-m)!} \left(\frac{\hbar}{2D}\right)^{2m} \quad (4)$$

with  $\hbar = g\mu_B B_{\text{trans}}$ . Using an estimated 0.01 T for the transverse field and the value of  $D$  determined from our experiments, Eq. (4) yields the tunneling rates listed in Table I. The tunneling rates are very broadly distributed, with the rates of adjacent level crossings differing by several orders of magnitude. These results imply that tunneling from the ground states and first few excited states is negligible, while the tunneling between states near the top of the wells is so rapid that they are equivalent to a short. We contend that tunneling is strongly dominated by one or two levels near the top of the well, and the time rate of decay is determined by the time

required to repopulate these levels. Hence, on resonance the effective energy barrier is reduced: the system no longer needs to be thermally activated to the top of the barrier, but only to a fast-tunneling level at a somewhat lower energy, as illustrated in Fig. 6. The dips<sup>26</sup> found in the blocking temperature can be interpreted as drops in the effective energy barrier, consistent with this picture. If this model is correct in detail, the decay rate may not be sensitive to the precise value of transverse field, being instead determined by the time required for thermal activation to the level that dominates the tunneling. One might expect abrupt changes in the relaxation rate at particular values of the transverse field, when the dominant tunneling process crosses over from one level to another.

The data of Fig. 1 indicate that temperature plays an important role in the relaxation process. Steps in the hysteresis loop at small fields are quite pronounced at 2.9 K, and gradually fade as the temperature is lowered. This is consistent with tunneling from excited states near the top of the potential well. As the temperature is decreased, the levels near the top of the metastable well become depopulated and the transition rate decreases.

Friedman and Chudnovsky<sup>32</sup> have calculated the effect of a transverse magnetic field on the values of longitudinal field for which the level crossings occur. Their results indicate that for any value of  $B_{\text{trans}}$  the change in the resonance condition, Eq. (3), for the longitudinal field  $B_{\text{long}}$  at which a resonance occurs, is exactly zero up to fourth order in perturbation theory, and no appreciable change in the "resonant" longitudinal field is expected. This is borne out by the data shown in Fig. 5: while the transverse magnetic field  $B \sin \theta$  changes as the easy axis of the sample is tilted with respect to the direction of the magnetic field, the values of the longitudinal field  $B \cos \theta$  at which the resonances occur remains fixed.

An alternative model of the relaxation process in this system has been proposed by Burin, Prokof'ev, and Stamp<sup>33,34</sup> in which the relaxation proceeds via flip-flop transitions induced by dipolar coupling between  $\text{Mn}_{12}$  clusters. As discussed above, the energy levels on the two sides of the barrier coincide when the field is tuned to resonance. These authors suggest that the decay of the magnetization in the right-hand well generates energy quanta that precisely match the energies needed to raise a neighboring spin to excited levels in the left-hand metastable well, thus promoting relaxation at resonant values of the external field. This process involves the exchange of virtual photons since it is mediated by dipolar interactions. We note that the Curie-Weiss temperature, a measure of the dipolar interaction strength, is about 0.05 K for  $\text{Mn}_{12}$ , and one might thus expect interactions between spins to be negligible compared to spin-phonon couplings at measuring temperatures of 2 or 3 K. On the other hand, the anomalously small Arrhenius prefactor<sup>13,14,18,20</sup> found experimentally may indicate that spin-phonon relaxation times are uncharacteristically slow in this system, making it possible for dipolar interactions to be the dominant process. Measurements in similar materials in which the magnetic clusters are further apart could provide a test of this model.

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

The proposed model of field-tuned, thermally assisted resonant tunneling out of a metastable spin state is consistent with the experimental observations: (1) Resonant tunneling causes the transition rate to increase at values of the magnetic field that yield energy level crossings in the two wells. (2) When the field is reduced from saturation, no steps are seen because the spin is already in the lower-energy potential well. When the field is reduced to near zero or reversed, the populated spin states becomes metastable allowing resonant transitions and the corresponding steps. (3) The higher-numbered steps have progressively faster magnetic relaxation times because the anisotropy barrier is lowered by the applied field. Therefore, lower temperatures are needed to observe them. (4) The recovery of frozen steps as the field sweep rate is reduced can be understood qualitatively. If the field is swept too fast, not enough time is spent in the region of a step, and no appreciable relaxation occurs; the step is "frozen out." It will appear when the sweep rate is sufficiently slow that the time spent within the region of the step is comparable to its characteristic relaxation time.

The fact that none of the transitions appear to be forbidden suggests that the tunneling does not originate from the magnetocrystalline anisotropy, but rather from some transverse field that may be hyperfine or dipolar in origin. Based on the calculation of Garanin<sup>31</sup> for the tunneling in such a double well potential (in zero longitudinal field at  $T=0$ ), we further suggest that the tunneling is dominated by very few (perhaps one) pair of matched levels near the top of the barrier. Studies as a function of externally applied transverse magnetic field are currently underway to test this model.

To our knowledge, this is the first observation of magnetization steps at an ordered set of fields within a hysteresis loop. Similar steps, which occur, however, with both increasing and decreasing field, have been seen in some other systems. These include dilute magnetic semiconductors with antiferromagnetically coupled spin pairs<sup>35,36</sup> and  $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$ , a paramagnetic molecular ring of  $\text{Fe}^{3+}$  ions that order antiferromagnetically.<sup>37</sup> These steps are found in a regime where the magnetization is reversible and mark the points when the field induces the total spin to change between discrete values. In contrast, for  $\text{Mn}_{12}$  there are no stable, stationary magnetization values other than equilibrium, and the system will always relax toward its equilibrium value; however, it does so most rapidly at periodic values of magnetic field that correspond to level crossings. Furthermore, treating our observed steps as due to total-spin transitions yields an unphysically low exchange constant of less than 1 K for  $\text{Mn}_{12}$ .

More similar to the present work are steps that have been observed in dilute paramagnetic systems, where the steps mark transitions between states within the same spin manifold.<sup>38-40</sup> The essential difference between all of these systems and  $\text{Mn}_{12}$  is that they all have a positive anisotropy parameter  $D$  and so have no magnetic metastability, no hysteresis and no possibility of tunneling. Steps have been found in other hysteretic systems,<sup>41,42</sup> but these occur at irregular fields that depend on the details of the measurement, such as the field sweep rate or temperature, and are attributed to the motion of domain walls.

In summary, we report the observation of periodic steps in the hysteresis loop, and periodic maxima in the relaxation rate of oriented crystallites of  $Mn_{12}$  acetate complex. These effects are strong evidence for thermally assisted resonant tunneling of the magnetization between different quantum spin states in this high-spin molecular magnet. Our data bear an interesting resemblance to the macroscopic resonant tunneling recently reported between energy levels in different fluxoid wells of a weakly damped superconducting quantum interference device.<sup>43</sup> We attribute our observation of quantum-mechanical effects on a macroscopic scale to the presence of a large (Avogadro's) number of identical molecules with their easy axes all oriented in the same direction.

Thomas *et al.*<sup>28</sup> have recently observed similar steps in the magnetization of  $Mn_{12}$  which they, as well as Stamp<sup>44</sup>

and Chudnovsky,<sup>45</sup> attribute to resonant spin-tunneling in a double well potential.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We are greatly indebted to Eugene Chudnovsky for numerous discussions, and for his continued participation and interest in this work. We thank J. Maciejewski for her participation in fabricating the samples. We thank A. L. Burin and Snezana Bogdanovic for many useful discussions, and Dariusz Przybylski for assistance in preparing some control samples. The work at City College was supported by the U.S. Air Force of Scientific Research under Grant No. F49620-92-J-0190.

\*On leave from the University of Zaragoza.

<sup>1</sup>C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **30**, 120S (1959).

<sup>2</sup>See, for example, T. Egami, *Phys. Status Solidi A* **20**, 157 (1973); B. Barbara, G. Fillion, D. Gignoux, and R. Lemaire, *Solid State Commun.* **10**, 1149 (1973); O. Bostanjoglo and H. P. Gemund, *Phys. Status Solidi A* **17**, 115 (1973); **48**, 41 (1978); J. A. Baldwin, Jr., F. Milstein, R. C. Wong, and J. L. West, *J. Appl. Phys.* **48**, 2612 (1977); W. Riehemann and E. Nembach, *J. Appl. Phys.* **55**, 1081 (1984); **57**, 476 (1986).

<sup>3</sup>A. O. Caldeira and A. J. Leggett, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 211 (1981); *Ann. Phys. (N.Y.)* **149**, 374 (1983).

<sup>4</sup>E. M. Chudnovsky and L. Gunther, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 661 (1988); *Phys. Rev. B* **37**, 9455 (1988).

<sup>5</sup>M. Enz and R. Schilling, *J. Phys. C* **19**, 1765 (1986).

<sup>6</sup>J. L. van Hemmen and A. Süto, *Europhys. Lett.* **1**, 481 (1986); *Physica B* **141**, 37 (1986).

<sup>7</sup>D. D. Awschalom, D. P. DiVincenzo, and J. F. Smyth, *Science* **258**, 414 (1992); S. Gider, D. D. Awschalom, T. Douglas, S. Mann, and M. Chaprala, *Science* **268**, 77 (1995), and references therein.

<sup>8</sup>J. Tejada, *Science* **272**, 424 (1996); A. Garg, *ibid.* **272**, 424 (1996); S. Gider, D. D. Awschalom, D. P. DiVincenzo, and D. Loss, *ibid.* **272**, 425 (1996).

<sup>9</sup>See, for example, J. Tejada, X. X. Zhang, and E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev. B* **47**, 14 977 (1993); J. Tejada and X. X. Zhang, *J. Appl. Phys.* **73**, 6709 (1995); J. Tejada and X. X. Zhang, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 1815 (1995); C. Paulsen, L. C. Sampaio, B. Barbara, R. Tucoulou-Tachoueres, D. Fruchard, A. Marchand, J. L. Tholence, and M. Uehara, *Europhys. Lett.* **19**, 643 (1992); J. I. Arnaudas, A. del Moral, D. de la Fuente, and P. A. J. de Groot, *Phys. Rev. B* **47**, 11 924 (1993); M. M. Ibrahim, S. Darwish, and M. S. Seehra, *ibid.* **51**, 2955 (1995).

<sup>10</sup>See, for example, L. Gunther, in *Quantum Tunneling of Magnetization*, edited by L. Gunther and B. Barbara (Kluwer, Dordrecht, 1995), p. 413.

<sup>11</sup>X. X. Zhang, J. Tejada, A. Roig, O. Nikolov, and E. Molins, *J. Magn. Magn. Mater.* **137**, L235 (1994); J. Tejada, X. X. Zhang, A. Roig, O. Nikolov, and E. Molins, *Europhys. Lett.* **30**, 227 (1995).

<sup>12</sup>B. Barbara, W. Wernsdorfer, L. C. Sampaio, J. G. Park, C. Paulsen, M. A. Novak, R. Ferré, D. Mailly, R. Sessoli, A. Caneschi, K. Hasselbach, A. Benoit, and L. Thomas, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 1825 (1995).

<sup>13</sup>C. Paulsen and J.-G. Park, in *Quantum Tunneling of Magnetization* (Ref. 10), p. 189.

<sup>14</sup>C. Paulsen, J.-G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, and A. Caneschi, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 379 (1995).

<sup>15</sup>M. A. Novak and R. Sessoli, in *Quantum Tunneling of Magnetization* (Ref. 10), p. 171.

<sup>16</sup>A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, and M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5873 (1991).

<sup>17</sup>R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1804 (1993).

<sup>18</sup>R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. A. Novak, *Nature* **365**, 141 (1993).

<sup>19</sup>C. Paulsen, J.-G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, and A. Caneschi, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 1891 (1995).

<sup>20</sup>M. A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, and D. Gatteschi, *J. Magn. Magn. Mater.* **146**, 211 (1995).

<sup>21</sup>R. Sessoli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **274**, 145 (1995).

<sup>22</sup>J. Villain, F. Hartmann-Boutron, R. Sessoli, and A. Rettori, *Europhys. Lett.* **27**, 159 (1994).

<sup>23</sup>P. Politi, A. Rettori, F. Hartmann-Boutron, and J. Villain, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 537 (1995).

<sup>24</sup>F. Hartmann-Boutron, P. Politi, and J. Villain, *Int. J. Mod. Phys.* **10**, 2577 (1996).

<sup>25</sup>T. Lis, *Acta Cryst. B* **36**, 2042 (1980).

<sup>26</sup>J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, J. Maciejewski, and R. Ziolo, *J. Appl. Phys.* **79**, 6031 (1996); J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830 (1996).

<sup>27</sup>J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, J. Bartolome, J. Tejada, and R. Ziolo, *Europhys. Lett.* **35**, 301 (1996).

<sup>28</sup>L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara, *Nature* **383**, 145 (1996).

<sup>29</sup>Recent pulsed-field experiments performed at near 1.5 K indicate the presence of at least 12 steps, more than half the steps predicted by the model [S. Foner (private communication)]. This observation eliminates the possibility that half the steps are missing.

<sup>30</sup>N. V. Prokof'ev and P. C. E. Stamp, *J. Low Temp. Phys.* **104**, 143 (1996).

<sup>31</sup>D. A. Garanin, *J. Phys. A* **24**, L61 (1991).

<sup>32</sup>J. R. Friedman and E. Chudnovsky (private communication).

<sup>33</sup>A. L. Burin, N. V. Prokof'ev, and P. C. E. Stamp, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3040 (1996).

- <sup>34</sup>A. L. Burin (private communication).
- <sup>35</sup>S. Foner, Y. Shapira, D. Heiman, P. Becla, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, *Phys. Rev. B* **39**, 11 793 (1989).
- <sup>36</sup>Y. Shapira, *J. Appl. Phys.* **67**, 5090 (1990).
- <sup>37</sup>K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 823 (1994).
- <sup>38</sup>J. J. Smit, L. J. de Jongh, D. de Klerk, R. L. Carlin, and C. J. Conner, *Physica* **86-88B**, 1147 (1977); J. J. Smit, H. J. van Wijk, L. J. de Jongh, and R. L. Carlin, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 158 (1979).
- <sup>39</sup>F. Varret, Y. Allain, and A. Miedan-Gros, *Solid State Commun.* **14**, 17 (1974).
- <sup>40</sup>V. Bindilatti, A. N. Anisimov, N. F. Oliveira, Y. Shapira, M. Goiran, F. Yang, S. Isber, M. Averous, and M. Demianiuk, *Phys. Rev.* **50**, 16 464 (1994); S. Isber, M. Averous, Y. Shapira, V. Bindilatti, A. N. Anisimov, N. F. Oliveira, V. M. Orera, and M. Demianiuk, *ibid.* **51**, 15 211 (1995).
- <sup>41</sup>M. Uehara, B. Barbara, B. Dieny, and P. C. E. Stamp, *Phys. Lett.* **114A**, 23 (1986).
- <sup>42</sup>A. Paduan-Filho, C. C. Becerra, V. B. Barbeta, Y. Shapira, J. Campo, and F. Palicio, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 1925 (1995).
- <sup>43</sup>R. Rouse, S. Han, and J. E. Lukens, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1614 (1995).
- <sup>44</sup>P. C. E. Stamp, *Nature* **383**, 125 (1996).
- <sup>45</sup>E. Chudnovsky, *Science* **274**, 938 (1996).

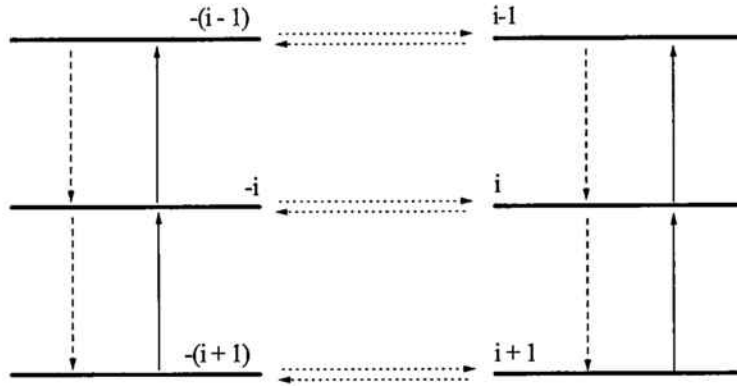


Figura 3.2: Esquema de de las posibles transiciones entre niveles.

### 3.1.2 Modelo teórico de la relajación

#### 3.1.2.a Descripción del modelo

Con los ingredientes fundamentales en estos sistemas se puede plantear un simple modelo teórico basado únicamente en la ecuación de balance de las poblaciones de los diferentes niveles. En la figura 3.2 se ilustran las posibles transiciones entre niveles.

La ecuación diferencial que describe la población de cada nivel ( $N_i$ ) es

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = \sum_{j \neq i} P_{ji} N_j(t) - N_i(t) \sum_{j \neq i} P_{ij} \quad (3.2)$$

donde  $P_{ij}$  es la probabilidad de transición en los niveles  $i \rightarrow j$ . Esta probabilidad viene dada por:

- Transiciones térmicas

$$P_{ij} = \left\{ \begin{array}{ll} \Gamma_0 & \text{si } E_i \geq E_j \\ \Gamma_0 e^{-(E_j - E_i)/T} & \text{si } E_i < E_j \end{array} \right\} * [\delta_{i,j+1} + \delta_{i,j-1}] \quad (3.3)$$

donde sólo son permitidas transiciones con una variación del momento de  $\pm 1$ .

- Transiciones cuánticas La probabilidad de efecto túnel por un determinado nivel debe tener en cuenta el ensanchamiento debido a la anchura

Boltzmann de los niveles. Dicha probabilidad se puede expresar (de acuerdo con Garg [29] pero en una notación ligeramente diferente):

$$P_{ii} = \frac{\Delta_i^2}{\hbar\Gamma_0} \quad (\text{para } \Delta'_m \ll \Gamma_0) \quad (3.4)$$

donde la expresión para el “splitting”,  $\Delta_{ii}$  a un campo nulo se ha tomado de [30]:

$$\Delta_i = \frac{2D}{[(2i-1)!]^2} \frac{(S+i)!}{(S-i)!} \left(\frac{H_x}{2D}\right)^{2i} \quad (3.5)$$

siendo  $j = -i - n$ .

La expresión para el “splitting” anterior proviene del hamiltoniano

$$\mathcal{H} = -DS_Z^2 - H_Z S_Z - H_X S_X \quad (3.6)$$

donde por simplicidad se han eliminado otros posibles términos de orden superior.

### 3.1.2.b Resultados

Resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales dado por 3.2 (véase apéndice A, página 121) se puede obtener la evolución de la magnetización con el tiempo para diferentes temperaturas y campos. Los resultados a cualquier temperatura y campo muestran que las relajaciones son exponenciales en la ventana temporal de los experimentos.

En la figura 3.3 aparece el logaritmo del ritmo de relajación en función del inverso de la temperatura para diferentes campos perpendiculares,  $H_X$ . Se observan dos regímenes, a alta temperatura dicho logaritmo es lineal y a baja temperatura es constante. Estas situaciones corresponden al paso por la parte superior de la barrera y al paso por el nivel fundamental, respectivamente. A medida que el campo perpendicular aumenta, la temperatura que separa ambos regímenes aumenta. Esta temperatura es la temperatura de “crossover”.

La figura 3.4 muestra la barrera efectiva,  $U_{ef} \equiv \frac{d \ln(\Gamma)}{d(1/T)}$ , en función de la temperatura para los mismos campos. Esta figura ilustra aún mejor el efecto: a alta temperatura la barrera efectiva es aproximadamente igual a la barrera total y va disminuyendo como correspondería para un sistema clásico; a baja temperatura  $U_{ef}$  es cero y se tunelea por el estado fundamental. Analizando la anchura de la transición desde  $U_{ef} \sim U$  hasta  $U_{ef} \sim 0$  se



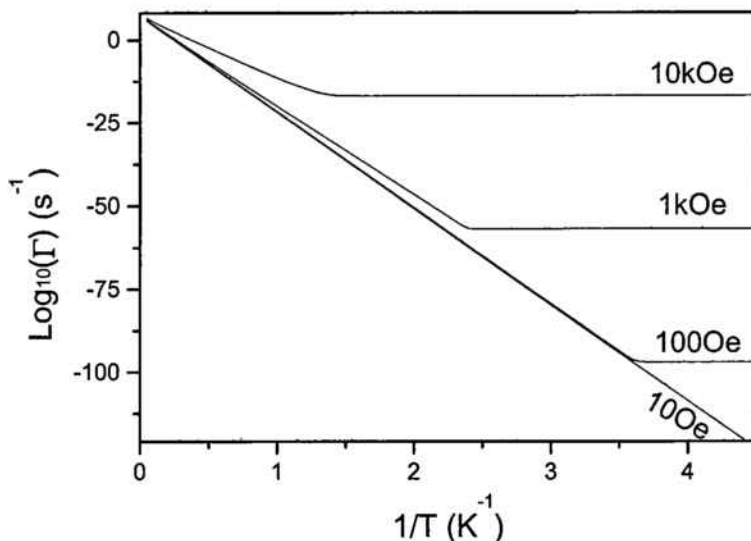


Figura 3.3: Ritmo de relajación en función de la temperatura para diferentes campos perpendiculares,  $H_x$ .

puede ver que, a altos campos transversales, la transición es suave. Es decir, al disminuir la temperatura, el nivel responsable de efecto túnel va pasando a ser, consecutivamente, cada uno de los niveles hasta llegar al fundamental. Sin embargo, a bajo campo, la transición es abrupta, pasando de relajarse por encima de la barrera a pasar por efecto túnel por el fundamental. Este fenómeno aparece más claramente en [31] donde se resuelve un modelo similar en el límite de espín infinito. En este artículo se predice que dicha transición puede asemejarse a una transición de segundo orden a bajo campo y de primer orden a alto campo.

La dependencia del ritmo de relajación con el campo transversal se muestra en la figura 3.5. En el régimen puramente cuántico (esto es a muy baja temperatura), dicha dependencia va como  $H^{20}$  que es la dependencia del "splitting" del nivel fundamental con el campo perpendicular.

Queda claro pues que a suficiente baja temperatura el efecto túnel únicamente ocurre por el nivel fundamental. Además se ve que la probabilidad de paso aumenta fuertemente con el campo transversal. Estos dos puntos, bajas temperaturas y altos campos, abren la puerta a la búsqueda de un nuevo tipo de fenomenología que se describirá en el siguiente capítulo.

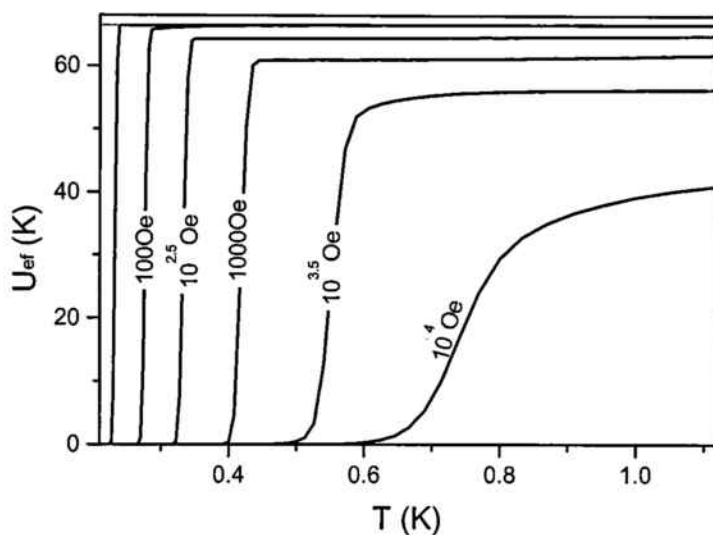


Figura 3.4: Dependencia de la barrera efectiva con la temperatura bajo diferentes campos perpendiculares.

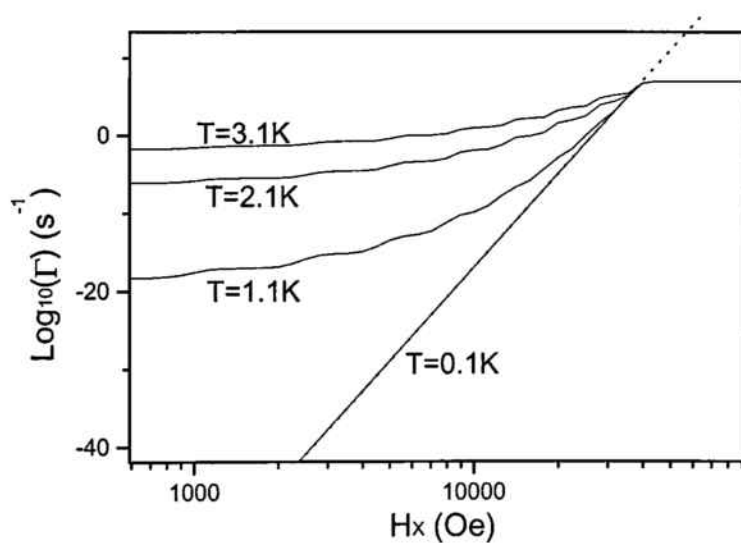


Figura 3.5: Dependencia del ritmo de relajación con el campo perpendicular a varias temperaturas. La línea continua indica la predicción teórica  $\Gamma \propto H^{20}$ , válida a bajas temperaturas.

### 3.1.3 Avalanchas bajo campos magnéticos pulsados

En esta parte expondré los resultados de las medidas de la magnetización obtenidas cuando el ritmo de barrido del campo magnético es muy elevado. En esta situación, como se verá a continuación, las variaciones de campo son suficientemente rápidas para impedir que se alcance el equilibrio térmico de la muestra con el baño térmico. Estos resultados forman parte del artículo publicado en *Phys. Rev. B* (1999) vol. 60, pág. 11898-11901 [32] que se halla incluido en las páginas 72 - 75 de esta memoria.

Las medidas se realizaron con campos magnéticos pulsados en los laboratorios SNCMP, INSA, Toulouse. El ritmo de barrido del campo fue 140T/s y los puntos de los ciclos de histéresis se midieron continuamente durante 0.1s, usando dos anillos captoreos en oposición. En la figura 4.a) de [32] (página 74) se muestra las derivadas  $dM/dH$  deducidas de los ciclos de histéresis obtenidos a diferentes temperaturas. El hecho experimental más remarcable es la ocurrencia de la saturación total de la muestra a un único campo resonante; en contraposición con los resultados obtenidos a bajo ritmo de barrido [21], donde para alcanzar la saturación se requiere que se produzca relajación en al menos tres resonancias.

Empezando con la muestra no magnetizada, mientras el campo aumenta, más y más transiciones térmicas entre ambos pozos ocurren. Estas transiciones térmicas por encima de la barrera vienen acompañadas por la emisión de una serie de fonones en la desexcitación de la molécula desde el tope de la barrera hasta el estado fundamental. La termalización de estos fonones induce a un calentamiento de la muestra en un tiempo menor que 0.1s. La consecuencia de ambos efectos, la rápida variación del campo y el calentamiento de la muestra, es que se produce una mayor y más rápida población del nivel de paso efectivo, dando lugar a la saturación de la muestra en un solo salto.

Este proceso de calentamiento puede ser simulado teniendo en cuenta las ecuaciones de balance de calor y de variación de la magnetización con el campo:

$$\begin{aligned} dM/dH &= (1/\alpha)(dM/dt) = (\Gamma/\alpha)(M - M_{eq}), \\ & \text{y} \\ mcdT/dt &= d(\vec{M} \cdot \vec{H})/dt - Q \end{aligned} \tag{3.7}$$

donde  $Q$  es el flujo de calor saliente del sistema debido a la conductividad térmica y  $m$  y  $c$  son la masa y el calor específico de la muestra respectivamente. El valor de  $Q$  es estimado por  $Q = \kappa l(T - T_0)$ , donde  $\kappa = \gamma T^3$  es el coeficiente de conductividad térmica efectivo de toda la muestra de longitud  $l \sim 0.1\text{mm}$ , y  $T_0$  la temperatura del sistema antes de que empiece a variar el campo.

Existen dos casos límite:

(1) El límite de bajo ritmo de barrido, cuando la pérdida de calor en la muestra es suficientemente lenta para garantizar un intercambio efectivo con el baño térmico. En este caso la temperatura permanece constante.

(2) El límite de alto ritmo de barrido, cuando el calor producido durante el proceso de relajación permanece dentro de la muestra.

Las avalanchas deben ocurrir en el segundo caso límite. Se debe hacer notar que el ritmo de barrido que separa ambos regímenes depende fuertemente de la temperatura a través de las dependencias con  $T$  de  $c$ ,  $\kappa$  y  $\Gamma$ . A menor temperatura, menor es el ritmo de barrido a partir del cual empiezan a producirse las avalanchas.

Las ecuaciones 3.7 se resolvieron para diferentes ritmos y temperaturas usando  $\gamma$  como único parámetro ajustable. Se ha usado la dependencia real de la capacidad calorífica [33], así como la del tiempo de relajación obtenida de medidas de relajación [14]. El ajuste de los datos experimentales se muestra en la figura 4.b) de [32] (página 74). El valor de  $\kappa \sim 8\text{W/K}\cdot\text{m}$ , obtenido del ajuste, es un valor razonable para la conductividad térmica de nuestra muestra en el rango del Kelvin.

Existe un acuerdo importante entre la teoría y los experimentos en la posición de las avalanchas y su intensidad relativa. El grado de acuerdo es sorprendente dado el grado de aproximación usado en este simple modelo.

Spin-phonon avalanches in  $Mn_{12}$  acetate

E. del Barco, J. M. Hernandez, M. Sales, and J. Tejada  
*Departament de Fisica Fonamental, Universidad de Barcelona, Diagonal 647, Barcelona 08028, Spain*

H. Rakoto and J. M. Broto  
*SNCMP, INSA, Complexe Scientifique de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex, France*

E. M. Chudnovsky  
*Department of Physics, CUNY Lehman College, Bronx, New York 10468-1589*  
*and Departament de Fisica Fonamental, Universidad de Barcelona, Diagonal 647, Barcelona 08028, Spain*

(Received 23 September 1998)

We report experimental studies and suggest a quantitative model of spin relaxation in  $Mn_{12}$  acetate in a pulsed magnetic field in the temperature range 1.9–5.0 K. When the field applied along the anisotropy axis is swept at 140 T/s through a nonmagnetized  $Mn_{12}$  acetate sample, the sample's magnetization switches, within a few milliseconds, from zero to saturation at a well-defined field whose value depends on temperature but is quantized in units of 0.46 T. A quantitative explanation of the effect is given in terms of a spin-phonon avalanche combined with thermally assisted resonant spin tunneling. [S0163-1829(99)11529-7]

$Mn_{12}$  acetate exhibits resonant spin tunneling which has been the subject of intensive experimental<sup>1–9</sup> and theoretical<sup>10–15</sup> studies in the last few years. The low temperature magnetic structure of this molecule persists well above 50 K,<sup>8</sup> indicating that the exchange interaction is strong enough for the molecule to be treated in the kelvin regime as a very small single domain particle having spin 10. The symmetry of the molecule and of the lattice results in the strong uniaxial anisotropy along the  $c$  axis.<sup>1,3</sup> Magnetic avalanches that switch, below 1 K, the magnetization of the  $Mn_{12}$  sample from zero to saturation in a few milliseconds were first reported by Paulsen and Park.<sup>1</sup> Their observation came before the spin relaxation in  $Mn_{12}$  was understood, so no quantitative explanation of avalanches was given. Nevertheless, Paulsen and Park correctly suggested that “the avalanches were caused by a kind of chain reaction or thermal runaway.” Recently, Fominaya *et al.*<sup>2</sup> have also directly recorded heat emissions at the resonant fields.

The sweeping rate of the magnetic field used in our experiments (140 T/s) was much higher than that used in the experiments of Paulsen and Park<sup>1</sup> and Fominaya *et al.*<sup>2</sup> We prove that the strength of the avalanche depends on temperature and on the speed at which the magnetic field is swept through the sample. At lower temperatures the avalanches shift to higher fields. The purpose of this paper is the experimental and theoretical demonstration of the fact that the avalanche, besides being a “thermal runaway,” is also a quantum effect caused by thermally assisted resonant spin tunneling.

Let us briefly review the theory of  $Mn_{12}$ . The  $Mn_{12}$  acetate crystal consists of weakly interacting molecules of spin 10, whose low-energy Hamiltonian in the presence of the magnetic field  $H$  directed along the anisotropy axis is

$$\mathcal{H} = -DS_z^2 - g\mu_B H_z S_z + \mathcal{H}', \quad (1)$$

where  $D$  is about 0.6 K,  $g$  is close to 2, and  $\mathcal{H}'$  is the perturbation that violates the commutation of  $S_z$  with the Hamiltonian.

The physics of the thermally assisted resonant spin tunneling is illustrated in Fig. 1. The system can be most easily interpreted in terms of the eigenstates of  $S_z$ ,  $-10 < m < 10$ , and in terms of the energy barrier caused by the magnetic anisotropy. At zero magnetic field the two levels of the minimal energy belong to the two opposite orientations of the spin along the anisotropy axis, with  $m = 10$  and  $m = -10$ , respectively. The classical energy barrier between the states with  $m = 10$  and  $m = -10$ , due to the magnetic anisotropy, is about 60 K. When the magnetic field is applied in the positive  $z$  direction (parallel to the  $c$  axis), the state with  $m = 10$  is energetically more favorable than the  $m = -10$  state. At field values,  $H_z = nH_R$  with  $H_R = D/g\mu_B = 0.46$  T ( $n = -10, -9, \dots, -1, 0, 1, \dots, 9, 10$ ) the levels  $m$  and  $n - m$  match (see Fig. 1) and the resonant tunneling between these levels occurs. At low temperature  $Mn_{12}$  molecules predominantly occupy the low-lying  $m$  levels. Unless a large transverse field is applied, the tunneling between these levels is negligible. To tunnel across the barrier, the molecule must be first activated to an excited level. The tunneling from upper levels can be very fast. This effectively reduces the height of the energy barrier when the  $m$  levels are in resonance. Quantitative kinetic models have been developed<sup>11–13</sup> which give a reasonably good description of experimental data. However, the simplest picture one can obtain by assuming that the rate of the magnetic relaxation is proportional to the Arrhenius factor,  $\Gamma = \nu_0 \exp(-U_{eff}/k_B T)$ , with  $U_{eff}(H)$  being the full barrier when the system is off resonance and a reduced barrier, due to tunneling, on resonance. That is,  $U_{eff} = E_{m_B} - E_{-10}$ , where  $m_B$  is the so-called blocking level corresponding to the first level from the top for which the tunneling rate becomes small, compared with the thermal activation rate. The experimental value of the prefactor<sup>4,5</sup> is

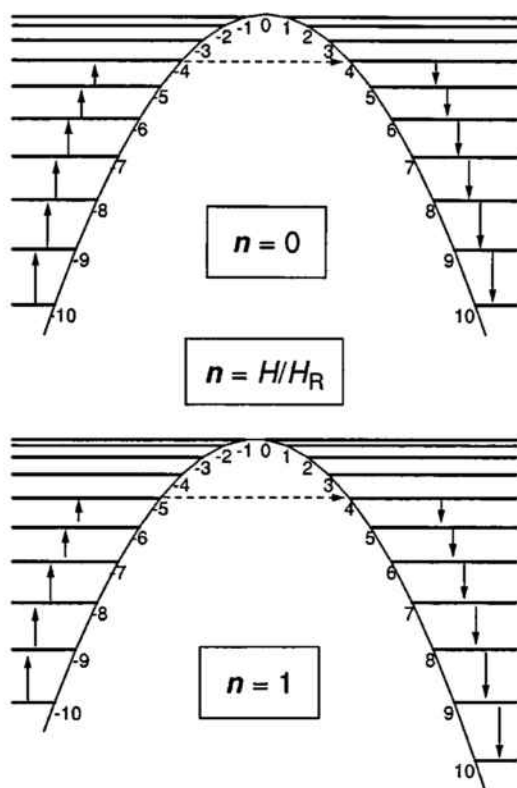


FIG. 1. Thermally assisted resonant spin tunneling in  $\text{Mn}_{12}$  Acetate.

$\nu_0 = 10^7 \text{ s}^{-1}$ . The experimental field dependence of the effective barrier that we will be using in this paper is shown in Fig. 2. It has been extracted<sup>16</sup> from the measurements of the magnetic relaxation in a field applied along the easy axis of the molecules at a fixed temperature. The relaxation followed the exponential law,  $M(t) = M_0 \exp[-\Gamma(H, T)t]$ , from which  $U_{eff}(H, T)$  was directly obtained. The minima of  $U_{eff}$  do not depend on temperature and occur at exactly the same values of the field,  $H = nH_R$ , as those obtained from the hysteresis measurements.<sup>4</sup>

The samples that we studied consisted of small crystallites of approximately  $10 \mu\text{m}$  length and the aspect ratio of about ten, prepared according to Ref. 17. Measurements were performed on the oriented powder sample having the easy axis of all crystallites predominantly in one direction. The orientation (with an angular distribution of about  $15^\circ$ ) was achieved by embedding the microcrystals in Araldite epoxy in a 5 T magnetic field for 24 h. The orientation was confirmed visually in an optical microscope at a  $1000\times$  magnification. The measurements were performed at the facilities of the SNCMP, INSA, Complexe Scientifique de Rangueil, Toulouse. The magnetization was measured using two concentric series-opposing pick-up coils. Two measurements have been made: the first one with the sample inside the coils and the second one without the sample. The latter

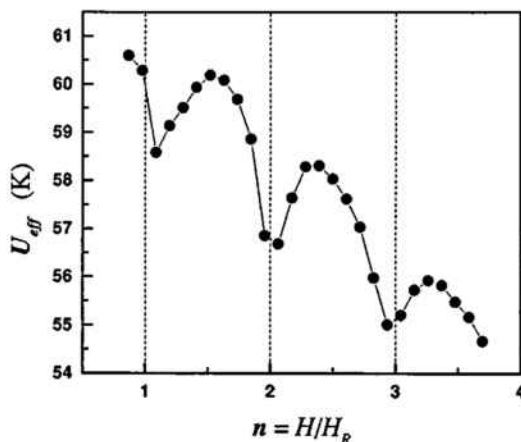


FIG. 2. Effective barrier vs applied field  $H$ , obtained from the relaxation measurements (Ref. 16).  $H_R \approx 0.46 \text{ T}$  is the interval between resonant fields.

signal was subtracted from the former to obtain the magnetization of the sample. The data were taken continuously during 0.1 s when the field was rising. In Fig. 3 we show the field variation. At  $H < 5 \text{ T}$  (see the inset in Fig. 3)  $H(t) = \alpha t$ , with  $\alpha = 140 \text{ T/s}$ , is a good approximation.

Experimental results at different temperatures are shown in Fig. 4. The most striking observation is that the magnetization switches from zero to almost total saturation near one of the quantum resonance fields,  $H_z = nH_R$ . The actual number  $n$  of the resonance responsible for the switch depends on temperature. It increases as the temperature goes down. This can be easily understood if one recalls that the population of the excited levels which contribute to tunneling goes down exponentially as the temperature is lowered. Consequently, a higher resonance field is needed to decrease the gap between the  $m = -10$  level and the tunneling level at lower temperatures (see Fig. 1). The  $n$  values of the observed resonances at lower sweeping rates are smaller.<sup>4</sup> In what follows

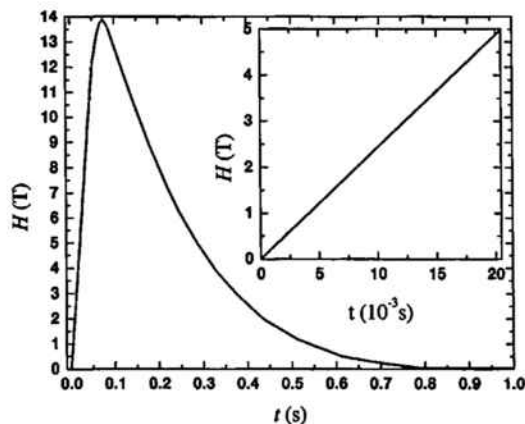


FIG. 3. Evolution of the pulse field with time. The inset shows the linear variation of the field between 0 and 5 T.

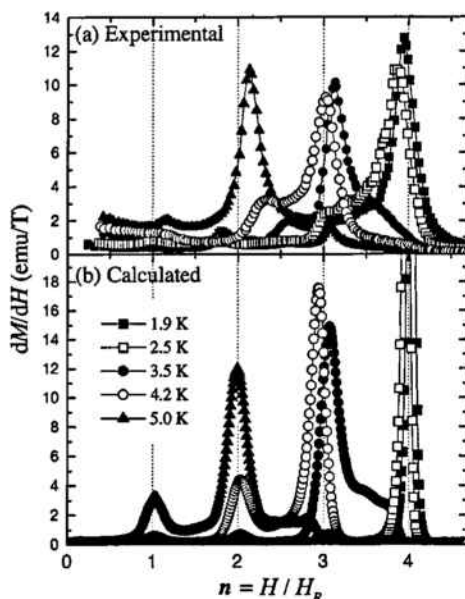


FIG. 4. Comparison between measured and calculated  $dM/dH$  at different temperatures for high sweeping rate,  $\alpha = 140$  T/s.

we suggest a quantitative explanation for the fact that the quantum hysteresis curve observed<sup>4</sup> at a low sweeping rate becomes one giant magnetization jump at a high sweeping rate.

The detailed theory of the magnetic relaxation in  $Mn_{12}$  acetate<sup>11-13</sup> is rather involved as it includes the kinetics of the transitions between different spin levels. A simple quantitative description of the dynamics of the magnetization of a set of  $Mn_{12}$  molecules with parallel easy axis can be given in terms of the differential equation

$$dM/dH = (1/\alpha)(dM/dt) = (\Gamma(H, T)/\alpha)(M - M_{eq}), \quad (2)$$

where  $M_{eq} = M_{sat} \tanh(g\mu_B SH/k_B T)$  is the equilibrium magnetization,  $M_{sat}$  is the saturation magnetization, and  $\Gamma(H, T)$  is the rate obtained from independent measurements of the magnetic relaxation<sup>16</sup> at fixed  $H$  and  $T$ .

At the microscopic level, a  $Mn_{12}$  molecule must be activated from the  $m = -10$  level to the lowest  $m$  level (Fig. 1) from which tunneling becomes significant on the time scale of the experiment. The spin of the molecule then tunnels across the energy barrier and relaxes down the spin-level staircase to the  $m = 10$  state, that is, towards the direction of the external magnetic field. The corresponding energy difference between the  $m = -10$  state and the  $m = 10$  state is released in the form of phonons. Phonons released by the molecule going down the staircase in the right well of Fig. 1, in principle, can be absorbed, in a resonant way, by neighboring molecules, which would drive these molecules up the spin-level staircase in the left well. It has been suggested<sup>18</sup> that such a process may result in a chain-reaction cofilipping of spins towards the direction of the field. We consider such a scenario unlikely because of the weakness of the spin-phonon interaction. The phonon-induced resonant cofilipping

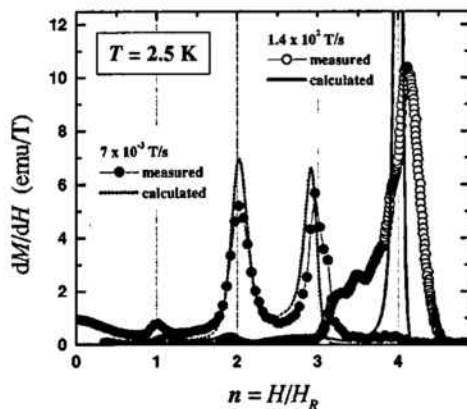


FIG. 5. Comparison between measured and calculated  $dM/dH$  at two different sweeping rates.

of the spins would be equivalent to the propagation of a spin wave through  $Mn_{12}$  acetate, which is impossible because the system is paramagnetic and the interaction between neighboring spins is very weak. For that reason we shall assume that the released phonons are thermalized, causing the sample to warm up. Equation (2) must then be accompanied by the equation of the heat balance

$$mc \frac{dT}{dt} = P(t) - Q, \quad (3)$$

where  $P(t) = (d/dt)(M \cdot H) = M(dH/dt) + H(dM/dt)$  is the heat introduced into the system,  $Q$  is the heat flow out of the system due to the thermal conductivity, and  $m$  and  $c(T)$  are the mass and the specific heat of the sample, respectively. The exact value of  $Q$  should be obtained by solving the equation of the heat conductance for  $Mn_{12}$  crystallites and the matrix, which is rather involved. Instead, we will use a rough estimate,  $Q = \kappa l(T - T_0)$ , where  $\kappa = \gamma T^3$  is the effective coefficient of thermal conductivity of the entire sample of length  $l \sim 0.1$  mm, and  $T_0$  is the temperature of the system before the field variation began.

There are two limiting regimes:

(1) The limit of the low sweeping rate, when the heat release in the sample is slow enough to allow the effective exchange with the heat bath, so that the temperature of the sample remains almost constant.

(2) The limit of the fast sweeping rate, when the heat released during the relaxation process effectively remains inside the sample.

Avalanches should be expected in the second regime. Note, however, that the sweeping rate separating the two regimes strongly depends on temperature through temperature dependences of  $c$ ,  $\kappa$ , and  $\Gamma$ . The lower the temperature, the lower is the sweeping rate that produces avalanches. Below we compare present results obtained in pulse fields with the hysteresis measurements at a low sweeping rate performed in earlier experiments.<sup>4,16</sup>

Equations (2) and (3) were solved for different sweeping rates using  $\gamma$  as the only fitting parameter. The same value of  $\gamma$  has been used for all the curves in Fig. 4. For  $\alpha = 140$  T/s

and  $T=2.5$  K our fitting procedure produced  $\kappa=8$  W/K m, which is a reasonable value of the thermal conductivity for our dielectric sample in the kelvin range. The actual dependence of the specific heat on temperature,<sup>9</sup>  $c \propto T^3$ , has been used. The expression  $\Gamma = \nu_0 \exp(-U_{eff}/k_B T)$  has been used in the calculation, with  $U_{eff}$  taken from independent relaxation measurements,<sup>16</sup> see Fig. 2. The fit of the experimental data for two sweeping rates at  $T=2.5$  K is shown in Fig. 5. There is a quantitative agreement between theory and experiment on the positions of the avalanches and their relative intensities. The widths of the maxima are more difficult to capture since they depend on the degree of the orientation of  $Mn_{12}$  crystallites. Figure 4 shows measured and calculated curves for five different temperatures at  $\alpha=140$  T/s. In both Figs. 4 and 5, the degree of the agreement between theory and experiment is amazing given the crude approximation used.

Two additional observations are in order. First, since the specific heat rapidly goes down as the temperature is low-

ered, the critical sweeping rate separating the two regimes can be rather low at low temperature. This is why avalanches were observed at a relatively low sweeping rate in the millikelvin range.<sup>1</sup> Second, the critical sweeping rate can also be low for small values of the thermal conductivity. For that reason avalanches have been recently observed at a low sweeping rate in the kelvin range when a single crystal of  $Mn_{12}$  was in vacuum inside the Hall probe setup.<sup>19</sup>

In conclusion, we have demonstrated, both experimentally and by quantitative modeling, that avalanches in the magnetization reversal of  $Mn_{12}$  acetate are produced by the spin-phonon relaxation which is caused by thermally assisted resonant spin tunneling.

E.D.B. acknowledges support from the University of Barcelona. J.T. and J.M.H. acknowledge support from the CICYT Project No. IN96-0027 and the CIRIT Project No. 1996-PIRB-00050. M.S. acknowledges support from the MEC. The work of E.M.C. has been supported by the U.S. National Science Foundation Grant No. DMR-9024250.

- <sup>1</sup>C. Paulsen and J.-G. Park, in *Quantum Tunneling of Magnetization*, edited by L. Gunther and B. Barbara (Kluwer, Dordrecht, 1995).
- <sup>2</sup>F. Fominaya, J. Villain, P. Gaudit, J. Chaussy, and A. Caneschi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1126 (1997).
- <sup>3</sup>B. Barbara *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-145**, 1825 (1995).
- <sup>4</sup>J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830 (1996).
- <sup>5</sup>L. Thomas *et al.*, *Nature (London)* **383**, 145 (1996).
- <sup>6</sup>F. Luis *et al.*, *Phys. Rev. B* **55**, 11 448 (1997).
- <sup>7</sup>A. L. Barra, D. Gatteschi, and R. Sessoli, *Phys. Rev. B* **56**, 8192 (1997).
- <sup>8</sup>M. Hennion *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, 8819 (1997).
- <sup>9</sup>A. M. Gomes *et al.*, *Phys. Rev. B* **57**, 5021 (1998).
- <sup>10</sup>P. C. E. Stamp, *Nature (London)* **383**, 125 (1996); E. M. Chudnovsky, *Science* **274**, 938 (1996); B. Schwarzschild, *Phys. Today* **50** (1), 17 (1997).
- <sup>11</sup>D. A. Garanin and E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev. B* **56**, 11 102 (1997).
- <sup>12</sup>F. Luis, J. Bartolome, and J. F. Fernandez, *Phys. Rev. B* **57**, 505 (1998).
- <sup>13</sup>J. Villain, A. Wurger, A. Fort, and A. Rettori, *J. Phys. (Paris)* **7**, 1583 (1997); A. Fort, A. Rettori, J. Villain, D. Gatteschi, and R. Sessoli, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 612 (1998).
- <sup>14</sup>J. F. Fernandez, F. Luis, and J. Bartolome, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5659 (1998).
- <sup>15</sup>N. V. Prokof'ev and P. C. E. Stamp, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5794 (1998).
- <sup>16</sup>J. M. Hernandez *et al.*, *Europhys. Lett.* **35**, 301 (1996).
- <sup>17</sup>T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **36**, 2042 (1980).
- <sup>18</sup>A. L. Burin, N. V. Prokof'ev, and P. C. E. Stamp, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3040 (1996).
- <sup>19</sup>M. P. Sarachik (private communication).



### 3.1.4 Capacidad calorífica dependiente del tiempo

Es bien sabido que una de las técnicas más útiles para discernir la estructura de niveles de energía es el estudio de la capacidad calorífica. Es por ello que la posibilidad de que se realizasen este tipo de medidas en Mn12-Ac prometía arrojar un conjunto de resultados perfectamente analizables desde el punto de vista teórico. Esta sección está compuesta por los resultados publicados en *Phy. Rev. B* (1999) vol. 60, pág. 14557-14560 [34] (incluido en las páginas 78 - 81).

Las medidas de capacidad calorífica se realizaron usando un calorímetro "Quantum Design PPMS" conjuntamente con el grupo de J.L. Martínez en el Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid. En este tipo de experimentos se detecta la respuesta de la muestra a un pequeño pulso de calor. La relajación de la temperatura de la muestra se ajusta a una ley exponencial cuya constante de tiempo es proporcional al calor específico de la muestra. En este caso usamos un monocristal de Mn12-Ac con su eje fácil paralelo al campo magnético. Los resultados obtenidos están en perfecto acuerdo con los presentados por Fominaya *et al.* [35, 36]. En la figura 1 de [34] (página 79) aparece la dependencia de la parte magnética (estimada como  $C(H) - C(H = 0)$ ) de la capacidad calorífica en función del campo para diferentes tiempos de medida y a dos temperaturas. La figura 2 de [34] (página 79) muestra la capacidad calorífica en función del campo aplicado para diferentes temperaturas y a un tiempo experimental constante. Como se puede observar en estas dos figuras la capacidad calorífica muestra máximos en los campos resonantes y sus intensidades y anchuras dependen de la temperatura y del tiempo. Como se verá a continuación, esto se debe a que estamos observando la capacidad calorífica de no-equilibrio y su evolución, las cuales están completamente relacionadas con la relajación magnética de la muestra.

De nuevo, al igual que el caso de las avalanchas, un modelo simple puede explicar cuantitativamente este comportamiento. En los cálculos se considera la existencia de dos procesos diferentes con dos tiempos característicos diferentes. Se considera primero que después de enviar a la muestra un pulso de calor, el equilibrio se establece independientemente en los pozos. Esto ocurre en un tiempo pequeño  $t_1$  y durante este tiempo no ocurren transiciones entre los pozos.

El tiempo necesario por el sistema para alcanzar el equilibrio termodinámico global es mucho mayor,  $t_2$ , y viene dado por el tiempo necesario para equilibrar ambos pozos. Como  $t_1 \ll t_2$  se puede asumir que la dependencia temporal de  $C$  es debida principalmente a los fenómenos de relajación magnética y, en particular, al tuneo en los campos resonantes.

La capacidad calorífica total se puede escribir como

$$C(t) = C_{eq} + (C_{inst} - C_{eq}) \exp(-\Gamma t) \quad (3.8)$$

donde,  $C_{inst}$  es la contribución de la capacidad calorífica de los dos pozos separados y  $C_{eq}$  es la capacidad calorífica de todo el sistema en equilibrio. El ritmo de relajación,  $\Gamma$ , se toma de medidas independientes de relajación [14].

Las líneas de la figura 1 son los resultados de este cálculo para las condiciones usadas en el experimento. Este modelo teórico reproduce bien la posición de los picos en los campos resonantes, así como sus variaciones con la temperatura y el tiempo. A medida que el tiempo experimental aumenta, los picos se desplazan a campos menores como una consecuencia de la mayor contribución de la capacidad calorífica de equilibrio.

Time-dependent heat capacity of  $Mn_{12}$  clusters

M. Sales, J. M. Hernandez, and J. Tejada

*Departament de Física Fonamental, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, Pta. 3, 08028 Barcelona, Spain*

J. L. Martínez

*Instituto Ciencia Materiales de Madrid, CSIC Cantoblanco, Madrid E-28049, Spain*

(Received 3 May 1999)

In this paper we discuss both theoretical and experimental results on the time dependence of the heat capacity of oriented  $Mn_{12}$  magnetic clusters when a magnetic field is applied along their easy axis. Our calculations are based on the existence of two contributions. The first one is associated with the thermal populations of the 21 different  $S_z$  levels in the two potential wells of the magnetic uniaxial anisotropy and the second one is related to the transitions between the  $S_z$  levels. We compare our theoretical predictions with experimental data on the heat capacity for different resolution times at different fields and temperatures. [S0163-1829(99)01937-2]

## I. INTRODUCTION

Magnetic clusters such as  $Mn_{12}$  and  $Fe_8$  are systems that can be described by metastable wells. Early relaxation experiments suggested escape from the wells by tunneling through a barrier<sup>1,2</sup> and energy-level quantization within a well. Very recent dynamic hysteresis and magnetization relaxation dc and ac experiments demonstrate the existence of resonant tunneling between these quantized levels in the macroscopically distinct anisotropy wells.<sup>3-8</sup> Theoretical studies<sup>9-13</sup> agree with experimental results. It has also been theoretically calculated<sup>9</sup> and experimentally tested<sup>14</sup> that resonant spin tunneling between the levels in the two wells is greatly enhanced by increasing the transversal component of the magnetic field, the latter due to the increased degree of mixing between the unperturbed energy levels. Very recently there have also been published experimental reports and theoretical discussion on the heat capacity and thermal avalanches in these molecular clusters.<sup>15-18</sup> In the two papers of Forminaya *et al.*,<sup>15,16</sup> it was clearly demonstrated that the quantum transitions that take place between the levels in the two wells at the resonant fields, manifest themselves as peaks in the heat capacity and in the heat emission associated with the staircase decay occurring due to quantum transitions. Fernandez *et al.*<sup>17</sup> have published a theoretical explanation of the data by Forminaya *et al.* by using Pauli's master equation in order to obtain the frequency dependence of the specific heat. We have recently studied<sup>18</sup> the dependence of the magnetization process on a pulse magnetic field applied parallel to the easy axis. Our data show the occurrence of spin-phonon avalanches, which are responsible for the heat emission observed by Fominaya *et al.*<sup>15</sup>

The spin Hamiltonian of an isolated molecular cluster of  $Mn_{12}$ -acetate in magnetic field  $H$  is written

$$H = DS_z^2 - H_z S_z - H_x S_x, \quad (1)$$

where  $\vec{H}$  abbreviates  $g\mu_B\vec{H}$ . The system is described by  $2S+1$  levels that correspond to the different spin projections on the anisotropy axis  $z$ . The strength of the longitudinal

component of the magnetic field  $H_z$  modifies the barrier height between the spin-up and the spin-down components. For the values  $H_z = nD/g\mu_B$  ( $n = -10, -9, \dots, 9, 10$ ) the levels  $m$  and  $n-m$  match so that resonant tunneling between these levels should be expected. The transversal component of the Hamiltonian  $H_x$  to the first approximation, is responsible for the tunneling process.<sup>9,10</sup> The field needed to attain saturation (the so-called anisotropy field) equals  $H_a = 2DS/g\mu_B$ . In the case of zero applied field the spin tunneling transitions are due to the existence of transversal components of both hyperfine and dipole fields, which in average are of the order of 200 G. This small value of the transversal component makes the tunneling between the low-lying levels extraordinary slow and only thermally activated tunneling between the levels near the top of the barrier is detected.<sup>19</sup> High-field electron-paramagnetic resonance experiments<sup>20,21</sup> suggest the existence of a small fourth-order magnetic anisotropy, which would result in slightly different values of the energy levels. The spin-phonon interaction is the only one that can be possible for the spin relaxation.<sup>9</sup> That is, the leading processes at the temperatures of the experiments are the emission and absorption of phonons accompanied by the hopping of spins between the energy levels.

## II. EXPERIMENTAL RESULTS

Heat-capacity measurements were performed using a Quantum Design physical property measurement system (PPMS). In these measurements the response of the sample to a small heat pulse was detected. The thermal relaxation of the sample is fitted to an exponential law with the time constant proportional to the heat capacity of the sample. The sample used in our experiments is a  $Mn_{12}$ -acetate single crystal of 2.6 mg, glued to the platform, with its magnetic easy direction parallel to the direction of the magnetic field. The magnetic contribution to the heat capacity is estimated by subtracting the zero field values from those obtained in the presence of magnetic field. In Figs. 1(a) and 1(b) we show the dependence of the heat capacity on the longitudinal field  $H_z$  at two different temperatures and for different ex-

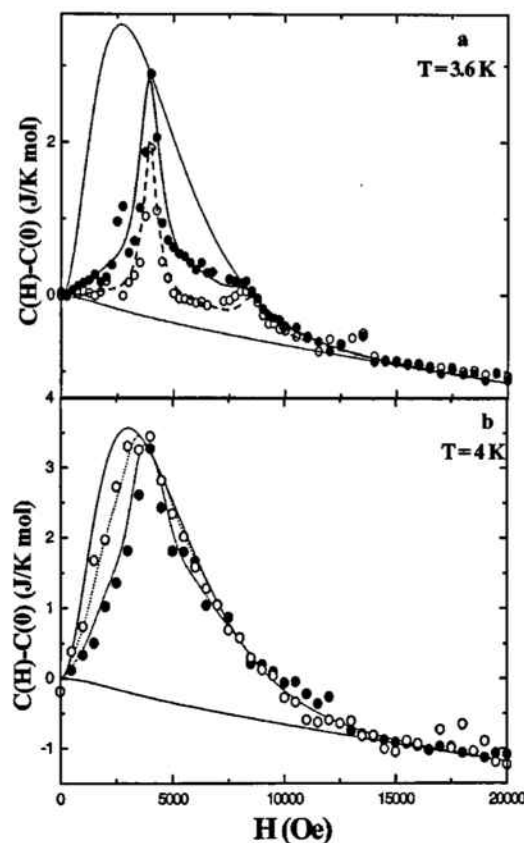


FIG. 1. Magnetic contribution to the heat capacity for a longitudinal applied field (0–2 T) at a temperature of 3.6 K (a) and 4 K (b). Experimental data for two resolution times (a). ( $\circ$ , 2 s;  $\bullet$ , 4 s, (b). ( $\bullet$ , 2.3 s;  $\circ$ , 4.5 s and theoretical calculations for different times (a) (---, 0 s; - - -, 1.4 s; - · - ·, 3.8 s; —, equilibrium ( $10^{99}$  s), 1(b) ---, 0 s; - - -, 2.5 s; - · - ·, 4.6 s; —, equilibrium ( $10^{99}$  s).

perimental resolution times. In Figs. 2(a) and 2(b) we show the dependence of the heat capacity on the longitudinal field for different temperatures at a fixed resolution time. The most remarkable observation is that the intensity and the width of the peaks at resonant fields  $H_1 = 0.4$  T,  $H_2 = 0.8$  T vary with time and temperature. Whether they are detected or not depends on the experimental time window (that is, the duration of the pulse), which depends on temperature. For very low temperatures, the thermal and quantum relaxation phenomena are so slow that very long pulses are needed to detect these peaks. At higher temperatures, the relaxation processes are so fast that the detection of the peaks needs the application of very short heat pulses, outside our experimental capabilities.

### III. THEORY AND DISCUSSION

Traditionally, the heat capacity deduced experimentally is that of the system in equilibrium. In the case of our material and as a consequence of the existence of slow relaxation

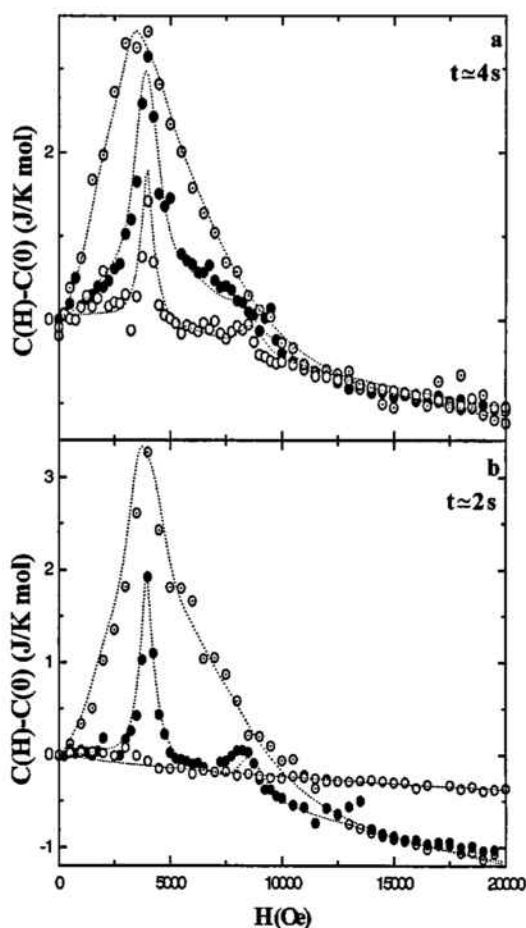


FIG. 2. Magnetic contribution to the heat capacity for a longitudinal applied field (0–2 T) at a fixed resolution time of 2 s (b) and 4 s (a) at different temperatures: (a) ( $\circ$ , 3.7 K;  $\bullet$ , 4 K;  $\odot$ , 3.4 K), and (b) ( $\circ$ , 4 K;  $\bullet$ , 3.6 K;  $\odot$ , 3.4 K). The dotted lines show the calculations for these resolution times and temperatures.

processes whose duration depends on both the temperature and magnetic field, it is possible to detect the thermal response of the sample before arriving at the global thermodynamic equilibrium. In this section we will explain how to calculate the heat capacity associated with the response to a heat pulse of duration  $t$  in relation to the parameters entering in the Hamiltonian given by Eq. (1). The thermal activation to a particular spin level  $S_z = m = 10, 9, \dots, 0, \dots, -9, -10$ , is given by the Boltzmann rate

$$\Gamma = \nu \exp\{-[E(m) - E(-10)]\}, \quad (2)$$

where  $\nu$  is the attempt frequency being of the order<sup>3</sup> of  $10^{-7}$  s. The level from which the tunneling occurs is called blocking level  $m_b$  and is the first level from the top of the barrier for which the tunneling rate is small compared to the Boltzmann rate. That is,  $U_{\text{eff}} = E(m_b) - E(-10)$  is the effective barrier at the resonance. The fact that  $m_b$  depends on  $T$  (ther-

mal activation),  $H_z$  (the longitudinal field determining the barrier height), and  $H_x$  (the transversal field on which depends the tunneling rate), allows us to detect different resonances. In our calculations we have used a phenomenological effective barrier obtained from relaxation measurements at a fixed field:<sup>18</sup>

$$U_{\text{eff}} = DS^2 \left( 1 - \frac{H}{H_a} \right)^2 - b(1 - |\sin \pi H/H_n|)^2, \quad (3)$$

where  $H_n$  stands for the value at which the first resonance takes place,  $D$  is the uniaxial anisotropy constant, and  $b$  is associated with the quantum relaxation, that is,  $DS^2 - b$  gives  $m_b$ . Therefore, this expression takes into account both thermal and tunneling processes. The relaxation time is

$$\tau = \tau_0 \exp(-U_{\text{eff}}/T). \quad (4)$$

While the heat pulse is applied, the relaxation consists of two stages. In our calculations we have distinguished between two types of processes that take place on different time scales. During the first, short stage, the thermal equilibrium within each well is independently established. Then, on a larger time scale, transitions between the wells establish the global equilibrium of the system. Both processes are governed by Boltzmann's characteristic time  $\tau \propto \exp(\epsilon/T)$ , where  $\epsilon_1$  is 12 K, which is the energy gap between the lowest-lying levels. The levels involved in the second process are those at the top of the barrier<sup>3-7</sup> and therefore  $\epsilon_2$  is about 40 K. The great difference in the values of the characteristic time of the two processes allows us to assume that the time dependence is mostly determined by the tunneling process. The former process considers two separated potential wells with an infinite barrier whose temperature has increased from  $T$  to  $T + \Delta T$ , so that we have a local thermalization of the levels in each well. The population in each level is given by

$$n'_{i,\alpha} = n_{i,\alpha}(T) \frac{n_{\alpha}(T)}{n_{\alpha}(T + \Delta T)}, \quad (5)$$

where  $\alpha=1,2$  is the well index,  $i$  is the considered level,  $n_{\alpha}(T)$  is the population of the  $\alpha$  well at  $T$ , and  $n_{i,\alpha}(T)$  is the occupation number of the  $i$  level at  $T$ . Then we compute the energy increment of this thermalization process in each well as

$$\Delta E = \sum_{\alpha=1,2} \left[ \sum_i e_{i,\alpha} [n'_{i,\alpha} - n_{i,\alpha}(T)] \right]. \quad (6)$$

And thus obtaining the following contribution to the heat capacity,

$$C_{\text{inst}} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{1}{T^2} \left[ \sum_i e_i^2 n_i - Z \frac{\left( \sum_{i \in 1} e_i n_i \right)^2}{Z_1} + \frac{\left( \sum_{i \in 2} e_i n_i \right)^2}{Z_2} \right]. \quad (7)$$

The latter takes into account the fact that the barrier is finite, so that there is an exchange of population between both wells, either thermal or quantum. At this stage we use

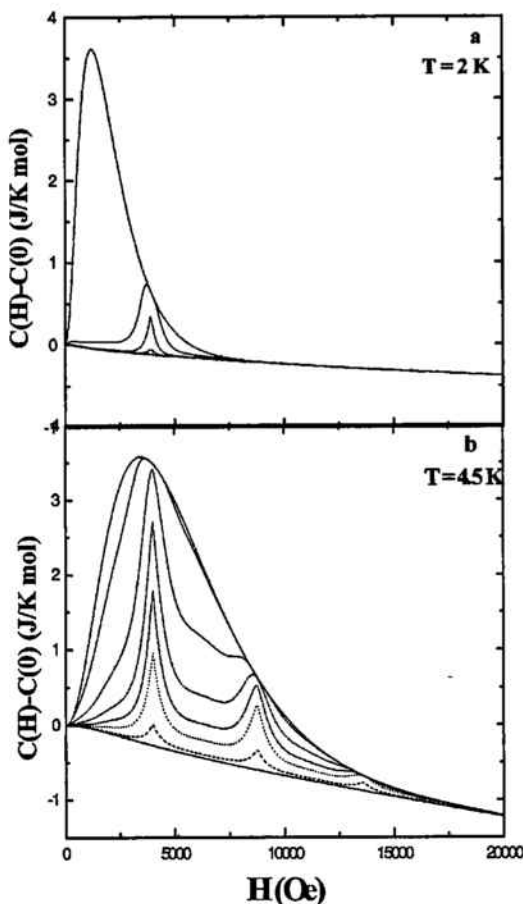


FIG. 3. Theoretical calculations of the magnetic specific heat as a function of longitudinal field at  $T=4.5$  K and  $T=2$  K, for different durations of the heat pulse: (a) —, 0 s; - - -, 10 s; · · ·, 10<sup>2</sup> s; - · - ·, 10<sup>3</sup> s; - · · ·, 10<sup>4</sup> s; - - - ·, 10<sup>5</sup> s; · · · ·, 10<sup>6</sup> s; —, equilibrium (10<sup>9</sup> s), and (b) —, 0 s; - - -, 5.10<sup>-3</sup> s; - · - ·, 2.510<sup>-2</sup> s; · · ·, 5.10<sup>-2</sup> s; - · ·, 0.1 s; - · - ·, 0.25 s; · · ·, 1 s; —, equilibrium (10<sup>9</sup> s).

the fact that the system has a unique relaxation rate. That is, just one level is responsible for the relaxation. We may consider, therefore, our two metastable wells as a two-level system whose populations evolve in time according to

$$\frac{dn_{\alpha}}{dt} = -\Gamma_{\alpha,\alpha'} n_{\alpha} + \Gamma_{\alpha',\alpha} n_{\alpha'} \quad (8)$$

with  $\alpha, \alpha' = 1, 2$ .

We arrive to the following occupation levels for each well:

$$n_{\alpha}(t) = n_{\alpha}(T + \Delta T) [1 - \exp(-t/\tau)] + n_{\alpha}(T) \exp(-t/\tau), \quad (9)$$

where  $1/\tau = \Gamma_{1,2} + \Gamma_{2,1}$  which is the relaxation rate defined in Eq. (4). By using Eq. (6) we compute the specific heat as

$$C = (C_{eq} - C_{inst})[1 - \exp(-t/\tau)], \quad (10)$$

where

$$C_{eq} = \frac{1}{T^2} \left[ \sum_i e_i^2 n_i - \left( \sum_i e_i n_i \right)^2 \right]. \quad (11)$$

The total heat capacity is

$$C = C_{inst} + (C_{eq} - C_{inst})[1 - \exp(-t/\tau)], \quad (12)$$

where  $t$  is the duration of the heat pulse.

In Figs. 1 and 2 we show the results of the fitting of experimental data to Eq. (12) using  $D$ ,  $b$ , and  $\tau_0$  as fitting parameters. The values obtained for  $D$  and  $\tau_0$  are 0.66 K and  $6.6 \times 10^{-6}$  s, which agree with those obtained with other experimental techniques.<sup>13</sup> The value of  $b = 9$  K suggests that tunneling occurs from  $m_b = 4$  for the two first resonances observed experimentally at  $H = 0.4$  and 0.8 T, as has been previously reported.<sup>3-5,10</sup> Our fitting reproduces well the shape, the width, and the position of the peaks. The position of the peaks remains constant as they are due to quantum relaxation. However, for long heat pulses there is a slight shift of the peaks towards lower fields. The longer the resolution time, the closer our system is to the equilibrium configuration, which is the reason for the fictitious shifting of the relaxation peaks [Fig. 1(b) and Fig. 3(b)]. In Fig. 3(a) we show the heat capacity computed at  $T = 4.5$  K for resolution times ranging from zero to the time the system needs to reach equilibrium. For very short pulses, it was possible to

detect three resonances whose intensity increases with time and eventually either shifts or disappears when they reach the equilibrium curve. However, at  $T = 2$  K, only one resonance could be observed, Fig. 3(b). The fact that relaxation increases with temperature results in a broadening of the peaks. The resonances that at low temperatures are not detectable appear at higher temperatures and vanish when the system gets close to the equilibrium, as it is shown in Fig. 2(a) and Fig. 2(b).

In conclusion we have shown experimental data concerning the time dependence of the heat capacity of  $Mn_{12}$  clusters. We have also provided theoretical calculations that explain the response of the system to different heat pulses at different temperature.

Despite the fact that in this paper we deal only with the specific heat of  $Mn_{12}$  clusters, our theoretical approach is valid for any magnetic system having a two-well energy-level configuration, this is, having an anisotropy energy barrier and a unique relaxation time, whether there is tunneling or not. The information of the processes governing the relaxation is included in the dependence of the relaxation time on the magnetic field. Equation (12) can, therefore, be applied to a broad spectrum of materials such as rare earth atoms.

#### ACKNOWLEDGMENTS

M.S. thanks the Spanish government for Grant No. AS1999-36523875. J.T. and J.M.H. acknowledge support from the CYCIT Project No. IN96-0027.

- <sup>1</sup>C. Paulsen and J. G. Park, in *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94*, edited by L. Gunther and B. Barbara (Wiley, New York, 1995), p. 193.
- <sup>2</sup>M. A. Novak, and R. Sessoli, in *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94* (Ref. 1), p. 171.
- <sup>3</sup>J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830 (1996).
- <sup>4</sup>J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, J. Bartolomé, J. Tejada, and R. Ziolo, *Europhys. Lett.* **35**, 301 (1996).
- <sup>5</sup>L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara, *Nature (London)* **383**, 145 (1996).
- <sup>6</sup>F. Luis, J. Bartolomé, J. F. Fernández, J. Tejada, J. M. Hernandez, X. X. Zhang, and R. Ziolo, *Phys. Rev. B* **55**, 11 448 (1997).
- <sup>7</sup>J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, J. Tejada, J. R. Friedman, M. P. Sarachik, and R. Ziolo, *Phys. Rev. B* **55**, 5858 (1997).
- <sup>8</sup>P. C. E. Stamp, *Nature (London)* **383**, 125 (1996); E. M. Chudnovsky, *Science* **274**, 938 (1996); B. Schwarzschild, *Phys. Today* **50** (1), 17 (1997).
- <sup>9</sup>D. A. Garanin and E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev. B* **56**, 11 102 (1997).
- <sup>10</sup>F. Luis, J. Bartolomé, and J. F. Fernández, *Phys. Rev. B* **57**, 505 (1998).
- <sup>11</sup>A. Fort, A. Rettori, J. Villain, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 612 (1998).
- <sup>12</sup>N. V. Prokof'ev and P. C. E. Stamp, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5794 (1998).
- <sup>13</sup>E. M. Chudnovsky and J. Tejada, *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- <sup>14</sup>J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. M. Hernandez, X. X. Zhang, J. Tejada, E. Molins, and R. Ziolo, *J. Appl. Phys.* **81**, 3978 (1997).
- <sup>15</sup>F. Fominaya, J. Villain, P. Gandit, J. Chaussy, and A. Caneschi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1126 (1997).
- <sup>16</sup>F. Fominaya, J. Villain, T. Fournier, P. Gandit, J. Chaussy, A. Fort, and A. Caneschi, *Phys. Rev. B* **59**, 519 (1999).
- <sup>17</sup>J. F. Fernández, F. Luis, and J. Bartolomé, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5659 (1998).
- <sup>18</sup>E. del Barco, J. M. Hernandez, M. Sales, J. Tejada, H. Rakoto, J. M. Broto, and E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev. B* **60**, 1 (1999).
- <sup>19</sup>D. A. Garanin, *J. Phys. A* **24**, L61 (1991).
- <sup>20</sup>A. L. Barra, D. Gatteschi, and R. Sessoli, *Phys. Rev. B* **56**, 8192 (1997).
- <sup>21</sup>S. Hill, J. A. A. J. Perenboom, N. S. Dalal, T. Hathaway, T. Stalcup, and J. S. Brooks, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2453 (1998).

### 3.1.5 Efecto de las dislocaciones en la relajación

El hamiltoniano del  $Mn_{12}$  usado con anterioridad para ajustar los datos experimentales puede escribirse como

$$\mathcal{H} = -DS_Z^2 + ES_Z^4 + \mathcal{H}' \quad (3.9)$$

donde los dos primeros términos, propios de  $S_Z$ , son los responsables del esquema de niveles del  $Mn_{12}$ . Para explicar el efecto túnel, es necesaria la existencia de otros términos (indicados como  $\mathcal{H}'$ ) en el hamiltoniano. En la literatura se han postulado posibles orígenes de dichos términos candidatos a ser los responsables del tuneo. Tanto la interacción dipolar entre clústeres, como la interacción hiperfina introducirían un término de la forma  $H_X S_X$ . Las predicciones para los valores del campo de ambas hipótesis (200Oe) podrían explicar el comportamiento observado experimentalmente a temperaturas mayores que 2.2K en muestras frescas. Sin embargo, la existencia de una distribución de tiempos de relajación observada a muy bajas temperaturas plantea otros interrogantes. Otras posibles alternativas serían anisotropías de orden superior. Estos términos, sin embargo, presentan el inconveniente de incorporar reglas de selección que impiden ciertas resonancias. Este hecho no se observa en los experimentos.

Recientemente han aparecido dos publicaciones de Chudnovsky y Garanin [37, 38] en las que se sugiere que se debe introducir en el hamiltoniano un término de interacción magnetoelástica. Sus predicciones muestran que el efecto de dicho término podría ser mayor que otras posibles contribuciones, siendo el responsable del efecto túnel. El efecto de dicho término sería inducir anisotropía transversal y campos magnéticos asociados a la presencia de dislocaciones (u otro tipo de defectos) en el cristal.

#### 3.1.5.a Resultados experimentales

En el artículo enviado para publicar a *Phys. Rev. Lett.* [27] (incluido en las páginas 84 -94) se presentan evidencias experimentales de los efectos de las dislocaciones tanto en el ritmo como en la ley de relajación en monocristales de  $Mn_{12}$ .

En estos experimentos utilizamos dos monocristales de  $Mn_{12}$  Acetato y de  $Mn_{12}$  Cloro-Benzoato. Este último compuesto posee un núcleo magnético idéntico al de  $Mn_{12}Ac$  pero con la diferencia que los ejes fáciles de cada molécula son perpendiculares a los de sus vecinas.

Con objeto de aumentar el número de dislocaciones presente en los cristales, se les sometió a una serie de ciclos térmicos entre nitrógeno líquido y temperatura ambiente. De esta manera los fuertes gradientes de temperatura

generan tensiones que favorecen la creación de dislocaciones. Ambos cristales fueron caracterizados mediante rayos X y por magnetometría SQUID antes y después del tratamiento térmico.

En la figura 1 de [27] (93) se muestran las gráficas  $\omega - \theta$  de los picos de rayos X correspondientes a la orientación (222) en la muestra de  $Mn_{12}Cl$  antes, después de uno y de dos tratamientos térmicos. En ellas se observa claramente un aumento de la anchura de los picos a lo largo de la dirección  $\omega$ , como consecuencia del aumento de la mosaicidad. En definitiva, se puede concluir que el número de dislocaciones ha aumentado un orden de magnitud con el tratamiento térmico.

La caracterización magnética de estos materiales muestra, tanto en la relajación (figura 2 de [27]) como en los ciclos de histéresis (figura 3 de [27]), que el efecto de un aumento en el número de dislocaciones es por un lado acelerar la relajación y por otro alejarla de su comportamiento exponencial. Dichos resultados están de acuerdo con las predicciones de Chudnovsky [37], siendo la evidencia más clara de que el término magnetoelástico es el responsable del efecto túnel en el  $Mn_{12}$ .



# Crystal defects and spin tunneling in single crystals of $Mn_{12}$ clusters

J.M. Hernandez, F. Torres and J. Tejada

*Dept. Física Fonamental, Univ. Barcelona. Diagonal 647. 08028 Barcelona. Spain*

E. Molins

*Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC). Campus UAB. 08193 Cerdanyola. Spain*

(Received June 15,2001)

*(Submitted to Physical Review Letters)*

## Abstract

The question addressed in this paper is that of the influence of the density of dislocations on the spin tunneling in  $Mn_{12}$  clusters. We have determined the variation in the mosaicity of the crystal structure of fresh and thermally treated single crystals of  $Mn_{12}$  by analyzing the widening of low angle X-ray diffraction peaks. It has also been well established from both isothermal magnetization and relaxation experiments that there is a broad distribution of tunneling rates which is shifted to higher rates when increases the density of dislocations.

PACS: 75.45.+j, 75.50.Xx

The magnetic hysteresis in molecular clusters results from the existence of  $2S + 1$  spin levels in the two wells of the magnetic anisotropy barrier. These spin levels correspond to the different projections of the total spin of each molecule on its easy axis.  $Mn_{12}$  molecular clusters have  $S = 10$  at low temperature and are equivalent to a single domain particle with constant modulus of its magnetic moment,  $20\mu_B$ , the orientation of which depends

on the ratio between the temperature and the barrier height existing between the up and down orientations. The occurrence of magnetic relaxation at temperatures at which the thermal fluctuations die out is due to spin resonant tunneling between degenerate  $S_Z$  states in the two wells of the anisotropy potential wells [1–11]. To the first approximation the spin Hamiltonian used previously [1–11] to fit the magnetic data obtained for the different  $Mn_{12}$  molecular clusters is written as

$$\mathcal{H} = -DS_Z^2 + \mathcal{H}' + \mathcal{H}_{dip} + \mathcal{H}_{hf} \quad (0.1)$$

where  $D = 0.65$  K [12–14] and  $\mathcal{H}'$  contains anisotropy terms of fourth order of the spin operator [12–15] which depend on the symmetry of the crystal. The two last terms correspond to the contribution of both dipolar and hyperfine fields to the transverse magnetic field. The first term of equation 0.1 generates spin levels  $S_Z$  inside each well while the symmetry violating terms inducing tunneling are those associated with the transverse component of the magnetic anisotropy and the transverse dipolar and hyperfine fields. Very recently, however, Chudnovsky and Garanin [16] have suggested that tunneling due to the magnetoelastic coupling,  $\mathcal{H}_{me}$ , may be even larger than those due to the terms written in equation 0.1. This may be so as a consequence of the local transverse anisotropy and magnetic fields associated to dislocations. Here we present experimental evidence on the effect of defects, mostly dislocations, on both the rate of spin tunneling and the law of relaxation in two  $Mn_{12}$  single crystals.

The  $Mn_{12}Ac$  forms a molecular crystal of tetragonal symmetry with the lattice parameters  $a = 1.732$  nm and  $c = 1.239$  nm [17]. The unit cell contains two  $Mn_{12}O_{12}$  molecules surrounded by four water molecules and two acetic acid molecules. The  $Mn_{12} 2Cl$ -benzoate,  $Mn_{12}Cl$ , forms a molecular crystal of orthorhombic structure with the lattice parameters  $a = 2.275$  nm,  $b = 1.803$  nm and  $c = 1.732$  nm with two molecules per unit cell [18,19]. The magnetic core and the local symmetry of each molecule are identical to the case of  $Mn_{12}Ac$  with the only difference that the easy axes of  $Mn_{12}Cl$  lie alternatively on the direction  $(011)$  or  $(0\bar{1}1)$ , being nearly perpendicular to their nearest neighbors. Fresh single

crystals of  $Mn_{12}Ac$  and  $Mn_{12}Cl$  were first characterized by X-ray diffraction techniques and then we carried out the magnetic studies. The next step was to cycle the temperature of the single crystals between 80 K and 300 K by introducing them in liquid nitrogen during five minutes and in water for also five minutes. This thermal cycle was repeated four times. Then we performed new X-ray diffraction and magnetic characterization. A second heat treatment, similar to the first one, followed by both X-ray and magnetic characterization was also performed. During all these operations the single crystals were kept glued on the top of a glass capilar.

The thermal treatment suppose a rapid change in the temperature of the surrounding air of the crystal of about 200 K. When the crystal core is still at the initial temperature, the surface of the crystal starts to cool down. This large temperature gradient generates radial and tangential tensions that favor the propagation of dislocations across the crystal, probably starting at point defects frozen during the growing of the crystal. The extension of these dislocations by the whole crystal converts an initial single crystal in a multidomain crystal which each element is slightly misaligned in front of its neighbors. This is what is known as a mosaic crystal and the amount of misalignment is related to the widening of the diffraction peaks. The peak widening observed in our experiments is of some tenths of a degree. Due to this low value, the crystals after the heat treatments are still considered as a single crystals but with a larger mosaicity.

To better determine the variation in the mosaicity with the heat treatment [20-22], we have focused our attention on low angle reflection peaks in order to minimize the widening associated to the lack of monochromaticity ( $MoK_{\alpha 1}$  and  $MoK_{\alpha 2}$ ). After checking the crystal parameters and getting the crystal orientation by using a four-circle single-crystal X-ray diffractometer, we choose the reflections ( $\pm 2 \pm 2 \pm 2$ ) for the comparison before and after the heat treatment as they were low angle and intense. In Figure 1 we show the  $\omega - \theta$  plot of the  $(\bar{2}22)$  reflection, for the  $Mn_{12}Cl$  single crystal, before (left), after the first heat treatment (center) and after the second heat treatment (right). The insert clearly shows the enlargement of the reflection peak along  $\omega$  due to the increase of the mosaicity while

keeping constant the  $2\theta$ -width. In the final state the flattening in  $\omega$  even overcomes the scan width. Assuming that the average distance between dislocations is inversely related to the  $\omega$ -widening and taking into account that such  $\omega$  widening approximately doubles after each thermal treatment, see Figure 1, it may be conclude that the number of dislocation increases near an order of magnitude after the heat treatment. Similar results were observed in the low angle diffraction peaks for the  $\text{Mn}_{12}\text{Ac}$  single crystal.

The performed magnetic characterization of the single crystals before and after the heat treatment, include hysteresis cycles at different temperatures and relaxation experiments over the resonance at zero field by changing the sweeping rate of the magnetic field . The first experimental evidence that something is going on with the heat treatment, came out from the magnetic relaxation data at zero field, see Figure 2. In these measurements the single crystals were first placed in a field  $H = 30$  kOe at  $T = 10$  K, then they were cooled until the desired temperature and the field was then switched off. The data displayed in Figure 2 and those obtained at  $T = 1.8, 2.2, 2.4$  K for the two single crystals show that both the amount of magnetization relaxing per unit time and the relaxation rate are larger after the heat treatments. To see better this effect, we show in figure 2B the calculation of the relaxation rate,  $\Gamma$ , at each time, which was deduced from the fitting of the relaxing data by using the differential exponential law ( $\Delta M = -M\Gamma\Delta t$ ). All these relaxation curves are, however, pretty well fitted, in the entire time interval, by stretched exponential functions,  $M(t) = M_0 \exp(-a \cdot t^b)$  being both  $a$  and  $b$  depending on the concentration of dislocations.

In Figure 3 we show the field dependence of the differential susceptibility  $\partial M/\partial H$  deduced from the hysteresis measurements recorded at two different temperatures for the  $\text{Mn}_{12}\text{Cl}$  single crystal before and after the second heat treatment. The sweeping rate of the magnetic field in all these experiments was 10 Oe/s. In Table I we give the values of the area under each peak  $\partial M/\partial H$  at the resonance fields at different temperatures. These data show that the intensity and width of the peak at zero field increase at all temperatures after the heat treatment. This corresponds to have a larger amount of magnetization tunneling at zero field at all temperatures. A similar enhancement is also detected for the tunneling pro-

cesses contributing to the second, 5 kOe, and third resonance, 10 kOe, when the hysteresis is recorded at low temperature. The reduction in the intensity of the peaks at larger fields and higher temperature after the heat treatment with respect to those observed with the fresh material, corresponds to the fact that as we are studying the demagnetization process there is less magnetization to tunnel after crossing the zero field resonance. The temperature tends to reduce the differences in the observed  $\partial M/\partial H$  peaks at high fields for the fresh and treated crystals as it should be due to the variation of the equilibrium magnetization with temperature and to the fact that the detected tunneling rates at large times do not change to much with the heat treatment. That is, there is always a fraction of molecules not affected by defects. These molecules show the same relaxation rate before and after the heat treatment.

Now we will describe the experimental method used to study the resonance at zero field. We always started from the magnetization corresponding to  $H = 30$  kOe, then the field was changed to  $H_1 = 2$  kOe and from this value the field was changed to a new value  $H_2 = -2$  kOe. The values  $H_1$  and  $H_2$  correspond to the field interval at which it is observed the zero field peak in the differential susceptibility. The variation from  $H_1$  to  $H_2$  was done using different sweeping rates,  $r$ , for the magnetic field comprise between 2 kOe/s to 0.1 Oe/s.

Let us start the interpretation by commenting on the data shown in Figure 2B. These data strongly support that the spin relaxation of our sample is a superposition of exponential decays with different rates

$$M(t) = M_0 \sum_i \exp(-\Gamma_i t) \quad (0.2)$$

Where  $M_0$  is the initial magnetization, that is at  $t=0$ , and  $\Gamma_i$  should correspond to the relaxation rate for the different molecules affected or not by dislocations. The molecules near the core of the dislocations are those for which the magnetoelastic coupling is the largest and, consequently, show the strongest tunneling effect. That is, these are the molecules owing the largest tunneling rates. As we move away from the nucleus of the dislocations both the transverse anisotropy and transverse field become smaller and consequently decreases

the spin tunneling rate for the molecules located far of dislocations. This is the reason why there is a distribution of relaxation times and the measured tunneling rates decreases as time is running. That is, the fresh single crystals and those thermally treated show a broad distribution of tunneling splittings,  $\Delta$ . The gravity center of this distribution shifts to larger tunneling rates after the heat treatment as a consequence of having a larger density of dislocations. This interpretation is also supported by the results obtained from the hysteresis measurements. The crystals after the heat treatments have higher density of dislocations and show, at all temperatures, larger tunneling magnetization at the zero field resonance. The fact that the amount of magnetization relaxing at the resonance located at high fields decreases after the heat treatment reflects the fact that there is less magnetization to relax. We may, therefore, conclude that the variation in the crystal mosaicity detected in the X-ray experiments is fully correlated with the increase in the number of molecules relaxing faster which, as a matter of fact, are the molecules affected by dislocations.

We have also found that when sweeping the field through the zero field resonance, the relaxing magnetization normalized to its initial value, scales as a function of  $T \ln(\nu r)$ . This reflects the fact that in the presence of dislocations occur both, a broad distribution and the overlapping of the tunneling probability for the different spin levels.

Summarizing, we have shown and discussed magnetic data for two molecular single crystals which indicate that dislocations modify substantially the spin tunneling rate. The magnetic relaxation law is strongly affected by the existence of defects as a consequence of the overlapping of tunneling splittings for the different spin levels.

Acknowledgments.- The authors thank the EC Grant number 4538 for financial support.

## REFERENCES

- [1] J.R. Friedman, M.P. Sarachik, J. Tejada and R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830 (1996).
- [2] J.M. Hernandez, X.X. Zhang, F. Luis, J. Bartolomé, J. Tejada and R. Ziolo, *Europhys. Lett.* **35**, 301 (1996).
- [3] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **383**, 145 (1996).
- [4] J.A.A.J. Perenboom, J.S. Brooks, S. Hill, T. Hathaway and N.S. Dalal, *Phys. Rev. B* **58**, 330 (1998).
- [5] W. Wernsdorfer, R. Sessoli and D. Gatteschi, *Europhys. Lett.* **47**, 254 (1999)
- [6] L. Bokacheva, A.D. Kent and M.A. Walters *Phys. Rev. Lett.* **85**, 403 (2000).
- [7] D.A. Garanin and E.M. Chudnovsky, *Phys. Rev. B* **56**, 11102 (1997).
- [8] F. Luis, J. Bartolomé and J.F. Fernández, *Phys. Rev. B* **57**, 505 (1998).
- [9] N.V. Prokof'ev and P.C.E Stamp, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5794 (1998).
- [10] M.N. Leuenberger and D. Loss, *Europhys. Lett.* **46**, 692 (1999).
- [11] A. Garg, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1513 (1998)
- [12] A.L. Barra *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, 8192 (1997).
- [13] A.A. Mukin *et al.*, *Europhys. Lett.* **44**, 778 (1998).
- [14] Y. Zhong *et al.*, *J. Appl. Phys.* **85**, 5636 (1999).
- [15] I. Mirebeau *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 628 (1999).
- [16] E.M.Chudnovsky and D.A.Garanin, *cond-mat/0105195*
- [17] T. Lis *Acta Crystallogr.* **B36**, 2042 (1980).
- [18] B. Albela, *PhD Thesis, Universitat Barcelona* (1996)

- [19] F. Luis, J.M. Hernandez, J. Bartolomé and J. Tejada, *Nanotechnology* **10**, 86 (1999).
- [20] R.I.Barabash, "X-ray Analysis of precipitation-related crystals with dislocation sub-structure". Pag 127-140 in " Defect and Microstructure analysis by diffraction" by R.L.Snyder, J.Fiala and H.J.Bunge. IUCr Monographs on Crystallography 10. Oxford University Press (1999).
- [21] A.McL.Mathieson. *Acta Cryst.* **A38**, 378 (1982).
- [22] A.McL. Mathieson and A.W. Stevenson. *Acta Cryst.* **A41**, 290 (1985); *ibid.* **A42**, 223 (1986).



TABLES

T (K)	Heat treatment	Resonance's area ( $\times 10^{-4}$ emu)			
		0 kOe	5 kOe	10 kOe	15 kOe
1.8	Before	19.6	< 1	10.0	54.6
	After 1st	25.5	< 1	14.1	54.7
	After 2nd	28.8	< 1	12.8	47.7
2.0	Before	17.3	5.2	33.6	46.5
	After 1st	20.6	7.9	44.1	40.4
	After 2nd	31.4	10.1	26.6	31.7
2.2	Before	22.1	15.5	60.9	24.4
	After 1st	33.5	24.0	52.6	23.3
	After 2nd	33.2	25.0	51.6	16.8
2.4	Before	22.5	44.6	43.8	4.1
	After 1st	33.6	44.1	28.3	3.2
	After 2nd	38.1	46.0	29.3	2.4

TABLE I. Areas below the differential susceptibility  $\partial M/\partial H$  curves at the resonance peaks for the  $Mn_{12}Cl$  single crystal before and after the first and second heat treatment deduced from hysteresis measurements recorded at different temperatures.

FIGURES

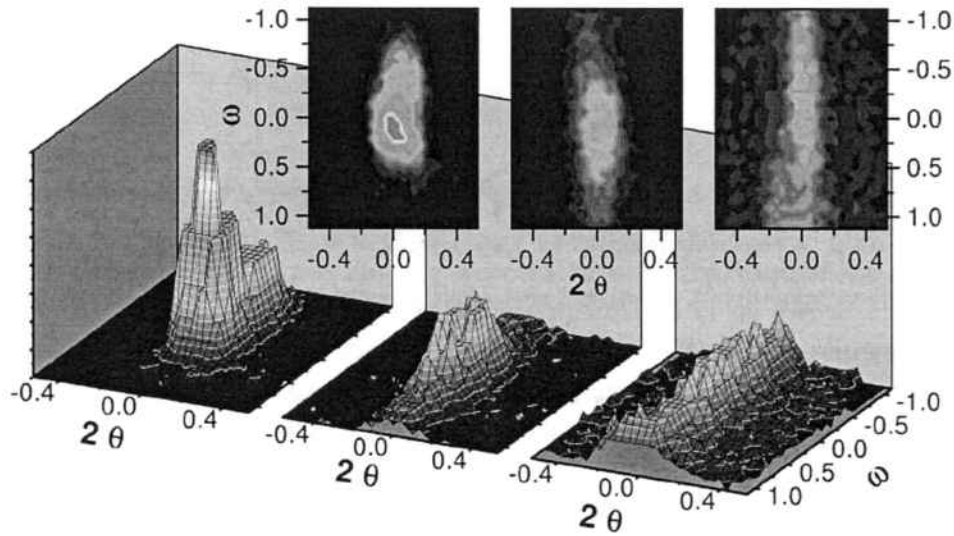


FIG. 1.  $\omega - \theta$  plot of the  $(\bar{2}22)$  reflection of the  $\text{Mn}_{12}\text{Cl}$  crystal: before (left), after one heat treatment (center) and after two heat treatments (right). The inserts clearly show the enlargement of the peak along  $\omega$  due to the increase in mosaicity after the heat treatments, while keeping a constant  $\theta$ -width. The flattening in  $\omega$  even overcomes the scan width.

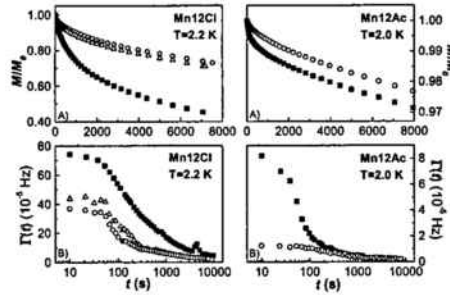


FIG. 2. A) Magnetic relaxation of single crystals of  $Mn_{12}Ac$  and  $Mn_{12}Cl$  at different temperatures before (open circles) and after (open triangles, solid squares) the heat treatments. B) Evolution with time of the effective relaxation rate corresponding to the data depicted on A. The relaxation rates at each time have been calculated as the time derivatives of the logarithm of the magnetization.

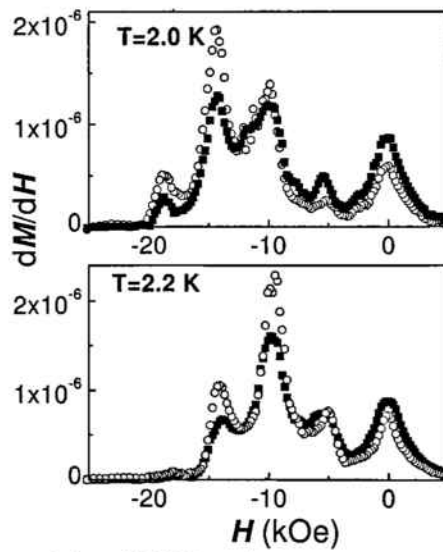


FIG. 3. Differential susceptibility,  $\partial M/\partial H$ , at the resonance fields deduced from the hysteresis cycles at different temperatures for the  $Mn_{12}Cl$  single crystal, before (open circles) and after (solid squares) the heat treatments.

### 3.1.5.b Interpretación y modelo

Chudnovsky y Garanin [37, 38] han sugerido teóricamente hay una distribución de valores para la anisotropía transversal,  $E$ , asociada a las diferentes distancias de las moléculas hasta los núcleos de las dislocaciones presentes en todo monocristal. Esta distribución,  $f(E, c)$ , se puede representar bien por una gaussiana cuyos centro y anchura dependen de la concentración de dislocaciones,  $c$ . El hecho de que la probabilidad de efecto túnel depende fuertemente del valor de  $E$  nos sugiere que existe una distribución de probabilidades de transición cuántica. Para una concentración de dislocaciones dada,  $c$ , es posible explorar la distribución  $f(E, c)$  simplemente realizando experimentos de relajación a diferentes temperaturas. La cantidad de magnetización que se ha relajado transcurrido un tiempo  $t$  puede escribirse como

$$M(t) \propto \int_0^{\infty} e^{-\Gamma(E,T)t} f(E) dE \quad (3.10)$$

donde  $\Gamma(E, T)$  es el ritmo de relajación efectivo. Para calcular este parámetro se puede usar la expresión dada por Friedman [39] <sup>1</sup>

$$\Gamma(E) = \Gamma_0 \exp(-E_0/T) + \sum_{m=1}^{10} \frac{\Gamma_0}{1 + \frac{\Gamma_0^2}{2\Delta_m^2}} \exp(-E_m/T) \quad (3.11)$$

donde

$$\Delta_m = \frac{2D}{\sqrt{(2m-2)!!}} \frac{(S+m)!}{(S-m)!} \left(\frac{E}{2D}\right)^m \quad (3.12)$$

es el "splitting" del nivel  $m$ ,  $\Gamma_0$  es la frecuencia de intento, y  $E_m$  es la energía del nivel  $m$ .

Hemos visto que, para un amplio rango de valores de  $T$  y de  $c$ , la relajación obtenida del modelo sigue una ley "stretched exponential" de la forma  $M(t) \propto \exp[-(t/\tau)^\beta]$ , la misma que obedecen las relajaciones experimentales.

En la siguiente tabla aparecen los valores de los parámetros obtenidos del ajuste de la relajación experimental a varias temperaturas y para los diferentes tratamientos térmicos (T.T.) en la muestra de Mn12-Cl.

Por comparación directa de los valores de los parámetros  $\tau$  y  $\beta$  del modelo con los obtenidos de los experimentos, se puede estimar la concentración de dislocaciones del cristal antes y después de los tratamientos térmicos. Los resultados aparecen en la tabla siguiente y muestran claramente que la

<sup>1</sup>Esta expresión permite considerar la probabilidad de transición a través de cada nivel y es totalmente equivalente al método de las ecuaciones de balance detallado descrito con anterioridad (página 66).

$T$ (K)	T.T.	$\tau$ (s)	$\beta$
2.2	Antes	$69 \times 10^3$	0.54
	Después de 1	$57 \times 10^3$	0.51
	Después de 2	$10 \times 10^3$	0.43
2.4	Antes	$46 \times 10^2$	0.59
	Después de 1	$39 \times 10^2$	0.53
	Después de 2	$10 \times 10^2$	0.46
2.6	Antes	690	0.66
	Después de 1	700	0.65
	Después de 2	240	0.54

Tabla 3.1: Valores de los parámetros  $\tau$  y  $\beta$  obtenidos del ajuste de los datos experimentales a una función "stretched exponential".

T.T.	$c$
Antes	$3 \times 10^{-4}$
Después de 1	$6 \times 10^{-4}$
Después de 2	$2 \times 10^{-3}$

Tabla 3.2: Valores de la concentración de dislocaciones para los diferentes tratamientos térmicos obtenidos por comparación con los resultados del modelo.

concentración de dislocaciones se incrementa con los tratamientos térmicos, de acuerdo con las medidas de rayos X.

## 3.2 El compuesto Fe<sub>8</sub>-tacn

Después del descubrimiento del efecto túnel resonante de espín en Mn<sub>12</sub>-Ac, diferentes intentos de observar la misma fenomenología en compuestos similares resultaron infructuosos. Ello se debe las peculiares características de este compuesto: a) alta multiplicidad de espín, b) alta anisotropía i c) casi nula interacción entre clústeres vecinos.

Sangregorio *et al.* [40] observaron efecto túnel de la magnetización en una muestra de Fe<sub>8</sub> en polvo a través de medidas de ciclos de histéresis a ultrabajas temperaturas. Se ha sugerido anteriormente que la causa responsable del tuneo en el Mn<sub>12</sub> es el campo magnético transversal (bien de origen dipolar o hiperfino). Sin embargo el Fe<sub>8</sub> viene descrito por un hamiltoniano de espín con anisotropía transversal que impone, al menos teóricamente, un escenario ligeramente distinto [31]. Este hecho sugiere que un estudio en profundidad de las propiedades magnéticas de este compuesto ayuda a

profundizar en la física del efecto túnel de la magnetización.

Los clústeres de  $[(\text{tacn})_6\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}]^{8+}$ , donde tacn es el ligando orgánico trizaylononame [41] tienen aproximadamente simetría  $D_2$ . Medidas magnéticas muestran que el Fe8 tiene un estado fundamental de espín  $S = 10$ , como resultado del competitivo acoplamiento antiferromagnético entre los iones  $\text{Fe}^{3+}$  [42]. A continuación ilustraré los resultados obtenidos tanto a bajas como a ultra-bajas temperaturas en este compuesto.

### 3.2.1 Experimentos a bajas temperaturas

El material usado en los experimentos está compuesto por pequeños cristales de Fe8 puros de unas dimensiones medias  $0,2 \times 0,1 \times 0,1\text{mm}^3$ . Como resulta imposible medir un único cristal en el magnetómetro SQUID Quantum Design, se usó una muestra compuesta por varios cristales orientados y embebidos en una matriz no magnética. La orientación de los cristales se realizó dispersándolos en epoxy (Araldit) en presencia de un campo magnético de 96kOe durante 12 h. Después de este proceso, se obtuvo una muestra cilíndrica con suficiente señal magnética como para ser medida. El alto grado de ordenación de la muestra se puede observar en la figura 3.6 en la que se grafican los ciclos de histéresis para orientaciones del eje de la muestra a 0 y 90 grados respecto al campo aplicado. Para  $H$  paralelo al eje fácil la magnetización se satura a un campo bajo (5kOe), mientras que en el caso perpendicular la saturación ocurre a 50kOe. Los ajustes de las curvas sugieren un error en el ordenamiento menor que 5 grados y una anisotropía casi uniaxial.

Las medidas ZFC-FC realizadas en un campo de 50 Oe entre 1.8K y 40K no muestran bloqueo de acuerdo con Sangregorio *et al.* [40] donde se muestra que el bloqueo se produce por debajo de 1.3K. La figura 3.7 muestra las partes real e imaginaria de la susceptibilidad a.c. en función de la temperatura para diversas frecuencias del campo a.c.. Es evidente que los picos en las dos componentes de la susceptibilidad se desplazan a altas temperaturas cuando aumenta la frecuencia. Para un sistema con una barrera única la susceptibilidad imaginaria presenta un pico cuando la frecuencia de medida iguala el ritmo de relajación. Esto nos da una mitad directa del tiempo de relajación en función de la temperatura. El ajuste de esta dependencia a una ley de Arrhenius arroja unos resultados de  $U/k_B = 26,94\text{K}$  y  $\Gamma_0 = 1,4 \times 10^8\text{Hz}$ .

Las medidas de la susceptibilidad en función del campo aparecen en la figura 3.8 para una muestra no orientada (a) y para la muestra orientada (b) a una temperatura de 2.5K. Es evidente que en la muestra no orientada aparecen dos picos a  $H = 0$  y 2.4kOe, mientras que en la muestra orientada

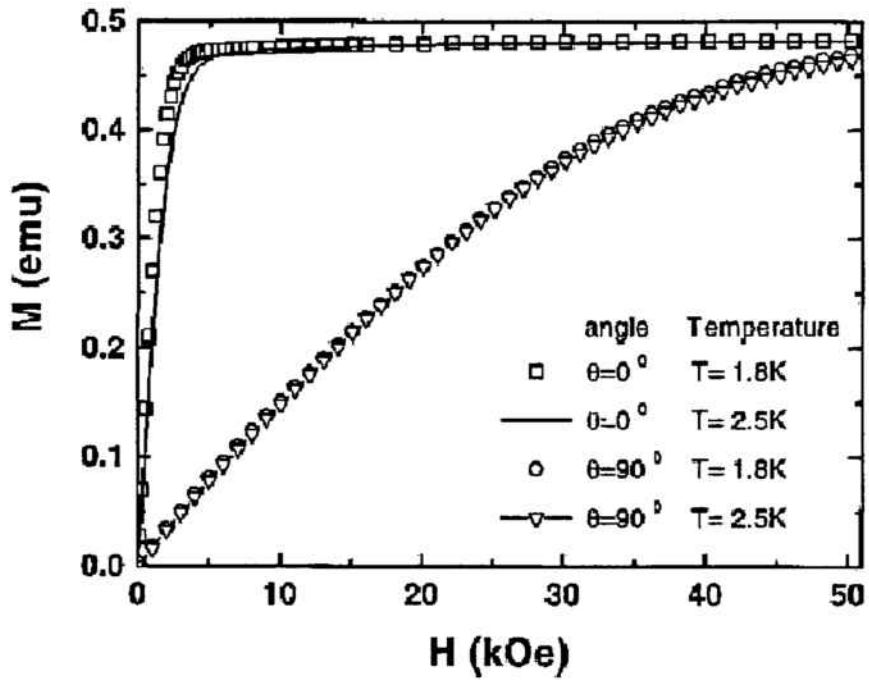


Figura 3.6: Magnetización en función del campo aplicado paralelo y perpendicular al eje fácil de la muestra a 1.8 y 2.5K.

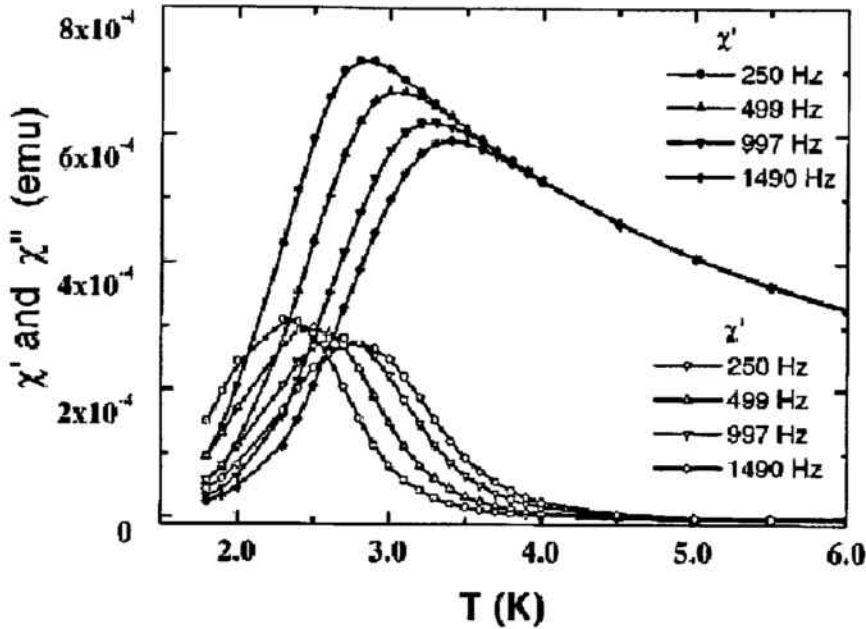


Figura 3.7: Susceptibilidad a.c. en función de campo a diferentes frecuencias.

aparecen tres picos (0, 2.2 y 4.4kOe). Medidas realizadas a menores temperaturas (2K) permiten la observación de otro pico en la muestra orientada a  $H = 6.66\text{kOe}$ . Se observan por lo tanto en la muestra orientada los picos equiespaciados correspondientes al aumento del ritmo de relajación de la muestra a los campos resonantes. El valor de este espaciado (2.2kOe) presenta un buen acuerdo con el valor predicho por la diagonalización del hamiltoniano (2.4kOe) con la aproximación de anisotropía uniaxial. El hecho que en la muestra no orientada aparezcan únicamente dos picos y además uno de ellos a campo ligeramente superior es totalmente lógico teniendo en cuenta que en esta muestra, a campo cero, todas los cristalitos están en resonancia. Sin embargo cuando aplicamos campo, debido distribución angular, cada cristalito siente una componente paralela a su eje fácil diferente. De este modo las resonancias tienden a desplazarse a campos aplicados superiores y además se van ensanchando a medida que aumenta el campo. Es por ello que solo podemos ver el primer campo resonante. Las siguientes se han suavizado tanto que no son distinguibles del ruido experimental.



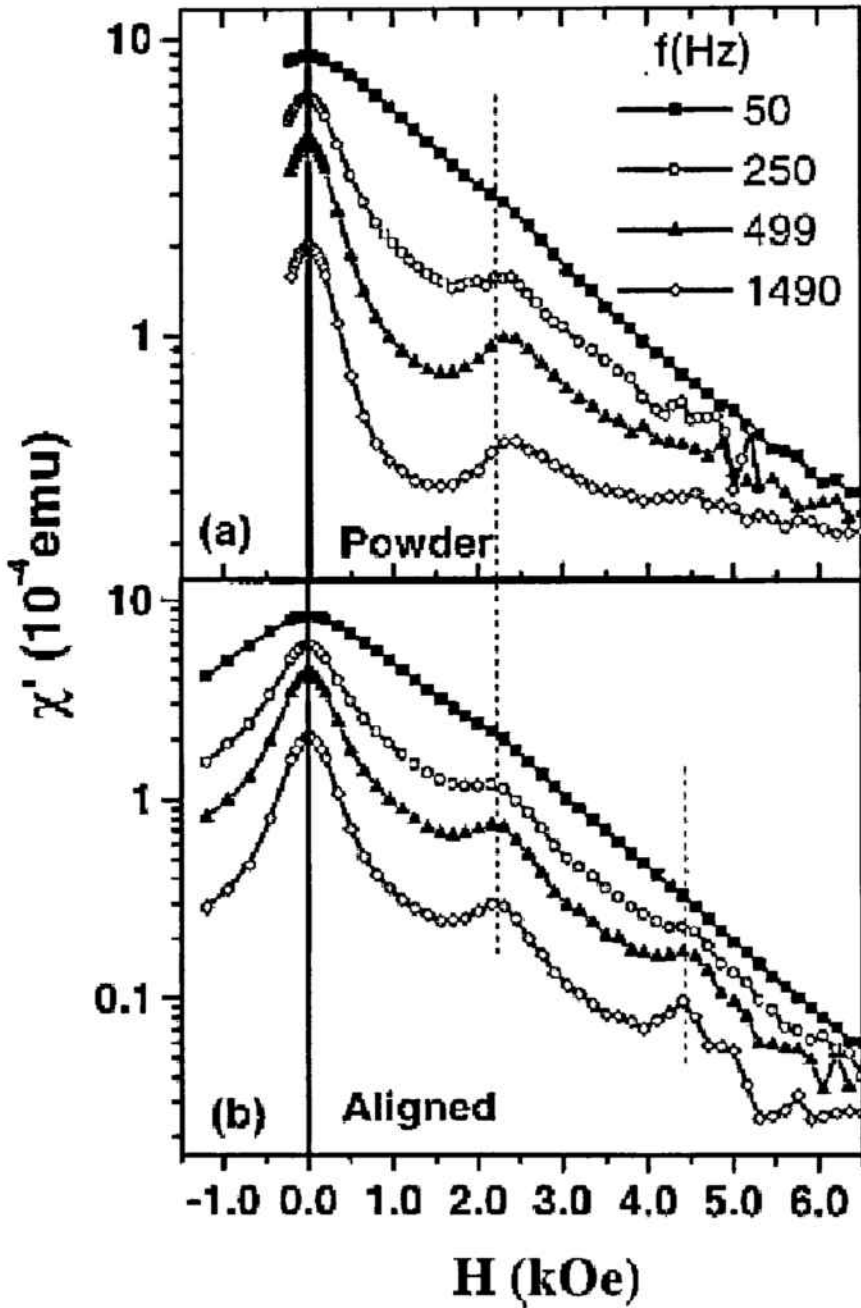


Figura 3.8: Parte imaginaria de la susceptibilidad a.c. en función del campo aplicado a diferentes frecuencias para la muestra no orientada (a) y para la muestra orientada (b).

### 3.2.2 Experimentos a ultra-bajas temperaturas

Las bajas temperaturas a las que se puede observar este compuesto bloqueado con las técnicas d.c. habituales, obliga a operar por debajo del kelvin. Por ello nos vimos obligados a la utilización de un magnetómetro capaz de operar a tan bajas temperaturas. En el capítulo 1 (página 7), se ha descrito la construcción y funcionamiento del magnetómetro utilizado. En esta sección mostraré los primeros resultados obtenidos a temperaturas entre 100mK y 1.2K.

Las medidas se realizaron en un único monocristal de dimensiones aproximadas  $1,5 \times 0,5 \times 0,5$ mm teniendo suficiente masa como para obtener una respuesta magnética medible. La orientación de la muestra con el eje fácil de los clústeres apuntando en la dirección del campo se realizó por el método de prueba-error. El procedimiento seguido consiste en poner el cristal (con forma de aguja) aproximadamente paralelo al campo y se mide la magnetización en función del campo hasta 50 kOe a 2K (con el magnetómetro Quantum Design). Se gira la muestra en una cierta dirección y se decide si ha mejorado la orientación con el siguiente criterio. Si la muestra esta bien orientada el ciclo de histéresis debe saturarse con un campo muy pequeño (del orden del kOe) mientras que si no lo esta no se saturara hasta el campo de anisotropía (de 5T) debido a la contribución de la magnetización perpendicular al eje fácil. Ajustando estas curvas a la expresión

$$M(H, \theta) = \cos \theta M_{\parallel} + \sin \theta M_{\perp} \quad (3.13)$$

donde

$$M_{\parallel} = M_S \tanh \left( \frac{g\mu_B S H \cos \theta}{k_B T} \right) \quad (3.14)$$

y

$$M_{\perp} = M_S \frac{H \sin \theta}{H_a}$$

se obtuvo, en el mejor de los casos, que el ángulo que forman el campo y el eje fácil era menor que 2 grados.

En la figura 3.9 se muestra la magnetización ZFC-FC medida con un campo aplicado de 50Oe. Se observa que a partir de 900mK las dos curvas coinciden indicando que esta es la temperatura de bloqueo. El valor de la temperatura de bloqueo (900mK) es ligeramente inferior al observado por Sangregorio *et al.* [40] (1.3K) esto se debe a que el tiempo de medida en este caso es bastante mayor con lo que la muestra tiene más tiempo para alcanzar el equilibrio. Otra posible causa de esta discrepancia es el valor del campo: 50 Oe es un campo muy cercano a la resonancia de campo cero, con lo que la barrera efectiva a este campo es menor.

La dependencia del ZFC con el campo magnético se observa en la figura 3.10. Cabe hacer notar que para los campos cercanos a las resonancias

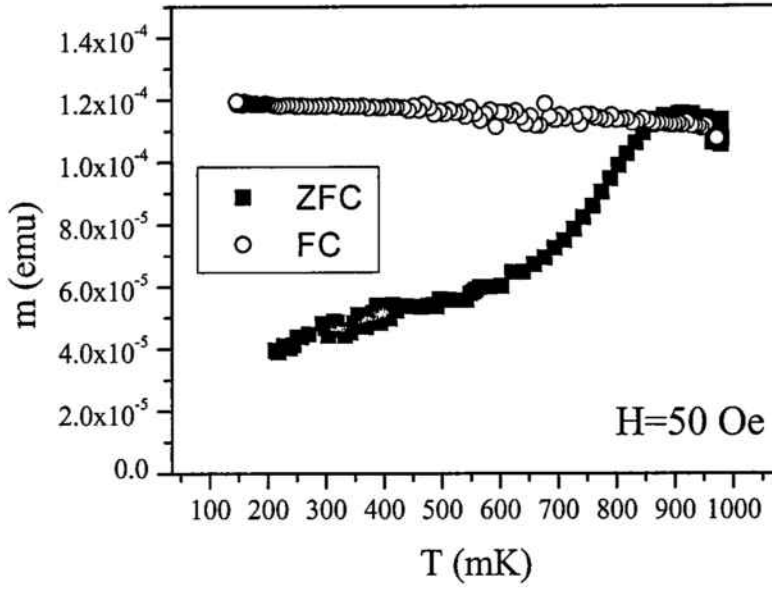


Figura 3.9: Magnetización ZFC y FC para un campo aplicado de 50 Oe.

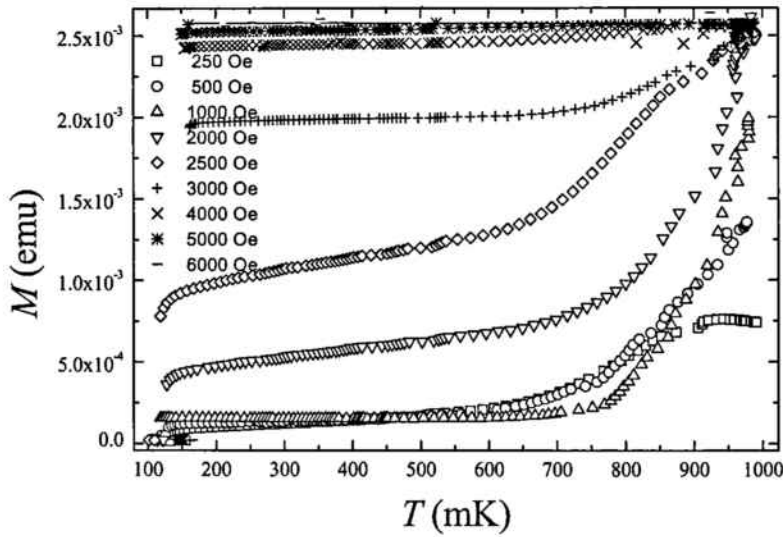


Figura 3.10: Curvas ZFC obtenidas para diversos campos magnéticos.

(múltiplos de 2.2 kOe) incluso a temperaturas cercanas a 100mK hay relajación; los ZFC a baja temperatura tienen una pendiente apreciable. Sin embargo para campos lejanos a la resonancia los ZFC a baja temperatura son casi planos. Este hecho es evidencia del carácter resonante de la relajación a bajas temperaturas. A altas temperaturas un análisis detallado de las pendientes muestra que esta oscilación en la relajación con el campo no son tan evidentes. Sabemos de las medidas a.c. a alta temperatura que en este régimen también se produce efecto túnel resonante, sin embargo ¿cuál es la diferencia? La respuesta a esta pregunta reside en el hecho de que, a baja temperatura, la diferencia entre la barrera efectiva y la barrera total es mucho mayor que a altas temperaturas. Esto indica que si bien a alta temperatura se tunelea por niveles cercanos al tope de la barrera, a bajas temperaturas el paso se produce por los niveles más profundos, quizás incluso por el fundamental. Hay otra característica de estas curvas que merece ser comentada: el primer punto de los ZFC, o lo que es lo mismo, el valor que adquiere la magnetización tan solo unos minutos después de haber aplicado el campo, no muestra ningún comportamiento oscilante como correspondería. Además resulta sorprendente que en estos primeros minutos se produzca un salto tan abrupto de la magnetización desde 0, mientras que durante las siguientes horas la magnetización varía mucho más lentamente (principalmente fuera de resonancia). Este comportamiento no es explicable con el modelo propuesto de partículas independientes. Recientemente se ha propuesto la posibilidad de que ocurra algún tipo de ordenamiento magnético en el Fe8 a temperaturas del orden de 200mK. Esto podría explicar porque se producen este tipo de avalanchas en los ZFC, sin embargo debido a la falta de una evidencia directa de este fenómeno no se pueden descartar otras interpretaciones como podría ser el auto-calentamiento de la muestra o bien una distribución de probabilidades de paso debido a una distribución de campos en la muestra.

La figura 3.11 muestra la dependencia de la magnetización inicial con el campo para diferentes temperaturas. Se puede observar que la curva de alta temperatura es suave como corresponde al régimen superparamagnético y que se satura a un campo de 5kOe indicando la buena orientación de la muestra. A temperaturas por debajo del bloqueo aparecen las resonancias con un espaciado de aproximadamente 2.2kOe. Todas las curvas por debajo de 350mK coinciden. Esto es una evidencia la independencia del ritmo de relajación con la temperatura; indicando, por lo tanto, que el efecto túnel se está produciendo por el nivel fundamental.

La mejor manera de comprobar este hecho es la medida directa de relajaciones a diferentes temperaturas. Esto es lo que se muestra en la figura 3.12. Las relajaciones se realizaron saturando la muestra con un campo de 20 kOe (suficientemente alto a la vista de la figura 3.12), y eliminando el campo justo

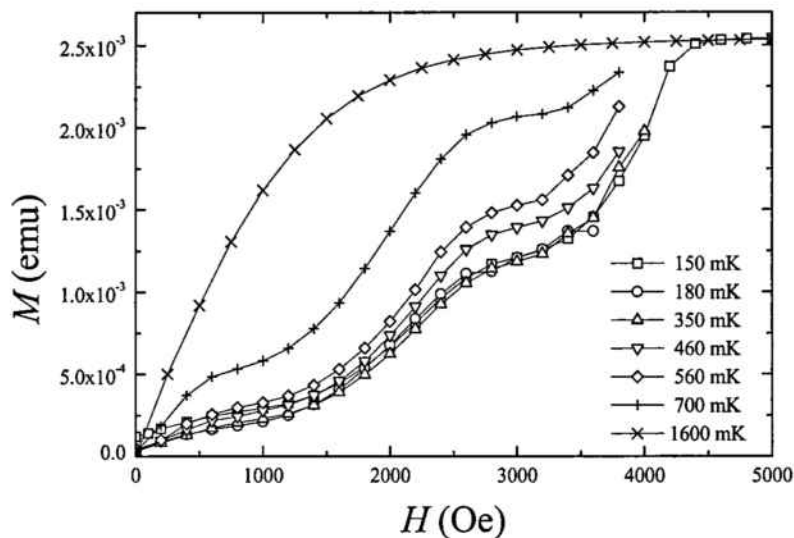


Figura 3.11: Magnetizaciones iniciales en función del campo para diferentes temperaturas.

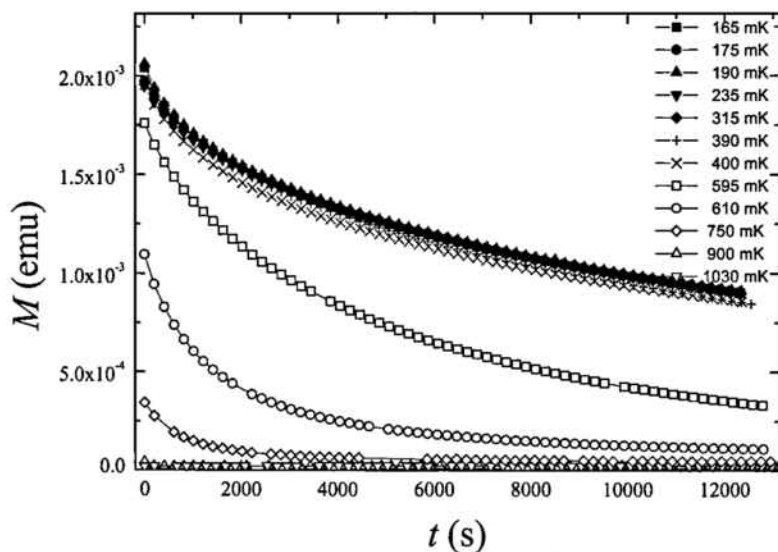


Figura 3.12: Relaxaciones de saturación hasta campo cero a diferentes temperaturas.

antes de empezar a medir la dependencia temporal de la magnetización. Se observa también la independencia de la relajación con la temperatura por debajo de 400mK, signo “inequívoco” del efecto túnel por el nivel fundamental. Las relajaciones no son exponenciales, principalmente a tiempos cortos y temperaturas bajas. Esto puede ser indicativo de la distribución de probabilidades de paso. Hay diversos modelos teóricos que intentan explicar tal comportamiento [43, 44] todos ellos basados en la distribución (tanto espacial como temporal) de campos en la muestra y reproducen bien los resultados experimentales a campo cero y tiempos cortos. Sin embargo siguen habiendo demasiadas incógnitas por resolver para poder discernir cual o cuales son las causas de este fenómeno. No hay ningún modelo que explique los datos experimentales en todo los rangos de tiempos y temperaturas.

### 3.2.3 Modelo de relajación del Fe8

A la vista de este hecho y teniendo en cuenta que existían serias dudas de que la teoría de Stamp [43] fuese correcta [45], nos planteamos la posibilidad de generalizar la teoría planteada por Miyashita *et al.* [46]. En este artículo se contempla el problema de la relajación en el Fe8 como consecuencia de las fluctuaciones del campo magnético. Considera, un campo magnético que a tiempos cortos viene regido por un “random walk”.

La probabilidad de cambio de la magnetización depende del número de cruces a través de una resonancia y de la probabilidad de cambio de Landau-Zener. El número de cruces en función del tiempo debido a un “random walk” es proporcional a  $1/\sqrt{t}$ , sin embargo debe existir un límite para la anchura de la distribución de campos. Es por ello que se adopta una distribución de campos de la forma:

$$P(h, t) = 1/\sqrt{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{h^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.15)$$

donde

$$\sigma^2 = D/\gamma[1 - \exp(-2\gamma t)] \quad (3.16)$$

Para  $t \ll \gamma$ , dicha anchura,  $\sigma$  reproduce la dependencia  $1/\sqrt{t}$  como es esperado para un “random walk” mientras que a tiempos largos se satura.

El número de cruces ocurridos después de un tiempo  $t$  vendrá dado por la integral

$$N(t) = \sqrt{D} \int_0^t P(0, t') dt' = \frac{\log(e^{t\gamma} + \sqrt{-1 + e^{2t\gamma}})}{\sqrt{2\pi\gamma}} \quad (3.17)$$

La magnetización en función del tiempo vendrá determinada por la probabilidad de Landau-Zener,  $p$ , y por el número de cruces de la siguiente forma

$$M(t) = M(0)(1 - 2p)^{N(t)} \quad (3.18)$$

donde se debe tener en cuenta que  $p = -1 + 2e^{-\frac{\Delta^2 \alpha_0}{\sqrt{D}}}$  (véase [46]).

En el caso de que el "splitting",  $\Delta$ , y  $\gamma$ , por lo tanto, la probabilidad de Landau-Zener sean pequeños la magnetización se puede aproximar por la siguiente expresión:

$$M(t) \simeq M(0)(e^{t\gamma} + \sqrt{e^{2t\gamma} - 1})^{-\frac{\alpha\Delta^2}{\sqrt{2D}\gamma}} \quad (3.19)$$

Dicha expresión en el caso límite de tiempos cortos queda de la forma

$$M(t) \simeq M(0) \exp(-\alpha\Delta^2 \sqrt{t/D}) \quad (3.20)$$

el mismo resultado que el predicho por Miyashita a tiempos cortos. Es fácil comprobar que la relajación dada por la ecuación 3.19 a tiempos largos da como resultado la exponencial:

$$M(t) \propto \exp\left(-\frac{\Delta^2 \alpha \gamma}{\sqrt{2\gamma D}} t\right) \quad (3.21)$$

de la misma manera que el resultado encontrado por Miyashita a tiempos largos.

La ecuación 3.19 da una ley que debería ser válida para toda la ventana temporal. En la figura 3.13 se muestran relajaciones de saturación a campo cero a tres temperaturas diferentes. Las líneas corresponden a los ajustes a la expresión 3.19 observándose un alto grado de acuerdo. Todas las relajaciones por debajo de 400mK coinciden, así pues el ajuste de 370mK es válido para cualquier temperatura menor. Los ajustes muestran que, a estas temperaturas, la relajación es básicamente exponencial con  $\sqrt{t}$ . Esto era de esperar ya que, a temperaturas bajas, debido a la lenta relajación, sólo son accesibles los primeros instantes de la ley teórica. A temperaturas mayores que 700mK la relajación se ajusta bien a una exponencial como correspondería a observar el final de la relajación. A temperaturas intermedias es donde los experimentos permiten la verificación de la validez de la ley encontrada (ecuación 3.19) observándose un buen acuerdo.

No hemos podido realizar un análisis más detallado de la variación de los parámetros de ajuste, ya que tan sólo se dispone de tres curvas. Además la falta de un estudio teórico de la posible dependencia de los parámetros  $D$  y  $\gamma$  con la temperatura impiden una fácil interpretación de los resultados.

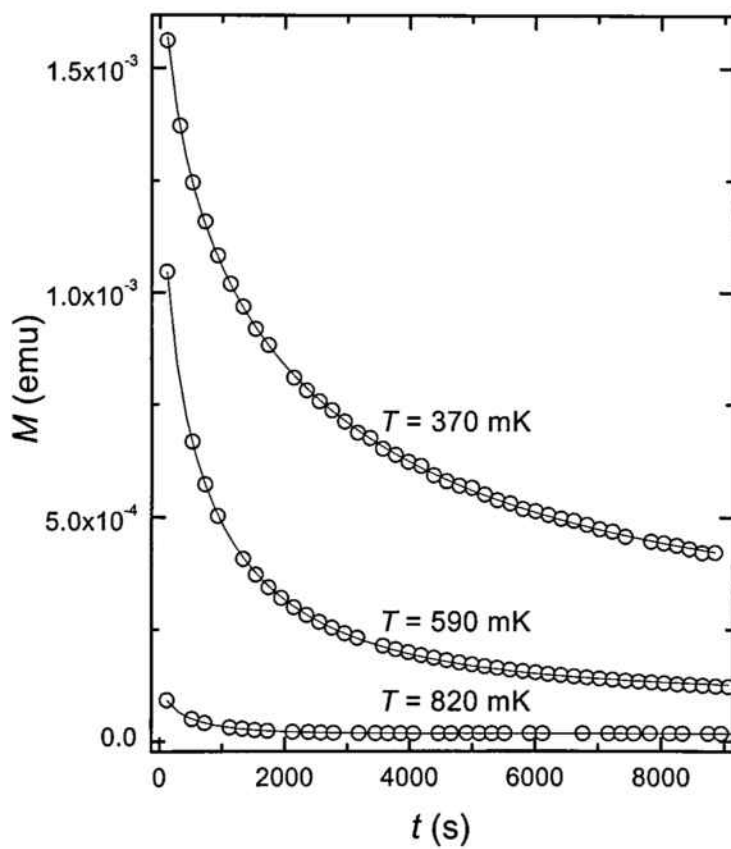


Figura 3.13: Relajaciones de saturación hasta campo cero a diferentes temperaturas. Las líneas son los ajustes a la expresión 3.19.



Una vía que, en mi opinión, se debe seguir para completar los resultados es la realización de los experimentos bajo la acción de diferentes campos perpendiculares. De esta manera se podría variar de una manera controlada el “splitting” haciendo posible, incluso a muy baja temperatura, obtener la ley relajación a cualquier tiempo.

## Capítulo 4

# Coherencia cuántica de espín

En este capítulo discutiré experimentos realizados para elucidar la llamada paradoja del gato de Schrödinger en sistemas mesoscópicos magnéticos. Esto es, mientras está bien establecida la existencia del efecto túnel del momento magnético a temperaturas del orden del Kelvin, en estos experimentos realizados en el régimen de los mK se pretende la detección de la superposición cuántica de los niveles de espín más bajos en energía,  $S_z = \pm 10$ , como una consecuencia de los procesos de tuneo de ida y vuelta antes de que ocurra la decoherencia. Para ello, y con el objetivo de acelerar de una manera importante la probabilidad de efecto túnel, los experimentos se realizaron aplicando sobre la muestra campo transversal intenso. Parte de los resultados de los experimentos aquí expuestos ya han sido expuestos en la tesis de Enrique del Barco [47].

Los resultados expuestos en este capítulo aparecieron publicados en *Europhysics Letters* (1999) vol. 47, p. 722 [48], artículo que incluyo a continuación (páginas 112 - 118).

En este artículo se muestran los resultados de las medidas de la susceptibilidad a.c. a 680MHz a temperaturas desde los 25mK en una muestra de polvo orientado de Fe8 y bajo la acción de un campo estático perpendicular al eje fácil de los granos. Para medir la susceptibilidad a alta frecuencia se usó un resonador “loop-gap” con frecuencia resonante,  $f$ , de 680MHz y factor de calidad superior a 3000. El campo a.c. era paralelo al eje fácil; hecho importante para tener términos no nulos en la matriz correspondiente a los dos niveles del “splitting” del estado fundamental. La figura 1 de [48] (página 114), muestra la variación de la parte imaginaria de la susceptibilidad a.c. en función del campo magnético para dos temperaturas. Aparecen claramente dos picos, uno a 22.5kOe y otro a 36.0kOe. A temperaturas superiores a las mostradas, los picos no son distinguibles en medio del ruido. En el caso del campo aplicado paralelo al eje fácil los picos son menores.

En una primera aproximación, el hamiltoniano del Fe8 es

$$\mathcal{H} = -DS_z^2 + ES_x^2 - g\mu_B \vec{H} \cdot \vec{S} \quad (4.1)$$

siendo  $z$  y  $x$ , los ejes fácil y difícil, respectivamente.

En la figura 2 de [48] (página 115), se muestra la dependencia del “splitting” del estado fundamental,  $\Delta$ , en función del campo aplicado obtenido por diagonalización numérica del hamiltoniano 4.1. En los cálculos se han usado los valores de  $D$  y  $E$  de la literatura, y los resultados se han obtenido para diferentes ángulos,  $\phi$ , entre el campo y el eje difícil.

En ausencia de disipación, la contribución a la parte imaginaria de la susceptibilidad de cada pequeño cristal, es proporcional a  $\delta(\hbar\omega - \Delta)$ , siendo  $\omega$  la frecuencia de la radiación. A un campo dado y teniendo en cuenta que no existe ninguna orientación preferente del ángulo  $\phi$ , la susceptibilidad total es proporcional a

$$\int_0^\pi \delta(\hbar\omega - \Delta(H, \phi)) d\phi = \left| \frac{\partial \Delta}{\partial \phi} \right|^{-1} \Big|_{\Delta=\hbar\omega} \quad (4.2)$$

Teniendo en cuenta que la derivada  $\partial\Delta/\partial\phi$  es nula para  $\phi = 0$  y para  $\phi = \pi$  (ver insert de la figura 2 en la página 115), la susceptibilidad debe presentar dos picos a unos campos,  $H_1$  y  $H_2$ , soluciones de las ecuaciones

$$\begin{aligned} \Delta(H_1, \pi/2) &= \hbar\omega, \\ \Delta(H_2, 0) &= \hbar\omega \end{aligned} \quad (4.3)$$

Esto significa que los dos picos de resonancia observados experimentalmente corresponden al “splitting” cuántico del estado fundamental cuando el campo es perpendicular y paralelo a eje difícil. De la posición de estos dos picos se extraen los valores  $D/k_B=0.275\text{K}$  y  $E/k_B=0.092\text{K}$  de la ecuación 4.1. Estos valores están de remarcable acuerdo con los valores encontrados en la literatura.

Debido al alto valor del campo aplicado, los dos estados entre los cuales observamos la coherencia ya no son las combinaciones simétricas y antisimétricas de los estados  $|10\rangle$  y  $| -10\rangle$ . En la figura 3 de [48] (página 116), se muestra la distribución de probabilidad en función de  $m$  para el estado fundamental y para el primer estado excitado a un campo de 22.5kOe. Dichos estados se pueden expresar como las superposiciones simétrica y antisimétrica de los estados cuánticos que representan los estados canteados del espín bajo la acción de un campo magnético perpendicular (ver insert de la figura 3 en la página 116).

La frecuencia utilizada es mayor que la frecuencia de absorción y emisión de fonones por parte de los clústeres. A pesar de lo poco que se conoce a

cerca de la interacción de los clústeres con el entorno, se cree que a bajas temperaturas la frecuencia en cuestión es la frecuencia de intento,  $\Gamma_0$ , que en nuestro sistema es del orden de 30MHz. Por todo ello, podemos concluir que hemos observado oscilaciones cuánticas coherentes del espín.

## Quantum coherence in Fe<sub>8</sub> molecular nanomagnets

E. DEL BARCO<sup>1</sup>, N. VERNIER<sup>2</sup>, J. M. HERNANDEZ<sup>1</sup>, J. TEJADA<sup>1</sup>  
E. M. CHUDNOVSKY<sup>3</sup>, E. MOLINS<sup>4</sup> and G. BELLESSA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Departament de Física Fonamental, Universitat de Barcelona  
Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain*

<sup>2</sup> *Laboratoire de Physique des Solides, Bâtiment 510, Université Paris-Sud  
91405 Orsay, France*

<sup>3</sup> *Physics Department, CUNY Lehman College, Bronx, NY 10468-1589, USA*

<sup>4</sup> *ICMAB (CSIC), Campus Universitat Autònoma de Barcelona  
08193 Cerdanyola, Spain*

(received 17 May 1999; accepted in final form 14 July 1999)

PACS. 75.45+j – Macroscopic quantum phenomena in magnetic systems.

**Abstract.** – We report observation of coherent quantum oscillations in spin-10 Fe<sub>8</sub> molecular clusters. The powder of magnetically oriented Fe<sub>8</sub> crystallites was placed inside a resonator, in a dc magnetic field perpendicular to the magnetization axis. The field dependence of the ac-susceptibility was measured up to 5 T, at 680 MHz, down to 25 mK. Two peaks in the imaginary part of the susceptibility have been detected, whose positions coincide, without any fitting parameters, with the predicted two peaks corresponding to the quantum splitting of the ground state in the magnetic field parallel and perpendicular to the hard magnetization axis.

The high value of the spin,  $S = 10$ , in molecular clusters like Mn<sub>12</sub> and Fe<sub>8</sub> allows to test the border between quantum and classical mechanics [1-3]. For a large spin, the transitions between degenerate spin levels appear in high order of the perturbation theory on the spin-phonon, crystal field, dipole, hyperfine, and other interactions. This results in a long lifetime of spin states and produces a fascinating opportunity to study the quantized spin levels and transitions between them in macroscopic magnetization measurements [4-10]. Owing to a large anisotropy, the classical magnetic energy of the clusters in zero magnetic field has two symmetric minima separated by the energy barrier. From the classical point of view, the magnetic relaxation in Mn<sub>12</sub> and Fe<sub>8</sub> crystals can be viewed as thermal activation over this barrier. However, when the temperature becomes small compared to the anisotropy energy, the relaxation is dominated by quantum tunneling under the barrier. The corresponding matrix elements arise from the terms in the Hamiltonian which do not commute with the equilibrium orientation of the spin [11-15]. If these terms are small, tunneling from the levels near the bottom of the barrier is negligible but tunneling at the top of the barrier may have a significant rate [15]. It has been firmly established experimentally for both Mn<sub>12</sub> [16] and Fe<sub>8</sub> [10] that within a certain temperature range the tunneling from thermally populated spin levels is responsible for the magnetic relaxation.

The Fe<sub>8</sub> crystal is biaxial. We shall refer to its easy and hard axes as to the spin orientations which minimize and maximize, respectively, the magnetic energy of the crystal in the absence of the magnetic field. The distance between the ground-state level and the first excited spin level is about 5 K. As the temperature is lowered well below that value, the populations of excited spin levels subside to exponentially small values and only transitions between the ground-state levels become of practical interest [10]. By applying the external dc magnetic field one can adjust the rate of these transitions to the frequency of the ac field and observe coherent quantum oscillations of the spin, similar to the textbook example of ammonia molecule. Several experiments [17-19] have been carried out in the recent years to prove the existence of these quantum oscillations. Although a few important questions remain unanswered for the spin system studied in this letter, our characterization of that system, both structural and magnetic, is unmatched by any of the previous experiments on spin tunneling.

Among systems which consist of well characterized [20, 10, 21] identical nanomagnets, Fe<sub>8</sub> and Mn<sub>12</sub> have the highest spin and, therefore, the ac-susceptibility study of the quantum splitting of their ground state can be an important landmark in the search for macroscopic quantum coherence. Besides its value for fundamental quantum physics, the observation of quantum coherence in molecular nanomagnets may also add them to the list of candidates for elements of quantum computers. In this letter, we report such an experiment at 680 MHz down to 25 mK on magnetically oriented Fe<sub>8</sub> grains in a static magnetic field perpendicular to the easy magnetization axes of the grains. The advantage of this configuration is the control of the tunneling rate by the magnetic field [16]. We have chosen Fe<sub>8</sub> over Mn<sub>12</sub> because in Mn<sub>12</sub> strong hyperfine fields split each molecular spin state into a few hundred levels closely packed into an energy band which is wider than the tunneling splitting  $\Delta$  [22]. On the contrary, in Fe<sub>8</sub> the hyperfine fields are very weak in the majority of clusters and the resulting splitting of the molecular spin states remains within the limit  $H_z < \Delta/2g\mu_B$  ( $g$  being the gyromagnetic factor).

Pure Fe<sub>8</sub> crystals of length ranging from less than 1  $\mu\text{m}$  to 2 mm were synthesized according to [23]. The nominal composition,  $[(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_6\text{Fe}_8(\mu_3 - \text{O})_2(\mu_2 - \text{OH})_{12}(\text{Br}_7(\text{H}_2\text{O}))\text{Br}_8\text{H}_2\text{O}]$ , was checked by chemical and infrared analysis. The matrix orientation of the crystals was performed by indexing 25 randomly searched reflections inside the Enraf-Nonius CAD4 X-ray diffractometer with graphite monochromated MoK $\alpha$  radiation. The measured crystal cell parameters,  $a = 10.609(7)$ ,  $b = 14.15(2)$ ,  $c = 15.002(9)$  Å,  $\alpha = 89.45(9)$ ,  $\beta = 10.03(5)$ ,  $\gamma = 109.42(9)$  deg, are in accordance with published values [23]. The Mössbauer spectrum of the crystals, in accordance with the published data [20], evolves from an asymmetric paramagnetic doublet at room temperature to three magnetic hyperfine sextets below 4 K. This corresponds to the blocking of the trivalent Fe cations in three different crystallographic sites inside the spin-10 Fe<sub>8</sub> cluster.

Before carrying out the high-frequency experiments, we also performed dc and ac magnetic characterization of our samples. Both, oriented single crystals and oriented powder, have been studied. The orientation of single crystals was done inside the Enraf-Nonius diffractometer, while the orientation of the powder was done by solidifying an epoxy (Araldit) with Fe<sub>8</sub> micrometric crystallites buried inside, in a 5.5 T field at 290 K during 12 hours. The crossover from the reversible to the irreversible behaviour has been observed below the blocking temperature which is about 1.5 K in dc measurements and increases logarithmically with the frequency of the ac field. Below the blocking temperature, the data on both, single crystals and oriented powder, are similar to those obtained in ref. [10]: periodic steps appear in both, in-phase and out-of-phase, components of the susceptibility, with a period of 0.24 T. These steps correspond to the enhanced relaxation via thermally assisted resonant spin tunneling between matching spin levels [1-3, 6-8].

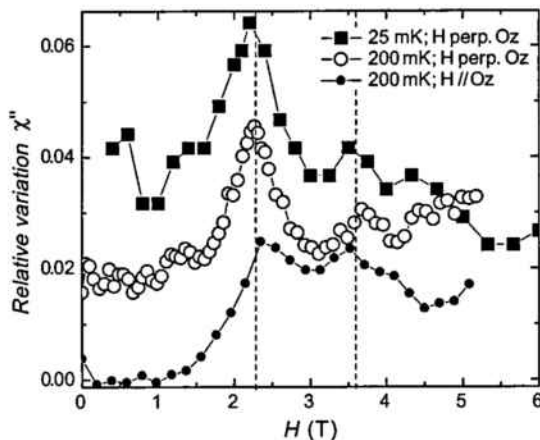


Fig. 1. - The imaginary part of the high-frequency susceptibility of  $\text{Fe}_8$  as a function of transverse magnetic field. The dashed lines indicate the peak locations  $H_1$  and  $H_2$  obtained from the Hamiltonian using the parameters  $D = 0.31$  K and  $E = 0.092$  K. The solid circles correspond to the magnetic field parallel to the axis of the orientation of crystallites. Since the absolute value of the power absorption is not known, the curves, for clarity, are arbitrary shifted in the vertical direction.

To measure the magnetic susceptibility at high frequency, we used a split-ring resonator (also called loop-gap resonator) [24]. Its frequency resonance was around 680 MHz and its quality factor was 3100 in the millikelvin range. Because the electric field exists in the gap and not in the loop, this resonator is particularly attractive for magnetic susceptibility measurements. The sample consisted of oriented  $\text{Fe}_8$  micrometric crystallites embedded in an epoxy slab. The total mass of the crystallites was 0.08 g. The external magnetic field was obtained from a superconducting magnet. The resonator was pressed against the wall of the mixing chamber of a  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  dilution refrigerator. The steady magnetic field was applied perpendicular to the easy axis of the crystallites, whereas the ac field was parallel to the latter. This was important for having non-vanishing matrix elements between the two levels originating from the splitting of the ground state. The resonance line of the resonator with the sample inside was determined using electromagnetic pulses of low repetition rate, between  $10^{-2}$  and  $10^{-3}$  Hz, to avoid possible heating of the sample. The line shape was Lorentzian. The line broadening was proportional to the imaginary part of the susceptibility ( $\chi''$ ) and the resonance frequency shift was proportional to its real part ( $\chi'$ ). To rule out heating we have also checked that the results do not depend on the power of the ac-field. Figure 1 shows the variation of  $\chi''$  as a function of the magnetic field for two temperatures. Two peaks are clearly present, the first one at  $H_1 = 2.25 \pm 0.05$  T and the second one at  $H_2 = 3.60 \pm 0.05$  T. The peaks at 25 mK have roughly the same heights as the ones at 200 mK. At higher temperature they broaden and disappear in the background noise. The two peaks also exist, though are much less pronounced, for the field parallel to the easy magnetization axis.

To the first approximation, the Hamiltonian of  $\text{Fe}_8$  is [20, 10]

$$\mathcal{H} = -DS_z^2 + ES_x^2 - g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} \quad (1)$$

where  $z$  and  $x$  denote easy and hard axes, respectively. Numerical diagonalization of this Hamiltonian with  $D = 0.31$  K and  $E = 0.092$  K (ref. [20]) shows that at a 2-3 T field, directed perpendicular to the  $z$ -axis, the splitting  $\Delta$  of the two lowest states becomes of the order of a few tens of mK, which limits  $H_z$  to a few Gauss if one is to look for the quantum coherence

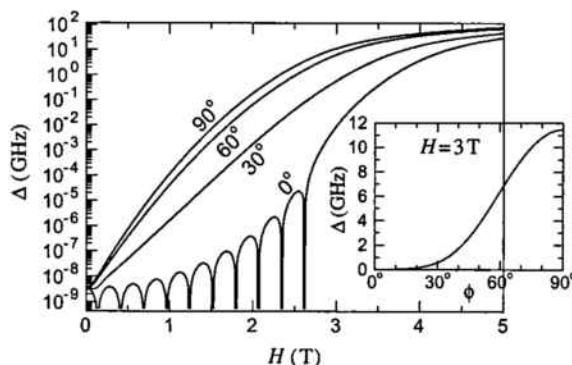


Fig. 2. – Dependence of the ground-state splitting on the transverse field in Fe<sub>8</sub> for different orientations of the field in the plane perpendicular to the easy axis. The insert shows the angular dependence of the splitting at a fixed field.

(the frequency of our resonator corresponds to an energy  $\hbar\omega = 32$  mK). The dipole fields can, in principle, be greater. However, in the oriented zero-field-cooled sample the numbers of spin looking “up” and “down” are equal. Statistically, about 1/8 of molecules must be sensing zero dipole field. The more “dangerous”  $H_z$  field is coming from the impossibility to apply the external field exactly perpendicular to the easy axis. The above limitation on the longitudinal field would require the accuracy in the orientation of the Fe<sub>8</sub> crystal with respect to the magnetic field better than  $H_z/H_x \sim 10^{-4}$  rad, which is difficult to achieve. For that reason, despite having at our disposal large single crystals of Fe<sub>8</sub>, we chose to work with the oriented powder of Fe<sub>8</sub> crystallites. If the orientations of the grains are within a cone of 0.1 rad, which is possible to achieve, the  $10^{-6}$  fraction of the sample, that is to say a macroscopic number of Fe<sub>8</sub> clusters, will satisfy the resonance condition,  $f = \Delta/2\pi\hbar$ . To see the corresponding resonance in the ac-susceptibility measurements, the frequency of the ac-field, for the above numbers, must be in the range of a few hundred MHz.

The above frequency must be greater than the frequency of the absorption and emission of phonons, or other excitations, by the magnetic clusters, otherwise the coherence will be destroyed. Although little is known about the interaction of the clusters with the environment, it is believed that at low temperature they are in the underdamped regime [25]. In that regime the frequency in question is the pre-exponential factor (the attempt frequency) of the tunneling rate. According to ref. [10], in Fe<sub>8</sub> this frequency is about 30 MHz.

When the field is applied perpendicular to the easy axis, the splitting  $\Delta$  depends on the magnitude of the field  $H$  and its angle  $\phi$  with the hard axis. The dependence of  $\Delta$  on  $H$ , for different values of  $\phi$ , obtained by the numerical diagonalization of the Hamiltonian (eq. (1)) using  $D = 0.31$  K and  $E = 0.092$  K, is plotted in fig. 2. The insert shows  $\Delta(\phi)$  for a fixed value of  $H$ . The pronounced minima at  $\phi = 0$  are due to the non-Kramers topological quenching of tunneling noticed by Garg [26]. These spectacular oscillations of  $\Delta$  have been recently reported by Wernsdorfer and Sessoli [27]. They exist in the frequency range much lower than ours, where quantum coherence is not expected to survive dissipation. The latter is not of the issue, however, because the oscillations of  $\Delta(H)$  are due to the interference of tunneling trajectories, which does not require coherent time oscillations between the spin-up and spin-down states. The latter oscillations can only be observed at frequencies,  $f = \Delta/2\pi\hbar$ , which exceed the rate of scattering of the Fe<sub>8</sub> spin by decohering interactions: phonons, nuclear spins, etc. This is likely to be the case of our experiment in a millikelvin range at 680 MHz.



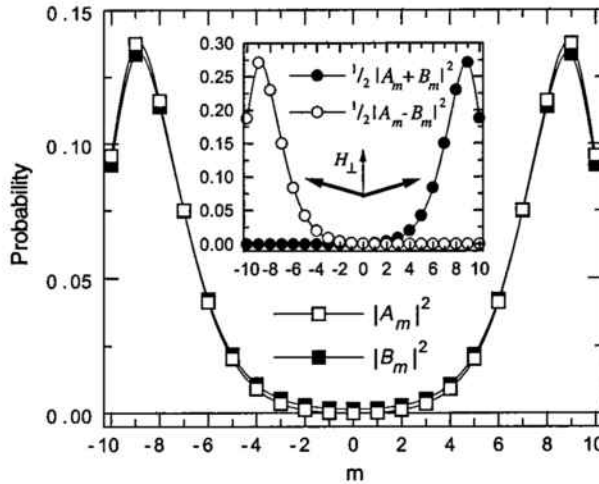


Fig. 3. - Probability distribution over  $m$  in the ground state and the first excited state,  $|A_m|^2$  and  $|B_m|^2$ , respectively. The inset shows a double-degenerate classical ground state.

In the absence of dissipation, the contribution of each  $\text{Fe}_8$  crystallite to the imaginary part of the susceptibility  $\chi''$  is proportional to  $\delta(\omega - \Delta)$ . At a given  $H$ , the total  $\chi''$  is then proportional to

$$\int_0^\pi g(\phi) \delta(\omega - \Delta[\phi, H]) d\phi, \quad (2)$$

where  $g(\phi)$  is the distribution of crystallites over  $\phi$ . Since no preferred orientation on the angle  $\phi$  is expected, the integral in eq. (2) is proportional to  $|\partial\Delta/\partial\phi|^{-1}$ . Now, we can notice that according to the insert of fig. 2 the derivative of  $\Delta$  over  $\phi$  equals zero at  $\phi = 0$  and  $\phi = \pi/2$ . Therefore, we conclude that  $\chi''(H)$  must have two peaks, which are solutions of the equations:

$$\begin{aligned} \Delta(\frac{\pi}{2}, H_1) &= \omega, \\ \Delta(0, H_2) &= \omega, \end{aligned} \quad (3)$$

where  $\omega = 2\pi f$  and  $f$  is the frequency of the ac field. That is, the two resonance peaks we have experimentally observed correspond to the quantum splitting of the ground state for the cases when the field is perpendicular and parallel to the hard axis. From the positions of these two peaks, we have extracted the values  $D = 0.275 \pm 0.005$  K and  $E = 0.092 \pm 0.005$  K of eq. (1). These values are in remarkable agreement with the data given by other authors [20, 10, 21]. The same two peaks of much lower intensity appear in the field parallel to the easy axis (fig. 1). In our opinion, this must be due to the non-perfect orientation of the crystallites. The degree of the misalignment in our sample was rather high, about 35%, as estimated from the magnetization curves from the powder sample above the blocking temperature in the fields parallel and perpendicular to the axis of the orientation. This explains, therefore, the relative height of the maxima in the perpendicular and parallel fields, fig. 1. It should also be mentioned that we have not observed either spin echoes or the non-linear dependence of the susceptibility on the power of the ac field [18]. This could be due to very short relaxations times. Indeed, the large non-resonant magnetic susceptibility suggests a large number of non-resonant magnetic moments which should give spectral diffusion and, thus,

reduce efficiently the relaxation time of the resonant Fe<sub>8</sub> clusters. The widths of the maxima should be due to the misalignment. The dipole and hyperfine fields, which vary from one molecule to another, should also result in the finite widths of the maxima.

The classical two states for which we observe the coherence are two symmetric **S** states at some angle with the applied dc field, shown in the insert to fig. 3. Numerically, we find that the classical barrier height vanishes at  $H_{\min}$  that depends on the angle between the field and the hard axis. This dependence has two extrema:  $H_{\min} = 3.34$  T and  $H_{\min} = 4.71$  T, which roughly have the same ratio as the two experimental peak values. However, the experimental peaks are located at 2.3 T and 3.6 T, where the barrier still has the height of about 3 K, much higher than the experimental temperature. Let us now discuss the quantum states which exhibit quantum coherence. The gap  $\Delta$  separates the first excited state  $|E\rangle$  from the ground state  $|G\rangle$ . Each of these states can be written as a superposition of the eigenstates  $|m\rangle$  of  $S_z$ :

$$|G\rangle = \sum_{m=-10}^{m=10} A_m |m\rangle, |E\rangle = \sum_{m=-10}^{m=10} B_m |m\rangle. \quad (4)$$

Here  $A_m = A_{-m}$  while  $B_m = -B_{-m}$ . Figure 3 shows  $|A|^2$  and  $|B|^2$  for the first resonance,  $H = 2.25$  T, as functions of  $m$  for  $-10 < m < 10$ . These are quantum counterparts of classical canted spin states shown in the insert.

To conclude, we have observed coherent quantum oscillations in spin-10 Fe<sub>8</sub> molecular clusters. The two observed susceptibility peaks are expected from the biaxial system of particles oriented along the easy axis but randomly distributed with respect to the orientation of their hard axes. The quantum coherence explanation provides a remarkable agreement between the parameters  $D$  and  $E$  of the Hamiltonian deduced from our experiment and those previously reported.

\*\*\*

EdB acknowledges support from the University of Barcelona. JT, and JMH acknowledge support from the CICYT project No. IN96-0027 and the CIRIT project No. 1996-PIRB-00050. The work of EMC has been supported by the U.S. National Science Foundation Grant No. DMR-9024250. The Laboratoire de Physique des Solides is associated with the CNRS.

## REFERENCES

- [1] CHUDNOVSKY E. M., *Science*, **274** (1996) 938.
- [2] STAMP P. C. E., *Nature*, **383** (1996) 125.
- [3] SCHWARZCHILD B., *Phys. Today*, **50** (1997) 17.
- [4] PAULSEN C. and PARK J. G., in *Quantum Tunneling of Magnetization*, edited by L. GUNTHER and B. BARBARA (Kluwer, Dodrecht) 1995, p. 189.
- [5] NOVAK M. A. and SESSOLI R., in *Quantum Tunneling of Magnetization*, edited by L. GUNTHER and B. BARBARA (Kluwer, Dodrecht) 1995.
- [6] FRIEDMAN J. R., SARACHIK M. P., TEJADA J. and ZIOLO R., *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 3830.
- [7] HERNANDEZ J. M., ZHANG X. X., LUIS F., BARTOLOMÉ J., TEJADA J. and ZIOLO R., *Europhys. Lett.*, **35** (1996) 301.
- [8] THOMAS L., LIONTI F., BALLOU R., GATTESCHI D., SESSOLI R. and BARBARA B., *Nature*, **383** (1996) 145.
- [9] LUIS F., BARTOLOMÉ J., FERNANDEZ J. F., TEJADA J., HERNANDEZ J. M., ZHANG X. X. and ZIOLO R., *Phys. Rev. B*, **55** (1997) 11448.
- [10] SANGREGORIO S., OHM T., PAULSEN C., SESSOLI R. and GATTESCHI D., *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 4645.

- [11] KORENBLIT I. YA. and SHENDER E. F., *Sov. Phys. JETP*, **48** (1978) 937.
- [12] ENZ M. and SCHILLING R., *J. Phys. C*, **19** (1986) L711.
- [13] VAN HEMMEN J. L. and SUTO A., *Physica B*, **141** (1986) 37.
- [14] CHUDNOVSKY E.M. and GUNTHER L., *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 661.
- [15] GARANIN D. A., *J. Phys. A*, **24** (1991) L61; GARANIN D. A and CHUDNOVSKY E. M., *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 11102.
- [16] CHUDNOVSKY E. M. and TEJADA J., *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment* (Cambridge University Press) (1998).
- [17] AWSCHALOM D. D., SMYTH J. F., GRINSTEIN G., DIVINCENZO D. P. and LOSS D., *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 3092.
- [18] VERNIER N. and BELLESSA G., *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993) 4063.
- [19] VERNIER N., BELLESSA G., MALLAH T. and VERDAGUER M., *Phys. Rev. B*, **56** (1997) 75.
- [20] BARRA A. L., DEBRUNNER P., GATTESCHI D., SCHULZ CH. E. and SESSOLI R., *Europhys. Lett.*, **35** (1996) 133.
- [21] CACIUFFO R., AMORETTI G., MURANI A., SESSOLI R., CANESCHI A. and GATTESCHI D., *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 4744.
- [22] HARTMANN-BOUFRON F., POLITI P. and VILLAIN J., *Int. J. Mod. Phys.*, **10** (1977) 2577.
- [23] WIEDGHARDT K., POHL K., JIBRIL I. and HUTTNER G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23** (1984) 77.
- [24] HARDY W. N. and WHITEHEAD L. A., *Rev. Sci. Instrum.*, **52** (1981) 213.
- [25] LEGGETT A. J., CHAKRAVARTY S., DORSEY A. T., FISHER M. P. A., GARG A. and ZWERGER W., *Rev. Mod. Phys.*, **59** (1987) 1.
- [26] GARG A., *Europhys. Lett.*, **22** (1993) 205.
- [27] WERNSDORFER W. and SESSOLI R., *Science*, **284** (1999) 133.

# Conclusiones

En esta tesis he descrito la construcción del magnetómetro DC-SQUID que opera a ultra-bajas temperaturas. Dicho sistema, completamente operativo y funcionando a pleno rendimiento en la actualidad, ha contribuido a ampliar los campos de investigación del grupo en el que estoy integrado. Siendo éste un equipo único en su clase a nivel mundial, intuyo la aparición de nuevos fenómenos en el campo del magnetismo. Tanto el modelo, como los resultados experimentales que he presentado en el segundo capítulo, han permitido un mayor conocimiento de las condiciones experimentales necesarias para la observación de efecto túnel en sistemas de partículas y han servido de base para explicar parte de la fenomenología encontrada en los capítulos posteriores.

En el capítulo 3, he presentado evidencia experimental del efecto túnel resonante del momento magnético en sistemas de moléculas de alto espín. Dicha evidencia se halla en el hecho de que, a intervalos regulares del campo magnético, el ritmo de relajación de los clústeres aumenta marcadamente, produciendo, en las respectivas dependencias con el campo, saltos en la magnetización, mínimos en la temperatura de bloqueo y máximos en la susceptibilidad a.c. y en la capacidad calorífica. Nuestros resultados de las medidas en las que se ha variado la concentración de dislocaciones de las muestras, permiten asegurar que la interacción magnetoelástica juega un importante papel en la explicación del efecto túnel. La observación de avalanchas bajo campos magnéticos pulsados sugiere varias aplicaciones de este tipo de sistemas. La fuerte emisión de energía podría ser utilizada en la construcción de un láser capaz de operar a frecuencias del THz. De llegar a ser realidad tal dispositivo, supondría una revolución en el campo de las telecomunicaciones inalámbricas. Otra posible aplicación, vendría del hecho que si en lugar de magnetizar la muestra, ésta es desmagnetizada adiabáticamente, la variación entrópica produce un efecto magnetocalórico de gran magnitud. Las aplicaciones, por ejemplo en la licuefacción de gases a temperaturas del orden de los pocos kelvin, justifican sobradamente el estudio de este fenómeno.

Los resultados de las medidas de la susceptibilidad a.c. a altas frecuencias en Fe<sub>8</sub>, mostrados en el capítulo 4, constituyen la primera evidencia de

la coherencia cuántica del momento magnético. Ha quedado demostrada la existencia real de las superposiciones simétrica y antisimétrica de los estados clásicamente permitidos por medio de la observación de la absorción de energía por parte del "splitting" que los separa.

Este nuevo efecto en la física ha abierto nuevas expectativas tanto en el terreno de la física básica como la aplicada. Quiero citar, a modo de ejemplo, el caso de la coherencia cuántica macroscópica, objeto de estudio y debate desde que Schrödinger enunciara su famosa paradoja del "gato". El estudio de la desaparición de los fenómenos cuánticos en presencia de disipación en los sistemas magnéticos abre nuevas posibilidades en un campo de la física en el que todo está por descubrir. En el caso de las aplicaciones tecnológicas, estos resultados experimentales han puesto de manifiesto que es posible pensar en un computador cuántico basado en unidades magnéticas que tengan las propiedades de las moléculas de Mn12-Acetato.

De un modo más general, se puede decir que estos descubrimientos ha introducido savia fresca en el campo del magnetismo y de la física de los sólidos que a bien seguro y de forma rápida reportará grandes progresos. En palabras del físico teórico Eugene M. Chudnovsky : "La investigación en la física de las moléculas magnéticas está en su infancia. Así como ella avance, nuevas aplicaciones de estos sistemas se podrán desarrollar..."

# Apéndice A

## Solución del sistema lineal de ecuaciones diferenciales

La ecuación 3.2 se puede reescribir como

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = \sum_j A_{i,j} N_j(t) \quad (\text{A.1})$$

donde

$$A_{i,j} = \begin{cases} P_{j,i} & \text{si } i \neq j \\ \sum_l P_{i,l} & \text{si } i = j \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

La matriz  $A$  se puede descomponer por descomposición de Schur:

$$A = Q\lambda Q^{-1}$$

donde  $Q$  es una matriz ortogonal ( $Q^{-1} = Q^T$ ) y  $\lambda$  es diagonal superior.

Definiendo

$$\vec{R}(t) = Q^{-1}\vec{N}(t) \quad (\text{A.3})$$

la ecuación A.1 se escribe como

$$\frac{dR_i(t)}{dt} = \sum_{ij} \lambda_{i,j} R_j(t) \quad (\text{A.4})$$

expresión que tras un poco de álgebra puede escribirse como

$$\frac{dR_i(t)}{dt} = \lambda_{i,i} R_i(t) + \sum_{j=i+1}^n \beta_{i,j} e^{\lambda_{jj}t} \quad (\text{A.5})$$

En esta última forma la solución viene dada por

$$\beta_{ij} = \lambda_{i,j} B_j + \sum_{l=i+1}^{j-1} \frac{\lambda_{i,l} \beta_{l,j}}{\lambda_{j,j} - \lambda_{l,l}} \quad (\text{A.6})$$

$$B_i = R_i(t=0) - \sum_{j=i+1}^n \frac{\beta_{i,j}}{\lambda_{j,j} - \lambda_{i,i}} \quad (\text{A.7})$$

$$R_i(t) = B_i e^{\lambda_{i,i} t} + \sum_{j=i+1}^n \frac{\beta_{i,j} e^{\lambda_{j,j} t}}{\lambda_{j,j} - \lambda_{i,i}} \quad (\text{A.8})$$

Definiendo

$$C_{ij} = \begin{cases} B_i & \text{si } i = j \\ \frac{\beta_{i,j}}{\lambda_{j,j} - \lambda_{i,i}} & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (\text{A.9})$$

$\vec{R}(t)$  puede escribirse formalmente como

$$\vec{R}(t) = C \cdot e^{\vec{\lambda} t} \quad (\text{A.10})$$

donde  $\vec{\lambda}$  es la diagonal de  $\lambda$ .

Entonces,

$$\vec{N}(t) = Q \cdot C \cdot e^{\vec{\lambda} t} \quad (\text{A.11})$$

y la magnetización:

$$M = \vec{S}_z \cdot \vec{N}(t) = [\vec{S}_z \cdot Q \cdot C] \cdot e^{\vec{\lambda} t} \quad (\text{A.12})$$

$$\boxed{M = \sum_{i=1}^{2s+1} b_i e^{\lambda_{i,i} t}} \quad (\text{A.13})$$

# Índice de figuras

1.1	Esquema de funcionamiento del criostato de dilución. . . . .	8
1.2	Plano del criostato de dilución. . . . .	9
1.3	Intensidad aplicada por la fuente (línea punteada) y la que circula por la bobina (línea continua) en función del tiempo. . . . .	11
1.4	Intensidad aplicada (línea punteada) y que circula por la bobina en el caso en que $I_{top} > I_{máx}$ con una pausa de duración $t_{máx}$ . . . . .	12
1.5	Esquema del funcionamiento básico del magnetómetro SQUID. . . . .	13
1.6	Esquema del magnetómetro SQUID operativo. . . . .	13
1.7	Sistema de bobinas de los transformadores de flujo principal (2 y 1) y de retroalimentación (3 y 4). Los contactos superconductores se realizan mediante los tornillos (5). . . . .	14
1.8	Fotografías del conjunto SQUID-transformadores en su ubicación en la caña y con la cubierta superconductora de Nb (parte superior) y sin la cubierta (parte inferior). . . . .	15
1.9	Esquema de la caña de medida de la magnetización. . . . .	15
1.10	Esquema de los anillos de detección: A) anillos superconductores, B) cilindro base de los anillos, C) sujeción de los anillos, D) varilla de movimiento de los anillos, E) cilindro exterior, F) caña porta-muestras, G) varilla de movimiento de la muestra y H) ubicación de la muestra. . . . .	16
1.11	Detalle del extremo superior de la caña. En primer término se observa el motor responsable del movimiento de la muestra. . . . .	17
2.1	Esquema de la barrera de energía anisotrópica para una partícula magnética. . . . .	20
2.2	Gráfica $m$ vs. $T/T_B$ para los diferentes protocolos de: enfriado en campo nulo (ZFC), enfriado con campo (FC), enfriado con campo negativo (NFC) y de magnetización termo-remanente (TRM). . . . .	23



2.3	Gráfica $m$ vs. $H/H_K$ para diferentes velocidades de barrido: a) infinitamente lenta, b) infinitamente rápida y c) situación intermedia. . . . .	24
2.4	(a) Relajación de la magnetización en función del logaritmo del tiempo a diferentes temperaturas. (b) Dependencia con la temperatura de la viscosidad magnética deducida de (a). . . .	27
2.5	(a) Relajación de la magnetización de una muestra granular de CoCu a diferentes temperaturas. (b) Dependencia con la temperatura de la viscosidad magnética deducida de (a). . . .	27
2.6	Gráfica $T \ln t$ correspondiente a las relajaciones con diferentes distribuciones de tamaño. . . . .	28
2.7	Viscosidad magnética para diferentes funciones de distribución. . . . .	29
2.8	Gráficas de la magnetización de enfriamiento sin campo (ZFC) y con campo (FC) en función de la temperatura para diversas funciones de distribución. . . . .	30
2.9	Dependencia con el campo de la magnetización ZFC-FC. . . . .	31
2.10	Ciclos de histéresis para diferentes distribuciones de tamaño. . . . .	32
2.11	Viscosidad magnética en función de la temperatura bajo diferentes campos magnéticos aplicados. . . . .	33
2.12	Dependencia con el campo de la viscosidad magnética (cuadrados) y de la distribución de campos de inversión (línea punteada). . . . .	34
2.13	Influencia del efecto túnel en la dependencia de la viscosidad con la temperatura para diferentes valores de la razón entre la temperatura de bloqueo y la temperatura de "crossover". . . . .	35
2.14	Dependencia con la temperatura de la viscosidad magnética para distintos campos magnéticos. Los números de cada curva indican el cociente entre el campo aplicado y el campo de anisotropía. . . . .	36
2.15	Viscosidad magnética en dos capas finas de CuDy: Cu(100Å) Dy(20Å) (círculos) y Cu(100Å) Dy(40Å) (cuadrados). . . . .	37
2.16	Viscosidad magnética vs. temperatura para diferentes campos magnéticos en un "random magnet" de TbFe. . . . .	38
2.17	Esquema de una distribución de tamaños. . . . .	45
3.1	Esquema de niveles del Mn12-Ac a campo cero. . . . .	49
3.2	Esquema de de las posibles transiciones entre niveles. . . . .	66
3.3	Ritmo de relajación en función de la temperatura para diferentes campos perpendiculares, $H_x$ . . . . .	68
3.4	Dependencia de la barrera efectiva con la temperatura bajo diferentes campos perpendiculares. . . . .	69

3.5	Dependencia del ritmo de relajación con el campo perpendicular a varias temperaturas. La línea continua indica la predicción teórica $\Gamma \propto H^{20}$ , válida a bajas temperaturas. . . . .	69
3.6	Magnetización en función del campo aplicado paralelo y perpendicular al eje fácil de la muestra a 1.8 y 2.5K. . . . .	98
3.7	Susceptibilidad a.c. en función de campo a diferentes frecuencias. . . . .	99
3.8	Parte imaginaria de la susceptibilidad a.c. en función del campo aplicado a diferentes frecuencias para la muestra no orientada (a) y para la muestra orientada (b). . . . .	100
3.9	Magnetización ZFC y FC para un campo aplicado de 50 Oe. . . . .	102
3.10	Curvas ZFC obtenidas para diversos campos magnéticos. . . . .	102
3.11	Magnetizaciones iniciales en función del campo para diferentes temperaturas. . . . .	104
3.12	Relajaciones de saturación hasta campo cero a diferentes temperaturas. . . . .	104
3.13	Relajaciones de saturación hasta campo cero a diferentes temperaturas. Las líneas son los ajustes a la expresión 3.19. . . . .	107



# Índice de publicaciones

1. Título: "Magnetic-Properties, Relaxation, and Quantum Tunneling in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles Embedded in Potassium Silicate"

Autores: X. X. Zhang, **J. M. Hernandez**, J. Tejada y R. F. Ziolo

Publicación: *Physical Review B-Condensed Matter* (1996) vol. 54, pág. 4101-4106

Página de esta memoria: 39

2. Título: "Field Tuning of Thermally Activated Magnetic Quantum Tunneling in Mn-12-AC Molecules"

Autores: **J. M. Hernandez**, X. X. Zhang, F. Luis, J. Bartolomé, J. Tejada y R. Ziolo

Publicación: *Europhysics Letters* (1996) vol. 35, pág. 301-306

Página de esta memoria: 51

3. Título: "Evidence for Resonant-Tunneling of Magnetization in Mn-12 Acetate Complex"

Autores: **J. M. Hernandez**, X. X. Zhang, F. Luis, J. Tejada, J. R. Friedman, M. P. Sarachik y R. Ziolo

Publicación: *Physical Review B-Condensed Matter* (1997) vol. 55, pág. 5858-5865

Página de esta memoria: 58

4. Título: "Spin-Phonon Avalanches in Mn-12 Acetate"  
Autores: E. del Barco, **J. M. Hernandez**, M. Sales, J. Tejada, H. Rakoto, J. M. Broto, E. M. Chudnovsky  
Publicación: *Physical Review B-Condensed Matter* (1999) vol. 60, pág. 11898-11901  
Página de esta memoria: 72
  
5. Título: "Time-Dependent Heat-Capacity of Mn-12 Clusters"  
Autores: M. Sales, **J. M. Hernandez**, J. Tejada y J. L. Martinez  
Publicación: *Physical Review B-Condensed Matter* (1999) vol. 60, pág. 14557-14560  
Página de esta memoria: 78
  
6. Título: "Crystal defects and spin tunneling in single crystals of Mn<sub>12</sub> clusters"  
Autores: **J.M. Hernandez**, F. Torres, J. Tejada, E. Molins  
Publicación: Enviado a *Physical Review Letters* (2001)  
Página de esta memoria: 84
  
7. Título: "Quantum Coherence in Fe-8 Molecular Nanomagnets"  
Autores: E. del Barco, N. Vernier, **J. M. Hernandez**, J. Tejada, E. M. Chudnovsky, E. Molins y G. Bellessa  
Publicación: *Europhysics Letters* (1999) vol. 47, pág. 722-728  
Página de esta memoria: 112

# Bibliografía

- [1] A. O. Caldeira and A. J. Leggett *Physical Review Letters*, vol. 46, p. 211, 1981.
- [2] A. O. Caldeira and A. J. Leggett *Ann. Phys. (N.Y.)*, vol. 149, p. 374, 1983.
- [3] J. Clarke *et al. Science*, vol. 239, pp. 992–997, 1988.
- [4] E. M. Chudnovsky and L. Gunther *Physical Review Letters*, vol. 60, p. 661, 1988.
- [5] E. M. Chudnovsky *NATO Workshop Grenoble*, 1994.
- [6] J. Tejada, R. F. Ziolo, and X. X. Zhang, “Quantum tunneling of magnetization in nanostructured materials,” *Chemistry of Materials*, vol. 8, pp. 1784–1792, 1996.
- [7] X. X. Zhang, L. Balcells, J. M. Ruiz, O. Iglesias, J. Tejada, and B. Barbara, “Time-dependent phenomena at low-temperatures in smco multilayers - quantum nucleation phenomena,” *Physics Letters A*, vol. 163, pp. 130–134, 1992.
- [8] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara, “Macroscopic quantum tunneling of magnetization in a single-crystal of nanomagnets,” *Nature*, vol. 383, pp. 145–147, 1996.
- [9] S. Ruggiero and D. Rudman, *Superconducting devices*. Academic Press, 1990.
- [10] B. Schwartz and A. Forner, *Superconductor Applications: Squids and Machines*. Plenum, 1977.
- [11] L. Néel *Adv. Phys.*, vol. 4, p. 191, 1955.

- [12] J. Tejada, X. X. Zhang, A. Roig, O. Nikolov, and E. Molins, "Quantum tunneling of antiferromagnetic domain-walls in  $\text{tbfeO}_3$  single-crystal," *Europhysics Letters*, vol. 30, pp. 227–232, 1995.
- [13] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo, "Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules," *Physical Review Letters*, vol. 76, pp. 3830–3833, 1996.
- [14] J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, J. Bartolome, J. Tejada, and R. Ziolo, "Field tuning of thermally activated magnetic quantum tunneling in  $\text{mn-12-ac}$  molecules," *Europhysics Letters*, vol. 35, pp. 301–306, 1996.
- [15] J. Tejada, X. X. Zhang, and C. Ferrater, "Magnetic-relaxation in very thin-films of  $\text{dy}$  deposited onto crystalline  $\text{cu}(111)$ ," *Zeitschrift fur Physik B-Condensed Matter*, vol. 94, pp. 245–248, 1994.
- [16] H. Gravert, P. Olschowski, and U. Weiss *Physical Review B-Condensed Matter*, vol. 32, p. 3348, 1985.
- [17] X. X. Zhang, J. Tejada, A. Roig, O. Nikolov, and E. Molins, "Quantum exponential relaxation of antiferromagnetic domain-walls in  $\text{fetbo}_3$  single-crystal," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 137, pp. L235–L238, 1994.
- [18] D. D. Awschalom, J. F. Smyth, G. Grinstein, D. P. Vincenzo, and D. Loss *Physical Review Letters*, vol. 68, p. 3092, 1992.
- [19] J. Tejada, X. X. Zhang, and L. Balcells, "Nonthermal viscosity in magnets - quantum tunneling of the magnetization," *Journal of Applied Physics*, vol. 73, pp. 6709–6714, 1993.
- [20] X. X. Zhang, J. M. Hernandez, J. Tejada, and R. F. Ziolo, "Magnetic-properties, relaxation, and quantum tunneling in  $\text{cofe}_2\text{O}_4$  nanoparticles embedded in potassium silicate," *Physical Review B-Condensed Matter*, vol. 54, pp. 4101–4106, 1996.
- [21] J. M. Hernandez, X. X. Zhang, F. Luis, J. Tejada, J. R. Friedman, M. P. Sarachik, and R. Ziolo, "Evidence for resonant-tunneling of magnetization in  $\text{mn-12}$  acetate complex," *Physical Review B-Condensed Matter*, vol. 55, pp. 5858–5865, 1997.
- [22] J. Tejada, X. X. Zhang, J. M. Hernandez, J. R. Friedman, M. Sarachik, and R. F. Ziolo, "Quantum hysteretic phenomena in  $\text{mn12-acetate}$

- magnetic clusters," *Magnetic hysteresis in novel materials. NATO ASI Series E, Kluwer Academic Publishers*, pp. 233–242, 1996.
- [23] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. M. Hernandez, X. X. Zhang, J. Tejada, E. Molins, and R. Ziolo, "Effect of a transverse magnetic-field on resonant magnetization tunneling in high-spin molecules," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 3978–3980, 1997.
- [24] G. H. Kim, "Prefactor calculation of the hall tunneling rate for quantum vortex creep," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 29, pp. 639–644, 1996.
- [25] F. Luis, J. Bartolome, J. F. Fernandez, J. Tejada, J. M. Hernandez, X. X. Zhang, and R. Ziolo, "Thermally activated and field-tuned tunneling in mn12ac studied by ac magnetic-susceptibility," *Physical Review B-Condensed Matter*, vol. 55, pp. 11448–11456, 1997.
- [26] F. Luis, J. M. Hernandez, J. Bartolome, and J. Tejada, "Resonant magnetic tunneling in mn-12 2-cl benzoate," *Nanotechnology*, vol. 10, pp. 86–89, 1999.
- [27] J. Hernandez, F. Torres, J. Tejada, and E. Molins, "Crystal defects and spin tunneling in single crystals of mn<sub>12</sub> clusters," *submitted to Physical Review Letters*, 2001.
- [28] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, J. Maciejewski, and R. Ziolo, "Steps in the hysteresis loops of a high-spin molecule," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, pp. 6031–6033, 1996.
- [29] A. Garg, "Dissipation in macroscopic quantum tunneling and coherence in magnetic particles," *Journal of Applied Physics*, vol. 76, pp. 6168–6173, 1994.
- [30] D. A. Garanin *J. Phys. A*, vol. 24, p. L61, 1991.
- [31] E. M. Chudnovsky and D. A. Garanin, "First-order and 2nd-order transitions between quantum and classical regimes for the escape rate of a spin system," *Physical Review Letters*, vol. 79, pp. 4469–4472, 1997.
- [32] E. Delbarco, J. M. Hernandez, M. Sales, J. Tejada, H. Rakoto, J. M. Broto, and E. M. Chudnovsky, "Spin-phonon avalanches in mn-12 acetate," *Physical Review B-Condensed Matter*, vol. 60, pp. 11898–11901, 1999.



- [33] A. M. Gomes, M. A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, and D. Gatteschi, "Specific-heat and magnetic-relaxation of the quantum nanomagnet mn12ac," *Physical Review B-Condensed Matter*, vol. 57, pp. 5021–5024, 1998.
- [34] M. Sales, J. M. Hernandez, J. Tejada, and J. L. Martinez, "Time-dependent heat-capacity of mn-12 clusters," *Physical Review B-Condensed Matter*, vol. 60, pp. 14557–14560, 1999.
- [35] F. Fominaya, J. Villain, P. Gandit, J. Chaussy, and A. Caneschi, "Heat-capacity anomalies induced by magnetization quantum tunneling in a mn12o12-acetate single-crystal," *Physical Review Letters*, vol. 79, pp. 1126–1129, 1997.
- [36] F. Fominaya, J. Villain, T. Fournier, P. Gandit, J. Chaussy, A. Fort, and A. Caneschi, "Magnetic-field-dependent thermodynamics of mn-12-acetate single-crystals at low-temperatures," *Physical Review B-Condensed Matter*, vol. 59, pp. 519–528, 1999.
- [37] E. M. Chudnovsky and D. A. Garanin arXiv:condmat/0105195.
- [38] D. A. Garanin and E. M. Chudnovsky arXiv:condmat/0105518.
- [39] J. R. Friedman, *Resonant magnetization tunneling in high-spin molecules*. PhD thesis, City University of New York, 1997.
- [40] C. Sangregorio *et al.* *Physical Review Letters*, vol. 78, p. 4645, 1997.
- [41] K. Wieghardt *et al.* *Angewandte Chemie-International Edition in English*, vol. 23, p. 77, 1984.
- [42] C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, and D. Hanke, "Magnetic-properties of an octanuclear iron(iii) cation," *Inorganic Chemistry*, vol. 32, pp. 3099–3103, 1993.
- [43] N. V. Prokofev and P. C. E. Stamp, "Quantum relaxation of ensembles of nanomagnets," *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 113, pp. 1147–1152, 1998.
- [44] S. Miyashita and K. Saito arXiv:condmat/0001346.
- [45] E. M. Chudnovsky, "comment on the square-root time relaxation in molecular nanomagnets," *Physical Review Letters*, vol. 84, p. 5676, 2000.
- [46] S. Miyashita and K. Saito arXiv:condmat/0005013.

- [47] E. del Barco, *Efecto túnel resonante y coherencia cuántica en materiales magnéticos mesoscópicos*. PhD thesis, Universitat de Barcelona, 2000.
- [48] E. Delbarco, N. Vernier, J. M. Hernandez, J. Tejada, E. M. Chudnovsky, E. Molins, and G. Bellessa, "Quantum coherence in fe-8 molecular nanomagnets," *Europhysics Letters*, vol. 47, pp. 722–728, 1999.

