

Mesure de relations de fluctuation-dissipation dans un verre de spin

Herisson Didier

▶ **To cite this version:**

Herisson Didier. Mesure de relations de fluctuation-dissipation dans un verre de spin. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2002. Français. NNT : . tel-00002055

HAL Id: tel-00002055
https://theses.hal.science/tel-00002055

Submitted on 29 Nov 2002

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

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

Orsay, N ° d'ordre : 7011 Année 2002

UNIVERSITE DE PARIS XI
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE

présentée
pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
de l'UNIVERSITE de PARIS XI
Option : Physique des Solides

par

Didier Hérisson

MESURES DE RELATIONS DE FLUCTUATION-DISSIPATION DANS UN VERRE DE SPIN

Soutenue le 18 octobre 2002 devant la Commission d'examen :

Mme	**Hélène**	**Bouchiat**	
M.	**Daniel**	**Grempel**	
M.	**Hendrik-Jan**	**Hilhorst**	Président
M.	**Miguel**	**Ocio**	Directeur
M.	**Giorgio**	**Parisi**	Rapporteur
M.	**Philippe**	**Réfrégier**	Rapporteur

Remerciements

En premier lieu, je voudrais remercier tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. La version finale de ce manuscrit bénéficia fortement des remarques de chacun d'entre eux.

Philippe Réfrégier et Hélène Bouchiat par leurs points de vue de physiciens maintenant extérieurs à la communauté « verre de spin » ont permis, je l'espère, d'éviter une trop grande opacité à ce manuscrit. Les rencontres bi-annuelles avec Henk Hilhorst, qui a accepté la charge de directeur de thèse « administratif », furent toujours fructueuses, mettant en lumière dans les périodes de doute une vitesse de progression non-nulle, et permettant dans les périodes plus fastes de réfléchir aux progressions futures. Le cours particulier de Daniel Grempel sur les théories de verres de spin me permit d'agencer plus aisément mon premier chapitre, et compléta une partie des chaînons manquants à ma compréhension des systèmes vitreux. Quant à Giorgio Parisi, son intérêt pour mes résultats n'eut d'égal que son insistance à les demander depuis de longues années à Miguel. Je lui suis donc à la fois redevable de quelques idées clefs et de mon sujet de thèse.

Cette thèse se déroula au Service de Physique de l'État Condensé, au centre de Saclay du Commissariat à l'Énergie Atomique. Je remercie J.M. Hammann de m'y avoir accueilli, et d'avoir permis des conditions idéales de travail.

Un encadrement de thèse assuré par Miguel Ocio permet une découverte exceptionnelle de la physique expérimentale, celle qui progresse parfois grâce à de brillantes idées, mais plus souvent par d'habiles bricolages. Merci pour avoir partagé un peu de ton intuition, de ta rigueur et de ton expérience et m'avoir accordé ta confiance.

Merci à Eric Vincent qui partagea son bureau avec moi durant ces trois années pour sa bonne humeur, nos nombreuses discussions, et son insistance pour la promotion de mes résultats.

MERCI également à Vincent Dupuis et Fabrice Bert, pour les nombreuses questions et réponses que nous échangeâmes afin de mettre un peu d'ordre dans nos idées sur ces satanés frustrés désordonnés.

MERCI à tous les autres, croisés moins fréquemment, Dorothée, Leticia, Jorge, Florent, Ludovic(s), Jean-Philippe... avec qui les discussions furent souvent riches et pleines d'enseignements.

MERCI Léon, et à travers toi également tout l'atelier, sans qui de nombreux progrès n'auraient pas pu être réalisés. Il est des bricolages qui demandent une expertise bien plus grande que la mienne !

MERCI à tous, habitués ou visiteurs occasionnels de la salle à café...

MERCI toujours, Anne, Laurent, Julien, Stéphanie, Alexis... qui ont patiemment essayé de comprendre un petit quelque chose à mon travail de thèse.

MERCI Papy d'avoir corrigé quelques fautes d'orthographe.

MERCI enfin à tous les autres qui m'ont permis de penser à autre chose...

À mes parents...

Table des matières

1. Le contexte... 3
1.1 Les verres... de spin et autres 3
1.1.1 Qu'est ce qui caractérise les systèmes vitreux ? 3
1.1.2 Les verres de spins 4
1.1.3 Quelques propriétés remarquables de systèmes vitreux. 6
1.2 Un soupçon de théorie statique 10
1.2.1 Le champ moyen : une approche classique 10
1.2.2 Champ moyen et répliques 12
1.2.3 D'autres approches microscopiques 15
1.3 Une approche de la dynamique 16
1.3.1 Des approches phénoménologiques 18
1.3.2 Que dire de la dynamique des modèles usuels ? 20
1.3.3 Statique et dynamique 28
1.4 Quelques vérifications... 31
1.4.1 Vérifications numériques 31
1.4.2 Des résultats expérimentaux 33

2. Principe du dispositif expérimental 37
2.1 Principe des mesures de bruit 37
2.1.1 De l'aimantation au flux 38
2.1.2 Du flux à la tension de sortie de l'électronique 38
2.1.3 Fonction de corrélation mesurée 40
2.1.4 Conclusions 41
2.2 La mesure de réponse 42
2.2.1 Que peut-on mesurer ? 42
2.2.2 Mesurer une variation de self 43
2.2.3 Que mesure-t-on ? 44
2.2.4 Rapide retour sur les mesures de bruit 45
2.3 Un thermomètre absolu ? 46
2.3.1 Comparaison des mesures de réponse et de corrélation 46

2.4 Calibrage du thermomètre 49
2.4.1 Choix de l'échantillon 49
2.4.2 Les mesures d'étalonnage 51
2.4.3 Étalonnage du dispositif... 53

3. Détails de réalisation 57
3.1 Fonctions principales 57
3.1.1 Protections diverses 57
3.1.2 Cryogénie 68
3.2 Performances 70
3.2.1 Régulation en température 70
3.2.2 Rapport signal/bruit 71
3.3 Procédures de travail 74
3.3.1 Trempe 74
3.3.2 Mesure de bruit 76
3.3.3 Mesure de réponse 77
3.4 Améliorations possibles 78
3.4.1 Isolation mécanique 78
3.4.2 Positionnement de l'échantillon 79
3.4.3 Ecrantage 79
3.4.4 Thermalisation 80

4. Mesures de Relations de Fluctuation-Dissipation 81
4.1 Mesures de réponses préliminaires 81
4.1.1 Pourquoi ? 81
4.1.2 Mesure de susceptibilité « field-cooled » 82
4.1.3 Extrapolations basses température 82
4.2 Mesures de relaxation 85
4.3 Des mesures aux fonctions d'autocorrélation 89
4.3.1 Extraire les fluctuations des enregistrements 89
4.3.2 Calcul de la fonction d'autocorrélation 90
4.3.3 Offset des corrélation mesurées 93
4.3.4 Étalonner la corrélation 94
4.4 Vieillissement des fonctions de corrélation 98
4.4.1 Un intérêt propre. 98
4.4.2 Les fonctions de corrélation 99
4.5 Diagramme CuKu 105
4.5.1 Influence des hypothèses sur les diagrammes CuKu 105
4.5.2 Diagrammes CuKu à temps finis 106
4.5.3 Extrapolations aux temps infinis 109
4.5.4 Une courbe universelle ? 111
4.5.5 Et les températures effectives ? 116
4.5.6 Quelques remarques sur le scaling... 117

Introduction

Quotidiennement, tout un chacun côtoie des systèmes vitreux, le verre des vitres bien entendu, mais également la règle en plexiglas, la pâte dentifrice, la gélatine... Pour le physicien, tous ces corps ont en commun d'être hors-équilibre même si d'après l'expérience quotidienne, ils se comportent de manière très semblable aux solides à l'équilibre. Leur compréhension par les physiciens ne les satisfait toujours pas, après pourtant plusieurs décennies d'études ininterrompues...

L'objet de cette thèse est la vérification expérimentale de la pertinence d'un certain nombre d'outils proposés par les théoriciens pour décrire la dynamique des systèmes vitreux. Ces outils s'appuient notamment sur une extension du théorème de fluctuation-dissipation, qui relie les réponses des observables à leurs fluctuations dues à l'agitation thermique. Dans les systèmes expérimentaux macroscopiques, ces fluctuations ont une amplitude extrêmement faible par rapport aux mesures de réponse. Les premières mesures de ces fluctuations dans des systèmes magnétiques vitreux, des verres de spin, ayant été effectuées au SPEC sous la direction de Miguel Ocio, c'est de lui que les théoriciens sollicitèrent des résultats plus précis. Un étudiant un peu trop naïf acceptant le risque d'essayer de réaliser ces mesures délicates dans une configuration plus complexe que celle suffisant aux premières mesures, il fut décidé de relever le défi que représente cette expérience. Ainsi débuta ma thèse. Après quelques mois passés à entrer dans le sujet et maîtriser l'ensemble de la chaîne de mesure, vint le temps du développement, de la longue et patiente recherche d'astuces permettant d'atteindre l'objectif de notre quête, un rapport signal/bruit à basse fréquence suffisant... Après environ une année et demie d'améliorations difficiles et continues, il semble enfin que la mesure soit possible. Alors, le temps du développement s'achève, pour une méticuleuse prise de donnée, qui dura deux mois avant de donner les premiers résultats exploitables. Juste à temps pour pouvoir reprendre la mesure à trois autres températures, sur le même échantillon...

Dans ce manuscrit une première partie sera dédiée à la description du contexte dans lequel se situent ces mesures, avec quelques rappels sur les systèmes vitreux, et la mise en place de la problématique : en quoi ces mesures sont-elles importantes, que peut-on espérer qu'elles apportent **de plus** ?

Dans une seconde partie, je développerai le schéma de principe du montage expérimental qui, *via* le théorème de fluctuation-dissipation, peut être considéré comme un **thermomètre absolu**. Dans une troisième partie, certains points importants de la réalisation de ce schéma de principe seront décrits. Ces « détails » influent notamment sur le protocole de mesure, qui sera également discuté dans cette partie.

Une dernière partie enfin sera consacrée aux résultats obtenus sur le premier échantillon de verre de spin analysé à l'aide de notre nouvel appareil de mesure, des données à quatre températures distinctes qui auront exigé 6 mois d'expérience non-stop...

Chapitre Premier

Le contexte...

1.1 Les verres... de spin et autres

Les systèmes vitreux ont des propriétés tellement intéressantes à tellement faible prix qu'on en trouve et en croise partout. Leur incroyable diversité et leur extraordinaire complexité ont cependant longtemps découragé toute approche microscopique : pendant des lustres, le verre est resté un liquide figé, un liquide dont la viscosité est telle qu'il ne diffuse pas sur des temps « humains » et qui est assimilable à un simple solide isotrope à l'échelle macroscopique pour de nombreuses propriétés. Les verres de spin ont quelque peu fait évoluer la problématique : leur description a fait apparaître rapidement le désordre et la frustration comme éléments moteurs de l'état vitreux, et les modèles ainsi développés permettent de mieux comprendre —ou du moins décrire— tous les systèmes vitreux.

1.1.1 Qu'est ce qui caractérise les systèmes vitreux ?

La dénomination de « vitreux » s'applique à des systèmes très divers—on trouve des verres « structuraux », des verres « de spin », des verres « colloïdaux », des verres « de jauge »...—, très différents *a priori* les uns des autres. Une définition globale n'est donc possible qu'avec un certain flou, afin de pouvoir convenir à tous. Typiquement, un système vitreux est un système qui « naît » lorsque, en modifiant un paramètre de contrôle, le temps de relaxation qui le caractérise diverge au passage d'un certain seuil, et ce, sans changement de structure apparent.

Ainsi, dans un verre structural (cf. figure 1.1, [Angell 95]) la viscosité augmente de manière dramatique lorsque la température est abaissée en-dessous de la température de gel (T_g) ; un verre colloïdal lorsque sa concentration passe la concentration critique ; les temps de relaxation de l'aimantation d'un verre de spin divergent en-dessous de T_g...

La divergence des temps de relaxation a une conséquence immédiate : lorsque le système est observé, que ce soit expérimentalement ou dans des simulations numériques, il n'a en aucun cas eu le temps d'atteindre une configuration d'équilibre.

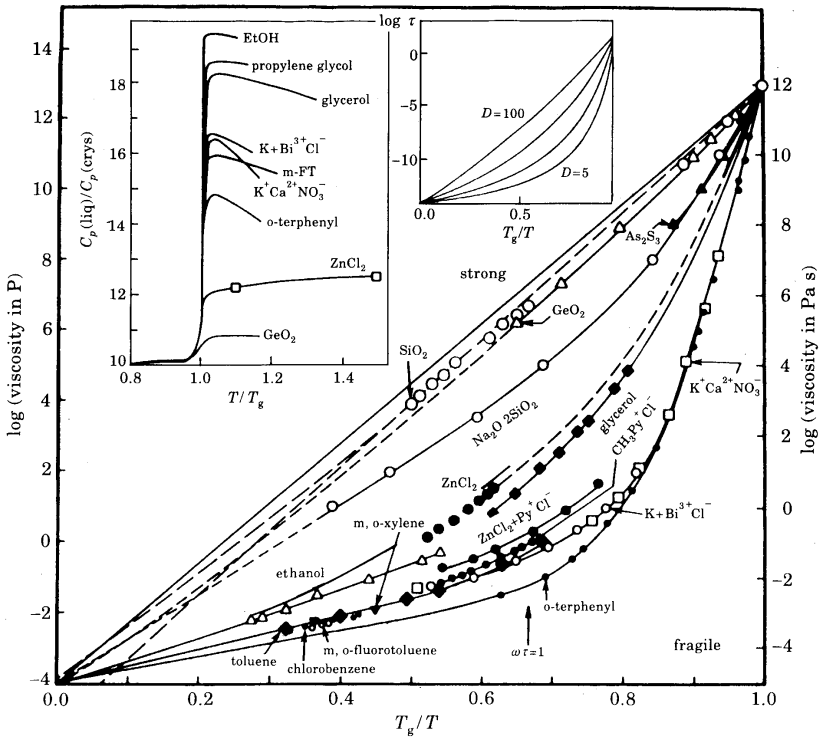


FIG. 1.1: Viscosité à l'approche de la transition vitreuse pour différent systèmes. La température de gel est celle où la viscosité atteint 10^{13} Poise. D'après la réf. [Angell 95]

Hors-équilibre, même s'il évolue très lentement, il ne peut être décrit avec les outils usuels. Au cours du temps, le système et ses propriétés évoluent : l'*invariance par translation dans le temps* n'est plus valable. Les systèmes vitreux vieillissent : pour les décrire de façon reproductible, l'instant de leur *naissance* doit être connu et pris en compte.

1.1.2 Les verres de spins

Si les modèles développés sont utiles pour de nombreux systèmes vitreux, celui sur lequel porte ce travail de thèse est un verre de spin. Voyons donc un peu plus en détail ce qu'on entend sous cette dénomination.

Les premiers : les verres de spin canoniques

Les premiers résultats intriguants furent obtenus sur des verres de spin « canoniques », des métaux faiblement dopés en impuretés magnétiques. De Nobel et du Chantenier d'une part et Zimmerman et Hoare ensuite remarquèrent une anomalie dans le comportement de la chaleur spécifique de Ag:Mn et Cu:Mn, un terme linéaire qui ne peut être expliqué uniquement par les électrons de conduction, et est indépen-

dant de la concentration en impuretés magnétiques [de Nobel 59, Zimmerman 60, Fischer 91]. On montra alors rapidement que ces matériaux peuvent se modéliser par un système de spins d'Ising dilués et soumis à un champ effectif aléatoire, ce qui permis une rapide interprétation de cette dépendance linéaire.

Ces spins interagissent *via* les électrons de conduction, ce qui se traduit par une interaction effective $J(r)$ dite de RKKY (pour Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida [Ruderman 54, Kasuya 56, Yosida 57]) entre les spins [Mydosh 93]. Cette interaction, pour $r \to \infty$, s'écrit : $J(r) = J_0 \frac{\cos(2k_F r + \varphi_0)}{(k_F r)^3}$ (k_F est la norme du vecteur d'onde de la surface de Fermi). Elle est donc à assez longue portée (décroissance en $1/r^3$), mais surtout, le cosinus fait varier son signe. L'alliage n'étant pas ordonné, les distances entre moments magnétiques sont aléatoires, la rendant tantôt ferromagnétique, tantôt antiferromagnétique. Ces caractéristiques (désordre, signe aléatoire des interactions) sont les éléments de base retenus dans les modèles de verre de spin. Les verres de spins canoniques sont les premiers à avoir été découverts. Beaucoup ont des comportements « modèles », ils sont donc souvent les premiers sur lesquels de nouvelles propriétés sont mises en évidence. Ils ont cependant plusieurs défauts dans l'optique de mesures de bruit : leur faible signal —les ions magnétiques sont très dilués, ils ne représentent le plus souvent que quelques %—, leur conductivité électrique d'autre part,— un métal conducteur possède une réponse magnétique lorsqu'il est soumis à une excitation magnétique : il se développe les bien connus « courants de Foucault »—. Nous nous sommes donc en premier lieu intéressés à un autre type d'échantillon, représentant des verres de spin isolants.

Les verres de spin isolants.

Apparus plus tardivement, les verres de spin isolants sont de nature très différente des verres de spins canoniques. L'interaction entre spins y est une interaction d'échange, différente suivant les positions relatives des sites qui interagissent. Ainsi dans le composé $CdCr_2S_4$(cf. figure 1.2), qui a une structure de spinelle très bien caractérisée, les interactions Cr—Cr sont ferromagnétiques si les deux chromes sont premiers voisins, antiferromagnétiques s'ils sont seconds voisins. Cette thiospinelle pure est ferromagnétique. Mais en remplaçant une partie des ions chrome par des ions non-magnétiques, on favorise les interactions entre seconds voisins. Le désordre de substitution entraîne de la frustration ; dans des conditions adéquates, une phase vitreuse apparaît [Alba 82].

Et ce n'est pas tout...

Il existe d'autres manières d'obtenir un verre de spin [Mydosh 93] : par substitution dans le composé $CdCr_2S_4$ d'une partie des ions non magnétiques, les interactions d'échange entre les ions magnétiques peuvent être modifiées. Ce désordre « d'interaction » peut alors permettre de créer des composés désordonnés et frustrés qui ont également une phase verre de spin.

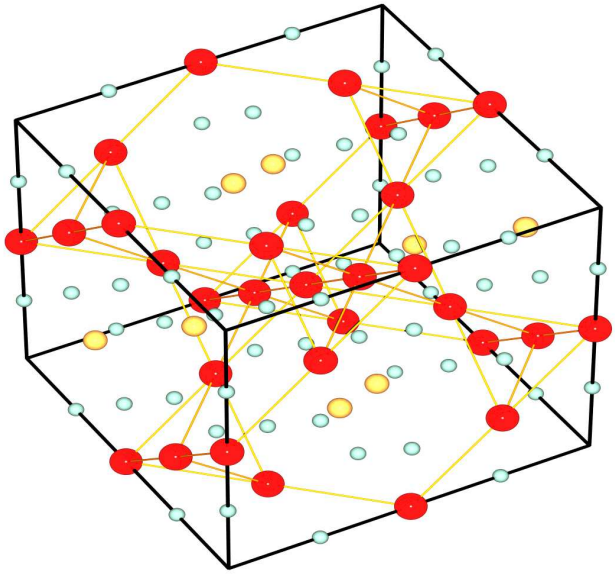


FIG. 1.2: Maille cristallographique de $CdCr_2S_4$. Les sites magnétiques (Cr^{3+}) sont mis en évidence, ainsi que leurs liaisons entre plus proches voisins magnétiques. Figure obtenue avec l'aide de [Drawxtl 00, POV-Ray 99]

En partant d'un liquide contenant des atomes magnétiques dilués, on peut conserver la « structure » du liquide —en fait, bloquer tout processus de cristallisation— par une trempe rapide, et obtenir un matériau amorphe, donc désordonné. De nombreux verres de spin peuvent être élaborés ainsi.

1.1.3 Quelques propriétés remarquables de systèmes vitreux.

Le but de cet inventaire n'est surtout pas d'être exhaustif, la totalité du manuscrit n'y suffirait pas, mais surtout de présenter les propriétés qui seront utilisées par la suite. En conséquence, je m'intéresserai plus souvent aux verres de spins qu'aux autres systèmes vitreux.

Transition vitreuse d'un verre de spin. La transition vitreuse d'un verre de spin est marquée par une divergence de la susceptibilité non linéaire. On a une véritable transition de phase, avec une température de gel bien définie. Cette transition de phase a été associé dans un premier temps au un paramètre d'ordre d'Edwards-Anderson, qui représente la fraction de spins gelés [Edwards 75] :

$$q_{EA} = \left\langle s_i^{(1)} s_i^{(2)} \right\rangle$$

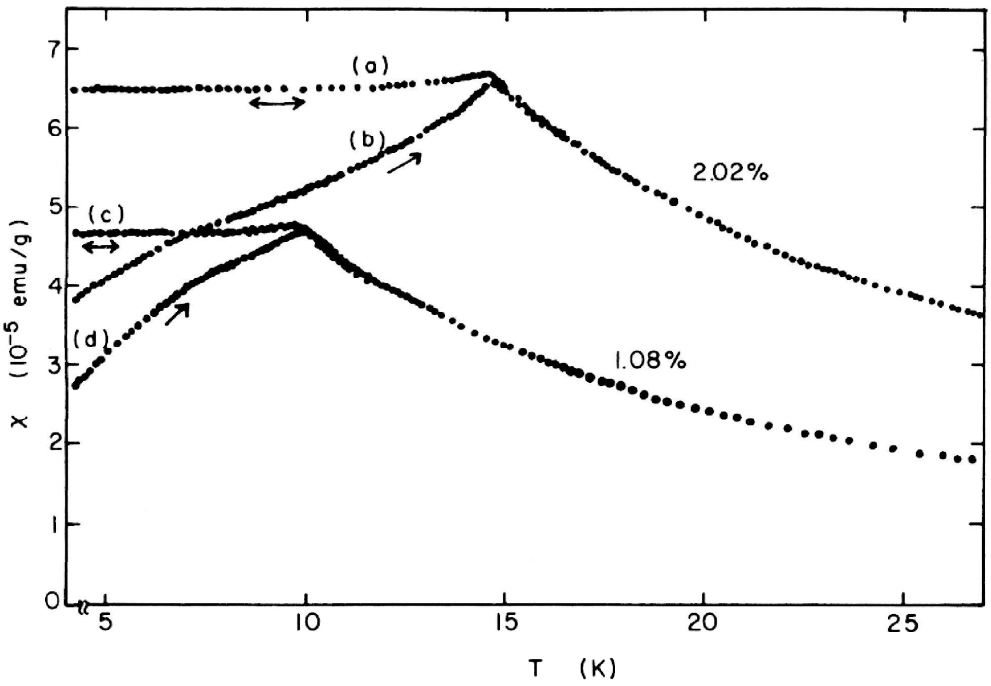


FIG. 1.3: Mesure d'aimantation sous champ (appliqué avant et après la descente en température) sur des échantillons de Cu:Mn à 1% et 2%, en fonction de la température. D'après [Nagata 79]

Cette grandeur est la moyenne, sur tous les sites, du produit de la valeur du spin de chacun des sites entre deux configurations du systèmes à deux dates très éloignées. Si le spin est gelé, alors $s_i^{(1)} s_i^{(2)} = 1$, s'il ne l'est pas, $s_i^{(1)} s_i^{(2)} = \pm 1$ avec des probabilité égales.

Au-dessus de T_g, les composés canoniques présentent une une phase paramagnétique presque parfaite : aux plus basses concentrations, l'interaction moyenne entre spin est presque nulle. Au-dessous de T_g des irréversibilités apparaissent : l'aimantation d'un échantillon sous champ n'est pas la même suivant la date d'application du champ. Typiquement, la valeur de cette aimantation sous champ est indépendante de T en dessous de T_g, si le champ a été appliqué avant de descendre sous T_g [Nagata 79, Mydosh 93](procédure « Field Cooled », définie en détails page 17).

Il peut apparaître dans les composés les plus concentrés des phénomènes d'*agrégation*—ou *clustering* en franglais—. Les moments élémentaires fluctuant, des spins isolés à haute température, deviennent de petits agrégats de spins autour de T_g. Ce comportement se retrouve notamment dans des verres de spins obtenus par substitution à partir d'un composé ferromagnétique. Ainsi, $CdCr_{2-2x}In_{2x}S_4$ présente une phase ferromagnétique à faible dilution. Le désordre introduit par la substitution du chrome par de l'indium semble favoriser la formation d'agrégats, ce qui se traduit par un élargissement de la zone critique lorsque la dilution augmente, et mo-

difie les exposants critiques [Pouget 94]. Lorsque la dilution est suffisante ($x > 0,1$ pour $CdCr_{2-2x}In_{2x}S_4$), les amas ferromagnétiques ne percolent plus, la phase ferromagnétique disparaît. Ces amas doivent toutefois être considérés comme moments élémentaires plutôt que les spins individuels. Ces caractéristiques se retrouvent sur les déformations de la loi de Curie-Weiss décrivant ces composés au-dessus de T_g : alors qu'à très haute température, la constante de Curie correspond à Cr^{3+} seul, avec des interactions très ferromagnétiques ($\Theta = 132\,K$ pour $x = 0,15$), juste au dessus de T_g, ils sont décrits par des amas ferromagnétiques d'une cinquantaine de spins en interaction légèrement antiferromagnétique ($\Theta = -9\,K$ autour de $T = 30\,K$ pour le même composé) [Alba 87b, Alba 82].

La physique de ces composés fortement concentrés est donc plus compliquée que celle des composés canoniques dilués. Mais ce phénomène d'agrégation a un effet très positif pour les mesures de bruit : les fluctuations de ces agrégats de spins produisent un bruit et une réponse nettement plus importants que ceux de spins isolés. Un tout petit calcul permet de s'en convaincre. La puissance du bruit mesurée est proportionnelle à $\mathcal{N}\mu^2$, où $\mathcal{N}$ est le nombre de moments élémentaires d'aimantation μ. Comparons le bruit de $\mathcal{N}_0$ spins individuels de moment μ_0 avec $\mathcal{N} = \mathcal{N}_0/n$ agrégats ferromagnétiques de n spins, de moment $n\mu_0$. Il vient immédiatement que la puissance de bruit est n fois supérieure dans le cas où les moments élémentaires réagissent en groupes. Dans le cas du $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, pour lequel les agrégats ferromagnétiques regroupent typiquement une cinquantaine d'ions Cr^{3+}, on obtient ainsi un gain d'une vingtaine de décibels par rapport aux verres de spins canoniques dilués.

Vieillissement. Les systèmes vitreux, perdant l'invariance par translation dans le temps, « vieillissent ». On définit souvent leur âge par rapport à un événement majeur de leur existence, leur « naissance ». Typiquement, cet instant est celui où la température du système devient inférieure à T_g. On observe alors deux comportements remarquables :

- Les quantités dont la mesure ne fait intervenir qu'un temps (« quantité à un temps » comme l'énergie, la densité, l'aimantation Field-Cooled...) varient très peu au cours du temps, dès lors que le système est maintenu à température fixe : sur ces grandeurs, le vieillissement s'observe mal, voire pas du tout.
- Les quantités dont la mesure fait intervenir deux temps (« quantité à deux temps », typiquement la réponse à une perturbation à l'instant t_w mesurée à l'instant t) « vieillissent » : elles évoluent de manière très nette avec l'âge du système.

Dans l'étude des grandeurs à deux temps, deux régimes apparaissent. Aux différences de temps $t-t_w$ petites devant l'âge t_w du système, la dynamique ne dépend pas de t_w, mais seulement de la différence de temps : on est alors dans un régime « quasi-stationnaire ». Au contraire, lorsque la différence entre les temps est supérieure à t_w, la dynamique dépend très fortement de cetâge : c'est le régime « vieillissant ». Pour pouvoir obtenir des résultats reproductibles sur les systèmes vitreux sur toutes

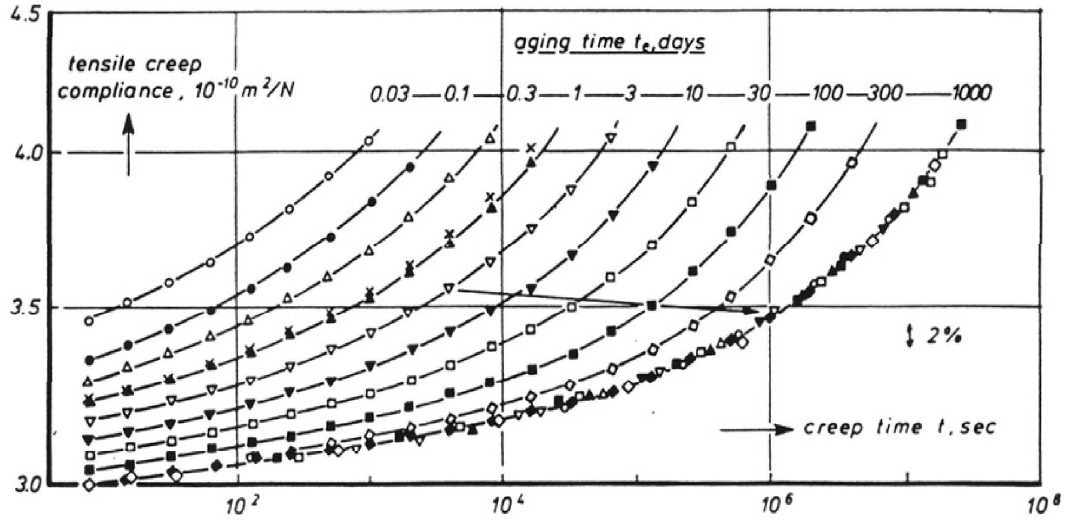


FIG. 1.4: Vieillissement de PVC, trempé depuis 90 ° C jusqu'à 20 ° C. En vieillissant, la rigidité du PVC augmente, le couple de rappel qu'il exerce lors d'une déformation à l'instant t_w après la trempe relaxe de plus en plus lentement lorsque l'âge augmente. On remarquera la grande échelle de temps étudiée... D'après [Struik 78].

les échelles de temps, il est donc indispensable de connaître —ou tout au moins de maîtriser— leur âge. Dans le cas idéal, celui des simulations numériques le plus souvent, ce dernier est défini depuis l'instant de la trempe depuis une température infinie vers la température de travail en une durée nulle . Expérimentalement, l'âge est souvent défini en fonction de l'instant du passage de la transition vitreuse, parfois de celui où la température de consigne est atteinte, les deux étant le plus souvent rendus aussi proches que possible par l'expérimentateur.

Changements de température. La sensibilité à la température des verres de spins est quelque peu particulière, et va nous permettre de choisir entre les deux définitions de l'âge proposées au paragraphe précédent.

En refroidissant le matériau, on peut s'attendre à ce que des processus de relaxation, rapides dans un premier temps, deviennent de plus en plus lents, l'activation thermique devenant de moins en moins efficace. Pour un système évoluant très lentement vers un état final difficilement accessible, mais unique et indépendant de la température, passer un peu plus de temps à haute température devrait permettre de mieux s'approcher de l'état final. Alors, l'histoire thermique *depuis* T_g est déterminante, l'« âge effectif » du système est rapidement très supérieur au temps passé à la température de travail.

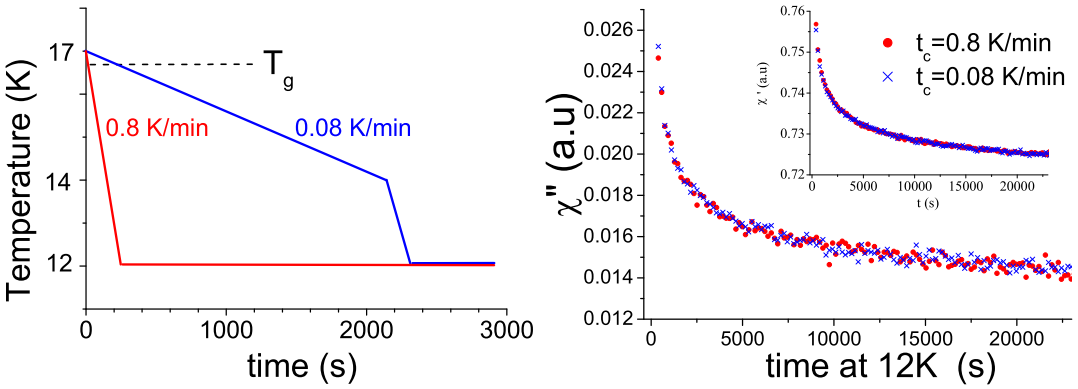


FIG. 1.5: Vieillissement des parties imaginaire (figure principale) et réelle (en insert) de la susceptibilité de $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ pour deux protocoles de descente en température différents [Jonason 98]. On voit sur cette expérience que, sur sa durée, soit plus de 20 000 s, l'effet du protocole de descente en température jusqu'à 14 K (bien au dessous de $T_g = 16,7$ K) est nul, seul importe de conserver un protocole identique sur les tout derniers Kelvin.

Dans les verres de spins, il semble que le temps passé en-dessous de T_g n'affecte pas la dynamique de façon mesurable sur des échelles de temps accessibles, tant que la procédure de refroidissement se **termine** suivant le même protocole. Pour $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ par exemple, si le protocole de descente en température est *le même sur les derniers Kelvin*, aucun effet de l'histoire thermique à plus haute température n'est visible([Jonason 98], figure 1.5). Ce comportement permet notamment tous les phénomènes connus sous le nom de « rajeunissement ». Si les intervalles de température deviennent trop petits, ces phénomènes se mêlent à des effets d'accumulation du vieillissement entre les différentes températures [Bouchaud 02], qui ne peuvent toutefois pas être décrit comme une simple dynamique activée...

1.2 Un soupçon de théorie statique

Les théories des verres de spin introduisent au départ les deux ingrédients mis en évidence en étudiant les interactions, le désordre et la frustration. Ces ingrédients semblent primordiaux, se retrouvent dans tous les systèmes vitreux et à eux seuls, ils permettent déjà de se poser nombre de problèmes insolubles [de Gennes 01]...

1.2.1 Le champ moyen : une approche classique

Rappels sur les ferromagnétiques

Pour un système ferromagnétique, la modélisation la plus simple consiste à considérer des spins d'Ising— qui ne peuvent prendre que deux valeurs opposées, ± 1—et une interaction tendant à les aligner. Le hamiltonien d'un tel système est alors du

type :

$$\mathcal{H}_{FERRO} = -\sum_{<i,j>} J\, s_i s_j - \sum_i h.s_i$$

où $\sum_{<i,j>}$ est une sommation restreinte aux plus proches voisins. En théorie de champ moyen, on considère que l'influence sur un spin donné de l'ensemble des autres est indépendante du site considéré : ils sont donc par conséquent tous sous l'influence d'un champ moyen $h_{eff} = h + h_{int}$, $h_{int} = zJm$ (z est le nombre de plus proches voisins, m l'aimantation moyenne recherchée). Ceci revient à négliger les fluctuations locales. Les résultats qui découlent de cette approximation sont exacts en grandes dimensions (supérieure à 4 pour le hamiltonien ferromagnétique), ou lorsque les interactions ne sont pas limitées aux premiers voisins, mais à l'ensemble des spins. Le hamiltonien ferromagnétique étant évidemment invariant par inversion du temps — ou retournement global des spins—, l'aimantation moyenne à la température T s'écrit sous la forme :

$$m = \tanh(\beta h_{eff}),$$

avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

L'apparition d'une aimantation spontanée se produit alors lorsque βzJ est supérieur à 1. Il y a alors brisure spontanée de symétrie, transition de phase entre une phase haute température, paramagnétique, et une phase ordonnée, ferromagnétique pour une température non-nulle.

Introduisons du désordre

Dans un verre de spin, le couplage entre deux spins est de signe aléatoire, ce qui induit de la frustration. Un hamiltonien possible est alors :

$$\mathcal{H}_{VdS} = -\sum_{<i,j>} J_{i,j}\, s_i s_j - \sum_i h.s_i$$

Le modèle introduit par Edwards et Anderson [Edwards 75] est défini par ce hamiltonien avec une sommation sur les premiers voisins (modèle EA par la suite). En étendant cette somme à tous les spins, Sherrington et Kirkpatrick [Sherrington 75] ont introduit un modèle « champ moyen », plus accessible analytiquement (modèle SK par la suite). Ce hamiltonien, est très semblable au hamiltonien ferromagnétique, on peut donc essayer de trouver une solution de champ moyen en appliquant la méthode précédemment décrite. Mais les interactions de chacun des spins avec son entourage dépendent du site, du désordre. Une unique équation ne permet plus de résoudre le problème, qui comprend un ensemble de $\mathcal{N}$ équations couplées du même type que la précédente (donc non linéaires, solubles uniquement numériquement, sur de très petits systèmes...). Cet ensemble d'équations couplées est connu sous le nom d'« équations T.A.P. », du nom de leurs découvreurs, Thouless, Anderson et Palmer [Thouless 77, Mézard 87, Fischer 91].

Quelques remarques sur les équations T.A.P.

À partir des équations T.A.P., il est possible d'obtenir certaines caractéristiques du paysage d'énergie libre dans les verres de spins [Fischer 91]. L'étude du paysage d'énergie libre qui découle de ces équations dans le cas du verre de spin permet de démontrer qu'il existe un grand nombre d'états d'énergie localement minimale quand on s'éloigne du minimum absolu. Parmi ces états, la majorité a une énergie équivalente à celle du fondamental (l'excès d'énergie est de l'ordre de grandeur d'une énergie le liaison). Le nombre de ces minima croît exponentiellement avec la taille du système. Évaluer les grandeurs physiques à température finie demande de tenir compte de tous ces états, ce qui introduit la fonction $P(q)$, la probabilité de recouvrement entre 2 états du système, dont nous reparlerons bientôt.

1.2.2 Champ moyen et répliques

La réduction du système d'équations à une seule équation impose d'effectuer une moyenne sur les différentes réalisations possibles du désordre. Je me contenterai ici du minimum nécessaire pour introduire les notions qui me seront utiles. Pour des démonstrations ou des exposés plus complets, on se reportera aux ouvrages de références[Mézard 87, Fischer 91, Dotsenko 01]

L'astuce mathématique

La méthode des répliques n'est au départ qu'une astuce, utilisable lorsque la moyenne sur le désordre de la fonction de partition Z^n —la fonction de partition d'un ensemble de n répliques indépendantes du système initial, d'où le nom de la méthode— est accessible, mais pas celle de $\ln(Z)$. Dériver des grandeurs physiques de la fonction de partition impose l'utilisation du logarithme : la moyenne sur Z correspondrait à un échantillon qui pourrait choisir la distribution des énergies de liaison la plus favorable, et non à un échantillon dont les énergies de liaison sont **fixées** (désordre gelé).

L'astuce consiste alors à considérer l'égalité mathématique :

$$< \ln(Z) >= \lim_{n \to 0} \left(\frac{< Z^n > -1}{n} \right)$$

Dès lors, on peut évaluer les grandeurs désirées, moyennées sur le désordre à partir de la limite pour n tendant vers zéro...

La solution symétrique

En utilisant l'astuce précitée, on peut obtenir une solution « symétrique » de champ moyen pour le hamiltonien SK. Mais à basse température cette solution souffre d'un grave défaut : son entropie est négative ! Cette solution n'est donc plus stable. La stabilité de cette solution peut être recouvrée sous champ, ce qui définit la « ligne de de Almeida-Thouless » [de Almeida 78].

Rupture de symétrie des répliques !

En fait, dans le calcul symétrique, on considère implicitement que toutes les répliques introduites pour l'évaluation de Z^n sont équivalentes. En conséquence, le recouvrement de deux d'entre elles a toujours la même valeur dans la limite thermodynamique. Le cas simple du ferromagnétique illustre cela : pour deux répliques α et β d'un système infini,

$q_{\alpha\beta} = \left\langle s_i^\alpha s_i^\beta \right\rangle = 0$ dans la phase haute température ;

$q_{\alpha\beta} = \pm m^2$ dans la phase ferromagnétique.

Si on considère la possibilité de deux valeurs distinctes du recouvrement et une organisation *hiérarchique* et *ultramétrique* — *i.e.* que $q_{\alpha\gamma} = \min(q_{\alpha\beta}, q_{\beta\gamma})$ — de ces recouvrements, alors on construit un scénario avec un pas de brisure de symétrie des répliques(1-RSB) : le problème d'entropie négative est alors amélioré d'un ordre de grandeur, mais reste problématique dans le cas du hamiltonien SK (pour d'autres modèles vitreux, tel le modèle p-spin, cette étape suffit à donner la solution stable). La construction précédente donnant des résultats encourageants, on peut la renouveler, en introduisant d'autres recouvrements possibles —jusqu'à en obtenir un continuum—, toujours organisés hiérarchiquement et ultramétriquement, ce qui s'écrit maintenant :

$$q_{\alpha\gamma} \leqslant \min(q_{\alpha\beta}, q_{\beta\gamma})$$

Pour que cette construction soit réalisable un nombre infini de fois, un nombre infini de répliques ($n \to \infty$) est nécessaire, avant de prendre la limite $n \to 0$... La solution est alors appelée ∞-RSB, ou brisure complète de symétrie des répliques.

Cette manipulation sur les limites se fait pour des raisons de calcul, sur des grandeurs qui ne sont pas physiques, pour calculer des grandeurs qui elles, le sont... Ce travail semble donner la solution exacte du modèle SK, stable, avec une entropie nulle pour $T \to 0$, et un schéma applicable à d'autre modèles...

Le paramètre d'ordre de la transition verre de spin est dans ce modèle la fonction de répartition du recouvrement, $P(q)$. C'est donc elle qui gouverne toutes les grandeurs physiques du problème. En particulier, on aboutit à la valeur de la « susceptibilité continue » :

$$\chi_{FC} = \beta \left(1 - \int q P(q) dq\right) = \beta \left(1 - \int_0^1 q(x) dx\right)$$

Ce qu'indique la solution de champ moyen

Si la solution de champ moyen obtenue par Parisi est exacte pour le modèle SK, elle souffre cependant d'un grave défaut : pour qu'elle soit valable exactement, la dimension critique est de 6, ce qui est supérieur aux dimensions d'espace accessibles... Toutefois, dans les modèles classiques, la solution de champ moyen, même si elle n'est pas valable exactement, donne souvent de bonnes indications sur la physique rencontrée. Voyons donc ce que nous pouvons déduire de la solution de Parisi,

obtenue par brisure de la symétrie des répliques, et des résultats sur les équations T.A.P. :

- Il existe un grand nombre d'états « fondamentaux », différents les uns des autres sur une fraction macroscopique des spins, mais ayant une énergie proche de celle du fondamental (leur différence d'énergie avec le fondamental est de l'ordre de grandeur des énergies microscopiques mises en jeu).
- Ces états sont, en champ moyen et dans la limite thermodynamique, séparés par des barrières de potentiel infinies.
- Ces états statiques sont organisés hiérarchiquement quant à leurs recouvrements.
- Le paramètre d'ordre serait la fonction de probabilité de recouvrement entre les états, et pas simplement la fraction des spins gelés proposée par Edwards et Anderson, $q_{EA} = q_{\alpha\alpha}$.

Retour sur le paramètre d'ordre. Revenons un peu sur le paramètre d'ordre introduit par Parisi. C'est la fonction de distribution de recouvrement entre états purs, introduite pour un système dans lequel il y en a une infinité : si on considère les états purs deux à deux, avec ω_α et ω_β leurs poids de Boltzmann respectifs, alors on a :

$$P(q) = \sum_{\alpha,\beta} \omega_\alpha \omega_\beta \, \delta(q - q_{\alpha\beta})$$

Examinons ce que devient cette fonction dans trois cas :

- CAS DU FERROMAGNÉTIQUE ISING. Dans le cas du ferromagnétique Ising, il n'existe que la symétrie par retournement des spins. Les deux états purs se déduisent l'un de l'autre par cette symétrie. La fonction $P(q)$ est donc triviale. m^2 étant le carré du moment spontané, $P(q)$ s'écrit :

  $$P(q) = \delta(q \pm m^2)$$

  Ce résultat se généralise aisément à tout système qui ne possède qu'un seul état fondamental, aux symétries du système près.
- CAS À UN PAS DE BRISURE DE SYMÉTRIE DES RÉPLIQUES. Dans ce cas, nous l'avons vu, il y a deux recouvrement possibles ; la fonction paramètre d'ordre est donc constituée de 4 fonctions δ :

  $$P(q) = \omega_{q_0} \delta(q \pm q_0) + \omega_{q_1} \delta(q \pm q_1)$$

  (ω_{q_i} est ici la probabilité d'avoir un recouvrement q_i)
- CAS DE BRISURE COMPLÈTE DE SYMÉTRIE DES RÉPLIQUES. Dans ce cas, la fonction $P(q)$ est formée d'une fonction de Dirac en q_{EA}, et d'une partie continue de 0 à q_{EA} pour la partie positive, et on obtient le reste par symétrie par rapport à zéro.

Les résultats obtenus en champ moyen ne reflètent certainement la réalité que de manière très imparfaite. La brisure totale de symétrie des répliques du modèle

SK ne se retrouve pas dans tous les systèmes vitreux : ainsi, pour le modèle p-spin par exemple, il y a également brisure de symétrie des répliques, mais avec un pas seulement. De nombreuses simulations semblent par ailleurs montrer que les verres structuraux ont des comportements mieux décrits par les scénarios à 1 pas de brisure de symétrie des répliques. De même, il semble qu'un nombre infini de pas ne soit pas nécessaire dans le modèle courte portée d'Edwards et Anderson ou pour expliquer les résultats expérimentaux ...

1.2.3 D'autres approches microscopiques

Le ferromagnétique

Le hamiltonien de départ des verres de spin est très proche du hamiltonien d'un ferromagnétique. Le second pouvant parfois être résolu exactement et le premier étant insoluble, il est envisageable de s'inspirer de l'un pour obtenir des résultats sur l'autre, d'autant plus que ce genre de généralisation se montre très fructueuse pour des systèmes plus compliqués que les ferromagnétiques.

Dans un ferromagnétique, tous les états de plus basse énergie sont caractérisés par l'alignement de tous les spins, et se déduisent les uns des autres par les symétries du système. Pour un système de spins d'Ising, il n'y a donc qu'un état fondamental et son symétrique par inversion globale des spins (symétrie par renversement du temps). Les excitations correspondent à des domaines de spins retournés par rapport au fondamental. L'énergie de ces excitations est gouvernée par la surface de la paroi séparant les domaines, et les excitations « de base » ne font intervenir qu'un domaine compact. Si la taille caractéristique d'un domaine est $\mathscr{L}$, l'énergie typique pour un modèle à courte portée est proportionnelle à la surface, et varie donc selon :

$$E(\mathscr{L}) \propto \mathscr{L}^{d-1},$$

d étant la dimension de l'espace.

Lorsque l'exposant est strictement positif, il coûte de l'énergie de former une paroi : le fondamental est alors stable pour des énergies finies, il existe un domaine de température où l'ordre ferromagnétique est stable. La dimension limite est donc 1 dans ce cas : pour le modèle d'Ising, l'ordre ferromagnétique existe à suffisamment basse température dès lors que la dimensionnalité de l'espace est supérieure à 1.

Les gouttelettes

En s'inspirant du ferromagnétique, on peut considérer que pour un verre de spin Ising à courte portée comme le modèle d'Edwards et Anderson [Fisher 86, Fisher 88] :

- Le fondamental est unique aux opérations de retournement près.
- Les excitations par rapport au fondamental sont des *domaines compacts*, obtenus par retournement d'une partie des spins par rapport au fondamental.

Dans le cas d'un système frustré et désordonné, la croissance de l'énergie avec la taille de l'excitation est plus faible que dans un matériau ferromagnétique parfait, car sur la paroi, une partie des liaisons qui étaient frustrées dans l'état fondamental peuvent être satisfaites [Pouget 94]. On peut même prévoir que les conformations de paroi soient choisies de sorte qu'elles minimisent l'énergie de surface. Dans un modèle de verre de spin inspiré des résultats sur les ferromagnétiques, on postule donc une dépendance de l'énergie des excitations compactes par rapport au fondamental sous la forme :

$$E(\mathscr{L}) = \Upsilon.\mathscr{L}^{\theta}$$

θ doit être, d'après notre raisonnement, inférieur à $d-1$. En fait, à cause du désordre, il doit même être inférieur à $\frac{d-1}{2}$, puisque $E(\mathscr{L})$ est une énergie typique (RMS), et l'énergie maximale associée (PIC-PIC) croît suivant une puissance inférieure à $d-1$ [Fisher 88] . Cet exposant doit cependant rester positif pour que la phase verre de spin puisse exister à température nulle.

1.3 Une approche de la dynamique

Les grandeurs étudiées

Pour la terminologie, je suivrai autant que possible les notations introduites dans mon cours de DEA [Pottier 99], et qu'on retrouve dans de nombreux ouvrages [Chaikin 95] ...

La théorie de la réponse linéaire s'applique à des systèmes initialement à l'équilibre. Elle permet d'étudier la « réponse » de ces systèmes à une excitation qui leur est imposée.

Soit un système physique perturbé par un champ extérieur, H par exemple en suivant les notations usuelles en magnétisme. Pour une petite perturbation, lorsque l'équilibre est décrit par un potentiel harmonique, la réponse est proportionnelle à l'excitation. L'excitation modifie *a priori* plusieurs observables. Nous ne considérerons ici que l'observable conjuguée de H, que nous noterons M.

RÉPONSE(S)

RÉPONSE IMPULSIONNELLE.

La perturbation la plus simple à étudier formellement est une impulsion, d'énergie finie (infiniment petite dans le cadre de la réponse linéaire), mais parfaitement définie dans le temps. La forme mathématique associé est δ, la distribution de Dirac. Tant que l'on reste dans le cadre de la réponse linéaire, on peut écrire :

$$\begin{aligned} H(t_w, t) &= h_0\, \delta(t - t_w) \\ M(t) &= R(t_w, t).h_0. \end{aligned}$$

SUSCEPTIBILITÉ (HARMONIQUE).

La susceptibilité harmonique est la fonction de réponse la plus fréquemment utilisée : elle en perd souvent son qualificatif. La perturbation imposée est sinusoïdale et on distingue les parties en-phase (élastique) et hors-phase (dissipative) de la réponse obtenue.

$$\begin{aligned} H(t) &= h_0 e^{i\omega t} \\ M(t) &= (\chi'(\omega) + i\,\chi''(\omega))\, h_0 e^{i\omega t} \end{aligned}$$

Dans le cas particulier de la fréquence nulle, on obtient la SUSCEPTIBILITÉ CONTINUE, réponse du système à un champ stationnaire établi depuis un temps infini.

$$\chi_0 = \lim_{\omega \to 0} \chi(\omega)$$

FONCTION DE RÉPONSE INTÉGRÉE, FONCTION DE RELAXATION.

Ces deux fonctions de réponse sont équivalentes. Soit on coupe (relaxation, σ), soit on établit (réponse intégrée, $\widetilde{\chi}$) un champ à l'instant t_w, champ qui était imposé ou nul respectivement depuis des temps infinis, et qui est maintenu ensuite constant jusqu'à des temps infinis. De ces définitions, on déduit celles de σ et $\widetilde{\chi}$ en fonction de R :

$$\begin{aligned} \text{La réponse intégrée :} \quad \widetilde{\chi}(t_w, t) &= \int_{t_w}^{t} R(t', t)dt' \\ \text{La relaxation :} \quad \sigma(t_w, t) &= \int_{-\infty}^{t_w} R(t', t)dt' \\ \text{Et donc également :} \quad \chi_0 &= \lim_{t_w \to -\infty} \widetilde{\chi}(t_w, t) \end{aligned}$$

La susceptibilité harmonique ne peut être définie *stricto sensu* que pour des systèmes **stationnaires**, *i.e.* invariants par translation dans le temps (la perturbation d'excitation dure infiniment longtemps...). Pour utiliser cette grandeur dans l'étude d'un système dont la réponse évolue au cours du temps, il sera nécessaire que ses propriétés n'évoluent pas trop rapidement pendant le temps minimum requis pour définir une sinusoïde, une période. L'analyse en fréquence est par conséquent limitée à l'étude des régimes de quasi-équilibre.

Dans un problème qui n'est pas invariant par translation dans le temps, la description usuelle de la réponse par la susceptibilité harmonique n'est donc pas la mieux adaptée. Il est préférable de rester dans le domaine temporel, pour ne pas avoir à réaliser de transformation de Fourier. L'excitation par une fonction de Dirac du champ n'est pas la plus facile à réaliser expérimentalement, il est préférable de travailler sur les quantités intégrées, plus simples à mesurer.

Différentes définitions de la susceptibilité field cooled. La « susceptibilité Field Cooled » {FC,χ_{FC}} est le résultat de la mesure de l'aimantation de l'échantillon après une trempe sous champ constant. Le champ étant appliqué depuis les hautes températures, où tout phénomène de relaxation décroît très rapidement, et où il n'y a aucun phénomène d'hystérésis, les expériences sont strictement équivalentes quelle que soit l'histoire en champ à haute température, ou la date d'application de ce champ : la susceptibilité field-cooled est considérée comme l'analogue de la susceptibilité continue, mais pour un système d'âge fini. Cette grandeur varie en fonction de la température (mais peu dans les échantillons canoniques (figure 1.3)), et est stable au cours du temps— en tous cas beaucoup plus que toute autre mesure de réponse...

Expérimentalement, le protocole est donc parfaitement défini. Il est cependant très tentant d'assimiler cette grandeur à plusieurs construction théoriques :

- La valeur d'équilibre statique, calculée sur un ensemble de Gibbs, comme par exemple la valeur de la susceptibilité continue obtenue en champ moyen.
- La valeur limite sous champ : après une trempe sous champ nul, puis application d'un champ statique (procédure Zero Field Cooled [ZFC]), cette valeur limite serait atteinte après un temps infini sous champ : la valeur de la réponse FC est alors définie dynamiquement, comme la valeur de la susceptibilité continue considérée comme limite de la réponse intégrée.

Reste que ces trois définitions pourraient définir trois grandeurs distinctes...

Fonction d'autocorrélation La fonction d'autocorrélation d'une observable est la valeur moyenne, sur un ensemble de réalisations, du produit de la mesure de cette observable à deux temps, t_w et t pour reprendre les notations utilisés pour les réponses.

$$C(t_w, t) = \langle M(t_w)M(t) \rangle \, .$$

La fonction d'autocorrélation permet de caractériser les fluctuations temporelles du signal. Dans le cas stationnaire, ergodique, cette fonction de corrélation est obtenue par transformée de Fourier à partir du spectre de puissance fréquentiel du signal. Ce faisant, en utilisant les algorithmes rapides de transformation de Fourier, on a une très grande efficacité de calcul, le traitement converge rapidement avec une puissance de calcul restreinte.

Dans le cas non-stationnaire, toute transformation de Fourier, qui périodise un signal qui par nature ne peut pas être périodique, est prohibée : le calcul de la fonction d'autocorrélation doit se faire « brutalement », en appliquant simplement la définition.

1.3.1 Des approches phénoménologiques

L'étude de la statique en champ moyen indique des particularités qu'il est possible de retrouver dans les systèmes vitreux. Mais malheureusement, résoudre exactement

les équations donnant accès à la dynamique *via* une approche de champ moyen se révèle être une mission impossible (en tout cas dans l'état actuel des connaissances). C'est pourquoi sont apparus une série de modèles, inspirés par la solution de champ moyen, et qui permettent d'étudier la dynamique des systèmes vitreux, et notamment d'illustrer tous les phénomènes de vieillissement, rajeunissement et mémoire rencontrés dans les expériences.

Le modèle des pièges.

Ce modèle tient compte du très grand nombre d'états purs de la théorie de champ moyen. Le champ moyen conduit à des états purs séparés par des barrières infinies. Dans un premier temps, le Random Energy Model (REM, [Derrida 81]) a utilisé cet ingrédient pour obtenir un modèle vitreux simple, dont la statique est soluble exactement. En transformant les états purs en états métastables, fonds de puits de profondeurs variables dont la margelle effleure toujours le sol au même niveau, une première approche de la dynamique devient possible [Bouchaud 92]. Lorsque le système quitte un puits, il tombe dans un autre de façon aléatoire, quelle que soit la profondeur du nouveau. Ce modèle très simple rend déjà compte de nombreuses propriétés des systèmes vitreux, pour peu que la distribution des profondeurs de puits soit choisie suffisamment large. Mais ce modèle simplissime ne rend pas compte de la structure hiérarchique obtenue dans les modèles de champ moyen. C'est pourquoi une structure un peu plus complexe, de puits dans les puits des puits... qui permet d'introduire en plus la hiérarchie a été développée (Generalised REM, GREM, développé pour la statique [Derrida 85, Derrida 86] puis dynamiquement [Bouchaud 95, Mézard 87]).

Un avantage non négligeable de ces modèles est qu'ils permettent de résoudre nombre de problèmes de dynamique, et notamment d'« expliquer » nombre de phénomènes vieillissants, de calculer explicitement les fonctions de corrélation, la réponse à des changements de température, à des excitations de champ.

Brisure faible d'ergodicité

Un concept particulièrement fécond est notamment apparu lors de l'étude de ces systèmes : la brisure faible d'ergodicité [Bouchaud 92]. Rappelons tout d'abord ce qu'est un système ergodique : un système ergodique est tel qu'on puisse remplacer les moyennes d'ensemble (*i.e.* réalisées sur un ensemble de systèmes identiques évoluant indépendamment les uns des autres) par des moyennes temporelles . On se rend bien compte à partir de cette définition qu'un système peut être ergodique en posant tout de même quelques problèmes à l'expérimentateur : le temps nécessaire au système pour parcourir une trajectoire qui remplisse tout son espace des phases doit être inférieur au temps d'intégration de l'expérience. En définissant un « temps d'ergodicité », t_{erg} par le temps nécessaire d'intégration pour parcourir l'ensemble de l'espace des phases, plusieurs cas se présentent :

- CE TEMPS EST FINI : le système est alors ergodique, c'est le cas du paramagnétique.
- CE TEMPS N'EXISTE PAS : le système ne parcourt qu'une fraction de l'espace des phases, le reste étant inaccessible. C'est typiquement le cas lorsqu'une transition de phase brise une des symétrie du système. Souvent, en restreignant l'espace des phases grâce à la symétrie brisée, on retrouve un système ergodique : c'est le cas notamment du ferromagnétique. La brisure d'ergodicité est *totale* (ou *forte*) .
- CE TEMPS EST INFINI : le système parcourt tout son espace des phases, mais en un temps infini. *A priori*, on ne peut rien dire sur de tels système, moyennes temporelles et moyennes d'ensemble sont difficilement comparable.

Les systèmes vitreux entrent dans la troisième catégorie. Cependant, dans le modèle de pièges, on conçoit relativement aisément un type particulier de dynamique, introduisant le concept de *brisure faible d'ergodicité* : dans chacun des pièges, le système a une dynamique d'équilibre (comme dans le cas de la brisure forte d'ergodicité). Cependant, il peut sortir des pièges. Il a alors une dynamique lente qui présente des phénomènes de vieillissement, et qui lui permet de parcourir l'ensemble de l'espace des phases. Ce découplage entre les phénomènes lents, vieillissants (les sauts entre les pièges) et des phénomènes identiques à ceux d'un régime stationnaire (l'évolution dans les pièges) se retrouve dans toutes les analyses dynamiques des systèmes vitreux, et sert souvent de point de départ aux approximations utilisées pour les comprendre ou résoudre leurs modèles.

Par exemple, l'évolution de la fonction d'autocorrélation des fluctuations d'une observable aura une décroissance caractéristique (cf. figure 1.6). Au bout d'un temps t_w le système est bloqué dans un piège dont il mettra typiquement un temps t_w à sortir. Il aura donc jusqu'à t_w une fonction de corrélation correspondant à son évolution dans un puits de potentiel harmonique. Cette dynamique est alors semblable à une dynamique stationnaire : une fonction décroissante, d'amplitude fonction de la fraction d'espace des phase accessible (ce qui correspond à la fraction des spins « non gelés »). La sortie du système des pièges correspond aux phénomènes vieillissants : au bout d'un temps t_w la fonction de corrélation décroît à nouveau. Cette seconde partie la dynamique caractérise donc le vieillissement.

1.3.2 Que dire de la dynamique des modèles usuels ?

Des solutions sur des modèles de champ moyen

Les premiers résultats analytiques ont été obtenus par Cugliandolo et Kurchan sur le modèle p-spin sphérique, avant d'obtenir des résultats comparables sur le modèle SK [Cugliandolo 93, Cugliandolo 94a].

Leur analyse prend pour point de départ le concept de brisure faible d'ergodicité : pour un système vitreux, on peut décomposer la dynamique entre une partie vieillissante et une partie stationnaire. Si on attend suffisamment longtemps —ce

qui ne pose jamais de problème pour un calcul analytique, il suffit de prendre une limite convenable —, le système a, sur une première échelle de temps, une dynamique stationnaire dont l'influence décroît avec le temps et n'est plus perceptible après un temps t_{stat}, puis une dynamique due à son vieillissement apparaît et devient sensible pour des temps $\tau \geqslant t_{aging}$. Dans le cas des verres de spins, il semble que $t_{aging} \approx t_w$. Dans le cas où la condition $t_{stat} \leqslant t_{aging}$ est vérifiée, alors toute fonction dynamique peut être décrite comme la somme de deux contributions, une statique et une dynamique :

$$C(t_w, t) = \mathcal{C}(t - t_w) + \mathscr{C}(h(t)/h(t_w)) \quad (1.1)$$

$$R(t_w, t) = \mathcal{R}(t - t_w) + \mathscr{R}(g(t)/g(t_w)) \quad (1.2)$$

où la fonction de corrélation C (resp. de réponse R) est décomposée en une partie stationnaire $\mathcal{C}$ (resp. $\mathcal{R}$), qui ne dépend pas explicitement des deux temps, mais seulement de leur différence $t - t_w$ et une partie vieillissante $\mathscr{C}$ (resp. $\mathscr{R}$), qui dépend de l'âge t_w du système, *via* une fonction de scaling h (resp. g). Les deux fonctions de scaling n'ont pas *a priori* à être indépendantes de la grandeur physique, et ces scalings se retrouvent dans tous les résultats expérimentaux (sur les fonctions de réponse principalement) ou de simulation (sur les fonctions de corrélation à un spin).

Un des résultats important de la dynamique des systèmes à l'équilibre est le théorème de fluctuation-dissipation. Puisque la dynamique des systèmes vitreux se décompose en une partie stationnaire et une partie vieillissante, il paraît intéressant d'essayer d'étendre le théorème de fluctuation-dissipation aux système vitreux : au moins dans un premier temps, tant que la partie « stationnaire » de la dynamique est importante alors que le système ne « vieillit » pas encore, on peut espérer qu'il s'applique...

THÉORÈME DE FLUCTUATION-DISSIPATION

Le théorème de fluctuation-dissipation relie les propriétés dynamiques d'un système (les fonctions de réponse) à ses propriétés d'équilibre (caractéristiques des fluctuations autour du fondamental pour un système thermodynamique à température non nulle). Ce théorème, après avoir été mis en évidence et analysé sur des cas particuliers [Nyquist 28], a été démontré de façon très générale [Callen 51, Kubo 66]. Son énoncé dans le cas quantique dépend de la définition exacte des observables choisies. Je me contenterai ici de rappeler les relations dans le cas **classique**, dans le cas simple où le champ excitateur est le champ **conjugué** de l'observable étudiée. Dans ce cas, La relation entre la partie dissipative de la susceptibilité et la densité spectrale de bruit s'écrit :

$$S(\omega) = \frac{2}{\pi\beta\omega}\chi''(\omega) \quad (1.3)$$

où $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Dans le domaine temporel, ce théorème s'exprime sous la forme :

$$\text{Pour la réponse impulsionnelle :} \qquad R(t-t_w) = \beta \frac{\partial C(t-t_w)}{\partial t_w} \tag{1.4}$$

$$\text{Pour la fonction de relaxation :} \qquad \sigma(t-t_w) = \beta C(t-t_w) \tag{1.5}$$

Pour étendre théorème de fluctuation-dissipation aux systèmes vitreux, le premier pas est donc de considérer que les parties stationnaires de la corrélation et de la réponse le vérifient :

$$\mathcal{R}(\tau) = -\beta \frac{\partial \mathcal{C}(\tau)}{\partial \tau}$$

En ce qui concerne les parties vieillissantes, on peut toujours écrire une relation de la forme :

$$\mathscr{R}(t_w, t) = \beta\, X(t_w, t) \frac{\partial \mathscr{C}(t_w, t)}{\partial t_w}$$

Dans des modèles de champ moyen, Cugliandolo et Kurchan ont montré que ce facteur $X(t_w, t)$ ne dépend, dans la limite $t_w \to \infty$, que de la fonction de corrélation [Cugliandolo 93]. A partir des équations dynamiques reliant réponse et corrélations, ils démontrent que les relations liant les corrélations et la réponse sont invariantes par une reparamétrisation du temps. Cette invariance n'est valable qu'asymptotiquement, c'est à dire sur des systèmes suffisamment vieux pour pouvoir (au niveau du calcul) négliger les dérivées temporelles des grandeurs (le système étant vieux, il est très « rigide »), ce qui revient également à séparer totalement la dynamique stationnaire de la dynamique vieillissante : entre les deux régimes, il existe un domaine de temps où la corrélation (ou la réponse) n'évoluent plus : on a un « plateau » (cf. figure 1.6).

Le calcul ne donne aucune indication sur les reparamétrisations du temps qu'il convient de choisir. En fait, il semblerait que cette reparamétrisation soit un degré de liberté du système, qui est choisi par les conditions initiales [Chamon 01, Castillo 02].

Une extension non triviale de FDT

Dans cette limite de séparation des régimes stationnaire et vieillissant, l'invariance de la relation entre réponse et corrélation permet de réécrire une relation de fluctuation-dissipation généralisée mais cette fois non triviale sous la forme :

$$R(t_w, t) = \beta\, X(C) \frac{\partial C(t_w, t)}{\partial t_w} \tag{1.6}$$

Quelques propriétés supplémentaires ont été obtenues à propos cette relation :

- Par des considération générale sur les systèmes non linéaires, on peut montrer que le facteur X, « ratio de fluctuation-dissipation » ne peut pas prendre de valeurs supérieures à sa valeur à l'équilibre : $X(C) < 1$ [Lévy 89].

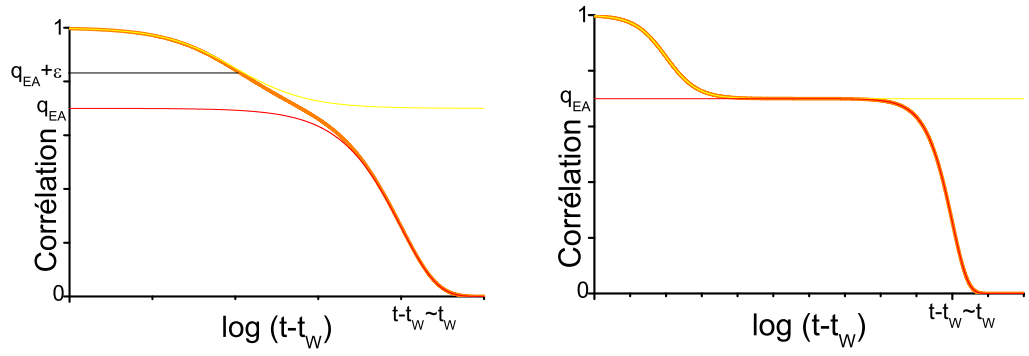


FIG. 1.6: Allures typiques possibles de fonctions d'autocorrélation à deux t_w distincts.A GAUCHE : t_w court. La condition de séparation des échelles de temps n'est pas réalisée : l'écart par rapport à la décroissance stationnaire est perceptible pour toutes les valeur $q < q_{EA} + \epsilon$. A DROITE : t_w long. Lorsque la séparation des échelles de temps est réalisée, on observe dans un premier temps une décroissance de la fonction de corrélation rapide et stationnaire (indépendante de t_w), puis après un temps qui est typiquement de l'ordre de t_w, la corrélation se met à décroître lentement vers zéro. Dans ce cas, un plateau apparaît pour certaines échelles de temps.

- Dans le régime stationnaire, $X = 1$. Ce régime est également défini par la relation :

$$C > \lim_{t\to\infty} \lim_{t_w\to\infty} C(t_w, t) = q_{EA}$$

- De l'équation 1.6, il est tentant d'extraire une « température effective », définie par $k_B T_{eff} = 1/\beta X = k_B T/X$. Il a été démontré que cette grandeur se comportait en effet comme une température [Cugliandolo 97], permettant notamment de prévoir le sens des échanges de chaleur... Des propriétés précédentes, on déduit que pour $C > q_{EA}$, $T_{eff} = T$, et pour $C < q_{EA}$, $T_{eff} \geqslant T$.
- Ce ratio de fluctuation-dissipation permet de prévoir une valeur dynamique de la réponse intégrée :

$$\begin{aligned} \widetilde{\chi}(t_w, t) &= \int_{t_w}^{t} R(t', t)dt' \\ &= \beta \int_{t_w}^{t} X(C) \frac{\partial C(t', t)}{\partial t'} dt' \\ \widetilde{\chi}(C) &= \beta \int_{C(t_w,t)}^{C(t,t)} X(C)dC \end{aligned} \tag{1.7}$$

On peut alors déduire de cette construction la valeur field-cooled en suivant sa définition dynamique théorique. Dans le cas de spins de moment unité, on obtient[1] :

$$\chi_{FC} = \lim_{t_w \to -\infty} \widetilde{\chi}(C) = \beta \int_0^1 X(C) dC \tag{1.8}$$

Le tracé paramétrique

Le tracé paramétrique de la réponse intégrée —ou son complémentaire, la fonction de relaxation— en fonction de la corrélation permet de tester ces relations. Cette représentation fut introduite par Cugliandolo et Kurchan eux-mêmes comme test de leurs hypothèses. Sous l'impulsion de Marc Mézard, elle prit dans notre laboratoire le nom de « diagramme CuKu » (CuKu se prononce *coucou*, les auteurs sont argentins), dénomination que je ré-utiliserai abondamment par la suite. Les courbes obtenues à différents âges doivent être identiques pour un même système, et leur pente donne accès à la température effective .

Le résultat obtenu n'étant qu'un résultat asymptotique, valable si la séparation des régimes stationnaire et vieillissant est totale, il faudra vérifier la pertinence de cette hypothèse dans chaque cas rencontré. Si cette séparation n'est pas atteinte, on peut rapidement se convaincre que la dépendance en t_w subsistera. En effet, l'étude précédente indique que le système quitte le comportement FDT dès lors que le vieillissement influe sur la dynamique. Si le vieillissement commence à être sensible sur des échelles de temps où la dynamique stationnaire n'est pas encore totalement négligeable —voire nulle—, la séparation de la droite FDT sur le diagramme CuKu se fera à des points variant au cours du temps : plus le temps d'attente est long, plus ce point de branchement sera proche du point de la limite asymptotique.

Si la séparation des contributions de la partie vieillissante et de la partie stationnaire se révèle possible, les différentes contributions peuvent être tracées, et devraient permettre de reconstruire *le diagramme limite*. On peut alors vérifier l'invariance vis à vis de l'âge du système pour les parties vieillissantes obtenues. Cependant, pour arriver à cette séparation, il faudra faire des hypothèses sur la façon de la réaliser, ce qui risque de biaiser les conclusions...

Température effective, température fictive.

La température est définie en thermodynamique uniquement pour des systèmes à l'équilibre. Pour les systèmes vitreux, qui n'atteignent jamais l'équilibre, l'idée que le système ne soit pas décrit par **une** température a été introduite dans un premier temps à partir du concept de *température fictive* [Tool 31, Jackle 86, de Gennes 01].

[1] Dans cette équation, la limite $t_w \to -\infty$ signifie que $t = 0$ n'est pas défini par la transition vitreuse du système, mais par rapport à la mesure. A l'instant de la mesure, la « naissance » du système vitreux est tellement ancienne que sa date en est oubliée...

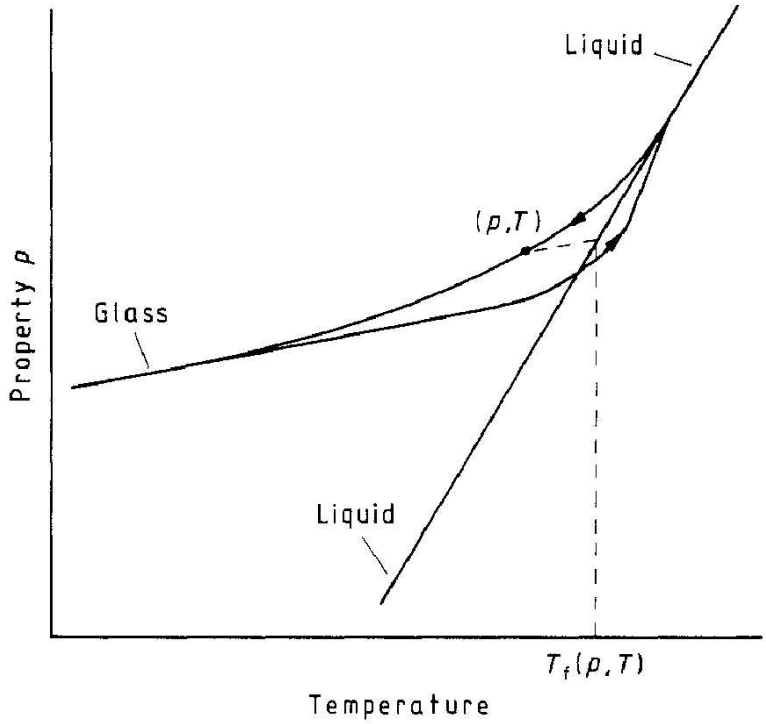


FIG. 1.7: Définition d'une température fictive pour un système vitreux. Une propriété, mesurée par $p(T)$, évoluant avec la température se retrouve « figée » quand la température est baissée sous T_g. La température fictive T_f est celle pour laquelle le liquide atteindrait cette valeur, $p(T) = p_{Liq}(T_f)$. On a par conséquent les inégalités : $T < T_f < T_g$. D'après [Moynihan 76]

Schématiquement, le raisonnement permettant d'introduire cette température fictive peut se simplifier ainsi :

- Au dessus de T_g, le système peut s'équilibrer, il est donc entièrement décrit par une unique température, celle du thermostat avec lequel il est en contact.
- En passant T_g, sa viscosité devient telle qu'il ne peut plus se thermaliser complètement. Afin de rendre compte de la dynamique complexe des systèmes vitreux, on peut supposer que :
  - La trop grande viscosité du système empêche des ré-arrangements à grande échelle : aux grandes échelles, le système vitreux garde une structure typique identique à celle atteinte avant la vitrification. Cette structure est donc la même que celle d'un liquide près de T_g.
  - Au niveau local cependant, des ré-arrangements sont possible, permettant au système d'acquérir pour les phénomènes rapides une « température » égale à celle du thermostat.

Cette description se comprend extrêmement aisément dans le cas d'une dynamique de « cage » dans les verres structuraux. Le mouvement, rapide, d'une molécule dans la cage formée par l'ensemble des autres, est engendré par l'énergie thermique apportée par le thermostat, cette première partie de la dynamique se thermalise rapidement à la température du thermostat. Par contre, la viscosité trop importante empêche les ré-arrangement globaux du système, la structure des cages, le volume libre sont caractéristiques du système avant que sa transition n'ait eu lieu, et sont donc caractéristique d'un système à T_g.

Finalement, ce petit raisonnement indique rapidement qu'un verre ne peut être décrit par une unique température, un thermomètre mesurant les caractéristiques « rapides » du système donnera une température égale à celle du thermostat, un thermomètre s'appuyant sur des mesures globales, à grande échelle, mesurera une température proche de T_g, et donc plus grande que celle du thermostat.

La température fictive décrite ici est sans lien direct avec la température effective obtenue dans l'analyse dynamique introduite par Cugliandolo, Kurchan et Peliti. Les températures effectives sont obtenues par une généralisation du théorème de fluctuation-dissipation aux systèmes à faible production d'entropie. Il n'y a par exemple pas de lien direct entre la température de gel et la température effective. Dans les modèles à croissance de domaine par exemple, la température effective attendue est infinie... et donc en particulier supérieure à T_g, dès lors que le régime vieillissant est atteint. La température effective n'est donc pas une réminiscence de la phase liquide, mais une conséquence de la dynamique hors-équilibre. L'exemple des systèmes à croissance de domaine permet d'interpréter cette température. Avant d'atteindre l'équilibre, des domaines correspondant aux différents choix dus à la dégénérescence du fondamental croissent. Dans ce cas, la séparation entre les dynamiques quasi-stationnaire et vieillissante correspond à une distinction entre la réponse d'un domaine pur, et la réponse des parois de domaines. La taille caractéristique des domaines augmente lentement jusqu'à atteindre la taille de l'échantillon. La réponse de l'ensemble des parois peut être approché par le produit de la densité

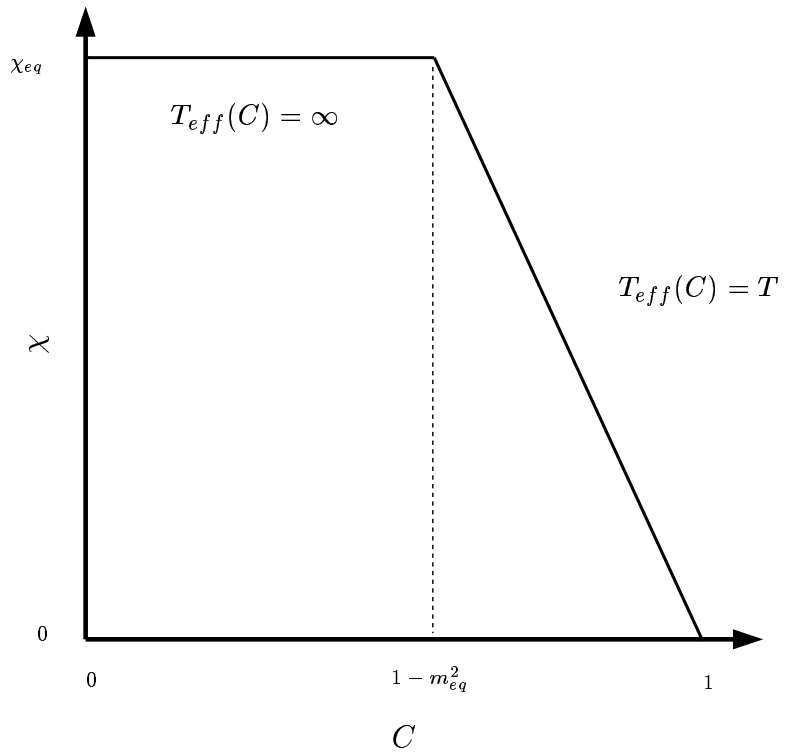


FIG. 1.8: Diagramme CuKu d'un système ferromagnétique. Pendant la croissance de domaine, l'ensemble du diagramme est parcouru. A l'équilibre, la corrélation ne peut pas décroître sous la valeur de $1 - m_{eq}^2$, le théorème de fluctuation dissipation est recouvré, mais l'espace des phases accessible est restreint par la brisure d'ergodicité induite par la transition de phase

de paroi et de la réponse d'une paroi élastique, accrochée sur les défauts du milieu. Pour des systèmes ferromagnétiques Ising en dimension supérieure à $d = 1$ par exemple, cette réponse décroît rapidement, entraînée par la rapide décroissance de la densité de parois [Corberi 01], et la réponse **totale** du système se réduit alors à celle d'un système ferromagnétique pur :

$$\chi_{eq} \approx \beta(1 - m_{eq}^2)$$

Si la réponse du ferromagnétique pendant la croissance des domaines est égale à sa réponse lorsqu'une structure stable de domaine sera atteinte, il n'en est pas de même pour sa fonction d'autocorrélation. En effet, lorsque la taille des domaines aura suffisamment augmenté, chaque spin aura une probabilité 1/2 d'avoir été retourné ou non, d'avoir changé de domaine ou non. La fonction d'autocorrélation décroît donc jusqu'à zéro pour des temps grands, alors que pour le système à l'équilibre, l'aimantation permanente du ferromagnétique la contraint à n'évoluer qu'entre 1 et $(1 - m_{eq}^2)$.

Dans le cas simple des ferromagnétiques, sauf pour le cas spécifique $d = 1$, la croissance de domaine permet une décorrélation totale de l'état d'un spin entre

deux dates suffisamment éloignées, mais sans donner de contribution supplémentaire à la réponse, ce qui correspond à une température effective infinie *via* les relations de fluctuation-dissipation. Le même comportement est attendu en fait pour tous les modèles à croissance de domaine (dans des espaces de dimension suffisamment élevée), et notamment dans toutes les variantes du modèle de gouttelettes développé pour les verres de spin [Yoshino 02].

Les deux notions de température fictive et effectives sont donc de nature très différente. D'une part, un paramètre phénoménologique permettant de décrire la structure d'un système vitreux en référence à la structure du même système lorsqu'il est liquide, et de l'autre une généralisation de la définition statistique de la température.

1.3.3 Statique et dynamique

Que peut-on attendre ?

A partir de l'équation 1.6, on a obtenu une expression de la valeur d'équilibre de la réponse sous champ (cf. équation 1.8). L'âge du système tendant vers l'infini, il semble raisonnable de penser que la valeur de la réponse sous champ doit être égale à celle à l'équilibre. La susceptibilité field-cooled, obtenue en la supposant équivalente à la susceptibilité continue calculée sur l'ensemble de Gibbs, peut s'écrire sous la forme :

$$\chi_{FC} = \beta \int_0^1 x(q) dq,$$

où $x(q) = \int_0^q P(q) dq$ est la « fonction de répartition d'overlap ». On voit donc que les intégrales de $x(q)$ et $X(C)$ sont égales, si les différentes définitions de la susceptibilité field-cooled coïncident.

Il a été montré dans les modèles p-spins et SK que cette identité n'est pas limitée aux intégrales, mais peut aussi s'étendre aux fonctions $x(q)$ et $X(C)$ elles-mêmes. Dans les modèles à courte portée, cette identité n'a pas encore été vérifiée de manière générale. Cependant, l'hypothèse de « stabilité stochastique » [Franz 98] permet de démontrer par récurrence que tous les moments de ces deux fonctions sont identiques. Pour cela, au lieu d'étudier la réponse à une perturbation extérieure sous forme d'un champ magnétique (*i.e.* ajouter un terme perturbatif $\sum_i s_i.h$), on calcule la fonction réponse à une perturbation dont le hamiltonien s'écrit $\sum_i \widetilde{J}_{i,j}\sigma_i\sigma_j$. Si les états purs du hamiltonien de départ sont stables vis à vis de cette perturbation (c'est là qu'intervient l'hypothèse de stabilité stochastique...), cette réponse peut s'identifier au second moment de $P(q)$.

L'hypothèse de stabilité stochastique semble cependant assez contradictoire avec celle de « chaos en température », une des hypothèses permettant d'interpréter les effets de mémoire et de rajeunissement dans les systèmes vitreux : en effet, une origine possible de ce chaos pourrait être les faibles changements des constantes de couplage induit par les effets thermiques (la dilatation du matériau change les distances

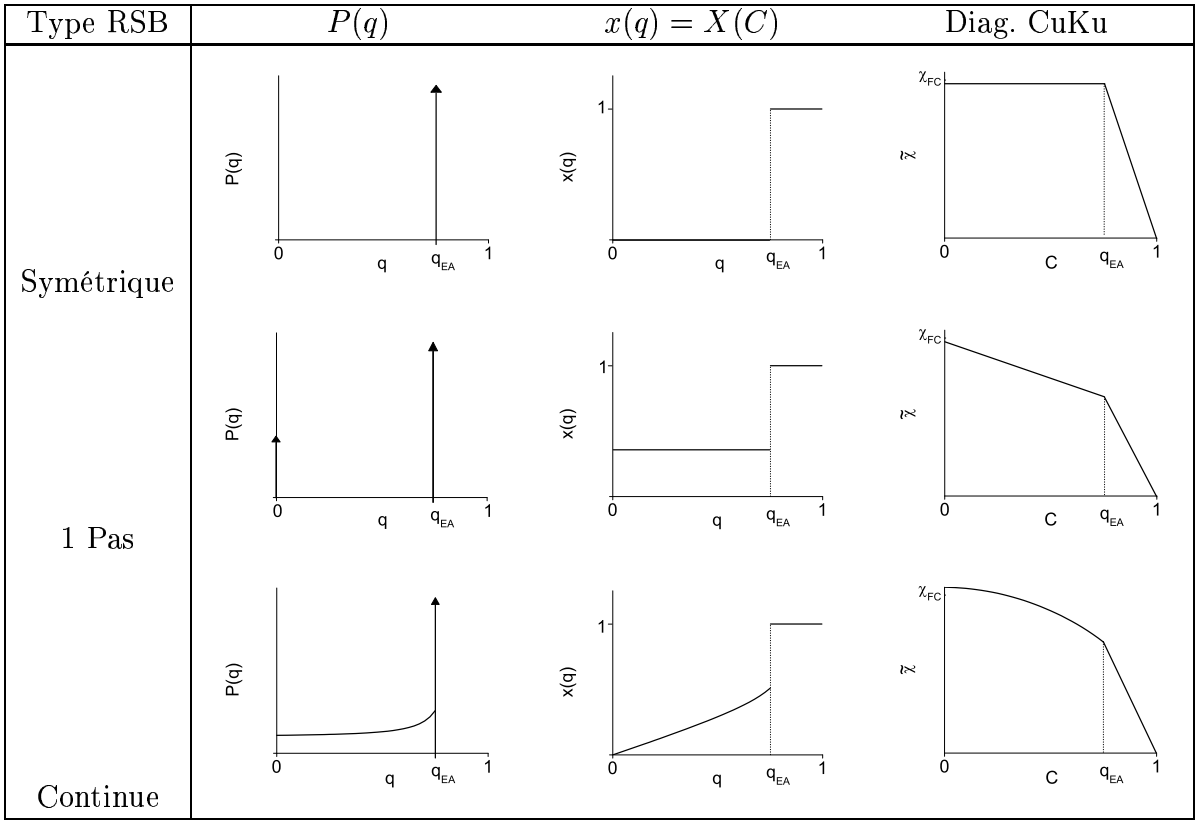


FIG. 1.9: Schémas des différentes grandeurs caractérisant les différents scénario de brisure de symétrie des répliques : en fonction du type de brisure de symétrie des répliques, sont représentés la fonction de probabilité des recouvrements, sa fonction de distribution, et les diagrammes CuKu. Les flèches symbolisent des fonctions δ de Dirac, et on passe de l'un à l'autre par une intégration sur q : $X(q) = \int_0^q P(q)\mathrm{d}q$, $\tilde{\chi} = \int_C^1 X(C)\mathrm{d}C$.

inter-atomiques, et par conséquent les constantes de couplage [Miyashita 01])... La discussion sur la nécessité ou non de ce chaos est encore objet de nombreuses controverses. Il ne semble notamment pas apparaître dans les simulations, même lorsque des effets de rajeunissement peuvent être mis en évidence [Berthier 02].

Différents modèles, différents diagrammes CuKu

Le lien entre $x(q)$ statique et $X(C)$ dynamique permet d'obtenir différentes familles de graphes CuKu en fonction du nombre de pas de brisure de symétrie des répliques (cf. figure 1.9).

Modèles avec symétrie des répliques. C'est notamment le cas, nous l'avons vu, pour tous les modèles de croissance de domaine. Dans ce cas, $P(q)$ est constituée uniquement d'une fonction δ de Dirac, centrée sur la valeur du paramètre d'ordre,

$q = q_{EA}$. En conséquence, $x(q) = 0$ si $q < q_{EA}$ et $x(q) = 1$ sinon. Le diagramme CuKu fait apparaître deux domaines :

- UN DOMAINE « FDT ». Correspondant au comportement ergodique sur une partie de l'espace des phases (brisure forte d'ergodicité), la réponse et la corrélation y sont liées par la relation de fluctuation-dissipation.
- UN DOMAINE « NON-FDT ». On a dans ce cas particulier $X(C) = 0$, ce qui correspond à un température effective *infinie*. En effet, tant qu'il y a de la croissance de domaine (dans la limite thermodynamique, il y en a toujours...), la fonction de corrélation d'un spin peut s'annuler : au bout d'un temps infini, le spin peut être, de manière équiprobable, dans un domaine de même aimantation qu'au départ, ou dans un domaine d'aimantation opposée. Cette évolution de la corrélation n'est accompagnée d'aucune réponse.

Modèles avec brisure de symétrie des répliques. Dans ce cas, la température effective n'est plus infinie.

- Dans les modèles à un pas de brisure de symétrie des répliques, le domaine « non-FDT » est toujours caractérisé par une relation linéaire entre réponse et corrélation, mais avec une pente différente, qui définit la température effective du régime vieillissant.
- Dans les modèles à brisure continue de la symétrie des répliques, il faut associer une température différente à chaque valeur de la fonction de corrélation dans le régime « non-FDT ». Le diagramme est donc formé d'une partie avec une relation linéaire entre la corrélation et la réponse, et d'une partie avec une courbure finie.

Hypothèse de Parisi-Toulouse dynamique. Dans le modèle SK, l'hypothèse de Parisi-Toulouse,(PaT, [Parisi 80]) qui suppose notamment l'invariance de l'aimantation field-cooled vis à vis de la température n'est pas vérifiée exactement. L'extension de cette hypothèse à la dynamique est cependant possible, et se retrouve dans certains modèles [Cugliandolo 99b]. On aboutit alors à un résultat remarquable : non seulement la valeur de l'aimantation field cooled est constante, mais la fonction $X(C)$ elle-même semble être indépendante de la température dans la partie non-stationnaire du diagramme CuKu. La partie non linéaire du diagramme CuKu est donc une partie d'une courbe universelle, indépendante de la température. Si on connaît cette courbe, obtenir le diagramme CuKu est alors simple : pour les fortes corrélation, on a un comportement linéaire, avec la pente imposée par la température de travail, jusqu'au point d'intersection de cette droite avec la courbe maîtresse.

1.4 Quelques vérifications...

1.4.1 Vérifications numériques

Numériquement, obtenir la fonction d'autocorrélation à un spin ne pose pas de problème : c'est d'ailleurs le plus souvent sur les fonctions d'autocorrélation que sont effectuées les études sur le vieillissement dans les systèmes vitreux, et ces résultats sont comparés aux mesures expérimentales sur la fonction réponse. Simuler de « vraies » fonctions de réponses, avec un champ appliqué non nul, demande souvent en effet d'imposer des champs relativement forts pour distinguer un signal, car les systèmes simulés sont de toute petite taille : sur 10 000 spins, le moment moyen typique doit être de $0,01\mu$ pour des spins de moment individuels μ si on veut pouvoir le distinguer des fluctuations spontanées ; pour 10^{22} spins, il suffit d'un moment moyen de $10^{-11}\mu$... Dès lors, en simulation, rester dans la limite de la réponse linéaire est beaucoup plus compliqué ; les courbes de réponse apparaissent avec une dispersion plus importante que celles des fonctions d'autocorrélation, qui sont évaluées pour chacun des N spins avant d'être moyennées.

Les simulations, donnant accès à la fois aux grandeurs statiques et dynamiques permettent de tester finement toutes les caractéristiques prédites des diagrammes CuKu, et sur de nombreux systèmes *a priori* différents, mais dans lesquels on retrouve des comportements vitreux.

Le diagramme Cuku, une limite dynamique

Les premiers travaux vérifièrent que, dans la limite des temps longs, les diagrammes obtenus pour différents t_w en utilisant la différence de temps $t - t_w$ comme paramètre entre la réponse intégrée et la fonction d'autocorrélation tendaient vers un diagramme limite compatible, dans le cas des modèles solubles, avec les résultats analytiques [Cugliandolo 97]. Une fois ces vérifications faites, ce graphe limite a été ensuite recherché dans d'autres systèmes vitreux, représentant des systèmes plus réalistes : des verres de spins en dimension finie, des mélanges binaires (afin d'éviter la cristallisation) de sphères interagissant *via* un potentiel de Lennard-Jones [Barrat 99, Kob 00]...

Liens avec la statique

La vérification du lien entre les grandeurs statiques et dynamiques, est compliquée par un problème majeur : la nécessité d'obtenir les deux sur des systèmes comparables. Les résultats analytiques sont difficiles à obtenir hors de la limite thermodynamique, les effets de taille finie des simulations sont mal maîtrisés. Les conjectures théoriques concernent la limite des temps infinis, alors que les durées de simulation sont nécessairement limitées, et souvent même très courtes pour des systèmes assez grands : typiquement, pour quelques milliers d'objets, les simulations permettent d'obtenir quelques millions de pas de Monte-Carlo, ce qui correspond à

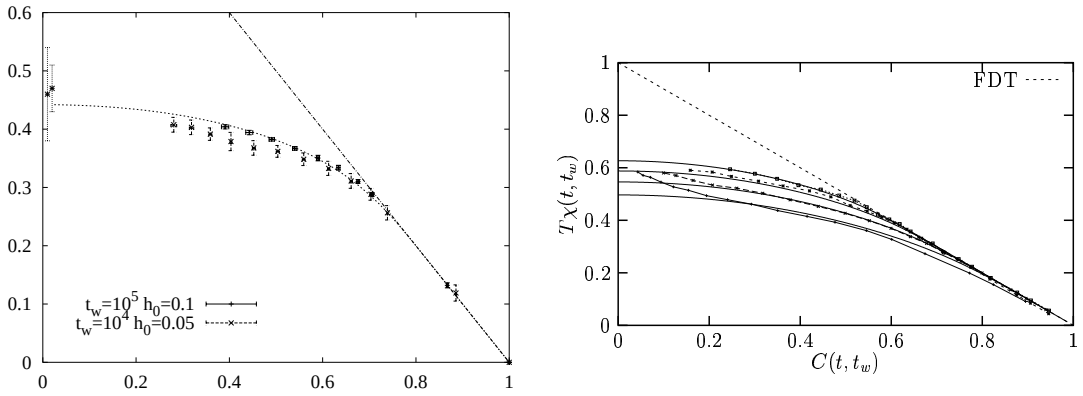


FIG. 1.10: Vérifications numériques du lien entre statique et dynamique.A GAUCHE : dans le modèle 3D-EA, accord entre le diagramme Cuku dynamique et les résultats statiques [Marinari 98].A DROITE : dans le modèle 2D-XY, correspondance entre des diagrammes dynamiques obtenus à temps finis et croissants et les grandeurs statiques évaluées sur des systèmes de taille finie croissante. Dans ce modèle, il n'y a pas de brisure de symétrie des répliques [Berthier 01]

quelques microsecondes sur des échantillons encore nanométriques. De plus, le calcul des états fondamentaux dans les verres de spin est un sujet qui intéresse fortement ceux qui étudient le cryptage : en effet, déterminer les grandeurs statiques des hamiltoniens entrant en jeu est un problème « np-complet », le temps de calcul diverge de manière exponentielle avec la taille du système, ce qui limite la taille des systèmes thermalisables à quelques milliers de spins : les recherches actuelles d'états excités de faible énergie au dessus du fondamental sont réalisées actuellement sur des systèmes de $10 \times 10 \times 10$ [Lamarcq 02]. La comparaison entre les valeurs déduites de calculs numériques de grandeurs statiques et dynamiques ne peut se faire sans tenir compte des effets de taille finie. Ludovic Berthier et Alain Barrat ont par ailleurs obtenu dans un modèle 2D-EA une correspondance entre les propriétés d'équilibre calculées sur un échantillon de taille finie et la dynamique à temps fini [Barrat 01]. Dans un autre modèle (2D-XY) qui ne présente également de transition vitreuse qu'à $T = 0$, et donc pour lequel la fonction $P(q)$ est triviale à l'équilibre, cette correspondance entre taille finie — qui élargit la fonction δ de Dirac— et dynamique à temps fini est également observée [Berthier 01]. La relation non-linéaire observée entre la réponse et les fluctuations pour des temps suffisamment faibles (mais qui sont également les seuls accessibles par les simulations !) peut dans ces deux cas s'interpréter comme l'effet d'une longueur typique sur laquelle le système a eu le temps de trouver la configuration la plus favorable, de s'équilibrer.

Ces résultats montrent que le bon accord numérique entre les grandeurs calculées à l'équilibre sur les échantillons les plus grands possibles et les grandeurs dynamiques mesurées aux temps les plus longs accessibles sur le même ordinateur peut être dû au fait que les longueurs que font apparaître Berthier et Barrat coïncident, puisque définies par la même limitation, la puissance de calcul disponible.

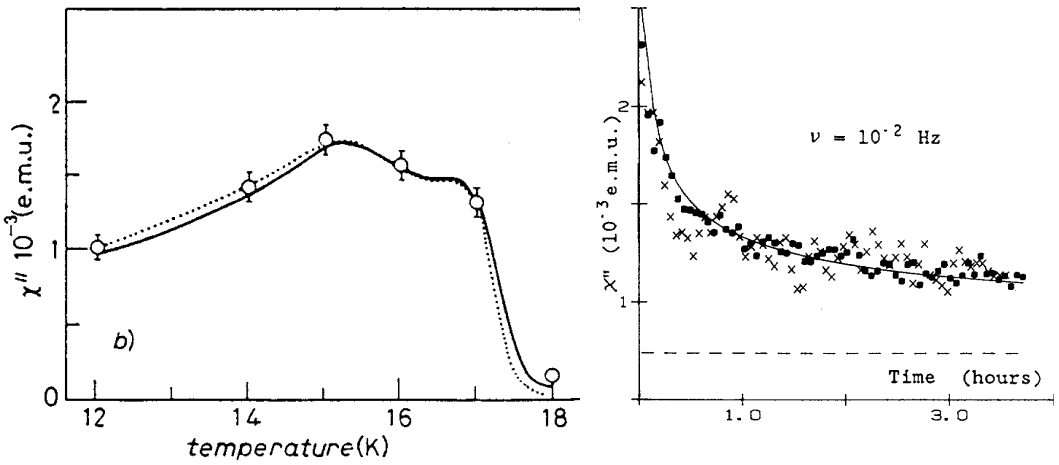


FIG. 1.11: Comparaison entre le χ'' mesuré en alternatif et déduit des mesures de bruit sur $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$. A GAUCHE : évolution des parties stationnaires avec la température. A DROITE : Vieillissement isotherme. Extrait des références [Réfrégier 87c, Réfrégier 88]

Tous ces résultats laissent l'expérimentateur quelque peu sur sa faim, car lui n'a pas accès aux grandeurs statiques. De ces études, il ressort tout de même que le diagramme CuKu semble donner des informations sur les grandeurs statiques, au moins sur des dimensions finies...

1.4.2 Des résultats expérimentaux

Jusqu'à présent, les résultats théoriques sont toujours obtenus pour des modèles très éloignés de la réalité, dans des limites asymptotiques particulières... Les résultats numériques permettent beaucoup d'interprétations, les temps de calcul divergeant trop rapidement pour autoriser l'étude de *vrais* systèmes thermodynamiques, sur des échelles de temps *vraiment* longues. La présence de résultats expérimentaux est donc cruciale, et quelques résultats ont d'ores et déjà été obtenus.

Mesures de bruit dans la phase vitreuse de verres de spins

Avant même les développements théoriques précités, des mesures de bruit dans le régime quasi-stationnaire de plusieurs verres de spins ont été effectuées au SPEC. Les premières études concernèrent $CsNiFeF_6$ [Ocio 85, Réfrégier 87c], dont la forte composante ferromagnétique permet d'obtenir un très fort signal, puis $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ [Réfrégier 88, Réfrégier 87a, Réfrégier 87b], sur lequel les comparaisons entre les mesures de bruit (sous la forme de spectre de puissance) et de réponse (partie imaginaire de la susceptibilité harmonique) ont été effectuées plus quantitativement et de manière plus systématique. Dans le domaine de fréquence pour lequel on n'observe plus de relaxation après 15 jours à température constante, il a alors été vérifié que la partie stationnaire de la susceptibilité évolue avec la fréquence et la température comme

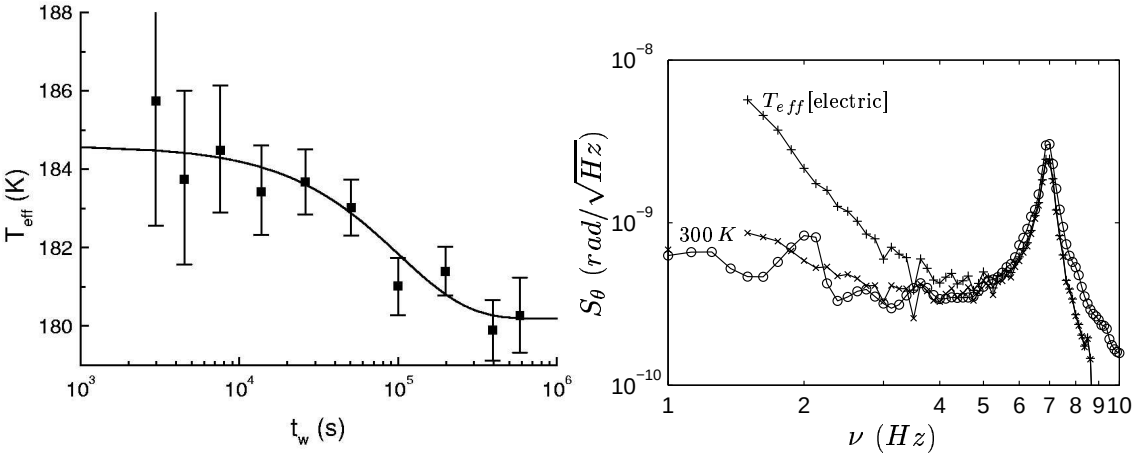


FIG. 1.12: Températures effectives expérimentales. A GAUCHE : Mesure sur du glycérol, à la fréquence $f_0 = 7,7\,\mathrm{Hz}$ [Grigera 99].A DROITE Mesure rhéologique de bruit sur la laponite : ∘ points expérimentaux,× prédiction pour une température effective égale à celle de thermalisation (300 K), + prédiction avec la température effective obtenue par les mesures diélectriques [Bellon 02].

il est prévu par le théorème de fluctuation-dissipation [Réfrégier 87c]. En effectuant pour la première fois une moyenne d'ensemble sur des mesures de bruit, c'est à dire dans ce cas en moyennant des spectres de puissances de bruit pris successivement après une trempe, il a été montré que la relaxation des spectres de puissance suivait très correctement celle des mesures de χ'' [Réfrégier 88].

Mesures de températures effectives

L'apparition du concept élargi de température ayant été associé dès le départ à une méthode de mesure [Cugliandolo 97], les expériences sur différents systèmes ont été tentées. Les premiers résultats concluants furent obtenus en utilisant un dispositif strictement équivalent dans son principe à celui proposé par les théoriciens [Grigera 99] : un système vitreux couplé à un oscillateur influe sur les caractéristiques de ce dernier en vieillissant. Dans cette expérience, le système vitreux est du glycérol, qui intervient comme diélectrique du condensateur du circuit oscillant. En comparant mesures de bruit et de réponse, T.S. Grigera et N. Israeloff obtiennent un résultat « surprenant » : ils observent une température effective supérieure à celle du milieu, de quelques %, et cette déviation s'étend sur un temps très long devant la fréquence de travail, avant de relaxer pour atteindre finalement la température de thermalisation.

Plus récemment, dans un système colloïdal vitreux, des mesures de température effective ont également donné des résultats intriguants [Bellon 01]. Dans un premier temps, des mesures de susceptibilité diélectriques ont montré de très fortes déviations à basse fréquence au théorème de fluctuation-dissipation, avec une tem-

pérature effective évaluée à 200 000 K. Des mesures mécaniques complètent l'analyse en permettant de mesurer une autre observable : la partie « fluctuations » comporte notamment de très délicates mesures de fluctuations mécaniques dues à l'agitation thermique. La mesure de cette autre observable ne montre pas de température effective aussi élevée que celle déduite des mesures diélectriques : le comportement « FDT » reste dans les barres d'erreurs —il est vrai grandes, à cause de la difficulté de l'expérience—, alors que des résultats cohérents avec ceux obtenus sur le comportement diélectrique auraient donné un écart mesurable (cf. figure 1.12). La température effective très élevée obtenue par les mesures diélectriques ne semble pas refléter simplement l'évolution vitreuse du milieu...

Chapitre Deux

Principe du dispositif expérimental

Dans ce chapitre, je m'attacherai à décrire le *principe* de fonctionnement du montage expérimental de manière détaillée. Il est notamment intéressant de montrer que la mesure (macroscopique) réalisée est strictement équivalente à celle de grandeurs microscopiques, utilisées dans les simulations numériques. L'amélioration principale par rapport aux précédentes mesures de bruit faites au SPEC est en effet la possibilité de comparer *quantitativement* la relaxation à la fonction de corrélation, ce qui nous a imposé des contraintes supplémentaires, qui, *in fine*, compliquent le dispositif. Les détails plus précis sur la réalisation, le protocole de mesure et leurs difficultés seront exposés dans le chapitre suivant.

2.1 Principe des mesures de bruit

Les mesures de bruit sont simples *en principe*, leur mise en œuvre l'est beaucoup moins... Deux solutions au moins sont possibles :

- Une manière, la plus directe, est de poser l'échantillon directement sur la boucle d'un SQUID (cf. page 39). Ceci permet des mesures sur un volume typique de ϕ^3, où ϕ est le diamètre de l'anneau du SQUID, avec un bon cœfficient de couplage —éliminer un grand nombre de couplages inductifs évite de multiplier les pertes— [Reim 86].
- Une manière plus simple à mettre en œuvre expérimentalement est de détecter les fluctuations spontanées d'aimantation à l'aide d'une bobine. Les fluctuations d'aimantation produisent des fluctuations de flux dans la bobine, donc une force électromotrice à ses bornes, qu'il suffit de mesurer pour obtenir une copie des fluctuations d'aimantation. Pour que ces variations de flux soient les plus importantes possibles, l'échantillon sera placé près de la bobine de mesure –en fait, à l'intérieur–, et on mettra la meilleure électronique possible pour mesurer des signaux très faibles [Ocio 85].

Quelques questions doivent cependant être posées, ne serait-ce que sur le principe : quel est le lien entre les fluctuations d'aimantation et les fluctuations de flux ? Quel est le lien entre ces grandeurs macroscopiques et les grandeurs microscopiques

utilisées notamment dans les simulations —la fonction d'autocorrélation des théoriciens est la fonction d'autocorrélation à un spin, $C(t_w, t) = \langle s_i(t_w) s_i(t) \rangle$— ? Quel est le champ conjugué des fluctuations mesurées ?

2.1.1 De l'aimantation au flux

Il suffit de se souvenir d'un théorème du second cycle trop vite oublié pour faire le lien entre les fluctuations d'aimantation et de flux, le théorème de réciprocité [Durand 68, du Trémolet 00]. Il permet de calculer le couplage d'un échantillon à une boucle ou une bobine de détection (« PU » parfois par la suite, pour bobine pick-up).

THÉORÈME DE RÉCIPROCITÉ

Le flux créé par un moment magnétique ponctuel $\mathbf{M}$ situé en $\mathbf{r}_i$ dans une spire $\mathscr{S}$ est égal au produit scalaire de ce moment par le champ magnétique $\mathbf{h}(\mathbf{r}_i)$ créé par $\mathscr{S}$ lorsqu'elle est parcourue par un courant unité.

$$\Phi = \mathbf{M}(\mathbf{r}_i).\mathbf{h}(\mathbf{r}_i)$$

Pour un échantillon étendu, il convient d'intégrer cette relation locale sur le volume de l'échantillon. Le champ entrant en compte, $\mathbf{h}$, est alors le champ local au point d'intégration, et tient donc compte de tout ce qui est « effet de champ démagnétisant » et autres subtilités qui empoisonnent la vie des pauvres expérimentateurs...

Le plus simple pour calculer le flux de l'échantillon dans la bobine de détection est d'en rester à une description discontinue du milieu : les ions magnétiques portent un moment non nul $\mathbf{m}_i$, sont localisés aux points $\mathbf{r}_i$, et le flux total dans la bobine est créé par l'ensemble de ces moments magnétiques individuels.

$$\Phi = \sum_i \mathbf{m}_i.\mathbf{h}(\mathbf{r}_i) \tag{2.1}$$

L'observable mesurée en étudiant les fluctuations de flux de la bobine de détection est donc la somme des fluctuations des moments individuels projetés selon les lignes du champ local provoqué par la bobine parcourue par un courant, pondérées par l'intensité de ce champ local.

2.1.2 Du flux à la tension de sortie de l'électronique

Mesurer les fluctuations de l'aimantation demande un détecteur de flux très sensible. Le moyen le plus efficace —*i.e.* avec le meilleur rapport signal sur bruit— est très certainement d'utiliser un SQUID.

LE « SQUID »

SQUID est un acronyme pour « *Superconductive Quantum Interference Device* ». Il s'agit initialement d'un anneau supraconducteur, avec une (AC-SQUID) ou deux (DC-SQUID) jonctions Josephson. Au niveau de ces jonctions, les fonctions d'onde supraconductrices interfèrent, leur phase relative est fonction du champ magnétique — ou plus précisément du flux passant dans la boucle supraconductrice. Les interférences entre les phases supraconductrices donnent lieu à des manifestations mesurables **périodiques** en flux, de période $\Phi_0 = h/2e \approxeq 2,07.10^{-15}$ Wb. Ce *quantum de flux* étant extrêmement petit, en travaillant au moyen d'une électronique à contre-réaction à **flux constant** — on arrive ainsi à le garder constant à env. $10^{-5}\Phi_0$—, on obtient les meilleurs détecteurs magnétiques actuellement disponibles. Et comme un courant produit un champ magnétique en passant dans une bobine supraconductrice, on réalise ainsi un ampère-mètre parfait, de résistance nulle, et extrêmement sensible... Son principal défaut est d'utiliser des supraconducteurs, et donc de nécessiter de basses températures. Le SQUID en lui-même est sensible au flux, son utilisation à flux constant permet de gagner en précision, mais fait perdre toute référence au champ nul. La sortie de l'électronique du SQUID est donc **proportionnelle au flux appliqué, à un offset près**.

Dans le cas du montage direct de l'échantillon sur un SQUID [Reim 86], on mesure directement les fluctuations du flux produites par l'échantillon dans l'anneau de détection du SQUID. Dans le cas où la bobine n'est pas partie intégrante du SQUID, le moyen le plus simple pour coupler cette bobine au SQUID est de la connecter en série à une autre, la « bobine d'entrée (du SQUID) ». Le couplage par induction de cette bobine est actuellement optimisé par le constructeur lui-même. Lorsque l'ensemble du circuit {bobine de détection ; bobine d'entrée} est supraconducteur, le flux le traversant est constant. Toute variation de flux dans la bobine de détection entraîne une variation de flux dans la bobine d'entrée, variation qui peut être enregistrée à la sortie de l'électronique du SQUID. On a ainsi un dispositif simple à utiliser —il suffit de brancher deux fils—, et dont la partie sensible peut être protégée de l'environnement extérieur, et donc rester fiable : le SQUID est contenu dans un boîtier supraconducteur en Niobium, ce qui assure sa protection vis à vis des champs magnétiques extérieurs, il doit baigner dans le bain d'hélium, ce qui assure sa stabilité thermique, et donc en particulier la stabilité de ses caractéristiques. Le montage de mesure de bruit magnétique utilisant un SQUID commercial est donc extrêmement simple *en principe*, et sa mise en œuvre a permis notamment les premières mesures de fluctuations dans des verres de spins [Ocio 85, Réfrégier 87a]. Le flux « vu par le SQUID » est directement proportionnel au flux dans la bobine de détection :

$$\Phi_{SQUID} = \frac{M}{L_0^* + L_s}\Phi_{PU},$$

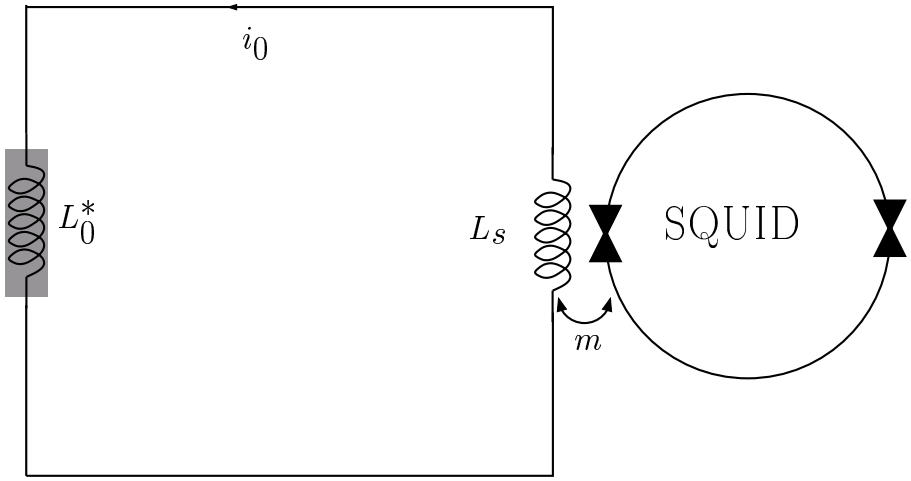


FIG. 2.1: Circuit le plus simple pour mesurer des fluctuations spontanées de l'aimantation d'un échantillon, tel qu'il a été mis en œuvre dans les premières mesures de bruit [Ocio 85, Réfrégier 87b]

.

où L_0^* est la self-inductance de la bobine de détection lorsque l'échantillon est en place.

L'électronique de contre réaction fournissant en sortie une tension proportionnelle au flux vu par le SQUID, les variations de tension de sortie réellement mesurées sont elles-même proportionnelles au flux créé par l'échantillon dans la bobine de détection. On a donc :

$$V_{SQUID} = G\frac{M}{L_0^* + L_s}\Phi_{PU} + V_0 = \widetilde{G}\Phi_{PU} + V_0. \tag{2.2}$$

2.1.3 Fonction de corrélation mesurée

La grandeur mesurable lors de mesures de bruit telles qu'elle sont décrites ici est la variation du flux dans la bobine de détection. Les fluctuations de cette grandeur peuvent être analysées, et on peut en extraire une fonction d'autocorrélation, $C_\Phi(t_w, t) = \langle \Phi(t_w)\Phi(t) \rangle$:

$$\begin{aligned} C_\Phi(t_w,t) &= \langle \Phi(t_w)\Phi(t)\rangle = \left\langle \sum_i \mathbf{m}_i(t_w).\mathbf{h}(\mathbf{r}_i) \sum_i \mathbf{m}_i(t).\mathbf{h}(\mathbf{r}_i) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_i m_i(t_w)m_i(t).\mathbf{h}^2(\mathbf{r}_i) + 2\sum_{i<j} m_i(t_w)m_j(t).h(\mathbf{r}_i)h(\mathbf{r}_j) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_i m_i(t_w)m_i(t).\mathbf{h}^2(\mathbf{r}_i) \right\rangle \end{aligned} \tag{2.3}$$

$$C_\Phi(t_w,t) = \langle m(t_w)m(t)\rangle \sum_i \mathbf{h}^2(\mathbf{r}_i) \tag{2.4}$$

Dans ces équations, m_i est la projection sur $\mathbf{h}(\mathbf{r}_i)$ de $\mathbf{m}_i$. Le second terme de l'équation 2.3 est nul car un verre de spin ne présente de corrélations spatiales au niveau de l'arrangement des moments magnétiques qu'à une échelle très petite devant celle de la bobine de mesure : dans la phase verre de spin, l'orientation relative des spins est peut-être gelée, mais elle reste aléatoire. Enfin, l'indice i décrivant le site peut être omis si le milieu est homogène, ce qui permet l'obtention de l'équation 2.4.

Le résultat montre donc qu'à un cœfficient multiplicatif près, dans le cas d'un verre de spin, la fonction de corrélation du flux dans la bobine de détection est la fonction de corrélation à un spin. Le cœfficient multiplicatif, $\xi = \sum_i \mathbf{h}^2(\mathbf{r}_i)$, décrit le fait que l'on mesure la somme de différents sites, couplés à la bobine de détection en fonction de leur position par rapport à cette bobine.

Finalement, pour obtenir une grandeur proportionnelle à la fonction de corrélation à un spin à partir des tensions mesurées, il suffit de calculer la fonction de corrélation connectée, ce qui permet de faire « disparaître » l'offset du SQUID (ainsi que d'autres biais expérimentaux, cf. chapitre quatre pour plus de détails) :

$$\begin{aligned} C_{exp}(t_w,t) &= \langle (V(t_w) - \langle V(t_w)\rangle)\,(V(t) - \langle V(t)\rangle)\rangle \\ &= \left\langle \widetilde{G}\Phi_{PU}(t_w)\widetilde{G}\Phi_{PU}(t)\right\rangle \\ C_{exp}(t_w,t) &= \widetilde{G}^2\xi\,\langle m(t_w)m(t)\rangle \end{aligned} \tag{2.5}$$

2.1.4 Conclusions

Lors des mesures de bruit, la grandeur mesurée est équivalente, à un facteur de proportionnalité près à la grandeur habituellement étudiée par les théoriciens, que ce soit en simulations ou dans des travaux analytiques. Par conséquent, la mesure de ces fonctions de corrélation est intéressante en soit, afin de confronter une nouvelle grandeur expérimentale aux résultats obtenus sur des modèles.

L'équation 2.5 fait apparaître deux termes distincts dans ce facteur de proportionnalité. D'une part, le facteur $\widetilde{G}^2$ est le gain du circuit de détection. Ce facteur peut éventuellement être déterminé à partir des caractéristiques à vide du montage. Plus ennuyeux, le second, ξ, dépend quant à lui fortement de la géométrie et de la nature de l'échantillon ($\mathbf{h}$ est le champ **interne** de l'échantillon...). Il sera par conséquent difficile de le déterminer avec une grande précision.

Réaliser une comparaison quantitative entre les mesures de bruit et de réponse, demande donc de trouver un moyen d'éliminer ce cœfficient de couplage entre les mesures, *i.e.* de réaliser des mesures de réponse qui le fassent intervenir également.

On peut remarquer pour cela que les fluctuations détectées sont celles des composantes des moments locaux parallèles aux lignes de champ créées par la bobine. Mesurer la réponse au champ conjugué à ces fluctuations, impose donc d'exciter le

système avec un champ parallèle en tout point de l'échantillon avec celui que crée la bobine de détection elle-même : le seul moyen sera donc d'utiliser la bobine de mesure pour engendrer le champ d'excitation.

2.2 La mesure de réponse

Les mesures de bruit semblent imposer l'utilisation de la bobine de détection pour mesurer les fonctions de réponse, si on veut pouvoir obtenir une comparaison quantitative entre les deux types de mesure.

2.2.1 Que peut-on mesurer ?

La question semble en effet légitime, puisque la bobine de détection doit assumer deux rôles, exciter le système et mesurer sa réponse, il pourrait y avoir incompatibilité.

Considérons pour cela dans un premier temps la bobine de détection parcourue par un courant continu i_0 depuis un temps infini. A vide, le flux qui la traverse s'écrit alors $L_0 i_0$, où L_0 est la self-inductance de la bobine.

En présence de l'échantillon, ce flux peut être vu comme la somme du flux à vide et du flux créé par l'échantillon sous l'influence du champ créé par la bobine. Soit $R(t',t)$ la réponse impulsionnelle du moment $\mathbf{m}$ d'un spin soumis à un champ local $\mathbf{H}$: $R(t',t) = \frac{\mathbf{dm(t)}}{\mathbf{dH(t')}}$. Pour un courant $i(t')$ d'amplitude caractéristique i_0 parcourant la bobine, le moment moyen de chaque spin s'exprime comme $\mathbf{m}_i(t) = \int_{-\infty}^{t} R(t',t)\mathbf{h}(\mathbf{r}_i)\, i(t')dt'$. Le flux dû à la présence de l'échantillon dans la bobine s'obtient alors par le théorème de réciprocité (cf. § 2.1.1) :

$$\begin{aligned} \Phi_{ech} &= \sum_i \mathbf{m}_i.\mathbf{h}(\mathbf{r}_i) \\ \Phi_{ech} &= \int_{-\infty}^{t} R(t',t)\, i(t')dt' \sum_i \mathbf{h}^2(\mathbf{r}_i) = \xi \int_{-\infty}^{t} R(t',t)\, i(t')dt' \end{aligned} \tag{2.6}$$

Le courant d'excitation peut être caractérisé par une amplitude, i_0, et une évolution temporelle, $i(t)/i_0$. La fonction $\mathfrak{R}(t) = \int_{-\infty}^{t} R(t',t)\frac{i(t')}{i_0}dt'$ est la fonction de réponse de l'aimantation pour un spin, associée à une histoire de champ ayant la même dépendance temporelle que celle du courant, et d'amplitude unité. Par exemple, pour un courant nul jusqu'à t_w, puis constant et égal à i_0, $\mathfrak{R}(t) \equiv \widetilde{\chi}(t_w,t)$ est la fonction de réponse intégrée d'un spin au champ magnétique.

Le flux total traversant la bobine est alors :

$$\Phi = L_0(1+\frac{\xi}{L_0}\mathfrak{R}(t))i_0 = L_0(1+q\mathfrak{R}(t))i_0 = L_0^*(t)i_0 \tag{2.7}$$

La mesure de la réponse de l'échantillon revient donc à mesurer la variation de la self-inductance de la bobine de détection, qui passe de L_0 à $L_0^*(t)$, causée par

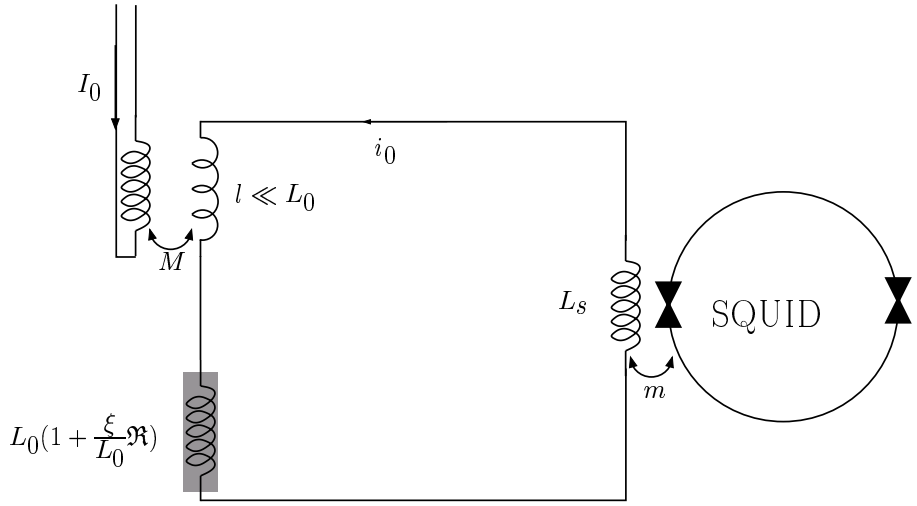


Fig. 2.2: Schéma le plus simple pour autoriser une mesure de réponse.

un échantillon ayant une réponse $\mathfrak{R}(t)$ et un facteur de remplissage de la bobine $q = \xi/L_0$. On voit que à nouveau, cette grandeur est proportionnelle à la grandeur à un spin, **avec le même cœfficient de couplage géométrique ξ que pour les mesures de bruit** (cf. équation 2.5).

Ici, le calcul est fait avec une histoire de champ quelconque, mais sera utilisé principalement dans deux situations simples : la mesure de susceptibilité field-cooled, avec un champ constant depuis la trempe thermique, ou la mesure de relaxation, en coupant à l'instant t_w le champ d'excitation continu sous lequel l'échantillon a été refroidi. Dans chaque cas, une réponse à un spin correspond à l'histoire du champ, et le flux dû à l'échantillon dans la bobine de mesure s'exprime en fonction de cette réponse selon l'équation 2.6.

2.2.2 Mesurer une variation de self

Nous disposons comme appareil de mesure d'un dispositif à base de SQUID, qui est une des meilleures —si ce n'est **la** meilleure— réalisation d'un galvanomètre.

Pour obtenir la mesure de réponse recherchée, il suffit d'engendrer dans le circuit servant à celles de bruit un courant d'excitation contrôlable par l'expérimentateur. Pour cela, il suffit d'ajouter au circuit de mesure un dispositif d'excitation. Ce dernier est constitué de deux bobines coaxiales. La bobine centrale, supraconductrice, de self-inductance l est insérée en série dans le circuit de détection des mesures de bruit (figure 2.2). Le courant d'excitation est engendré en imposant un courant dans la bobine externe, par mutuelle inductance entre les deux bobines coaxiales. Ce dispositif conserve la boucle supraconductrice. En imposant $l \ll L_0$, on garde presque exactement la même mesure de bruit, et la mesure de réponse devient possible.

Dans ce montage, le courant d'excitation s'écrit $i_0 = \frac{M}{L_0^* + L_s + l} I_0$. La variation de

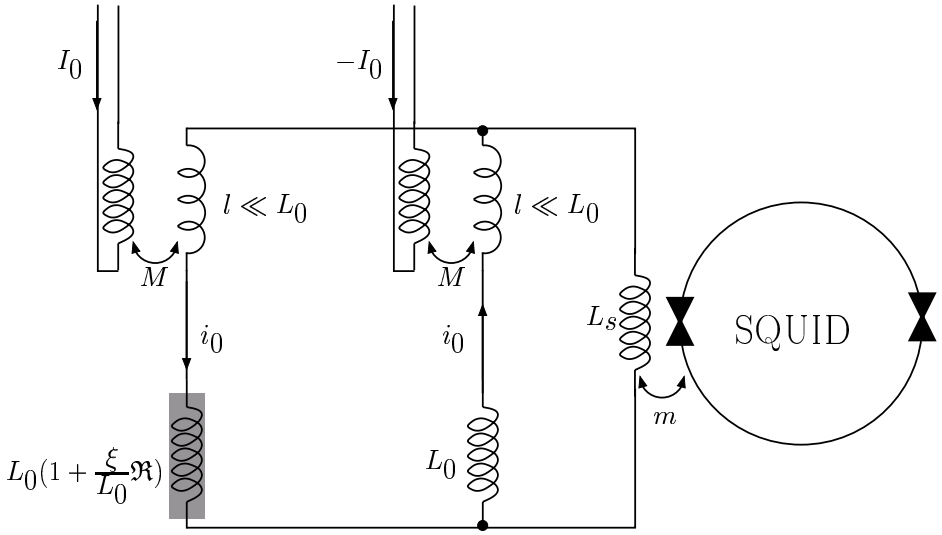


FIG. 2.3: Schéma le plus simple pour autoriser une mesure de réponse avec une dynamique de mesure raisonnable.

L_0^* provoque la variation de i_0, et donc du signal à la sortie du SQUID. Cependant, les variations de ce courant sont relativement faibles :

$$\frac{\Delta i_0}{i_0} = \frac{\Delta L}{L_0^* + L_s + l} \lesssim \frac{\Delta \xi\, \mathfrak{R}}{L_0^* + L_s + l}$$

Le SQUID, mesurant à la fois l'excitation et la réponse, doit permettre la discrimination des deux par une grande sensibilité **et** une très grande dynamique.

Afin de diminuer la dynamique nécessaire, le courant d'excitation ne doit pas parcourir la bobine d'entrée. Pour cela, on dispose en parallèle à la bobine d'entrée une seconde branche, équivalente à la branche d'excitation (cf. figure 2.3). Avec des excitations opposées sur chacune des branches, un courant d'excitation $\pm i_0 = \frac{M}{L_0+l} I_0$ parcourt chacune des branches. Les courants dus à chacune des excitations et passant dans dans la bobine d'entrée se compensent exactement : le courant vu par le SQUID est alors nul. Si une des selfs varie, le montage se déséquilibre : le SQUID mesure uniquement la variation de la self, le « montage en pont » permet d'ôter la contribution du courant d'excitation, et réduit par là même la nécessité d'une dynamique énorme.

2.2.3 Que mesure-t-on ?

Une fois de plus, il est utile d'utiliser la linéarité pour se faire une idée simple des grandeurs mesurées :

- LORSQUE L'ÉCHANTILLON EST HORS DES BOBINES. Les mutuelles d'excitation permettent de faire circuler un courant dans les circuits de la bobine PU

et de celle de compensation. Le courant dans la bobine d'entrée du SQUID est nul, quel que soit ce courant.

– Lorsque l'échantillon est mis en place. Le système est déséquilibré si les deux excitations sont égales. On impose le champ en ajustant les courants d'excitation de sorte que le courant parcourant la branche du SQUID reste nul. Ce courant d'excitation s'exprime alors comme :

$$i_0 = \frac{M}{L_0(1+q\mathfrak{R})+l} I_0^{PU} = -\frac{M}{L_0+l} I_0^{COMP}$$

Ces égalités montrent qu'en fixant le courant d'excitation de la branche de compensation, et en utilisant le SQUID comme détecteur de zéro, l'ajustement du courant d'excitation de la branche de détection permet de conserver, quel que soit l'échantillon, la même valeur de courant d'excitation i_0.

Ce procédé permet d'obtenir **exactement** la fonction de relaxation conjuguée de la fonction d'autocorrélation mesurée : le champ a la même géométrie que le champ suivant lequel les fluctuations de l'aimantation sont détectées, son intensité est imposée en maintenant le courant d'excitation i_0 à une valeur indépendante de l'échantillon. Cette propriété permettra donc de pouvoir comparer l'intensité du champ imposée lors de différentes mesures. Lorsque le champ est coupé, les courants résiduels sont maintenus par le signal de l'échantillon. On pourrait penser que ces courants sont gênants, par leur couplage avec l'échantillon, mais en fait, il y a exactement la même rétroaction lors des mesures de bruit : les fluctuations spontanées créent également des courants !

Une autre manière de procéder aurait pu être de maintenir un courant nul dans la boucle d'entrée du SQUID, en utilisant une contre-réaction agissant *via* la mutuelle d'excitation de la boucle pick-up, qui ramènerait à tout instant le signal du SQUID à sa valeur avant que tout courant ne se développe. Mais ce procédé, qui supprime quelques facteurs, aurait dû être appliqué **aux deux** mesures, ce qui, pour les mesures de bruit, aurait posé de nombreux problèmes supplémentaires...

2.2.4 Rapide retour sur les mesures de bruit

La volonté de réaliser des mesures de réponse dans la même géométrie que les mesures de bruit a entraîné des modification du circuit de mesure. Ces changements interviendront nécessairement sur les facteurs de couplage à l'entrée du SQUID. Il convient donc de déterminer leur devenir dans cette nouvelle configuration. Cette étape s'effectue cependant simplement : le moteur du signal mesuré reste le même (les fluctuations spontanées du moment de l'échantillon dans la bobine de détection), seul le circuit de détection change. La self de détection est connectée à une self totale $L' = \frac{1}{\frac{1}{L_0}+\frac{1}{L_s}}$. Le courant qui la parcourt est donc tel que $(L_0^* + L')i_{PU} = \Phi_{PU}$, et le courant engendré dans la bobine d'entrée au SQUID est donc :

$$i_s = \frac{L_0}{L_0+L_s}\frac{1}{L_0^*+L'}\Phi_{PU}$$

$$i_s = \frac{L_0}{L_0^* L_0 + L_0^* L_s + L_0 L_s} \Phi_{PU} \tag{2.8}$$

Cette expression est équivalente à celle obtenue dans le dispositif plus simple étudié précédemment. La mesure de bruit n'est donc affectée par le nouveau montage que par un facteur de couplage plus faible, donc par une perte de signal. Toutefois, pour adapter la self de détection à celle de couplage au SQUID dans la nouvelle configuration, la bobine de détection doit prendre une valeur plus importante, $L_0 = 2\,L_s$ (à comparer à $L_0 = L_s$ du montage initial). L_s étant imposé par le constructeur du SQUID, il est nécessaire d'augmenter la self-inductance de la bobine de détection. Une solution est de garder la même géométrie pour la bobine de détection, mais en multipliant par $\sqrt{2}$ le nombre de tours de fils la composant. Le champ créé par la bobine parcouru par un courant unité $\mathbf{h}$ est alors augmenté, ainsi que le couplage de l'échantillon à la bobine, $\xi = \sum_i \mathbf{h}^2(\mathbf{r}_i)$.

2.3 Un thermomètre absolu ?

Le concept de température effective [Cugliandolo 97] permet de véritablement assimiler l'étude des relations entre la réponse et la corrélation du signal à une mesure de température, même dans le cas complexe de systèmes hors-équilibre... Pour un système ergodique, la comparaison *quantitative* des deux permet de définir de façon absolue la température, *via* le théorème de fluctuation-dissipation.

Notre dispositif expérimental est prévu dans ce but : on veut faire une comparaison quantitative des deux types de mesure. Étudions donc comment l'utiliser comme thermomètre absolu.

2.3.1 Comparaison des mesures de réponse et de corrélation

Le théorème de fluctuation-dissipation relie la fonction d'autocorrélation du moment magnétique à la fonction de relaxation (cf. § 1.3.2). Nous allons maintenant déterminer la relation entre les grandeurs mesurées pour un système dans lequel ce théorème s'applique.

Relation entre les flux mesurés

Nous disposons de deux types de mesure qui semblent pouvoir être mis en relation :

- LA MESURE DE BRUIT.Les fluctuations spontanées de l'échantillon dans la bobine de détection produisent le flux qui détermine le signal mesuré par le SQUID.
- LA MESURE DE RELAXATION. Un courant d'excitation contrôlé, i_0, provoque un champ continu. Lorsque l'excitation est coupée, on mesure la relaxation du flux dû à l'échantillon dans la bobine de détection.

Avant d'examiner plus en détail les relations entre les grandeurs « accessibles », considérons l'observable « flux », Φ et l'excitation conjuguée, le courant i_0. La fonction d'autocorrélation du flux dans la bobine de mesure s'exprime en fonction de la fonction d'autocorrélation du moment individuel (cf. équation 2.4) :

$$C_\Phi(t_w, t) = \xi C(t_w, t)$$

Le schéma utilisé pour mesurer la relaxation permet de contrôler i_0 pendant l'étape d'excitation, et le flux mesuré évolue ensuite selon (cf. équation 2.6) :

$$\Phi_{Rep}(tw, t) = \xi\, \sigma(t_w, t)\, i_0$$

Si les grandeur à un spin sont reliées par le théorème de fluctuation-dissipation, alors :

$$\begin{aligned} \sigma(t_w, t) &= \beta C(t_w, t) \\ \frac{\Phi_{Rep}(t_w, t)}{i_0} &= \beta C_\Phi(t_w, t) \end{aligned} \tag{2.9}$$

Le facteur de couplage ξ disparaît ! Le but de ces mesures compliquées de réponse est atteint... au moins au niveau du principe. On retrouve pour l'instant un théorème de fluctuation-dissipation totalement inchangé entre les flux... Il ne reste plus qu'à établir la relation équivalente entre les tensions mesurées à la sortie du SQUID.

Relation entre les grandeurs mesurées

Il a été précédemment montré que la fonction d'autocorrélation de la tension de sortie de l'électronique de contrôle du SQUID pouvait s'écrire sous la forme (cf. équation 2.5) :

$$C_{exp}(t_w, t) = \widetilde{G}^2 C_\Phi(t_w, t)$$

D'autre part, la tension mesurée lors des mesures de relaxation prend la forme (cf. équations 2.2, 2.6, 2.8) :

$$V_{Rep} = \widetilde{G}\Phi_{Rep} + V_0$$

Dans ces expressions, $\widetilde{G} = G\frac{L_0}{L_0^* L_0 + L_0^* L_s + L_0 L_s}$ décrit la fonction de transfert entre Φ et la tension V_{Rep} de sortie. En se laissant la possibilité de choisir des gains G différents dans les deux expériences, G_b pour les mesures de bruit et G_r pour les mesures de relaxation, V_0 pouvant être soustrait, on obtient :

$$\frac{V_{Rep}(t_w, t)}{\widetilde{G_r} i_0} = \beta \frac{C_{exp}(t_w, t)}{\widetilde{G_b}^2} \tag{2.10}$$

$$\frac{V_{Rep}(t_w, t)}{i_0} = \beta \frac{G_r}{G_b^2} \frac{L_0^* L_0 + L_0^* L_s + L_0 L_s}{L_0} C_{exp}(t_w, t) \tag{2.11}$$

Il est alors tentant d'écrire l'ensemble sous la forme :

$$V_{Rep}(t_w, t) = \beta^* C_{exp}(t_w, t) \tag{2.12}$$

en posant simplement $\beta^* = 1/\mathscr{K}T$, $\mathscr{K}$ étant une constante « de Boltzmann » à déterminer. Ce facteur dépend cependant de l'échantillon, et même du temps, *via* L_0^*. Pour un échantillon faiblement couplé à l'échantillon, la dépendance de β^* en fonction de l'échantillon peut être évaluée :

$$\frac{\mathrm{d}\beta^*}{\beta^*} = \frac{L_0 + L_s}{L_0} \frac{\mathrm{d}L_0^*}{L_0^*}$$

La variation de self-inductance produite par l'introduction dans la bobine de détection d'un échantillon de forte susceptibilité ($\chi = 0,2$), a été évaluée numériquement à $\frac{L_0^* - L_0}{L_0} \approx 0,4\%$. En pratique, l'erreur systématique due à cette variation de β^* lors du changement d'échantillon sera négligeable. L'effet temporel, dû à la variation de $\mathfrak{R}(t)$, est quant à lui un effet de second ordre par rapport au changement d'échantillon : son effet peut être également négligé.

En négligeant les variations de β^* avec le temps et l'échantillon, l'équation 2.12 permet l'utilisation du dispositif ici décrit comme un thermomètre absolu. La constante β^* peut être calculée si on connaît « parfaitement » le dispositif de mesure, et en particulier le gain du SQUID et toutes les valeurs de selfs et de mutuelle inductance intervenant. La précision de la mesure de ces grandeurs dans leur environnement de travail étant limitée, déduire directement la température d'un échantillon est hasardeux. Cependant, $\mathscr{K}$ ne dépend que du dispositif expérimental, et pas de l'échantillon qu'on étudie. On pourra donc **calibrer** le montage en utilisant une mesure sur un échantillon simple, ergodique, à l'équilibre à une température connue, puis utiliser cet étalonnage pour **mesurer tout échantillon, à toute température**, tant que la mesure est réalisable.

Et le thermomètre absolu ?

Pour mériter le qualificatif d'absolu, le thermomètre mis en œuvre devrait être réellement indépendant de l'échantillon utilisé. Dans le cas décrit ici, imposé par des impératifs de mesure, ce n'est pas **exactement** le cas car la procédure utilisée ne fait pas intervenir directement un couple (observable, champ d'excitation).

Pour obtenir un thermomètre absolu, une première solution est de travailler avec le circuit de la figure 2.2. Dans ce cas, l'observable est le courant parcourant le circuit supraconducteur, et le champ conjugué le flux injecté par l'extérieur dans ce circuit (l'échantillon pour les mesures de bruit, l'échantillon et la bobine d'excitation pour les mesures de réponse).

Une autre solution envisageable serait d'utiliser le montage complet de la figure 2.3, en utilisant une contre-réaction maintenant le courant strictement nul dans la bobine d'entrée du SQUID, à la fois pour les mesures de fluctuations spontanées et de relaxation. Dans ce cas, l'observable est le flux injecté par la contre-réaction pour

maintenir l'équilibre du « montage en pont », et le champ d'excitation le courant que produit le dispositif d'excitation. La mesure donne directement le flux, et donc le théorème de fluctuation-dissipation vérifié sur les flux un peu plus haut s'applique directement.

On s'aperçoit que la mesure telle qu'elle est effectuée emprunte la mesure des fluctuations du premier dispositif, et celle de mesure de relaxation au second. Ce choix, plus simple à mettre en œuvre, rend le thermomètre tel que nous l'utiliserons imparfait. Cependant, la déviation introduite par cette imperfection est, en pratique, non-mesurable. Par la suite, ce thermomètre sera donc considéré comme absolu...

2.4 Calibrage du thermomètre

Il suffit de connaître le comportement du système en présence d'un échantillon particulier à une température connue pour déterminer la seule constante intervenant dans la comparaison des mesures de bruit à celles de relaxation. Le schéma de principe précédemment décrit a été mis en œuvre, les détails de la réalisations n'intervenant que pour adapter ce schéma de principe à la physique étudiée. Cet étalonnage effectué, nous disposerons d'un thermomètre parfait, étalonné pour toutes les températures accessibles.

2.4.1 Choix de l'échantillon

L'échantillon étudié doit être suffisamment simple, pour qu'il n'y ait pas d'ambiguïté sur les résultats obtenus. Il doit bien évidemment pouvoir atteindre sans difficulté l'équilibre thermique, et être alors parfaitement ergodique. Il doit cependant répondre sur des échelles de temps suffisamment longues pour pouvoir être mesuré par nos méthodes de susceptibilité, sans toutefois avoir de comportements trop « traînants », qui caractérisent souvent des systèmes à forts désordres, trop compliqués pour notre propos. Pour toutes ces raisons, ce calibrage est effectué en utilisant la réponse magnétique d'un barreau conducteur plutôt que celle d'un échantillon magnétique.

Réponse magnétique d'un barreau conducteur

L'origine de la réponse magnétique d'un barreau conducteur est bien connue : les courants de Foucault tendent à écranter le champ à l'intérieur du conducteur, mais ne peuvent le faire que de façon transitoire à cause de la dissipation, de la résistivité du matériau. Les courants qui se développent dans le barreau conducteur, par nature, ne sont pas localisés, le calcul du cœfficient de couplage ξ entre l'échantillon et la bobine de détection ne peut donc pas être mené en utilisant le même formalisme que celui utilisé pour le verre de spin. Cependant, l'ensemble {bobine+échantillon} reste un système pour lequel le courant i_0 et le flux Φ sont deux grandeurs conjuguées. Le théorème de fluctuation-dissipation sous sa forme

2.9 est donc nécessairement valable. Même si l'expression de ξ diffère notablement entre un matériaux au magnétisme localisé, sans corrélations spatiales, et un barreau conducteur, avec de grandes longueurs de corrélations spatiales, ce cœfficient apparaît nécessairement à l'identique pour les mesures de réponse et de corrélation telle qu'elles sont entreprises ici, et disparaît au final dans la comparaison des deux grandeurs.

Si l'origine de ces courants est claire, écrire la réponse à un champ excitateur quelconque est un exercice qui permet de bien s'entraîner à manier les opérateurs vectoriels. Je me contenterai ici de rappeler les résultats [Landau 69], concernant la susceptibilité d'un barreau cylindrique de rayon a soumis à une excitation uniforme sinusoïdale :

- POUR UN CHAMP PARALLÈLE À L'AXE DU CYLINDRE. En posant $\delta = 2/\sqrt{\mu\sigma\omega}$, la profondeur de pénétration du champ magnétique dans le conducteur, et $k = (1+i)/\delta$, on obtient :

$$\chi_{\parallel} = -2\left[1 - \frac{2}{ka}\frac{J_1(ka)}{J_0(ka)}\right]$$

  En développant les fonctions de Bessel à l'origine ou en utilisant leur limite asymptotique, on peut obtenir respectivement les comportements limites basses et hautes fréquences :

$$\chi'_{\parallel} \underset{\delta \gg a}{=} -\frac{1}{6}\left(\frac{a}{\delta}\right)^4 \tag{2.13}$$

$$\chi''_{\parallel} \underset{\delta \gg a}{=} \frac{1}{2}\left(\frac{a}{\delta}\right)^2 \tag{2.14}$$

$$\chi'_{\parallel} \underset{\delta \ll a}{=} -2\left(1 - \frac{\delta}{a}\right) \tag{2.15}$$

$$\chi''_{\parallel} \underset{\delta \ll a}{=} 2\left(\frac{\delta}{a}\right) \tag{2.16}$$

- POUR UN CHAMP PARALLÈLE À L'AXE DU CYLINDRE. On obtient exactement le même résultat, à un facteur 2 près :

$$\chi_{\perp} = -\left[1 - \frac{2}{ka}\frac{J_1(ka)}{J_0(ka)}\right]$$

De ces équations, il ressort donc deux régimes, un « hautes fréquences » pour lequel la partie dissipative de la susceptibilité varie en $1/f^{1/2}$ — et par conséquent, *via* le théorème de fluctuation-dissipation, la densité spectrale de bruit en $1/f^{3/2}$—, et un autre, « basses fréquences », où χ'' varie comme f— et donc où la densité spectrale de bruit est indépendante de la fréquence—. La fréquence de coupure, de transition entre les deux régimes est celle où la profondeur de pénétration égale le rayon du cylindre, quelle que soit la géométrie du champ étudié. Pour un « bon » échantillon, on aura par conséquent $\delta(\omega) = a$ au centre de la plage de fréquence

facile à mesurer. Dans notre cas, avec une expérience calibrée pour des systèmes vitreux, la plage de fréquence utilisable est $[1\,\mathrm{mHz}; 1\,\mathrm{kHz}]$, ce qui est relativement lent : on doit essayer de rendre la fréquence de coupure aussi grande que possible, ce qui correspond à un échantillon aux dimensions les plus grandes possibles, et avec la meilleure conductivité possible.

L'échantillon de calibrage

L'échantillon que nous avons utilisé est un échantillon de Cuivre de pureté 99,999%, fourni par Ph. Monod, dont la méthode de préparation est telle que sa résistivité résiduelle (*i.e.* à basse température, autour de la température de l'Hélium liquide) soit la plus basse possible. On traite les impuretés de l'échantillon de cuivre pour les rendre amagnétiques, les impuretés magnétiques diffusant plus efficacement les électrons, en se couplant avec leur spin. La résistivité résiduelle à $4,215\,\mathrm{K}$ est inférieure au millième de la résistivité à température ambiante (qui, dominée par les phonons, est essentiellement constante d'un échantillon de cuivre à un autre).

Les tables permettent d'accéder à une valeur typique de la résistivité de notre échantillon à $4,215\,\mathrm{K}$ [CRC Handbook 99] :

$$\rho_{\mathrm{Cu;4,215K}} \leqslant 1,725.10^{-11}\,\Omega\mathrm{m} = \rho_{\mathrm{Cu;300K}}/1000$$

On en déduit, pour un barreau de $2,5\,\mathrm{mm}$ de rayon, une fréquence de coupure de :

$$f = \frac{\rho}{\pi\mu a^2} \approx 1\,\mathrm{Hz}$$

Cette fréquence caractéristique nous convient bien : elle est suffisamment basse pour que les filtres passe-bas d'entrée de notre dispositif d'excitation ne posent pas de problèmes, et suffisamment haute pour permettre des mesures fiables et rapides.

2.4.2 Les mesures d'étalonnage

Calibrer l'expérience demande à la fois des mesures de bruit et de réponse. Le système étudié étant ergodique, à l'équilibre à la température de travail, et par conséquent invariant par translation dans le temps, on peut se servir des outils « basiques » du traitement du signal, et utiliser la transformation de Fourier. Le but étant de calibrer la pente entre corrélation et réponse, plutôt que de comparer la densité spectrale de bruit et la susceptibilité harmonique, il est préférable de mesurer la fonction de relaxation et de calculer — en utilisant simplement le théorème de Wiener-Khintchine— la fonction d'autocorrélation du signal.

La densité spectrale de bruit

A l'aide d'un analyseur de spectre connecté à la sortie du dispositif de mesure, l'obtention du spectre de puissance du bruit est immédiat. Ceci permet de vérifier

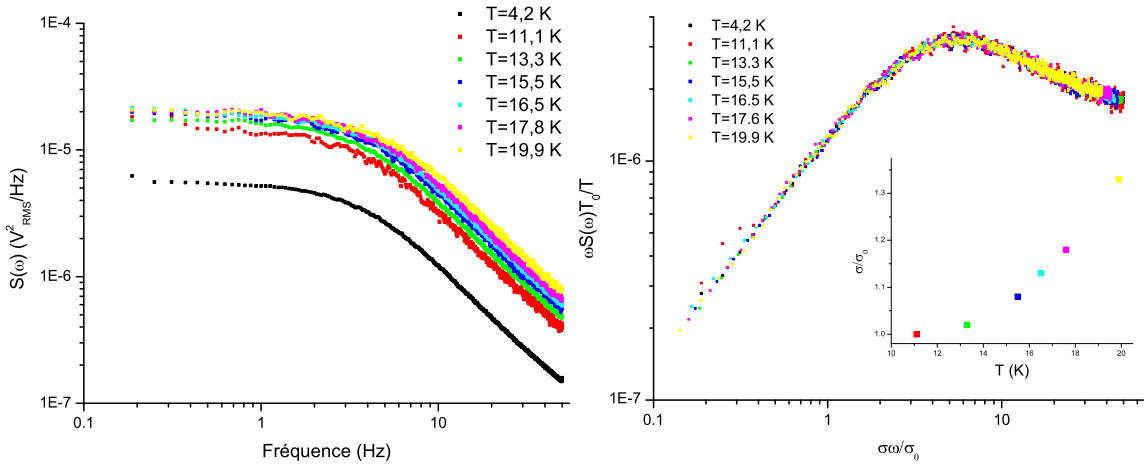


FIG. 2.4: A GAUCHE :Spectres de puissance du bruit magnétique produit par le barreau de cuivre à la sortie du dispositif de mesure à différentes températures. On retrouve les caractéristiques prévues par le calcul : un bruit blanc à basses fréquences, et une décroissance en $1/f^{3/2}$ à hautes fréquences. L'amplitude de cette densité spectrale de bruit croît avec la température. A DROITE :Scaling en fonction de la température et de la conductivité des spectres de puissance de bruit à différentes température. En insert, la variation de la conductivité obtenue pour superposer les courbes en fonction de la température. En dessous de 11 K, il n'y a pas de variation mesurable de la conductivité .

très rapidement les comportements décrits ci-dessus : l'échantillon placé dans la bobine de mesure, l'analyseur de spectre mesure les fluctuations spontanées à la sortie du dispositif...

Ces spectres de bruit sont tout à fait conformes à ce qui était attendu : notre système simple, le barreau de cuivre, ne réserve pas de surprises !

L'évolution en température du niveau de bruit peut servir de thermomètre à elle seule quand on connaît le comportement de l'échantillon. En effet, le spectre de puissance s'exprime, *via* le théorème de fluctuation-dissipation et les formules 2.14 sous la forme :

$$S(\omega) = \frac{2}{\pi} k_B T \frac{\chi''(\sigma, \omega)}{\omega}$$

L'expression de $\chi''(\sigma, \omega)$ ne fait intervenir en réalité que le produit de σ et ω. La conductivité est la seule caractéristique physique de l'échantillon qui à la fois varie avec la température et détermine le niveau de bruit : tracer $\omega S(\omega)$ en fonction de $\sigma\omega$ permet de déterminer les rapports T/T_0 et σ/σ_0, où T_0 et σ_0 sont une température de référence et la conductivité de l'échantillon à cette température.

Ce mode opératoire permet de calibrer le thermomètre de notre régulateur de température, dont l'étalonnage à basse température était déficient (en annonçant par exemple une température du bain d'Hélium à pression normale de $3,690$ K, au lieu de la valeur standard de $4,215$ K). En s'appuyant sur ces spectres de puissance et un

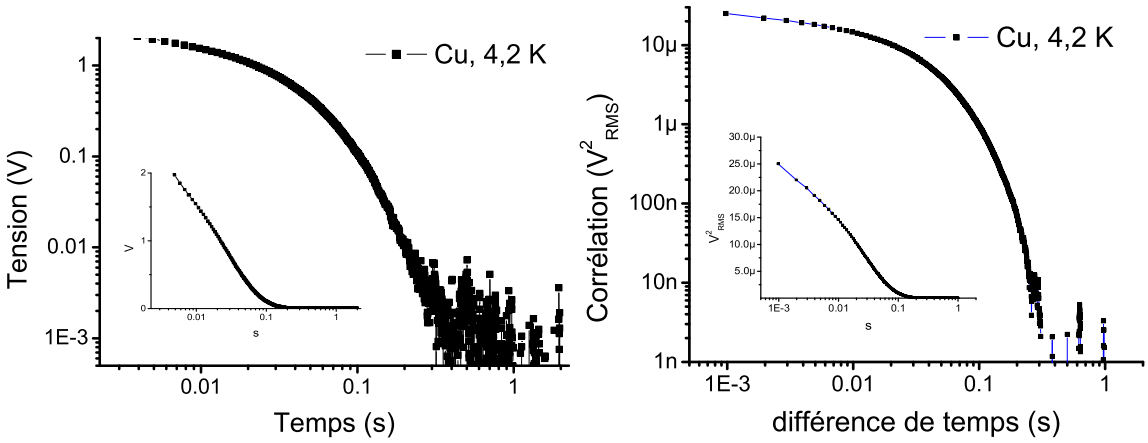


FIG. 2.5: Réponse et autocorrélation du signal, avec l'échantillon de cuivre à la température du bain d'hélium liquide, 4,215 K. En insert, les mêmes en échelle semi-logarithmique. Au bout d'une seconde, les « zéros » sont atteints. La fonction d'autocorrélation est obtenue après une moyenne sur 112 000 enregistrements de 2 s, enregistré pendant un week-end, ce qui est plus que nécessaire

état de référence fiable (ici l'échantillon à la température du bain d'hélium liquide, sous pression atmosphérique), on obtient un moyen de contrôler (et de corriger !) les indications du thermomètre servant à la régulation. Cette méthode a donné des résultats plus fiables et précis qu'un précédent étalonnage, réalisé à partir de la susceptibilité alternative d'un sel paramagnétique : en effet, pour ces mesures, des problèmes de rotation de phase, et surtout un signal trop faible ont rendu les résultats difficilement exploitables.

D'autre part, ce mode opératoire ne demande qu'un type de mesure, les mesures de bruit, ce qui permet une prise de données rapide et simple. Ce moyen de mesure est donc plus efficace en terme de rendement que le thermomètre absolu mis en place pour étudier les relations de fluctuation-dissipation, basé sur des mesures de bruit **et** de réponse. Il n'est cependant pas aussi général, puisqu'on s'appuie ici sur les propriétés connues de l'échantillon...

2.4.3 Étalonnage du dispositif...

Les mesures de bruit à elles seules nous ont déjà permis de re-calibrer notre thermomètre de régulation. Intéressons nous maintenant à déterminer la constante de couplage entre l'autocorrélation du signal d'un échantillon FDT, et les mesures de relaxation sur ce même échantillon. L'analyseur de spectre permet d'obtenir rapidement les fonctions d'autocorrélation : pour un système invariant par translation dans le temps, il les calcule en temps réel, en utilisant des algorithmes de transformation de Fourier rapide. Afin d'obtenir un résultat propre, il convient tout de même de répéter la mesure un grand nombre de fois, et de faire la moyenne des

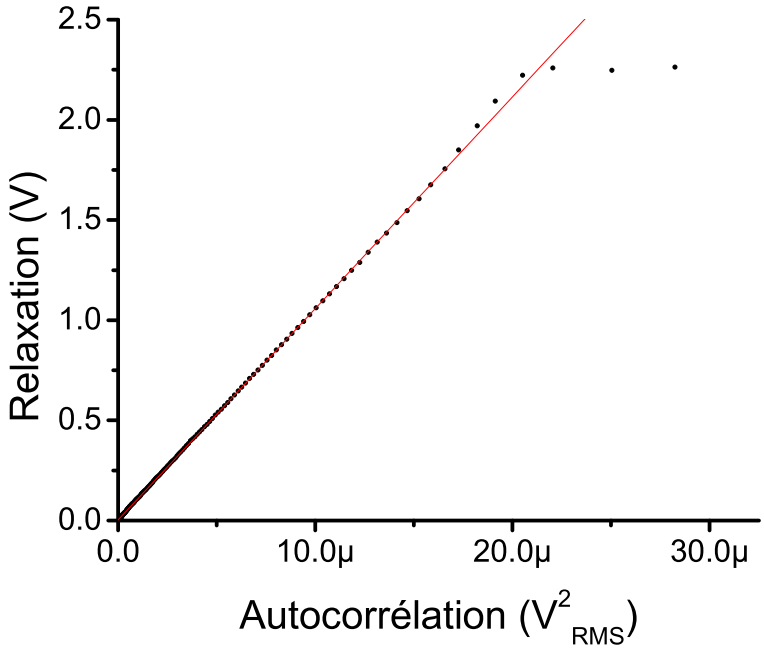


FIG. 2.6: Plot paramétrique de la relaxation vis à vis de l'autocorrélation du signal. Le comportement attendu est linéaire. L'écart à cette linéarité est dû aux filtres d'attaques pour l'excitation, qui cannulent la mesure de relaxation pendant les premières millisecondes de la mesure

résultats obtenus (cf. figure 2.5). Les 112 000 enregistrements sur lesquels la mesure a été faite sont loin d'être indispensables, ils correspondent en fait à une acquisition durant tout un week-end...

Pour obtenir les fonctions de relaxation, on opère également de manière très classique, en excitant le système par un créneau de fréquence très inférieure à la fréquence de relaxation du système. Sur chaque palier de courant du créneau, le système a ainsi le temps de relaxer jusqu'à l'équilibre. Il suffit de piloter le déclenchement de l'enregistrement par l'excitation pour avoir une définition précise de l'instant de coupure du champ. Les spectres de bruit montrent très clairement que la fréquence caractéristique pour notre échantillon est de quelques Hertz. En choisissant un créneau d'une dizaine de seconde, on s'aperçoit que la réponse s'annule visiblement en moins d'une seconde : c'est donc un rythme suffisamment lent pour étudier la relaxation (cf. figure 2.5).

Les deux types de mesure ne posent donc pas de problème particulier. En choisissant astucieusement les fréquences d'acquisition du signal, l'analyseur de spectre fournit les deux mesures avec des différences de temps égales : tracer le plot paramétrique de la réponse en fonction de l'autocorrélation du signal est alors aisé. On obtient alors le graphe de la figure 2.6. L'écart à la linéarité sur les points aux temps les plus courts est dû aux filtres d'attaque des mutuelles d'excitation, qui

sont nécessaires pour obtenir une stabilité suffisante du SQUID. Le comportement linéaire du reste de la mesure est malgré tout assez remarquable : la détermination du facteur de calibrage pourra être précise !

La régression linéaire sur les 1016 points aux temps les plus longs (sur 1024 au total) donne la pente « FDT » expérimentale à $T_0 = 4,215\,\mathrm{K}$, déterminée pour un courant d'excitation et des gains au niveau du SQUID qui seront les mêmes pour toutes les mesures de cette thèse :

$$1/\mathscr{K}(I_0, G_r, G_b)T_0 = 105621 \pm 40$$

Pour information, le SQUID est utilisé avec un gain G_b de "500" (soit env. $2,3\,\mathrm{V}/\Phi_0$) pour les mesures de bruit, G_r de "100" pour les mesures de réponse, le courant est celui produit par une excitation de $19V$ sur la résistance d'attaque du circuit de compensation ($94\,\mathrm{k}\Omega$) (soit un courant $I_0 = 0,2\,\mathrm{mA}$).

Le facteur de calibrage manquant est donc maintenant déterminé, pour une température bien connue, celle du bain d'hélium liquide à pression atmosphérique, $4,215\,\mathrm{K}$. Par la mesure de la fonction d'autocorrélation du signal et celle de la fonction de relaxation, nous disposons donc maintenant d'un **thermomètre parfait, étalonné, valable pour tout échantillon, et sans aucun contact thermique avec ce dernier autre que radiatif**... pour peu que l'échantillon ait un signal magnétique suffisant pour notre système de détection.

Chapitre Trois

Détails de réalisation

3.1 Fonctions principales

Les mesures de bruit magnétique sont des mesures à faible signal. Afin de pouvoir les réaliser, une grande rigueur s'impose pour limiter les sources de bruit externes. Deux principes fondamentaux doivent guider la conception : ne garder que l'indispensable— l'inutile et le superflu sont sources de problèmes— et rester simple. Les entorses à ces principes devront se justifier. Une d'entre elles, mettre en œuvre le dispositif décrit au chapitre précédent, sera malgré tout inévitable...

3.1.1 Protections diverses

La mesure de bruit demande des précautions : le signal est tellement ténu qu'un détecteur extrêmement sensible s'impose. Mais la capacité du SQUID de mesurer des signaux magnétiques microscopiques le rend **également** sensible à presque tout : *via* les déformations du champ magnétique local, il enregistre le mouvement de tout corps aux propriétés magnétiques non nulles, *via* le mouvement de la bobine de détection dans le champ magnétique local, il enregistre les vibrations transmises à la canne de mesure, *via* le changement de sa caractéristique, il enregistre tout changement de température du bain, servant alors de manomètre du circuit de récupération d'hélium ou de baromètre, *via* la variation de réponse en température de son pré-amplificateur, il enregistre les variations de température de la salle dans laquelle il se trouve, *via* les dérèglements de son électronique, il enregistre le nombre d'appel depuis les téléphones cellulaires du voisinage, ou le nombre de démarrage de puissants moteurs électriques...

Tous ces phénomènes ayant été constatés, diverses protections successives permettent au montage de travailler dans de bonnes conditions.

Le plateau de Saclay

Juste sous nos fenêtre, un synchrotron de dernière génération, SOLEIL, va voir le jour. **Avant** le début des travaux, il est possible de voir là une preuve d'un en-

vironnement peu perturbé, malgré la proximité de la région parisienne. Autoroutes, voies ferrés et aériennes passent à quelques kilomètres, mais le bassin sédimentaire retransmet suffisamment mal les vibrations... Il existe certes de meilleurs endroits, des laboratoires enterrés, utilisés exclusivement pour les mesures délicates, mais ils sont moins accessibles...

La cave

Au départ, cette expérience partageait une pièce au second étage de notre bâtiment avec un autre magnétomètre. A deux pas des bureaux et de la salle café, tout était parfait. Malheureusement, les baies vitrées orientées plein sud provoquent en été de fortes augmentations de température, l'hiver la coupure par le CEA du chauffage la nuit et le week-end provoque de brusques refroidissements. L'enregistrement du signal de l'expérience à vide pendant un week-end montrant une belle oscillation journalière, le dispositif expérimental déménagea au sous-sol. De plus, pour maintenir la température constante pendant les mesures, cette nouvelle salle dispose d'une climatisation. La stabilité de température au niveau du pré-amplificateur du SQUID (la partie la plus sensible à la température de la pièce, *a priori*) est alors très bonne : sur une durée typique d'enregistrement, de quelques heures, on observe des oscillations de 5–6 minutes, caractéristiques du travail de la climatisation, d'une amplitude de $0,05\,^{\circ}$C. La dérive typique sur la totalité de l'enregistrement est de $0,1\,^{\circ}$C.

De plus, en isolant l'expérience dans une salle qui n'a aucune autre utilisation, la mesure peut s'effectuer dans de meilleures conditions, puisque personne ne s'en approche pendant sa durée.

Isolation mécanique

Les vibrations transmises par le bâtiment sont minimisées en reposant directement le dewar sur les fondations, au sous-sol. De plus, pour réduire la sensibilité aux vibrations résiduelles, le dewar est posé sur 6 petits amortisseurs pneumatiques, gonflés à 3 bar. Les excitations mécaniques haute fréquence ne sont alors plus retransmises au dispositif expérimental. Si le montage est construit de la manière la plus rigide possible, ses modes propres ne peuvent plus être excités. Sans mouvements internes, protégé de l'extérieur, les bruits d'origine mécanique sont rendus négligeables.

La cage de Faraday

Le dispositif de mesure doit être protégé des perturbations électromagnétiques « hautes fréquences », que celles-ci soient dues aux téléphones portables, au démarrages de moteurs... Dans ce but, une cage de Faraday a été mise en place. Pour la partie basse, la successions des enceintes du dewar dont nous reparlerons par la suite remplit déjà vraisemblablement bien ce rôle : c'est pourquoi pour cette partie, quelques tours de tissu de cuivre se sont avérés suffisants. La partie haute a demandé

plus d'effort pour interdire à tous les fils de descente de servir d'antenne. La partie supérieure du dewar est donc enfermée dans une cage de Faraday en grillage fin de cuivre. Tous les cables de mesure, de contrôle de l'expérience doivent être filtrés, ce qui est effectué au niveau de l'entrée dans la cage de Faraday. A cet effet, une « porte » en cuivre massif supporte des boîtes à filtres HF, ayant une fréquence de coupure de 300 kHz. Toutes les masses sont également reprises au niveau de cette porte, évitant ainsi aux boucles de masse de se refermer dans des zones plus sensible.

Une exception toutefois, l'électronique du SQUID. Pour protéger tout son câblage « bas niveau » dans la cage de Faraday, sans y faire entrer les cables de l'électronique de commande, le pré-amplificateur est disposé au niveau de la porte. Il y est maintenu entre deux plaques de cuivres, vissées l'une à l'autre et serrant un peu de tissu de cuivre bloqué dans les interstices. Ce dispositif assure un très bon contact thermique du pré-amplificateur avec toute la cage de Faraday, dont l'inertie thermique contribue à la bonne stabilité en température décrite au paragraphe précédent. Le contact électrique quand à lui est limité par la couche de peinture recouvrant le blindage du pré-amplificateur. Cependant, au niveau des connections et des pas de vis, le tissu de cuivre s'immisçant dans tous les interstices assure une connection électrique satisfaisante.

Ecran de μ-métal

La première protection magnétique est assurée par un écran de μ-métal, qui canalise les lignes de champ externe sur toute la hauteur du dewar. Le μ-métal est un ferromagnétique doux, de très haute perméabilité ($\mu_r \approx 100\,000\mu_0$), et de très faible cœrcitivité. Sous champ faible, il est donc quasiment linéaire, concentrant et canalisant les lignes de champ, pour les faire déboucher au plus loin du système de mesure. Une simulation numérique [FEMM 99] montre que dans la géométrie utilisée, le cylindre de μ-métal de 2 mm d'épaisseur, profond de $1,5$ m et de 60 cm de diamètre, permet d'obtenir au niveau du système de mesure un champ résiduel de l'ordre du centième du champ statique externe. Ceci est cohérent avec les 10 mG mesurés sous le champ magnétique terrestre.

Dewar

L'étude de la phase verre de spin de $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ demande des température de l'ordre de 10 K : un bain d'Hélium est nécessaire, mais également suffisant. Toute la partie la plus sensible du dispositif expérimental est baignée dans le bain d'hélium (le SQUID, le circuit supraconducteur de mesure...) : les caractéristiques de toute cette partie sensible seront d'autant plus stables que le bain d'hélium liquide les environnant le sera. La nécessaire « stabilité » du bain d'hélium entraîne plusieurs impératifs :

- PRIMO, les dispositions usuelles pour garantir une faible consommation du bain d'hélium, qui évitent ainsi d'avoir un bouillonnement trop intense. Le vide d'isolement est longuement re-pompé à chaud avant chaque nouvelle campagne

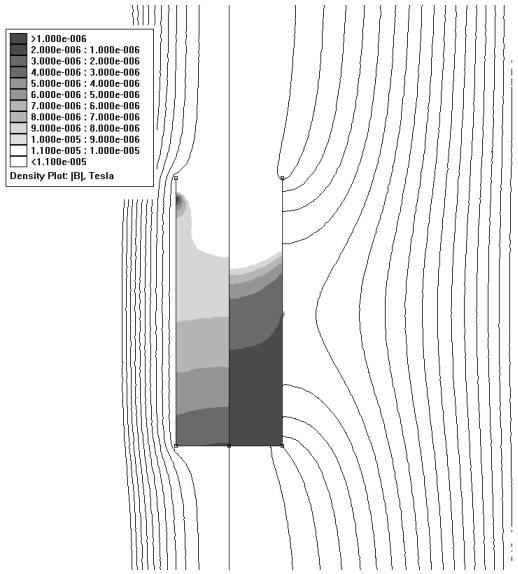


FIG. 3.1: Comparaison des écrans supraconducteur (à gauche) et de μ-métal (à droite) sous champ de 2 Gauss. La partie grisée correspond à une intensité du champ local au moins 20 fois plus faible que le champ externe, les lignes de champ montrent que les mécanismes en jeu sont totalement différents. La dimension choisie pour cette illustration correspond à l'écran de μ-métal utilisé.

de mesure, afin de faire disparaître toute trace d'hélium résiduel (les autres gaz sont moins gênant, « cryopompés » lors de la mise à froid), une garde d'azote en contact thermique avec un écran de cuivre limite le rayonnement thermique sur le bain d'hélium. Elle risque toutefois d'introduire des vibrations (l'azote a tendance à produire de grosse bulles...). L'écran de cuivre de la garde d'azote sert également de cage de Faraday pour toute la partie basse du Dewar.

- SECUNDO, le bain d'hélium est profond, de sorte de maintenir la partie sensible du montage loin de sa surface. D'autre part, la profondeur du bain d'hélium doit rester aussi constante que possible pendant la mesure : la surface du bain est grande, la réserve d'hélium a un grand diamètre ($\phi = 25\,\mathrm{cm}$ pour que, à consommation égale, la variation du niveau d'hélium soit la plus faible possible).
- TERTIO, les mouvements convectifs dans la partie basse sont limités. La partie basse du dewar a un faible diamètre ($\phi = 10\,\mathrm{cm}$), dans lequel il reste peu d'espaces libres. Cependant, entraver les bulles d'hélium qui cherchent à regagner la surface est néfaste, elles provoquent alors des fluctuations de densité, de pression qu'un dispositif sensible peut enregistrer. Toutes les cavités contenant de l'hélium disposent donc d'une évacuation vers le haut.

Il est possible d'obtenir une stabilité en température encore meilleure, et par la même occasion d'éviter tout bouillonnement, en conservant toute la partie sensible

du montage dans un bain d'hélium superfluide. En équilibre avec l'hélium normal, ce bain est maintenu à la température du « point λ », ce qui assure une température constante de $2,17\,\mathrm{K}$, quasiment invariante avec la pression [Diu 89]. La conductivité thermique infinie de l'hélium superfluide empêche alors tout bouillonnement, et maintient tous les circuits du montage à température constante. Un essai dans ce sens a été effectué, mais *maintenir* un niveau de superfluide constant s'est révélé difficile : *produire* du superfluide est aisé, il suffit de pomper sur une perte de charge suffisamment passante. Du superfluide se forme alors au niveau du point froid provoqué par la détente de Joule-Thomson de l'hélium dans cette perte de charge. La forte densité du superfluide provoque sa descente au fond du dewar, sa forte capacité calorifique lui permet d'atteindre le fond avant de s'être réchauffé : au fond du dewar, de l'hélium superfluide s'accumule. Maintenir un niveau constant nécessite par contre de pouvoir ajuster le débit de la perte de charge, qui ne peut plus n'être qu'un peu de poudre d'alumine pressée entre deux frittés, dans un petit tuyau de cuivre. Les résultats ayant été décevants dans l'intervalle de temps où le niveau de superfluide recouvrait toute la partie sensible, en demeurant en équilibre avec de l'hélium normal, cette voie a été (provisoirement ?) délaissée.

Ecran de plomb

Pour compléter l'action de l'écran de μ-métal, on utilise la supraconductivité de certains métaux, et principalement celle du plomb, supraconducteur de type I à champ critique relativement élevé ($H_0 = 803\,\mathrm{Oe}$, [CRC Handbook 99])dont la température de transition est de $7,20\,\mathrm{K}$, qui est très facile à usiner, et bon marché. Un premier écran de plomb est placé dans la partie basse du dewar, cylindrique ($\phi = 9,8\,\mathrm{cm}$, $l \approx 25\,\mathrm{cm}$), avec un fond légèrement bombé, qui limite ainsi les effets de champ *magnétisant*. Le rapport d'aspect de ce cylindre est le même que celui de l'écran de μ-métal, son effet sur le champ résiduel au niveau de l'échantillon est donc du même ordre de grandeur *a priori*. Le mode de fonctionnement d'un écran supraconducteur est toutefois totalement différent de celui d'un écran de μ-métal : les lignes de champ sont expulsées du volume supraconducteur par effet Meissner, et contournent donc l'écran (cf. figure 3.1). Un cylindre creux, sans fond, ne sert pas d'écran, mais est parfois utilisé pour maintenir un champ parfaitement constant, le flux le traversant doit rester à tous moments égal à sa valeur à l'instant où le cylindre transite vers la phase supraconductrice. Un fond à ce cylindre creux, en transitant, fait baisser le champ résiduel, expulsant le lignes de champ à l'extérieur du cylindre. L'effet de champ « magnétisant » permet néanmoins à quelques lignes de flux de subsister, de traverser l'écran, notamment au niveau des défauts (coups, soudures...).

Protéger le dispositif de mesure de lui-même

Au fond du dewar, un espace d'une vingtaine de centimètres de profondeur et d'une dizaine de centimètres de diamètre bénéficie de toutes les protections énoncées

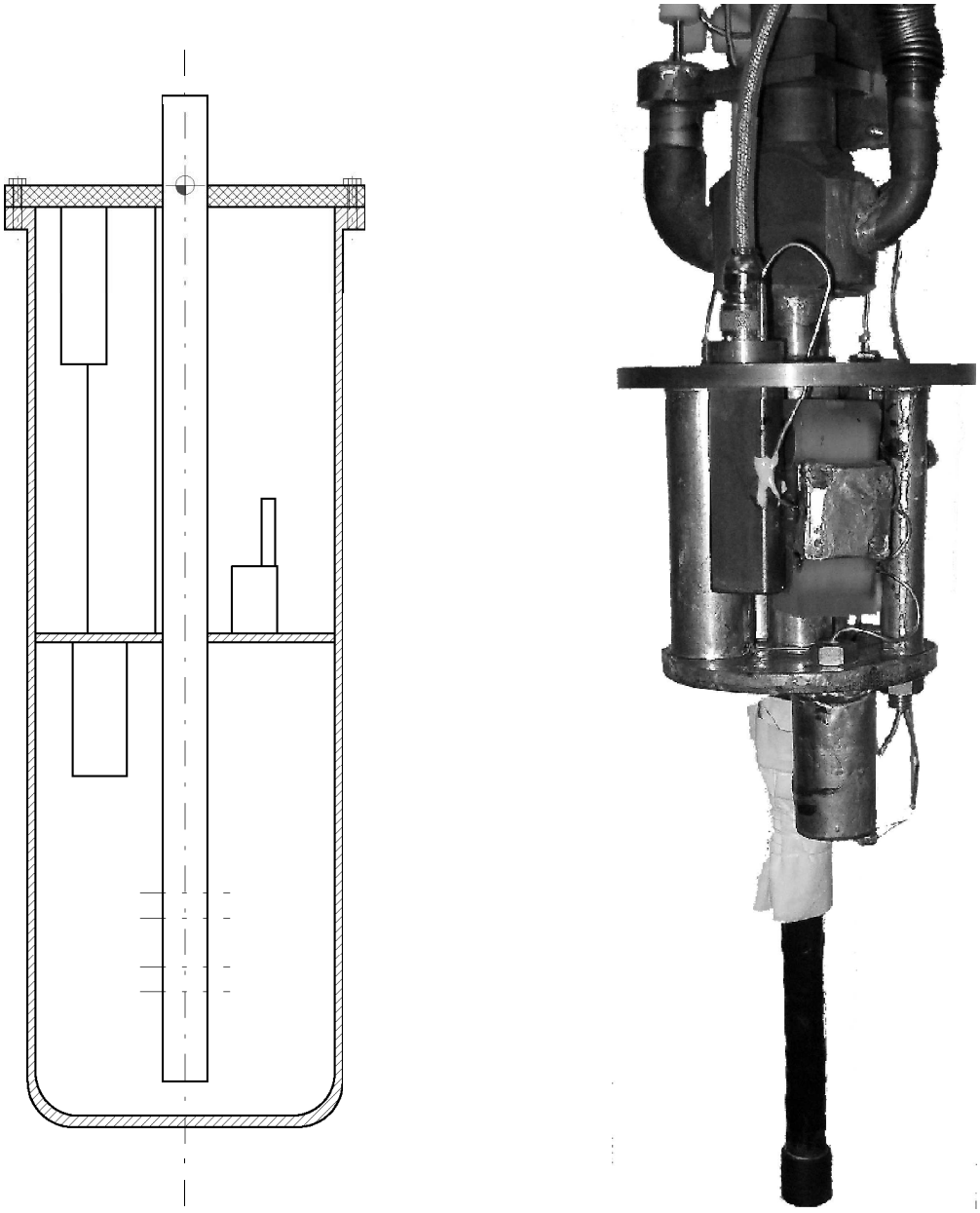


FIG. 3.2: Schéma simplifié et photographie du dispositif de mesure. Un cylindre fermé supraconducteur est centré sur le passage de la canne porte échantillon. Les enroulements du gradiomètre sont situés au niveau des traits mixtes horizontaux : la bobine de détection est seule dans la partie basse. Dans la partie haute, différents cylindres de plomb contiennent les autres parties du montage, le SQUID et son boîtier (en Niobium, de texture différente sur la photographie) sont fixés sur la plaque supérieure

jusque-ici. Dans cet emplacement à champ résiduel faible et stable, est installé le dispositif de mesure. Ce dernier constitue la partie basse de la canne de mesure. La partie sensible est contenue dans une boîte cylindrique supraconductrice, fermée en haut par un disque de niobium, et dont le fond et les parois externes sont en plomb. Seules quelques ouvertures existent, les passages de fils, le passage de la canne porte-échantillon — afin de pouvoir changer l'échantillon sans avoir à réchauffer le dewar, et avoir la possibilité de pomper ou injecter de l'hélium gazeux depuis l'extérieur—, et des passages pour les bulles d'hélium. L'espace entre les deux écrans de plomb (le premier au fond du dewar, le second suspendu à la canne de mesure) est rempli de polystyrène expansé, qui limite la convection d'hélium et évite les mouvements pendulaires de la canne par rapport au dewar.

Mais il ne faut pas oublier de protéger cet appareil de mesure contre lui-même : en effet, le schéma élaboré au chapitre précédent (cf. figure 2.3), comporte plusieurs bobines. Si elles s'influencent les-unes les autres, tout mouvement relatif sera une source de bruit supplémentaire... Pour cela, chaque élément distinct du dispositif est isolé au maximum des autres : le SQUID est conçu dans un écran de niobium (supraconducteur comme le plomb dans le bain d'hélium liquide, mais avec de meilleures propriétés mécaniques), chacun des dispositifs d'excitation (deux bobines concentriques, une supraconductrice et une en cuivre) est placé dans un cylindre recouvert d'une feuille de plomb, il en est de même pour tout le circuit, bobine de détection mise à part. Les liaisons entre les différents éléments se font par des paires de fils twistées passant dans des capillaires de plomb. Dans un premier temps, les jonctions entre les fils ont été réalisées sur un bornier en niobium. Les fils (NbTi) étant assez élastiques, les petites boucles au niveau du connecteur avaient tendance à vibrer, ce qui, avec un champ résiduel non nul, était une source de bruits mécaniques efficace. Ces jonctions vissées furent alors remplacées par des soudures par étincelage, sous atmosphère inerte. L'étincelle provoque simplement la fusion des fils, le contact reste donc parfaitement supraconducteur. Les jonctions entre les bobines de détection ou de compensation et la bobine d'excitation correspondante sont effectuées dans deux petits cylindres épais (avec fond) (2 mm) de plomb. Les tubes de plomb amenant les fils traversent des disques refermant ces cylindres. Ces cylindres sont enfin disposés horizontalement, de sorte à être perpendiculaires à l'axe suivant lequel le champ résiduel devrait avoir la plus forte projection. Ainsi, les boucles résiduelles sont réduites au maximum, sont dans un très faible champ résiduel, et les jonctions concernant le circuit de détection et celles concernant celui de compensation sont séparée. Les deux circuits sont connectés à nouveau par soudure, dans un troisième boîtier en plomb, où la bobine d'entrée du SQUID est connectée au reste par un contact vissé. Il ne reste donc plus maintenant que deux plots de contacts à vis, alors que la configuration de départ en comptait 6. De plus, ce connecteur est isolé dans un boîtier de plomb. Le principal défaut de ce montage est l'impossibilité de le démonter : la seule intervention légère est de déconnecter le SQUID du reste, ce qui a pour seul intérêt de tester le SQUID et son électronique de contrôle à vide, mais dans l'environnement de mesure...

Afin de protéger plus particulièrement la bobine de détection, celle-ci est isolée dans la partie basse du cylindre (cf. figure 3.2, la position des enroulement de la bobine de détection est symbolisée en trait mixte), séparée de tout le reste du circuit de détection là aussi par une feuille de plomb.

Géométrie des bobines

Le champ résiduel est aussi faible et stable que possible, grâce à l'utilisation des écrans de μ-métal ou supraconducteurs, mais il reste certainement non-nul. Il peut notamment se manifester lorsque les propriétés magnétiques de l'échantillon changent, lors de variations de température par exemple. Une manière de rendre la mesure du signal de l'échantillon insensible aux perturbations extérieures est de construire un détecteur, la bobine de détection en l'occurrence, qui ne mesure que de faibles contributions pour ces perturbations externes, en recueillant tout de même le signal de l'échantillon. Heureusement, le faible signal des fluctuations magnétiques spontanées de l'échantillon possède une caractéristique qui le distingue considérablement des fluctuations du champ magnétique dues à des perturbations externes : il est spatialement **inhomogène**. A part l'échantillon, la bobine de mesure est dans un environnement éloigné de toute source de champ magnétique : les surfaces conductrices les plus proches sont à environ 5 cm, le support physique de la bobine, en epoxy, est pratiquement amagnétique. Au niveau de cette bobine, le champ magnétique résiduel ne peut varier que faiblement dans l'espace proche. Dès lors, une bobine sensible uniquement aux termes d'ordre élevés de la variation spatiale du champ magnétique ne pourra que répondre faiblement au champ résiduel.

Dans un ensemble de deux enroulements identiques en opposition, un champ homogène a une contribution nulle. Dans la configuration géométrique des bobines de Helmholtz, lorsque les deux bobines sont séparés d'une distance égale à leur rayon, la contribution du 3^{me} ordre est également éliminée : on dispose alors d'un gradiomètre (du premier ordre), sensible principalement, et presque uniquement, au gradient du champ magnétique au centre des deux bobines. En remplaçant les deux bobines par deux gradiomètres, on obtient un ensemble de 3 bobines séparées d'un rayon, constituées de $(n, -2n, n)$ tours de fils respectivement. On dispose alors d'un gradiomètre du 2^{nd} ordre, sensible à la dérivé seconde du champ résiduel. En remplaçant les deux bobines d'un gradiomètre par deux gradiomètres du second ordre, on obtient un gradiomètre du troisième ordre, formé de $(n, -2n, 0, 2n, -n)$ tours de fils... La symétrie des enroulements implique l'élimination de toute composante paire du champ par ce type d'enroulement : en supprimant la sensibilité de la bobine à la dérivée seconde du champ, le dispositif obtenu est également insensible à toutes les dérivées paires du champ.

Le gradiomètre installé est du troisième ordre, avec un rayon de $5,5$ mm. Il est monté sur un tube creux en époxy, partie basse de l'enceinte sous vide dans laquelle est placé l'échantillon (cf. figure 3.2). En choisissant $n = 3$ et un fil en NbTi de diamètre $0,15$ mm on obtient une self-inductance du gradiomètre dans

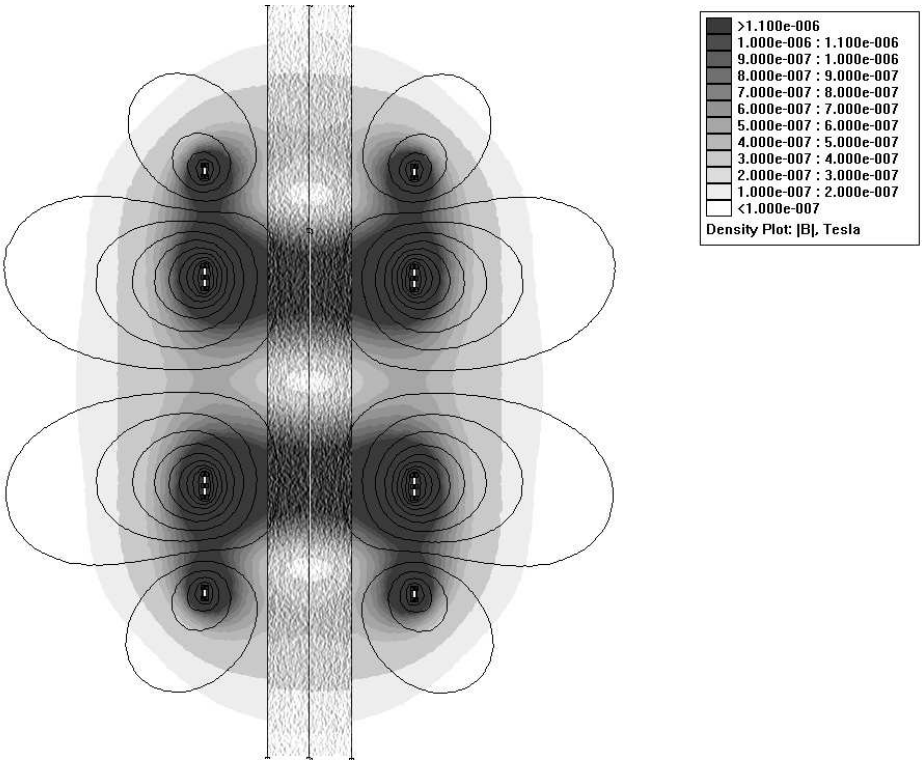


FIG. 3.3: Champ magnétique créé par le gradiomètre du troisième ordre utilisé, parcouru par un courant de $2,2\,\mathrm{mA}$, avec un échantillon paramagnétique de susceptibilité $\chi = 0,2$ centré à l'intérieur. Le niveau de gris indique le module du champ magnétique, quelques lignes de champ représentatives sont également représentées. Le gradiomètre, en tant que détecteur, est sensible à un champ de même structure : le champ résiduel aura une très faible contribution, car il est trop homogène. Les fluctuations spontanées sont isotropes et localement inhomogènes : la structure du champ de détection n'a que peu d'importance dans ce cas. Obtenu avec l'aide de FEMM [FEMM 99].

le vide de $1,39\mu$H (calculée en considérant simplement les 4 enroulements, puis en appliquant les corrections tenant compte du fil utilisé et des interaction entre enroulements [Grover 73]), proche de l'adaptation optimale à la bobine d'entrée du SQUID $2L_s = 1,2\mu$H, avec des self-inductances égales pour les bobines de détection et de compensation.

La structure gradiométrique permet donc de détecter les fluctuations magnétiques spontanées de l'échantillon, en annulant une grande part des contributions dues au champ résiduel. La carte de champ du gradiomètre (Figure 3.3) montre alors que le champ d'excitation utilisé pour les mesure de réponse est très inhomogène. Cependant, les champ utilisés lors de ces mesures sont très faibles, les mesures étant effectuées sous une excitation inférieure à 1 mOe (le courant excitateur est de l'ordre de $0,2$ mA). En conséquence, le système reste dans le domaine de la réponse linéaire, où réponse et excitation sont simplement proportionnels. De plus, dans l'échantillon de $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, la taille typique des grains est de 10μm, le champ est donc homogène sur chaque grain. L'inhomogénéité du champ sera donc sans conséquence sur la dynamique...

Le champ résiduel intervient principalement *via* l'échantillon, mais peut également introduire du bruit au niveau de chacune des inductance du dispositif de mesure. La principale est celle de compensation : elle est donc également choisie de géométrie gradiométrique. Protégée dans un blindage en plomb particulier, dans un environnement très stable thermiquement, elle est constituée simplement de 2 enroulements en opposition. La valeur obtenue de la self-inductance dans le vide est de $1,37\mu$H, valeur surévaluée, car le blindage en plomb relativement proche n'est pas négligeable.

Une dernière précaution : afin de limiter les interactions entre les différentes parties, toutes les paires de fil sont « twistées », et tout enroulement de fils est compensé au plus près par un enroulement en sens inverse.

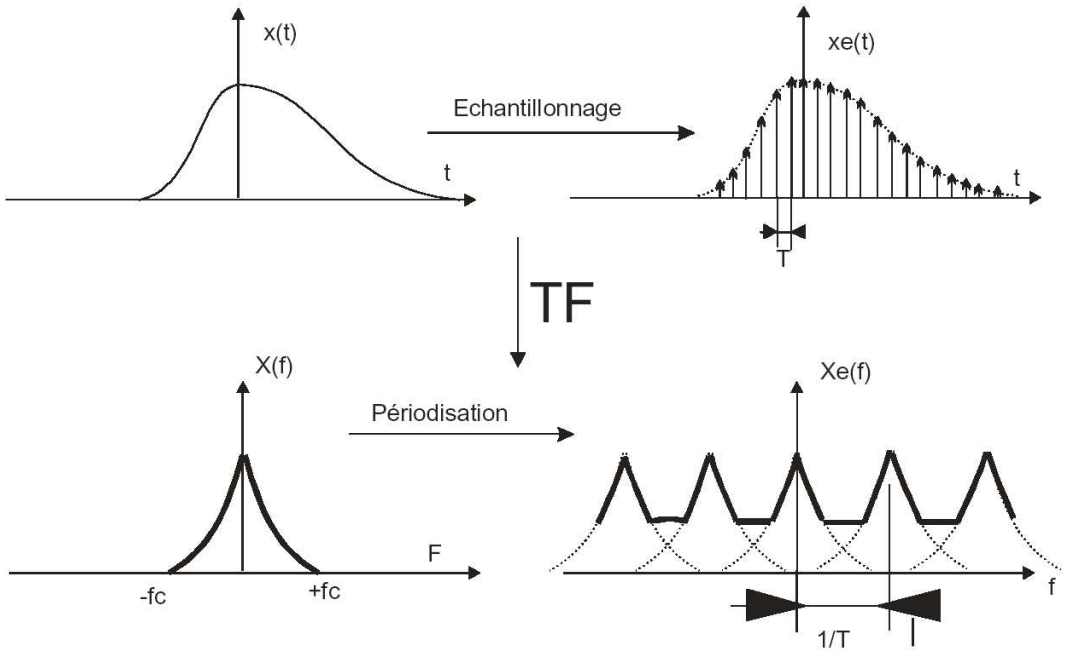
Filtrages

Protéger le système de l'extérieur est primordial, mais il est nécessaire également de pouvoir mesurer... La liaison entre la partie sensible du montage et l'extérieur est nécessaire ; il faut prendre un maximum de précautions pour que les fils de descente, en nombre aussi réduit que possible, ne fassent pas *entrer le loup dans la bergerie*. Un premier filtrage (entrant) aura donc pour mission de préserver le SQUID de toutes les interférences hautes fréquences qui dégraderaient ses performances. De plus, tout traitement numérique du signal nécessite de prendre des précautions sur la fréquence d'échantillonnage ; il est donc nécessaire de prévoir un filtrage des signaux de sortie avant leur conversion en signal numérique. En fait, ce traitement est effectué automatiquement par l'analyseur de spectre, qui filtre son signal d'entrée par un filtre anti-aliasing adapté à sa fréquence d'échantillonnage, 262 kHz. L'analyse spectrale se fait sur $102,4$ kHz, plage sur laquelle le filtre anti-aliasing est plat ; son atténuation est supérieure à 90 dB pour les fréquences supérieures à $159,6$ kHz, qui pourraient

apporter une contribution au spectre mesuré. Pour des fréquence d'acquisition plus basses (typiquement, les mesures sont effectuées avec un échantillonnage à 16 Hz), le signal est échantillonné par l'analyseur de spectre à 262 kHz, puis le signal numérique est ré-échantillonné pour obtenir un échantillonnage à la fréquence demandée. Le filtrage anti-aliasing analogique nécessaire est donc toujours à la même fréquence, il est complété si nécessaire par un filtrage numérique.

ALIASING

Dans la langue de Molière, il serait préférable de parler de repliement de spectre. Mathématiquement, l'échantillonnage à une fréquence ν se traduit par le produit du signal de départ par un peigne de Dirac, de période $T = 1/\nu$. La transformée de Fourier (TF) du signal échantillonné est donc le produit de convolution de celle du signal et de celle du peigne de Dirac. Cette dernière est également un peigne de Dirac, de période ν, la transformée de Fourier du signal échantillonné est donc la somme de transformée de Fourier du signal échantillonné décalées de $n\nu$, $n \in \mathbb{Z}$. A l'opération d'échantillonnage dans le domaine temporel correspond donc la périodisation du spectre.



Si le spectre de fréquence du signal initial s'étend au-delà de $[-\nu/2, \nu/2]$, la somme ne se réduira pas à un seul terme non-nul pour chacune des fréquences, il y a « repliement de spectre ». Si f_c est la fréquence la plus élevée du signal analysé, la condition à respecter (critère de Shannon) pour que le spectre de puissance

mesuré ne soit pas affecté par le repliement de spectre est :

$$\nu \geqslant 2f_c$$

Si ce critère n'est pas respecté, il faut soit augmenter la bande de fréquence analysable en augmentant la fréquence d'échantillonnage, soit passer au préalable le signal dans un filtre passe-bas, le filtre « anti-aliasing ».

Le filtrage des fils de descente est quant à lui plus artisanal. La cage de Faraday protège l'expérience principalement des hautes fréquences. Pour que celles-ci n'utilisent pas les fils de descente comme antenne, chacun d'eux est relié à la masse (la cage de Faraday) au niveau du passage dans la cage par un filtre HF ("Murata", filtre céramique avec une fréquence de coupure de 300 kHz). Pour les fréquences plus basse, un filtrage supplémentaire (coupure à env. 10 kHz), à base de composants linéaires passifs (Résistances, condensateurs, et tenant compte des self-inductances du circuit d'excitation) est implantée à basse température (boîte à filtres dans le bain d'hélium).

Enfin, un dernier filtre à été ajouté pour couper le signal d'attaque des mutuelles d'excitation à env. 100 Hz, ce qui permet de ne pas dépasser le slew rate du SQUID lors de la mise en place du champ. En effet, sans ce filtrage, la digitalisation du signal d'attaque provoque une successions de petits défauts de compensations qui provoquent des variations trop rapides de signal pour que le SQUID puisse les suivre.

3.1.2 Cryogénie

Le montage expérimental est conçu pour étudier notre échantillon de référence, $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$. Cet échantillon a le bon goût d'avoir une température de gel de $16,7\,K$, ce qui permet de se contenter d'un bain d'hélium comme source de froid, sans même avoir à le pomper. Pour pouvoir faire varier la température de l'échantillon, celui-ci est contenu dans un vide d'isolement, maintenu par une pompe à charbon actif dans tout le tube central du dispositif (cf. schéma 3.2).

Canne porte-échantillon

Afin de pouvoir le mettre en place ou l'extraire de la bobine de détection, l'échantillon est vissé au bout d'une canne pouvant coulisser verticalement en étant manœuvrable depuis l'extérieur. La partie basse de la canne comporte une partie en epoxy, afin d'isoler thermiquement l'échantillon et le porte-échantillon du reste de la canne. Le porte-échantillon, en cuivre, supporte le dispositif de régulation de température. D'une part, il est connecté thermiquement au bain d'hélium par un fil de cuivre au niveau du « point froid ». Ce fil de cuivre ($\phi = 1\,mm$), enroulé autour de la canne porte-échantillon est connecté à son autre extrémité à une pièce en cuivre

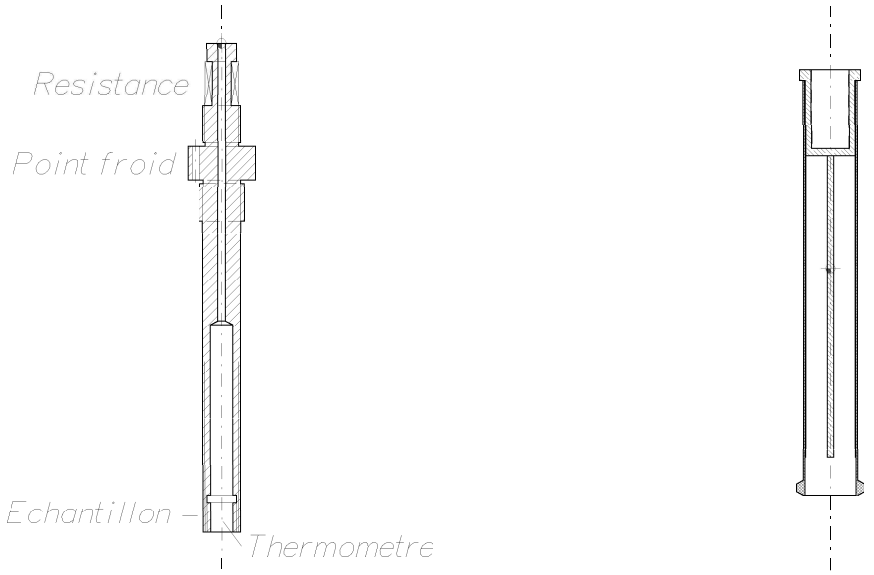


FIG. 3.4: Schémas du porte-échantillon et de l'échantillon de $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$. L'éloignement entre les enroulements de la résistance de régulation de température et l'échantillon assure que les courants de chauffage ne seront pas détectés. La surface intérieur du cylindre porte échantillon et l'âme de cuivre limitent les gradients de température le long de l'échantillon.

en contact avec le bain d'hélium. L'enroulement permet le coulissement, les spires s'écartant lorsque la canne est baissée.

D'autre part, la régulation est assurée par une résistance de manganin enroulée sur la partie haute du porte-échantillon. Cette position, loin de l'échantillon, permet notamment de limiter l'influence des courants de chauffage sur la bobine de détection.

Enfin, une vis en cuivre évidée referme le bas du porte échantillon. Le thermomètre de la régulation de température est collée sur cette vis, au plus près de l'échantillon. Ce thermomètre (« CERNOX ») est une résistance à base de céramique, à calibrer avant utilisation. Le calibrage réalisé, mal adapté aux basses température, a malheureusement entraîné la nécessité d'une nouvelle évaluation de la température de l'échantillon, obtenue en utilisant l'échantillon de cuivre.

L'échantillon

L'échantillon est vissé sur le porte échantillon précédemment décrit. L'échantillon de cuivre est simplement taraudé pour cela. La conductivité thermique du cuivre étant très importante et les pertes (uniquement par rayonnement) faibles, les gradients de température sont négligeables.

La préparation de l'échantillon est plus délicate pour $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$. Pour les mesures présentées ici, nous avons repris celui utilisé par Ph. Réfrégier au cours de sa thèse [Réfrégier 87a]. La fine poudre est enduite du minimum nécessaire de graisse

à vide pour assurer un mélange homogène et un bon contact thermique entre grains. Cette pâte est ensuite introduite et tassée dans un cylindre en epoxy dont la surface interne est recouverte de coil-foil (cf. figure 3.4). Le coil-foil est une nappe de fins ($\Phi = 0,06\,\mathrm{mm}$) fils de cuivre, isolés par du vernis, et disposés suivant les génératrices du cylindre. Il permet de profiter de la haute conductivité thermique du cuivre sans permettre le développement de courants de Foucault autour de l'échantillon. Une âme constituée d'un fil de cuivre permet encore d'accroître le contact thermique, tout en ayant peu d'influence sur les mesures, car le diamètre de ce fil de cuivre ($0,8\,\mathrm{mm}$) est petit par rapport au diamètre des bobines de détection ($11\,\mathrm{mm}$). Le tout est recouvert de mylar aluminisé qui limite les pertes par radiations, limitant encore le gradient de température le long de l'échantillon.

3.2 Performances

La mise en place des différentes protections permet d'obtenir un milieu suffisamment protégé pour effectuer les mesures. Il est possible d'y introduire un échantillon, dont la température peut être ajustée. Vérifions les performances du dispositif, afin d'en connaître les limitations.

3.2.1 Régulation en température

La précision de la régulation de température est de l'ordre de $3\,\mathrm{mK}$ dans les conditions expérimentales. Ce chiffre correspond au bruit mesuré au niveau du thermomètre, et est nettement supérieur à son bruit propre (sans régulation de température, ce bruit disparaît, le bruit résiduel est inférieur à $1\,\mathrm{mK}$. Il est possible de baisser ce bruit de régulation thermique, mais au prix de certaines concessions :

- En changeant le réglage des paramètres de régulation (PID). Une meilleure régulation entraîne des temps de réponse plus lents, donc une moins bonne définition de l'âge du système. Cette solution est envisageable pour étudier des systèmes ergodiques, ou si les temps étudiés sont suffisamment longs.
- En rapprochant le thermomètre de la résistance de chauffage. La durée entre une demande de la régulation et l'effet sur le capteur étant plus court, la régulation est plus réactive, et peut être plus efficace. En éloignant le thermomètre de l'échantillon, son indication devient de moins en moins fiable (la température de l'échantillon est intéressante, pas celle du porte-échantillon !), et en approchant la résistance de chauffage de l'échantillon, la distance entre cette résistance de chauffage et la bobine de détection diminue nécessairement. On risque alors de mesurer les fluctuations des courants de régulation de température lors des mesures de fluctuations spontanées...

Le thermomètre de régulation est mal calibré à basse température, d'où la nécessité de son étalonnage par les mesures de spectres de bruit (cf. § 2.4.2), mais il est stable et reproductible : la température obtenue par son étalonnage d'origine pour

l'hélium liquide est systématiquement de $3,690\,\mathrm{K}$.

Une dernière erreur pourrait venir biaiser les résultats : le thermomètre se situe au-dessus de l'échantillon. Sa température est par conséquent *légèrement* supérieure à celle de l'échantillon. Le gradient de température de l'échantillon peut être évaluée très grossièrement à $30\,\mathrm{mK.m^{-1}}$ pour une température de $25\,\mathrm{K}$, dans le cas de $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$. L'erreur due aux différentes propriétés thermiques des échantillons est donc négligeable lorsque la température est stable.

3.2.2 Rapport signal/bruit

Les mesures de corrélations à obtenir doivent permettre l'étude d'une phase vitreuse dans un régime non-stationnaire, ce qui impose d'obtenir des mesures telles que les plus grandes différences de temps $t - t_w$ soient très supérieure à l'âge du système étudié, t_w. La comparaison entre des mesures avec échantillon et sans échantillon permet d'évaluer la limite supérieure des différence de temps accessibles raisonnablement. Pour cette étude de rapport signal/bruit, je présenterai les résultats sous forme spectrale plutôt que dans le domaine temporel, suivant ainsi une longue tradition en électronique et en traitement du signal.

A basses fréquences, la densité spectrale de bruit des verres de spins diminue avec l'âge du système, comme la partie dissipative de la susceptibilité harmonique : si une mesure de fluctuations est possible sur un système « vieux », elle le sera *a fortiori* sur un système « jeune », puisque les fluctuations y sont plus importantes. Les mesures préalables peuvent donc être effectuées dans le régime quasi-stationnaire dans lequel l'analyse harmonique est utilisable.

Les résultats obtenus, sont représentés sur la figure 3.5. Les spectres reportés sont obtenus pour une part, à haute fréquence, en moyennant un grand nombre (typiquement une centaine) de spectres enregistrés successivement, et d'autre part à basse fréquence à partir d'un long enregistrement, sur lequel les résultats obtenus par transformée de Fourier rapide sont lissés, en calculant la moyenne des amplitude de bruit sur un intervalle de largeur proportionnelle à la fréquence. Une dernière étape de lissage sur des points adjacents est éventuellement ajoutée lors de la représentation graphique : le but n'est pas de faire une mesure quantitative du bruit, mais d'obtenir un graphique lisible. Il a donc été simplement vérifié que les moyennes successives semblent raisonnables, laissant encore apparaître les accidents significatifs, et supprimant uniquement une information inexploitable pour améliorer le dispositif.

Quelques remarques sur ces résultats :

- POUR LE CUIVRE : Le rapport signal sur bruit est très important autour de la fréquence caractéristique du barreau étudié : 2 décades sur l'amplitude de bruit correspondent à un facteur 10000 sur la puissance de bruit, ce qui permettrait d'utiliser ce thermomètre dans de bonnes conditions jusqu'à quelques milliKelvin, malgré un facteur de remplissage qui n'est pas énorme (le diamètre l'échantillon est de $5\,\mathrm{mm}$, celui des bobines de $11\,\mathrm{mm}$...). Il est donc envisageable d'optimiser ce dispositif pour obtenir un thermomètre absolu pour les

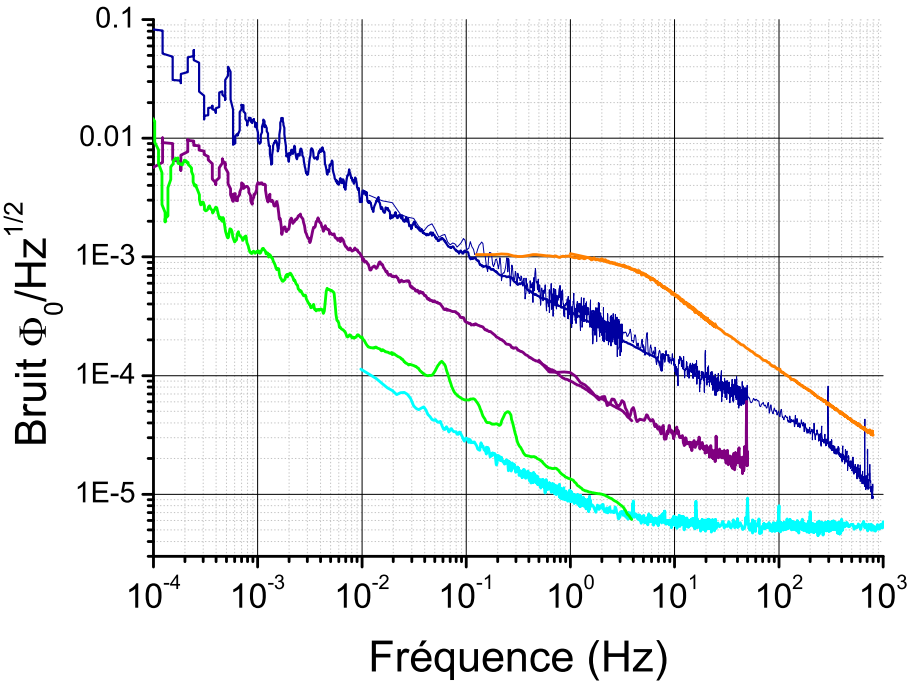


FIG. 3.5: Spectres des amplitudes de bruit mesurées. De bas en haut, à 1 Hz : le SQUID est déconnecté du reste du dispositif expérimental ; le montage complet, sans échantillon ; échantillon de $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, à une température de $4,2\,K$; le même, à une température de $13,3\,K$; l'échantillon de cuivre, à $4,2\,K$.

très basses températures.

- POUR LE BRUIT À VIDE : l'enregistrement de la trace ayant permis d'obtenir ce spectre a été effectué après un run d'enregistrement d'un mois. Les enregistrements pris « rapidement » après la mise à froid du dewar (*i.e.* dans les quinze premiers jours...) présentent en effet un bruit sensiblement supérieur, avec quasiment un facteur 3 sur l'amplitude de bruit à 1 mHz. Cette lente relaxation du bruit est attribuée au piégeage sur des défauts de lignes de flux traversant les écrans supraconducteurs. La dynamique de ces lignes de flux devient de plus en plus faible, soit parce qu'elles finissent par disparaître, soit parce qu'elles trouvent des positions plus stables. Quelques bruits caractéristiques apparaissent également sur ce spectre. A 4 mHz, le pic correspond à l'oscillation de la régulation de température de la salle (cycles de réchauffage/refroidissement de 4–5 minutes). Les bulles formées dans l'enceinte supraconductrice contenant le dispositif de mesure semblent responsables du pic autour de 600 mHz, et de ses harmoniques : il était plus prononcé dans un premier temps, alors que la sortie des bulles d'hélium n'avait pas encore été prise en compte, et sa fréquence est légèrement modifiée lorsque les échanges thermiques entre le bain d'hélium et la canne centrale varient.
  Plus globalement, les différentes sources de bruit, en s'additionnant, provoquent une augmentation du spectre de puissance de bruit à vide suivant plus ou moins bien une loi en $1/f^x$, à partir du niveau de bruit blanc du SQUID, qui est atteint pour quelques Hertz. L'électronique du SQUID impose une valeur minimum pour x, légèrement supérieure à 1, que l'on retrouve quasiment sur le spectre de bruit à vide enregistré ici.
- POUR L'ÉTUDE D'UN VERRE DE SPIN : Le spectre de puissance de bruit enregistré avec le verre de spin croît, à toutes les températures, en $1/f^{1-\alpha}$, donc plus lentement que le spectre basse fréquence du montage à vide. Afin de calculer une fonction d'autocorrélation décrivant le verre de spin, et pas le bruit du dispositif expérimental, nous avons limité l'analyse à un domaine de temps où le spectre de puissance de bruit de l'échantillon est **au moins** 20 dB plus important que celui du montage à vide. La figure 3.5 indique que ce critère est vérifié pour des fréquences supérieures à 1 mHz à $4,2$ K, limite qui décroît encore à plus haute température.

Dans sa configuration finale, le dispositif expérimental permet donc de mesurer des fonctions d'autocorrélation ayant une différence de temps supérieure à 1000 s. Cette limite est la valeur minimale pour étudier le régime fortement vieillissant d'un verre de spin : si l'âge du système est défini à 10 s près, avoir un âge connu précisément nécessite $t_w \approx 100$ s, et le régime ne sera fortement vieillissant que dans la limite $t - t_w \gg t_w$. Mais cette différence de temps est en pratique également très proche de la valeur maximale acceptable, puisque le temps de chaque série d'enregistrement est déjà très long (1–2 mois, de par la nécessité de répéter la mesure un grand nombre de fois).

3.3 Procédures de travail

Les performances du dispositif expérimental permettent de mesurer *a priori* la fonction d'autocorrélation de $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ sur des temps suffisamment long pour étudier le régime vieillissant. Quelques détails non triviaux du protocole expérimental sont cependant indispensables pour pouvoir obtenir les résultats escomptés. Je me limiterai ici aux principaux d'entre eux.

3.3.1 Trempe

La problématique

L'étude du vieillissement d'un verre de spin impose de connaître son âge. La naissance de la phase vitreuse coïncide avec le passage du verre de spin sous sa température de gel, mais il a été démontré sur les verres de spins que seule la descente en température sur les derniers Kelvin intervenait dans les propriétés mesurées (cf. figure 1.5). Dans le vide cependant, le contact thermique avec le point froid est trop faible pour assurer une descente en température suffisamment rapide sur ces derniers degré cruciaux. De plus, l'échantillon étant volumineux, et en contact thermique par un seul point à la régulation de température, un refroidissement rapide par conduction entraînerait de violents gradients de température au sein de l'échantillon.

La solution retenue.

Pour réduire la durée de la trempe et limiter les gradients de température, on chauffe la pompe à charbon pendant quelques secondes (4–5 secondes typiquement). Le vide d'isolement est alors brisé jusqu'à ce que le charbon actif ait ré-adsorbé l'hélium dégagé pendant le chauffage, et l'échantillon voit sa température chuter rapidement. En dosant au mieux la quantité de gaz injectée et la réponse de la régulation de température, la température chute de quelques Kelvin et se stabilise à la température de travail en une vingtaine de secondes au plus, ce qui laisse une incertitude de l'ordre de 10 s sur l'âge du système.

Ce procédé pose cependant un petit problème : en cassant le vide d'isolement, la source froide n'est plus simplement le contact vissé en cuivre, loin du système de détection, et notamment hors de l'enceinte de plomb, mais toute la surface du tube contenant l'échantillon. Si l'échange de chaleur est important, des bulles de gaz naissent, les flux convectifs autour du SQUID changent, ce qui provoque une dérive légère du signal. Ceci nous pousse à limiter au maximum l'usage du gaz pour le refroidissement, et donc à préférer une première étape de descente lente en température, sous un vide poussé.

Finalement, un trempe typique se déroule en trois temps (cf. figure 3.6) :

1. La descente en température commence lentement (typiquement : $0,2\,\mathrm{K.min^{-1}}$), de la température de départ, supérieure à T_g, jusqu'à $T + 3\,\mathrm{K}$, où T est la température finale. La lenteur cette première étape est cruciale : d'une part,

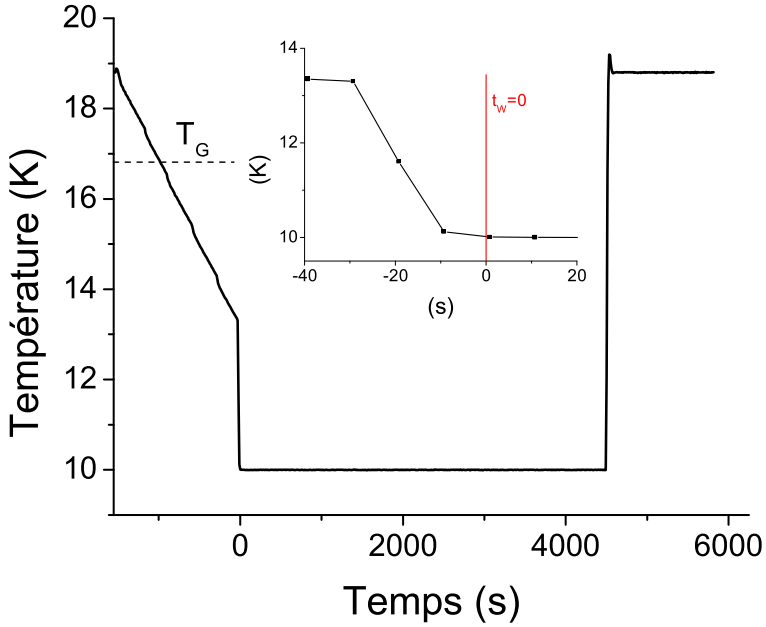


Fig. 3.6: Température de l'échantillon au cours du temps pour la mesure à $T = 10\,\mathrm{K}$. Après une lente descente de $T_i > T_g$ à $T + 3\,\mathrm{K} = 13\,\mathrm{K}$, une trempe rapide (en insert) est réalisé. Le chauffage de la pompe à charbon dure ici 3 s, près de l'instant $t = -30\,\mathrm{s}$. Les temps ont pour référence « la naissance du verre de spin à 10 K », les mesures de température sont enregistrées toutes les 10 s

elle limite les gradients de température qui se développent dans l'échantillon ; d'autre part, elle permet la thermalisation de l'ensemble de la canne porte-échantillon.

2. Pendant quelques secondes, la régulation de température est stoppée, le vide d'isolement rompu, ce qui entraîne un refroidissement rapide et homogène de l'échantillon.
3. Le gaz d'échange est ré-adsorbé, la régulation de température maintient l'échantillon à la température de consigne.

Une fois ce protocole de trempe réglé, il est utilisé à la fois pour les mesures de bruit et de relaxation. Ainsi, toute influence de ce protocole sur les résultats influe sur les deux grandeurs simultanément : quelle que soit cette influence, la comparaison entre les deux grandeurs reste pertinente.

Un cas particulier : la mesure à $4,2\,\mathrm{K}$

La mesure à $4,2\,\mathrm{K}$ est impossible en utilisant uniquement comme contact thermique avec le bain d'hélium le point froid du porte-échantillon : l'équilibre entre ce contact thermique et l'apport de chaleur depuis l'extérieur par la canne porte-échantillon est obtenu pour une température avoisinant 6 K.

Casser le vide d'isolement autour de l'échantillon permet de le refroidir davantage, jusqu'à la température du bain d'hélium. Cette température est alors la seule utilisable en pratique : avec un chauffage en un point et un contact thermique fort et isotrope avec la source de froid, les gradients de température le long de l'échantillon seraient trop importants.

Dans le cas de mesures à $4,2\,\mathrm{K}$, le protocole de trempe est donc simplifié : l'échantillon est chauffé au-dessus de T_g dans un vide poussé (pompe à charbon active). Puis le chauffage est coupé, le vide d'isolement cassé en chauffant légèrement la pompe à charbon. La température de l'échantillon décroît alors exponentiellement vers la température seuil, celle du bain d'hélium.

Dans ce cas, la trempe est très rapide (env. $30\,\mathrm{s}$ pour passer de T_g à $T_\infty + \epsilon = T_\infty + 15\,\mathrm{mK}$), mais une (exponentiellement) lente dérive subsiste.

3.3.2 Mesure de bruit

Le calcul de la fonction d'autocorrélation d'un système non-ergodique demande le traitement de nombreuses réalisations comparables. En diffusion de la lumière, il est possible d'enregistrer simultanément le signal en des milliers de points équivalents mais totalement décorrélés les uns des autres (technique de « multi-speckle » [Cipelletti 99]). Avec un unique détecteur, une attention particulière doit être portée à la reproductibilité de chacune des mesures, afin de rendre minimal le bruit dû à la variabilité de l'expérience.

Une mesure

Pour autoriser la comparaison d'une mesure avec les autres, l'enregistrement des données commence depuis un point de référence, à haute température $T_{START} > T_g$.

Une fois cette référence enregistrée, le protocole de trempe défini au paragraphe précédent est enclenché : la température est abaissée jusqu'à la température de travail, dans un premier temps lentement, par conduction *via* le point froid, puis rapidement, en cassant pour quelques secondes le vide d'isolement. L'instant de fin de la procédure de trempe marque la naissance de notre système vitreux : il est enregistré.

Les fluctuations spontanées sont alors enregistrées pendant un durée suffisamment longue pour pouvoir calculer par la suite la fonction d'autocorrélation : pour pouvoir étudier la fonction d'autocorrélation pour $t_w = 10000\,\mathrm{s}$ et $t - t_w = 2000\,\mathrm{s}$, ce sera un peu plus de $12000\,\mathrm{s}$...

Enfin, pour vérifier qu'il n'y a pas eu de dérive anormale pendant l'enregistrement, celui-ci est poursuivi jusqu'au retour dans l'état de départ, à la température T_{START}. Il faut à cette température attendre non seulement que le thermomètre ait atteint la température de consigne, mais également que les (forts) gradients de température dus au chauffage aient disparu pour retrouver l'état de référence.

Entre les deux états de référence, au départ et à la fin, le signal est enregistré, pour, *a posteriori* mais avant le traitement des data, vérifier qu'aucun incident n'a perturbé la mesure.

Un run

Réaliser une mesure de bruit est délicat, en réaliser 300, exploitables ensemble, l'est encore plus. Dans toutes les mesures délicates à basse température, il est préférable, si possible, de thermaliser le dispositif à la température de travail avant de commencer la mesure. Dans les verres de spin, cela se traduit souvent par une première phase relativement longue de préparation du dispositif expérimental à la température de travail, puis un rapide réchauffement au-dessus de T_g afin de réinitialiser l'échantillon, avant de rapidement redescendre à la température désirée. Cette procédure permet de s'affranchir de problèmes d'histoire thermique du cryostat : certaines parties peuvent être longue à thermaliser et influencer indirectement la mesure.

Pour que l'histoire thermique pour l'ensemble du cryostat soit la plus proche possible d'une expérience à l'autre, les cycles d'enregistrements de la mesure, qui sont automatisés et commandés par PC, sont enchaînés sans discontinuer pendant la durée d'acquisition d'une série d'expérience, soit souvent pendant plus d'un mois. L'excitation thermique est ainsi périodique, après un transitoire de quelques cycles, le cryostat atteint un régime stationnaire.

Pendant les remplissages en fluides cryogéniques, le système est naturellement inopérant. Les cycles d'acquisition ne sont toutefois pas interrompus. Les données ne sont certes pas enregistrées, mais les cycles thermique continuent afin de retrouver au plus vite l'état d'équilibre. Il y a ainsi toutes les 48h l'équivalent de 4–5 heures de mesure « à vide ».

3.3.3 Mesure de réponse

Aimantation thermo-rémanente

La mesure de réponse est beaucoup moins délicate que celle de bruit, les problèmes rencontrés sont moins difficiles à résoudre.

Comme la mesure se fait également par simple enregistrement du signal de l'échantillon, il est également nécessaire de réaliser l'enregistrement en prenant une référence à haute température $T_{START} > T_g$, sous champ connu (nul, par exemple), et de revenir dans la même configuration à la fin.

La mise en œuvre se fait suivant la procédure décrite au paragraphe 2.2.3 : pour une excitation imposée sur la branche de compensation, des essais préliminaires permettent de régler l'excitation de la branche de détection pour minimiser la valeur du courant dans la bobine d'entrée du SQUID. L'aimantation field-cooled du verre de spin étant relativement stable en température et très stable dans le temps, le courant i_0 d'excitation reste constant pendant toute la procédure, la fonction

de réponse étudiée est donc bien équivalente à la mesure classique d'aimantation thermo-rémanente.

L'ajustement de l'excitation de la branche de détection ne permet pas d'obtenir immédiatement la valeur de l'aimantation sous champ, même en unités arbitraires. Pour pouvoir évaluer cette grandeur, une différence entre deux expériences, faites avec et sans échantillon, mais avec les mêmes paramètres d'excitation est effectuée. Cette mesure n'est pas indispensable, une mesure spécifique ayant permis d'obtenir indépendamment la grandeur manquante, la susceptibilité field-cooled, mais elle permet de vérifier notamment que le courant d'excitation est bien celui prévu. De plus, pour prendre en compte l'effet du champ résiduel lors des changements de température, une courbe de référence est enregistrée sous excitation nulle, mais avec échantillon. Ces différentes mesures permettent donc de connaître toutes les grandeurs caractérisant les mesures de relaxation, dans les unités expérimentales de mesure.

Retour sur le Cuivre

Les mesures sur le cuivre ont été réalisées avec un protocole expérimental équivalent, mais simplifié.

- POUR LES MESURES DE BRUIT, la fonction d'autocorrélation est calculée par transformée de Fourier rapide sur des enregistrements de 2 s
- POUR LES MESURES DE RELAXATION, le réglage de l'excitation de la branche de détection permet d'obtenir directement les valeurs nécessaires. L'excitation imposée est un créneau basse fréquence (0, 05 Hz), entre deux excitations, les courants de Foucault résiduels sous champ constant pendant 10 s deviennent négligeable. La valeur seuil atteinte correspond donc à une aimantation nulle, et permet de se dispenser de toute autre mesure d'étalonnage.

3.4 Améliorations possibles

Ce dispositif a été conçu à partir de l'expérience acquises lors de précédentes mesures de bruit, et a bénéficié du « recyclage » des anciens montages pour partir sur des bases éprouvées, en adaptant de nouvelles fonctions à une structure préexistante. L'expérience acquise pendant ce travail de thèse permet de proposer de nouvelles améliorations à apporter, qui permettraient peut-être de gagner encore un peu de rapport signal/bruit, et certainement une plus grande simplicité d'utilisation. Il serait alors envisageable d'étudier des échantillons au signal plus faible, ou de mettre en œuvre des protocoles de mesure plus complexes...

3.4.1 Isolation mécanique

L'isolation actuelle par les amortisseurs semble satisfaisante, mais elle ne protège le dispositif expérimental que des vibrations venues de l'extérieur. Les fluides

cryogéniques sont toujours en ébullition, il constituent donc une source de vibration *interne*, contre laquelle les amortisseurs pneumatiques ne sont d'aucun recours. L'azote, plus visqueux, plus dense, et formant de grosses bulles, génère plus de vibration que le bain d'hélium. Deux stratégies peuvent être adoptées pour réduire son pouvoir de nuisance. La première serait de favoriser la multiplication de petites bulles par un traitement spécifique des parois ou le remplissage de la garde d'azote par un matériaux très poreux. La seconde, plus radicale, serait d'utiliser un dewar sans garde d'azote, isolé du rayonnement thermique à 300 K par une succession de feuille de superisolant (du mylar aluminisé qui réfléchit la majeur partie du rayonnement thermique).

3.4.2 Positionnement de l'échantillon

Le réglage de la position de l'échantillon est réalisé actuellement en faisant coulisser *manuellement* la canne porte-échantillon centrale. Le centrage optimum de l'échantillon est recherché en mesurant sa réponse dans le champ résiduel à un créneau en température de grande période (pour que l'échantillon puisse atteindre l'équilibre thermique). Une recherche systématique permet de déterminer la position optimale à 1/10 mm près, un peu de chance permet ensuite d'obtenir le réglage définitif.

Un réglage plus fin de la position de l'échantillon serait préférable, tout en gardant de préférence la possibilité de le sortir des bobines. Idéalement, le dispositif de réglage serait relativement proche de l'échantillon, afin que sa position ne puisse être modifiée par la dilation de la partie haute de la canne. Un dispositif permettant de bloquer la canne centrale en partie basse après un premier réglage grossier, et permettant ensuite un ajustement fin de la position de l'échantillon par une vis micrométrique reste à concevoir...

La possibilité offerte par le dispositif actuel de canne porte échantillon de retirer l'échantillon à froid n'est pas nécessaire, et est même déjà caduque depuis le déménagement du montage expérimental au sous-sol : il manque en effet une vingtaine de centimètres de hauteur de plafond... Les mesures sur chaque échantillon sont suffisamment longues pour que le réchauffage complet du dewar ne soit pas très pénalisant (pour $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, les mesures auront duré plus de six mois en continu, sans compter les étapes préalables de mise au point...).

3.4.3 Ecrantage

Le champ résiduel obtenu est faible et stable, mais ses effets, notamment lors des changement de température de l'échantillon, sont toujours gênants. L'introduction d'un écran supplémentaire de μ-métal dans le bain d'hélium permettrait peut-être de rendre ce champ résiduel encore plus faible. A basse température, la cœrcivité du μ-métal est encore plus importante qu'à température ambiante, son efficacité est donc augmentée. Un sandwich d'écrans μ-métal/plomb/μ-métal/plomb devrait être

particulièrement intéressant, le premier écran de plomb stabilisant principalement un champ résiduel canalisé par le second écran de μ-métal pour permettre au dernier écran supraconducteur de parfaitement protéger l'échantillon...

3.4.4 Thermalisation

Le réglage du protocole de trempe de l'échantillon est, avec le positionnement, le second réglage délicat du dispositif expérimental actuel. Le chauffage de la pompe à charbon casse actuellement le vide d'isolement non seulement au niveau du porte-échantillon, mais également sur toute la hauteur de la canne porte-échantillon. L'efficacité de ce refroidissement varie en conséquence avec le niveau d'hélium, la durée typique de la descente sur les derniers Kelvin décroît ainsi régulièrement entre deux transferts. Cette déviation est faible, de l'ordre de 1–2 s, il serait préférable qu'elle le soit encore davantage.

Une solution idéale serait de pouvoir casser le vide d'isolement seulement au fond du dewar, ce qui suppose de réaliser un joint étanche à basse température autorisant la canne de mesure à coulisser, ce qui n'existe malheureusement pas encore.

De plus, les mesures de réponse ont montré que des protocoles complexes en température peuvent aider à mieux comprendre les phases vitreuses. Les protocoles réalisables dans notre montage sont malheureusement à sens unique : le refroidissement, moyennant quelques journées de mise au point, peut être contrôlé de manière satisfaisante. Par contre, le réchauffement se fait actuellement par conduction thermique, la résistance de régulation amenant la chaleur en un point unique. Les gradients de température sont donc inévitables, le réchauffement dans l'échantillon n'est pas homogène. Si le seul but est de « ré-initialiser » le système en passant au dessus de T_g, ça ne pose pas de problème. Mais il ne faut guère en demander plus... Un dispositif permettant de chauffer et de refroidir de façon homogène un échantillon étendu devrait alors être implanté, mais, on perdrait la simplicité du dispositif actuel, au risque d'introduire de nouvelle sources de bruit.

Chapitre Quatre

Mesures de Relations de Fluctuation-Dissipation

4.1 Mesures de réponses préliminaires

4.1.1 Pourquoi ?

Le but de ce montage n'est pas d'effectuer des mesures de réponse, à exploiter en tant que telles. Certes, il permet toutes les mesures « traditionnelles » sur les verres de spins, des mesures en continu, en alternatif... et toutes avec une sensibilité au moins aussi bonne que celle des magnétomètres usuels. Il a cependant quelques défauts qui rendent ces mesures « inexploitables » :

- La mesure se fait dans des unités arbitraires. Revenir à des grandeurs absolues demande de connaître le cœfficient de couplage de l'échantillon à la bobine, ξ(cf. équation 2.6). Celui-ci dépendant de l'échantillon, un étalonnage avec un échantillon de référence n'est pas possible...
- La mesure se fait« en suivi ». Toute perturbation sur le montage expérimental se propage aux temps de mesure suivants : lorsque la durée de l'expérience augmente, l'erreur sur les points de mesure augmente, car les dérives successives pendant la mesure s'ajoutent.

Pour explorer la dynamique lente par des mesures de réponse, un magnétomètre classique, permettant de travailler par arrachement est donc meilleur : chaque point est pris indépendamment des autres, l'intensité du champ homogène d'excitation peut être déterminée et chiffrée de façon simple...

Les mesures de réponse ne sont donc pas effectuées dans le but d'être analysées et comparées quantitativement aux précédentes mesures de réponses, mais bien dans le seul but de déterminer dans les unités expérimentales propres à ce montage spécifique toutes les grandeurs usuelles caractérisant ce verre de spin. Ainsi, pour caractériser la relaxation dans un verre de spin, il y a des grandeurs mesurables qui servent de référence, la valeur de la susceptibilité field-cooled, et celle de la susceptibilité zero-field-cooled par exemple.

Les mesures de réponse permettront donc d'étalonner notre dispositif de sorte de pouvoir se référer à de précédentes mesures « absolues ». La relation entre réponse et corrélation étant elle déterminée de façon absolue à partir de l'étalonnage du montage obtenu en utilisant le barreau de cuivre à $4,2\,\mathrm{K}$, toutes les mesures de la corrélation pourront être calibrées elles aussi.

4.1.2 Mesure de susceptibilité « field-cooled »

La susceptibilité « field-cooled » est la valeur de la susceptibilité obtenue en refroidissant l'échantillon sous champ. C'est donc le point de départ d'une courbe de relaxation (qui est obtenue après coupure de ce champ). Afin de montrer l'apparition des irréversibilités, qui correspondent au développement de la phase verre de spin, on reporte traditionnellement sur la même courbe une courbe « zero-field-cooled », qui correspond à la susceptibilité continue obtenue lors d'un réchauffement sous champ, après un refroidissement sous champ nul.

Les résultats sont reportées sur la figure 4.1. L'analyse de la partie à haute température, $T > T_g$ est totalement en accord avec les précédentes données obtenues sur $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$: $1/\chi(T)$ est une fonction *presque* linéaire de la température. Au dessus de $30\,\mathrm{K}$, la température caractérisant les interactions est proche de celle reportée dans la littérature, mais cette grandeur varie avec la température. En la calculant plus près de T_g, sur la plage 18–25 K, on obtient $\Theta = -22\,\mathrm{K}$. Bien entendu, n'ayant pas de mesure absolue des grandeurs magnétiques, on ne peut pas en déduire la constante de Curie de ce matériau, mais simplement une sorte de « constante de Curie expérimentale ». Cette constante est intéressante, car elle peut permettre de prévoir la valeur en unités « expérimentales » de l'autocorrélation pour une différence de temps $\tau = t - t_w$ nulle, c'est à dire la valeur correspondant à un système totalement corrélé. En effet, à haute température, le système est ergodique, et on obtient :

$$\chi_{EXP}(T) = \frac{\mathcal{C}(T)}{T - \Theta} = \beta^* C_{EXP}(T, t, t)$$

4.1.3 Extrapolations basses température

A basse température, le théorème de fluctuation-dissipation n'est plus vérifié *a priori*. Il est alors nécessaire de faire quelques hypothèses pour pouvoir déterminer la valeur maximale de l'autocorrélation.

« Hypothèse Curie-Weiss »

La constante de Curie recherchée caractérise principalement les agrégats de spins. Ceux-ci doivent être considérés comme des spins élémentaires : liés entre eux par des interactions ferromagnétiques fortes, ils réagissent ensemble [Alba 82]. Au dessus de T_g, ces agrégats se forment, ce qui entraîne les déviations à la loi de Curie-Weiss observée. La transition vitreuse se fait sans qu'aucun ordre à grande échelle ne se

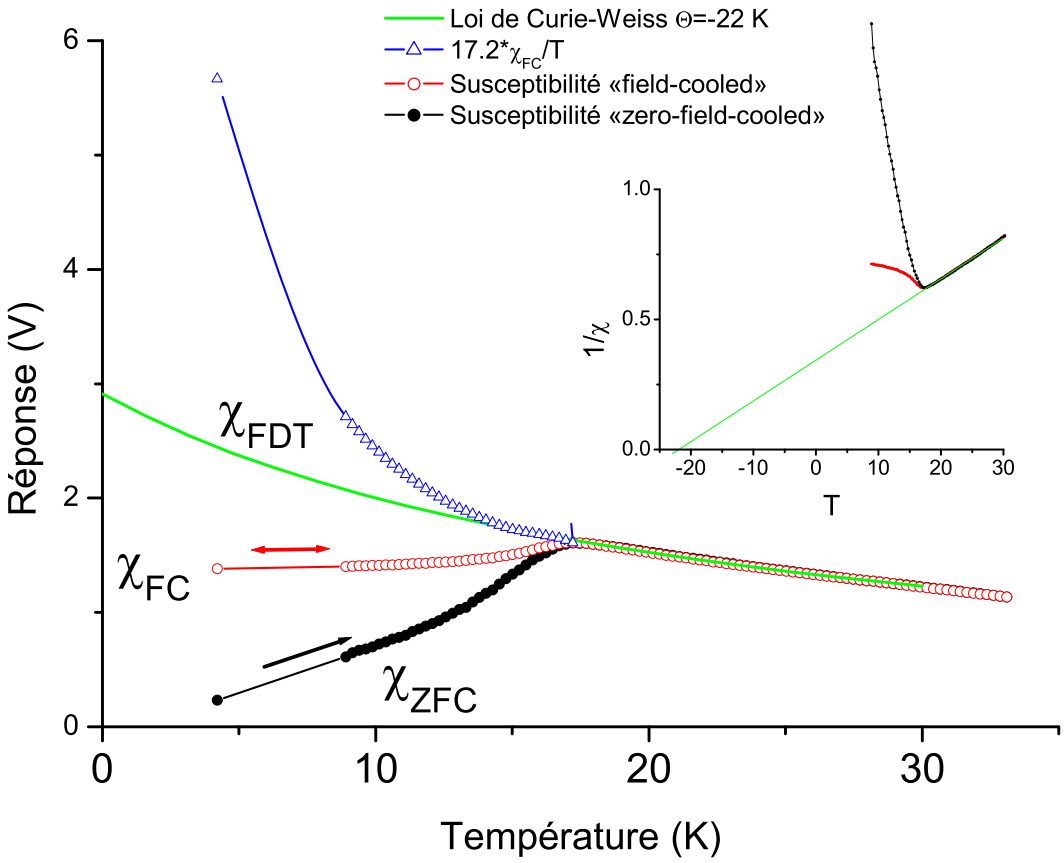


Fig. 4.1: Mesures de susceptibilité field-cooled et zero-field-cooled. Tous les points pour $T > 10\,\mathrm{K}$ sont obtenus par une mesure suivant les protocoles usuels de mesure décrits dans le texte. Les points à $4,2\,\mathrm{K}$ sont obtenus à partir des mesures de relaxation. Les lignes rejoignant les points servent simplement de guide pour l'œil. Les extrapolations « FDT » sont également reportées, dans les hypothèses « Curie-Weiss »(cf. §4.1.3) et « PaT »(cf. §4.1.3)

produise : les agrégats de spins étudiés par diffraction de neutrons ne voient pas leur taille augmenter de façon dramatique dans les composés de $CdCr_{2-2x}In_{2x}S_4$ comme le nôtre, suffisamment dilués pour que ces clusters ne percolent pas. Pourquoi dès lors ne pas considérer cette taille comme constante, au moins au voisinage de T_g ? Dans ce cas, si le composé restait ergodique, alors sa susceptibilité continue pourrait s'écrire :

$$\chi_{EXP}^{FDT}(T < t_g) = \frac{\mathcal{C}(T \geqslant T_g)}{T - \Theta} = \beta^* C_{EXP}(T < T_g, t, t) \tag{4.1}$$

Un comportement différent imposerait une variation brutale du comportement de la constante de Curie du matériau. Le blocage brutal des degrés de liberté correspondant devrait être détectable par des mesures de capacité calorifique au passage de T_g, ce qui n'a jamais été mis en évidence. Cependant, s'il n'y a pas de variation brutale, rien n'empêche une évolution continue de ces grandeurs. Cette approximation doit donc être d'autant plus juste que la température pour laquelle elle est effectuée est grande, proche de T_g, et que la fenêtre de détermination de $\mathcal{C}$ est choisie également proche de T_g...

« Hypothèse PaT »

Une autre hypothèse peut-être également faite, s'appuyant sur les propriétés de verres de spins comme les composés canoniques Cu:Mn à faible dilution([Nagata 79], figure 1.3). Les interactions entre spins y sont suffisamment faibles pour ne pas induire de phénomènes d'agrégation au dessus de T_g, ou tout au moins de manière beaucoup moins importante que dans $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$. Dans ces composés canoniques, la susceptibilité « field-cooled » est quasiment indépendante de la température au dessous de T_g, et ce d'autant mieux que les interactions sont faibles et bien équilibrées. Cette propriété a été utilisée au niveau théorique afin de permettre l'étude de la stabilité de la phase verre de spin sous champ par Parisi et Toulouse(d'où le nom d'« hypothèse PaT »).

Dans ces composés canoniques, on peut écrire une relation entre $\mathcal{C}$ (qui est indépendant de T, puisqu'il n'y a pas formation d'agrégats de spins indivisibles), χ_{exp}^{FDT}, C_{EXP} :

$$\chi_{exp}^{FDT}(T) = \frac{\mathcal{C}}{T} = \beta^* C_{EXP}(T < T_g, t, t) \tag{4.2}$$

$$= \chi_{exp}^{FDT}(T_g)\frac{T_g}{T} \tag{4.3}$$

Ce qui peut se « généraliser », puisque dans ces composés l'hypothèse PaT donne $\chi_{FC}(T) = \chi_{FC}(T_g)$:

$$\chi_{exp}^{FDT}(T) = \chi_{exp}^{FC}(T)\frac{T_g}{T} = \beta^* C_{EXP}(T < T_g, t, t)$$

On peut tenter d'appliquer cette relation à notre composé, le $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, en espérant que, obtenue dans le cas de composés canonique dilués, elle est bien

caractéristique de la phase verre de spin. Une vérification consiste à contrôler que les deux manières de procéder donnent des résultats compatibles près de T_g, où les deux hypothèses doivent être simultanément valables. On voit sur la figure 4.1 qu'en ajustant le seul paramètre T_g, les deux prédictions sont en bon accord dans cette zone, tout au moins sur l'intervalle de température [14,5–T_g]. On obtient ainsi une température de gel $T_g^* = 17,2\,\mathrm{K}$, qui diffère légèrement de celle communément admise dans la littérature de $T_g = 16,7\,\mathrm{K}$. La température obtenue semble cependant correspondre à l'apparition des irréversibilités entre les procédures field-cooled et zero-field-cooled de nos mesures... L'écart de 6% entre les deux températures est-il significatif, ou reflète-t-il simplement un défaut dans la mesure de température ?

Cette construction nous permettra donc d'obtenir une valeur de l'amplitude de la fonction d'autocorrélation de notre bruit. Une interprétation possible est que l'écart à l'hypothèse PaT observé pour le $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ est dû au développement dans ce composé d'agrégats ferromagnétiques. Ces derniers renormalisent les spins élémentaires qu'il faut considérer, et avec leur taille, leur moment et leur nombre dépendent de la température. La décroissance de l'aimantation sous T_g peut s'interpréter comme une diminution de la taille des agrégats, qui grossissaient avec la diminution de la température au-dessus de T_g. Cette diminution des agrégats peut sembler surprenante, mais elle n'est pas sans rappeler la ré-entrance observée dans les composés $CdCr_{2-2x}In_{2x}S_4$ légèrement plus concentrés que le notre : en effet, dans ces composés, les amas ferromagnétiques percolent, il se développe une phase ferromagnétique, avec une température de transition T_c. Mais une phase vitreuse, désordonnée, apparaît à $T_g < T_c$. Si l'« ordre verre de spin » réussit dans ces composés à briser un amas ferromagnétique percolant, il peut bien limiter la taille des amas dans $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$!

L'hypothèse « PaT » donne finalement des résultats tout à fait comparables à l'hypothèse « Curie-Weiss » près de T_g, montre un comportement qui diverge pour $T \to 0$ (qui la distingue nettement de l'hypothèse « Curie-Weiss »), et permet d'obtenir une valeur non-nulle de la réponse field-cooled, ce qui semble nécessaire au vu des courbes expérimentales. C'est pourquoi par la suite, nous ne considérerons la plupart du temps que cette seconde hypothèse de travail.

4.2 Mesures de relaxation

Les mesures de relaxations sont effectuées dans le but d'être comparées aux mesures de corrélations. Elles ne présentent pas de difficultés particulières au niveau de l'acquisition des données une fois les valeurs des paramètres de réglages trouvés. Elles présentent un rapport signal/bruit intéressant, mais sont malheureusement limitées à des échelles de temps relativement courtes pour ce genre d'expérience, car la mesure se fait en suivi du signal du SQUID, et toutes les dérives lentes s'ajoutent au fur et à mesure sans beaucoup de possibilités de correction : ce sont donc de bonnes mesures de relaxation, mais limitées à des temps courts uniquement. Dès

lors, leur analyse repose principalement sur des méthodes maintes fois éprouvées, sur divers échantillon dont le $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, et on ne recherchera pas ici une nouvelle détermination de tous les exposants de scaling habituels, mais plutôt une vérification que ceux utilisés précédemment ne sont pas mis en défaut par cette nouvelle série d'expérience, malgré un dispositif totalement différent et des champs excitateurs appliqués très faibles (typiquement : 1 mG dans les zones de l'échantillon où le champ est maximal).

L'analyse de la relaxation de l'aimantation dans les verres de spin a rapidement montré qu'un scaling ad-hoc peut être obtenu en sommant une partie stationnaire lentement décroissante à une partie vieillissante qui obéit assez bien à une loi de scaling faisant apparaître un « temps effectif » caractérisant l'âge du système. Ce type de décomposition correspond bien à une image à brisure faible d'ergodicité. Le fait qu'une définition d'un temps effectif unique semble suffire plaide en faveur d'un scénario à 1 pas de brisure de symétrie des répliques, mais comme l'accord n'est pas vraiment parfait, ce n'est peut-être qu'un ajustement valable approximativement sur les temps courts accessibles à l'expérimentateur... La loi de scaling utilisée s'écrit :

$$\sigma(t_w, t) = (1 - \Delta)(1 + (t - tw)/\tau_0)^{-\alpha} + \Delta\varphi(\zeta) \tag{4.4}$$

où $\sigma(t_w, t) = \frac{\sigma_{exp}(t_w,t)}{\chi^{FC}_{exp}}$ est la relaxation normalisée par la valeur de la susceptibilité field cooled, et $\zeta = \frac{1}{1-\mu}\left(t^{1-\mu} - t_w^{1-\mu}\right)$ une différence de temps effectifs, dépendant du paramètre de "subaging" μ. Ce scaling possède trois paramètres. Il existe une forte ambiguïté sur la détermination de deux d'entre eux (Δ et α). Sans critère supplémentaire, il est difficile d'en obtenir des résultats interprétables : il existe en effet des surfaces de « paramètres valables » de dimension non nulle.

Cependant, les exposants α et μ ont été maintes fois étudiés, par diverses techniques, leurs valeurs peuvent donc être contraintes. α caractérise la décroissance stationnaire de la relaxation, et peut être obtenu à partir des spectres de puissance du bruit dans le régime stationnaire [Alba 87a], ou de manière équivalente par la partie stationnaire de la relaxation de la susceptibilité hors-phase— il a en effet été vérifié que ces deux mesures sont équivalentes : dans le régime stationnaire, les relations du théorème de fluctuation-dissipation sont respectées [Réfrégier 87a, Réfrégier 88].

$$\chi''(\omega) \propto \omega^{\alpha} \tag{4.5}$$

$$S(\omega) \propto \omega^{-(1-\alpha)} \tag{4.6}$$

Le dispositif de mesure de bruit dont nous disposons permettrait de déterminer α, mais pour atteindre la fin de la relaxation de la partie vieillissante, une longue attente s'impose... Ph. Réfrégier ayant déjà eu cette patience, réalisant des mesures après avoir laissé le système à température constante pendant plus de 15 jours, je reprendrai ses valeurs, vérifiant juste qu'elles sont dans les barres d'erreurs de mes propres mesures aux plus hautes fréquences...

Pour les valeurs de μ, la précision est encore assez faible : les échelles de temps mesurées ne sont pas suffisamment longues pour que cet ajustement puisse être aussi

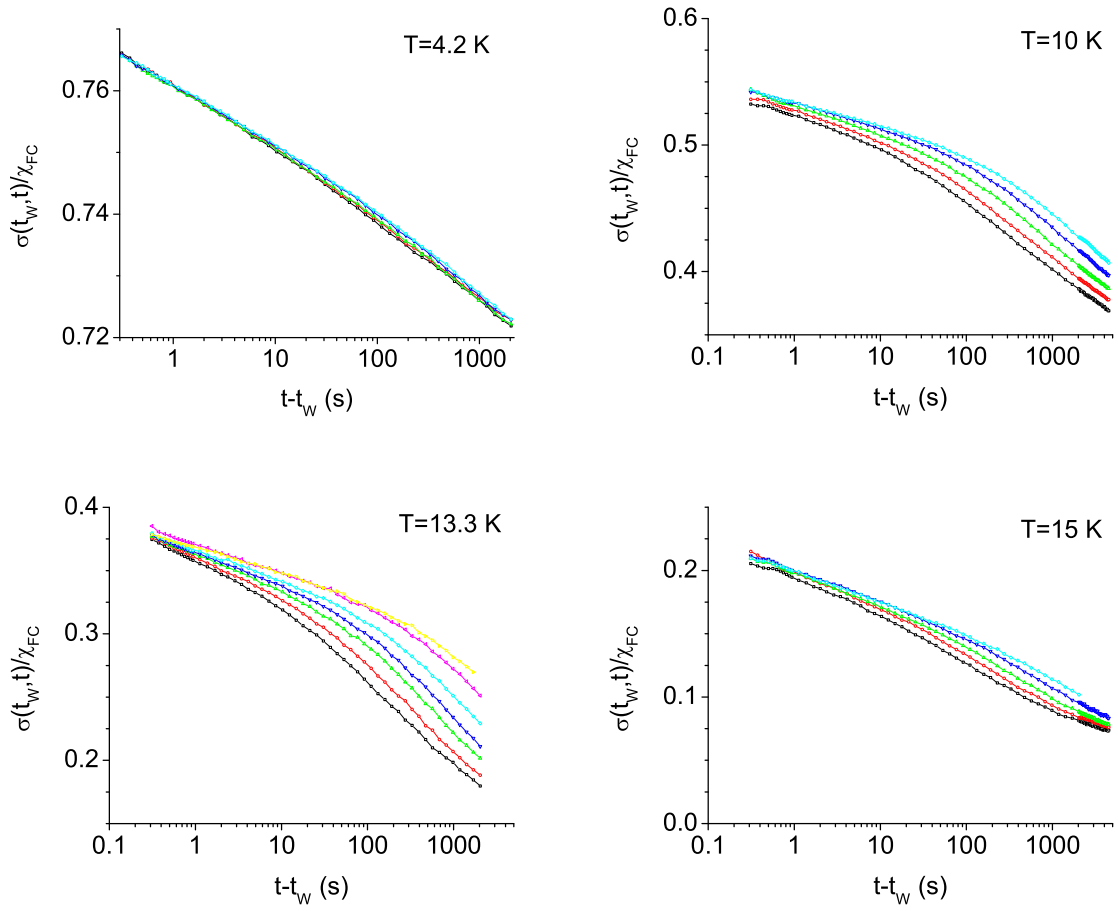


FIG. 4.2: Relaxations mesurées aux différentes températures, avec des temps d'attentes de 100, 200, 500, 1000, et 2000 secondes (voire 5000 s et 10 000 s pour T=13,3K) respectivement de bas en haut. Pour les trois températures les plus hautes, les échelles sont les mêmes.

précis que sur les expériences de relaxation précédentes. Cette précision est toutefois suffisante pour vérifier que les valeurs obtenues sont en accord avec les précédentes mesures à champ faible, même s'ils sont encore beaucoup plus faibles ici.

Ce scaling a été vérifié pour des temps d'attente t_w allant de 100 s à 100 000 s [Alba 87a]. Sa principale caractéristique, l'additivité de la partie stationnaire et de la partie vieillissante doit évidemment être valable dans un scénario à faible brisure d'ergodicité dans la limite à temps long des travaux analytiques(cf. équation 1.2). La loi de puissance de la partie stationnaire est justifiée par la décroissance du spectre de puissance du bruit en $1/f^{1-\alpha}$. Le scaling de la partie vieillissante ne fait intervenir qu'une échelle de temps, ce qui pourrait indiquer *a priori* un unique pas de brisure de symétrie des répliques, si on cherche à se placer dans ces scénarios. Cette remarque doit toutefois être prise avec précaution : certes, sur une unique

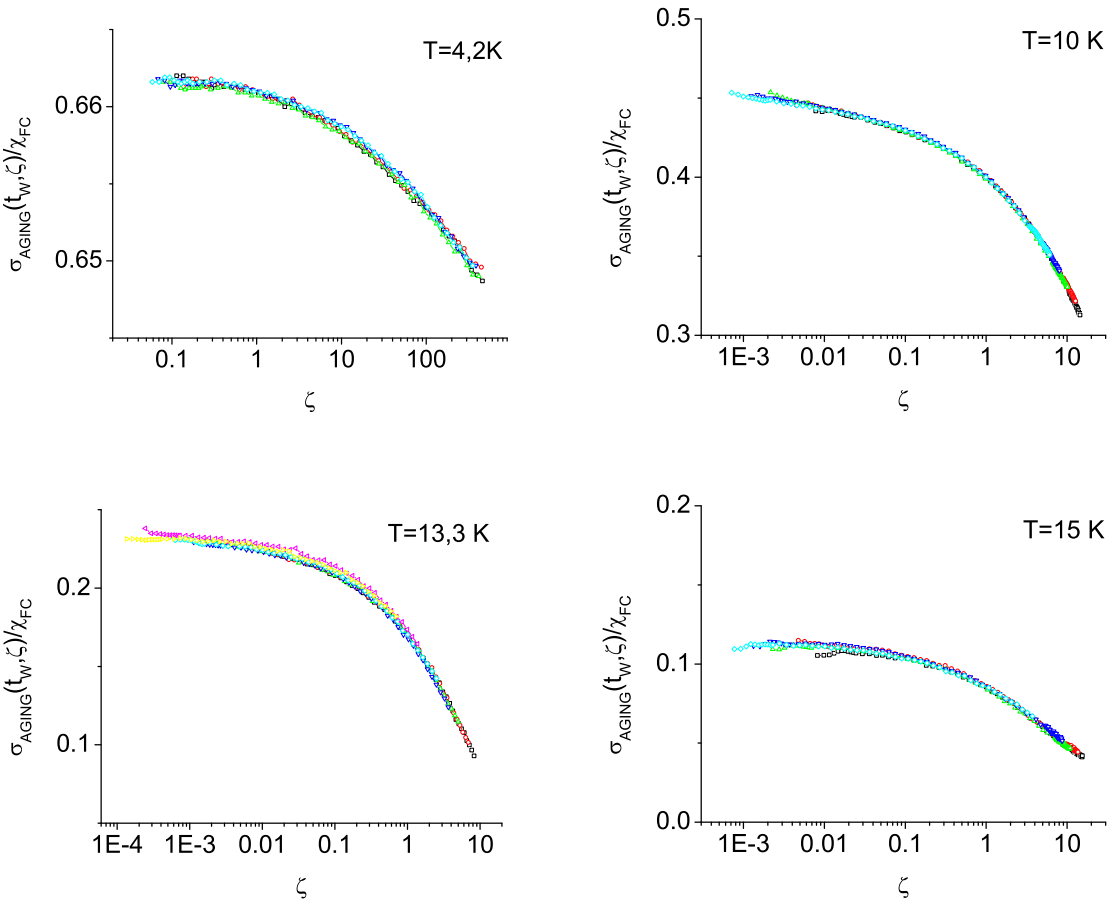


FIG. 4.3: Parties vieillissantes de la relaxation, en fonction du temps effectif $\zeta = \frac{1}{1-\mu}\left(t^{1-\mu} - t_w^{1-\mu}\right)$. Mesures aux différentes températures, avec des temps d'attentes de 100, 200, 500, 1000, et 2000 secondes (voire 5000 s et 10 000 s pour T=13,3K), avec les mêmes symboles que pour la figure 4.2. Pour les trois températures les plus hautes, les ordonnées sont à la même échelle. Les paramètres de scaling utilisés sont ceux du tableau 4.1. mêmes.

échelle de temps, le scaling des parties vieillissantes semble tout à fait satisfaisant. Mais sur les données d'Ag:Mn, prises sur des temps plus longs et très précises, on s'aperçoit que la « meilleure » valeur du paramètre μ diffère très légèrement suivant la gamme de temps d'attente qui sert à effectuer l'ajustement. Cette très légère variation du paramètre μ est toutefois tout à fait négligeable par rapport à celle qui devrait être appliquée sur les résultats équivalents de simulations numériques du modèle SK [Cugliandolo 94b].

Quoi qu'il en soit, cette analyse nous donne un moyen artificiel pour approcher les hypothèses théoriques : certes, notre systèmes commence à vieillir avant que sa dynamique stationnaire ne devienne négligeable pour tous nos temps de mesure, mais

T(K)	α	μ	Δ
15	0,12	0,79	0,115
13,3	0,06	0,84	0,225
10	0,05	0,80	0,453
4,2	0,04	0,22	0,725

Tab. 4.1: Paramètres de scaling utilisés pour les mesures de réponse.

cette analyse nous permet tout de même une séparation des deux contributions, et donc d'atteindre par extrapolation le cas où cette séparation des échelles de temps serait effective. Cette interprétation suppose toutefois que la dynamique stationnaire restante et le vieillissement sont indépendant, même lorsque les échelles de temps sur lesquels elles agissent se chevauchent, ce qui reste une hypothèse forte.

4.3 Des mesures aux fonctions d'autocorrélation

Le principal objet de cette thèse est la mesure de la fonction d'autocorrélation de l'aimantation. Notre dispositif permet de mesurer les fluctuations dans des unités arbitraires, mais comparables *quantitativement* aux mesures de réponse précitées, grâce à l'étalonnage exposé au chapitre deux. Toutefois, le protocole de mesure impose un offset inconnu dans la fonction d'autocorrélation mesurée. Dans un premier temps, j'expliquerai comment nous avons procédé pour contourner cette difficulté, sans détailler toute l'analyse des résultats aux différentes températures. Je reviendrai dans un second temps sur l'ensemble des données et détaillerai alors l'ensemble des résultats.

4.3.1 Extraire les fluctuations des enregistrements

Les enregistrements sont réalisés suivant le protocole décrit au chapitre trois. Pour chacune des températures, chaque expérience consiste en un grand nombre d'enregistrements successifs des fluctuations de la tension de sortie du SQUID pendant un cycle, qui comprend la prise d'une référence à haute température, le refroidissement de l'échantillon à la température de travail, la mesure des fluctuations pendant une durée suffisante à cette température, puis le retour à la température de départ.

L'état à haute température étant le même pour tous les enregistrements, il sert de référence pour comparer les enregistrements successifs : le SQUID a un offset arbitraire, qui peut être différent sur chacun d'entre eux, l'électronique du SQUID étant systématiquement ré-initialisée au départ.

La variation du niveau du SQUID entre l'état de référence, ergodique, à haute température, et la température de travail est due à deux contributions :

- D'une part, le signal de l'échantillon dans le champ résiduel dû à un centrage imparfait de l'échantillon. Cette contribution doit être supprimée.
- D'autre part, le système devenant non-ergodique en passant sous T_g, la valeur moyenne de chaque enregistrement peut être légèrement positive ou négative. Pour étudier les fluctuations, cette contribution doit être conservée.

En soustrayant au signal sa valeur moyenne d'ensemble, l'effet du mauvais centrage disparaît. Pour garder **toutes** les fluctuations, évaluer une valeur moyenne temporelle sur un enregistrement n'est pas pertinent, il faut évaluer véritablement la moyenne d'ensemble, à partir de l'ensemble des enregistrements.

Les fluctuations à caractériser sont donc obtenues en calculant dans un premier temps :

$$v(t) = V(t) - \langle V(t) \rangle$$

où $\langle .. \rangle$ est la moyenne d'ensemble, calculée sur l'ensemble des enregistrements du run. On supprime ainsi les évolutions systématiques du signal, pour ne garder que les fluctuations. Les enregistrements ayant tous pour référence commune un état où le système est ergodique, ce traitement permet également de soustraire l'offset introduit par le SQUID, les défauts de centrage de l'échantillon, ainsi que l'effet des gradients de température introduits par les procédures de refroidissement ou de réchauffement de l'échantillon.

Par contre, tous les phénomènes aléatoires, ergodiques ou non, dus à l'échantillon ou aux autres causes de bruit sont conservés. Le signal restant est equivalent à celui que donnerait un échantillon parfaitement centré, ou sous champ strictement nul.

4.3.2 Calcul de la fonction d'autocorrélation

Les fluctuations qui nous intéressent sont celle d'un échantillon dont on pense qu'il n'est ni ergodique, ni stationnaire. L'utilisation les méthodes courantes, basées sur des algorithmes à transformées de Fourier « rapides » (FFT), n'est donc pas appropriée. En effet le passage par la transformation de Fourier n'est justifiable que pour des systèmes stationnaires, pour lesquels la périodisation d'un enregistrement de durée finie ne doit pas être gênant dès lors que la durée de l'enregistrement est suffisante. Dans un scénario à brisure faible d'ergodicité, le temps d'enregistrement devrait être infini...

La seule solution pour calculer la fonction d'autocorrélation est donc d'appliquer simplement sa définition :

$$C_{exp}(t_w, t) = \langle v(t_w) v(t) \rangle$$

où $\langle .. \rangle$ est toujours la moyenne d'ensemble.

Toutefois, pour obtenir une convergence satisfaisante de cette fonction d'autocorrélation, il est impossible de se contenter d'une moyenne sur les traces : en effet, il faudrait alors quelques milliers d'enregistrements pour obtenir une précision suffisante, et à raison de quelques heures par enregistrement, la durée des contrats de

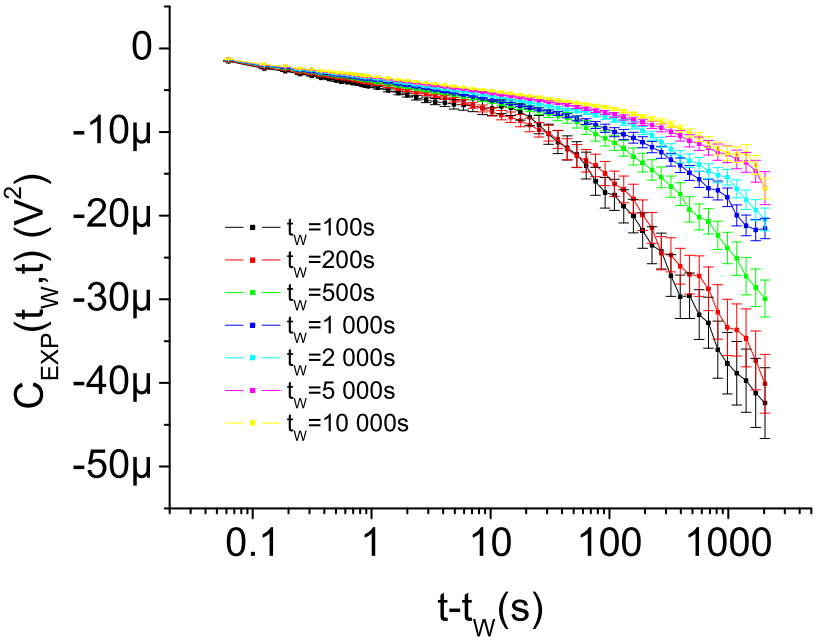


Fig. 4.4: Fonctions d'autocorrélation expérimentales avec un offset commun à tous les t_w, C_0 : $C_{exp}(t_w,t) - C_0 = \langle v(t_w)v(t)\rangle - \langle v^2(t_w)\rangle$. L'étagement des courbes est comparable à celui de l'aimantation thermo-rémananente (cf. figure 4.2. Les barres d'erreur représentées dénotent de l'incertitude statistique résiduelle, après l'ensemble des moyennes.

thèse actuels ne permettraient pas d'obtenir suffisamment de résultats. Pour accélérer cette convergence, une seule solution, augmenter la statistique. En effectuant des moyennes de fonctions d'autocorrélation pour différents âges proches de t_w, et pour des différences de temps proches de $t - t_w$, le principal inconvénient est de perdre en qualité de définition pour les temps associées aux points obtenus. Les grandeurs vieillissantes varient généralement logarithmiquement : pour distinguer deux courbes enregistrées pour t_{w_1} et t_{w_2}, ce n'est pas $|t_{w_2} - t_{w_1}|$ qui importe, mais plutôt t_{w_2}/t_{w_1} ; par ailleurs la séparation entre ces courbes s'observe plus aisément en fonction de $\log(t - t_w)$ qu'en fonction de $t - t_w$. On s'attend donc à :

$$C_{exp}(t_w, t) \underset{\epsilon_{t_w} \ll t_w}{\cong} C_{exp}(t_w + \epsilon_{t_w}, t) \tag{4.7}$$

$$C_{exp}(t_w, t) \underset{\epsilon_\tau \ll t - t_w}{\cong} C_{exp}(t_w, t + \epsilon_\tau) \tag{4.8}$$

L'acquisition est réalisée à fréquence constante, puisque pour tout âge t_w du système, $C_{exp}(t_w, t)$ doit être évaluée pour des différences de temps $t - t_w$ petites. L'approximation de l'équation 4.7 peut être mise à profit d'autant plus que t_w est grand : la convergence pour les temps d'attente les plus longs est la meilleure. Ces temps sont également ceux pour lesquels, à l'instar des fonctions de réponse, les fonctions d'autocorrélation devraient varier le plus lentement, et ils sont donc également ceux sur lesquels la précision doit être la plus grande.

L'approximation de l'équation 4.8 est également très importante. En effet, dans le cas limite où $t - t_w$ est nul, la moyenne recherchée est la valeur moyenne de termes positifs de valeurs comparables au résultat attendu, la convergence sera donc rapide. Pour $t - t_w$ infini, le résultat attendu est zéro, qui ne sera obtenu que par annulation de termes positifs et négatifs. Cette plus grande dispersion des points de mesure autour de la valeur moyenne entraîne une convergence plus lente pour les points aux grandes différences de temps. La moyenne effectuée en suivant l'approximation 4.8 permet de limiter cet effet. Néanmoins, l'amplitude des barres d'erreurs sur la figure 4.4 démontre les limites de cette procédure : malgré une moyenne sur un plus grand nombre de points, la convergence des résultats est d'autant plus lente que $t - t_w$ est grand.

Définir les intervalles sur lesquels effectuer les moyennes temporelles est une affaire de compromis : certes ils doivent être aussi étroits que possible pour ne pas perdre d'information sur le vieillissement. Néanmoins la convergence doit être suffisamment rapide pour que les expériences soient réalisables en un temps de mesure raisonnable. Pour des runs totalisant environ 300 enregistrements, qui prennent typiquement 5–6 semaines de temps de mesure non-stop, les intervalles utilisés par la suite, et déterminés pour obtenir des résultats satisfaisant à $0,8T_g$ sont :

$$t_w \in [t_{w_0} \pm 5\%] \tag{4.9}$$

$$t - t_w \in [t - t_{w_0} \pm 10\%] \tag{4.10}$$

4.3.3 Offset des corrélation mesurées

Dans les mesures de relaxation, nous savons que la décroissance de l'aimantation depuis la valeur sous champ jusqu'à celle du premier point mesuré après la coupure du champ est continue, mais trop rapide pour être mesurée. De même, la corrélation maximale (correspondant pour la corrélation à un spin à $C(t,t) = \frac{1}{3}\mu^2$, avec μ le moment d'un spin, le facteur 1/3 étant dû à la projection aléatoire des spins suivant le champ de détection) ne pourra pas être mesurée, les temps sur lesquels cette corrélation chute dans un premier temps étant microscopiques. Cependant, la fréquence d'acquisition (16 Hz pour tous les temps d'attentes étudiés, avec $t_w \geqslant 100\,\mathrm{s}$) assure que les différences de temps $t - t_w$ les plus courtes sont toujours très petites devant l'âge du système. Un scénario à faible brisure d'ergodicité prévoit donc que les premiers points doivent être peu dépendants de t_w, exactement comme on l'observe sur les mesure de relaxations, dont les premiers points ont des temps d'observation comparables (cf. figure 4.2, avec $t_w \geqslant 100\,\mathrm{s}$ et $t - t_w \approx 0,1\,\mathrm{s}$ pour les premiers points).

Dès lors, le premier point expérimental des fonctions de corrélation, $C_{exp}(t_w, t_w) = \langle v^2(t_w)\rangle$ devrait être indépendant de t_w. Ce n'est pas cependant ce qui ressort du traitement des data. En effet, la durée d'un enregistrement est telle que la stabilité de l'électronique n'est pas suffisante pour mesurer **uniquement** les fluctuations magnétiques de l'échantillon. La comparaison des spectres de bruit à vide et avec l'échantillon (cf. chapitre précédent) montre que sur des durées inférieures à quelque 2000 s, le bruit de l'échantillon est largement majoritaire : sur ces durées, la variation de la fonction d'autocorrélation est donc due au signal qu'on cherche à mesurer. Cependant, les enregistrements durent jusqu'à 12000 s et la fonction d'autocorrélation calculée tient compte de toutes les contributions : sur des différences de temps inférieures à 2000 s, cela se traduit par un offset de la grandeur expérimentale par rapport à la grandeur recherchée.

Cet offset est inconnu. Il est nul au début et à la fin de l'enregistrement, puisque les points à haute température servent de référence. Entre les deux, il évolue lentement certainement de façon non triviale, la trempe ou le réchauffement brutal pouvant provoquer des sources de fluctuations parasites supplémentaires pendant des périodes transitoires... Pour éliminer cette dépendance en t_w de l'offset, il est possible de soustraire à chacune des fonctions de corrélations évaluées la valeur du point à différence de temps nul, $\langle v^2(t_w)\rangle$. Toutes les courbes, avec différents t_w, sont alors contraintes de se rejoindre pour $t - t_w = 0$. D'après le raisonnement initial, l'offset dû aux imperfections de notre dispositif de mesure devient maintenant commun à toutes les courbes. Cette situation est de loin préférable à la précédente, où les offsets dépendaient de t_w : en effet, en faisant varier t_w, il est possible d'obtenir des régimes vieillissants ou quasi-stationnaires d'importance variables ; les grands t_w avec un régime FDT important permettront de calibrer simultanément les courbes à t_w courts, pour lesquels il sera possible d'étudier les effets d'un important vieillissement.

4.3.4 Étalonner la corrélation

La fonction d'autocorrélation expérimentale obtenue, en unités de mesure, n'est guère parlante : on ne connaît pas son extension, et elle comporte un offset inconnu... On peut s'appuyer sur la construction du plot FDT pour déterminer ces paramètres inconnus, moyennant quelques hypothèses. Les étapes de cette détermination sont :

1. Vérifier que, en unités expérimentales pour la réponse et la corrélation, aux différences de temps les plus courtes, la pente entre les deux grandeurs est celle prévue pour la température de travail par notre thermomètre absolu, calibrée avec l'échantillon de cuivre.
2. A partir de la valeur de la réponse « FDT » déterminée à partir des mesures de susceptibilité field-cooled (cf. équation 4.1), déterminer la valeur $C_{EXP}(t, t; T)$ correspondant à une différence de temps nulle *au niveau microscopique.*
3. Tracer le comportement FDT dans le diagramme CuKu.
4. Choisir la valeur de l'offset pour que les points aux temps courts se retrouvent sur le diagramme FDT.
5. Vérifier que la valeur unique de l'offset choisi convient à tous les t_w.

Un exemple devrait permettre de rendre cette énumération moins absconse. Les données à $0,8T_g$, couvrant une plus grande gamme de t_w que les autres séries de mesures, me serviront d'exemple.

1. VÉRIFICATION DE L'EXISTENCE D'UN RÉGIME FDT. Pour les différences de temps les plus courtes— ou de manière équivalente, pour les points de plus grande valeur de la corrélation et de la réponse, un régime linéaire est clairement identifiable sur la figure 4.5. Ce résultat confirme ceux obtenus dans le régime de quasi-équilibre lors de la comparaison entre bruit et réponse en alternatif [Réfrégier 88]. La pente de la droite tracée sur la figure 4.5 n'est pas obtenue par ajustement sur cette partie linéaire, mais est calculée à partir de l'étalonnage effectué sur le cuivre. Le cœfficient de proportionnalité est donc dans cette partie linéaire exactement le même que dans un système à l'équilibre. Il existe donc bien un domaine de temps sur lequel la description du système en utilisant des résultats d'équilibre est justifiée.
2. DÉTERMINATION DE LA VALEUR DE $C_{EXP}(t, t; T)$. La valeur qui sert de référence lors du calcul de la fonction d'autocorrélation est $\langle v^2(t)\rangle$. Cette grandeur n'a en fait que peu d'importance : en effet, les valeurs de tension mesurées, $v(t)$, subissent de très importants —et inévitables— filtrages par rapport aux fluctuations des moment magnétiques individuels : la fréquence d'acquisition utilisée est typiquement de 16 Hz, la fréquence d'essai pour le flip des spins typiquement de l'ordre de 10^{12} Hz ! La grandeur à déterminer est en conséquence la limite de $C_{EXP}(t, t'; T)$ pour des différences de temps $t' - t$ microscopiques. La corrélation « totale » correspondant, par continuité de l'aimantation, à la susceptibilité field-cooled, et la décorrélation totale correspondant à une

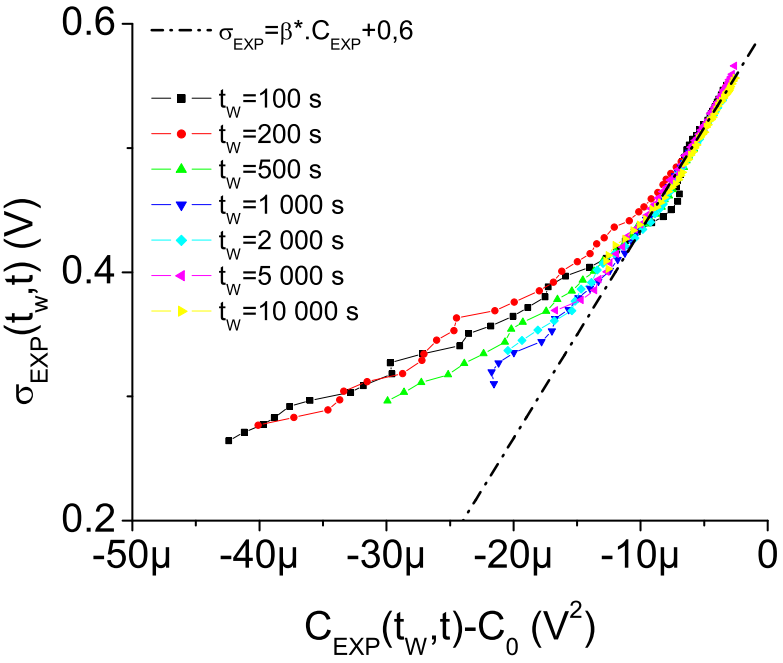


Fig. 4.5: Plot FDT en grandeurs expérimentales. La pente de la droite en trait mixte est calculée à partir de l'étalonnage par le barreau de cuivre pour une température de 13,3 K, la température de travail. Le régime linéaire correspond aux différences de temps les plus courtes, et sur ces échelles de temps, la relation linéaire prédite par le théorème de fluctuation-dissipation est recouvrée, en parfait accord avec un scénario à faible brisure d'ergodicité.

T	$\chi_{FC}(T)$ (en V)	$\chi_{EXP}^{FDT}(T)$ (en V)	$C_{EXP}(t,t;T)$ (en μV^2)
4,2 K	1,383	5,664	107,3
10 K	1,40	2,408	120
13,3 K	1,47	1,901	113
15 K	1.52	1,743	113,4

TAB. 4.2: En fonction de la température, amplitude de la relaxation et de la corrélation en unités expérimentales prédites par l'hypothèse de travail « PaT » (§ 4.1.3)

aimantation ayant relaxée à zéro dans un système ergodique, les hypothèses « Curie-Weiss » ou « PaT » (cf. § 4.1.3) permettent de prédire l'amplitude totale de la corrélation, dans les unités de mesures expérimentales. L'hypothèse « PaT » semblant plus raisonnable à basse température, et donnant près de T_g des résultats équivalent à ceux de l'hypothèse « Curie-Weiss », elle seule sera dorénavant considérée.

Une autre manière d'obtenir ce résultat serait d'évaluer cette grandeur avec des techniques expérimentales permettant des mesures sur des temps microscopiques. Le facteur de couplage ξ de l'expérience ne permettrait alors pas d'utiliser les résultats directement, mais en comparant les valeurs de C(t,t ;T) au-dessus et en-dessous de T_g, et en évaluant $C_{EXP}(t,t;T)$ au-dessus de T_g, lorsque le système est ergodique, grâce au calibrage avec l'échantillon de cuivre.

3. DIAGRAMME FDT : LES POINTS DE RÉFÉRENCE. Pour tracer le diagramme CuKu, les valeurs numériques expérimentales de la relaxation ou de l'autocorrélation ne sont pas très explicites, il est préférable de travailler sur des grandeurs plus faciles à interpréter, obtenues en normalisant les grandeurs expérimentales à des grandeurs de référence. Pour la fonction de relaxation, la valeur de référence choisie est la susceptibilité field-cooled :

$$\sigma = \sigma_{exp}/\chi_{exp}^{FC}$$
$$\widetilde{\chi} = 1 - \sigma$$

Pour la fonction d'autocorrélation, la valeur de référence est celle déterminée à l'étape précédente :

$$C = C_{exp}/C_{EXP}(t,t;T)$$

Dans ce système de coordonnées pour une température T, le comportement FDT est caractérisé par une pente T_g^*/T (cf. hypothèse PaT, § 4.1.3), et parcourue à partir du point $(C = 1, \sigma = 1)$: le lieu des points « temps courts » est alors parfaitement défini.

4. EN DÉDUIRE LA VALEUR DE L'OFFSET. Les premiers points mesurés présentent toujours un comportement FDT. Supposer que ce comportement décrit toute la dynamique depuis les échelles de temps microscopique jusqu'aux temps de ces premières mesure est donc raisonnable. On en déduit que ces

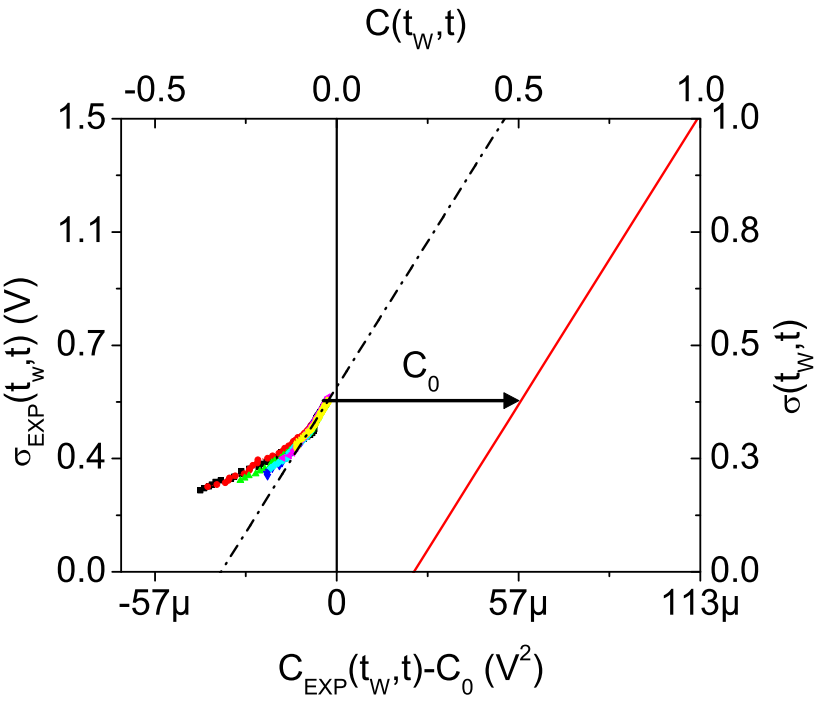


Fig. 4.6: Détermination de l'offset grâce au diagramme CuKu à $0,8T_g$. Lorsque les valeurs numériques des constantes de normalisation sont connues, il est possible de tracer le comportement FDT (ligne pleine). Les points aux temps les plus courts étant encore dans ce régime, ils permettent de déterminer l'offset C_0.

premiers points doivent se trouver sur la droite FDT définie à l'étape précédente. Le seul paramètre inconnu qui puisse permettre cet ajustement est l'offset introduit dans le calcul de la fonction d'autocorrélation : la translations des premiers points permet donc de le déterminer.

5. BILAN. Sur les données à $0,8T_g$, il apparaît clairement que l'offset C_0 déterminé s'applique pour tous les temps d'attente simultanément. Passer des grandeurs mesurées σ_{exp} et C_{exp} aux grandeurs normalisées σ et C permet toujours de contrôler le bon accord entre la pente expérimentale et la pente FDT prévue. Les valeurs numériques expérimentales n'ayant pas de signification évidente, les grandeurs normalisées seront souvent préférées par la suite. Il conviendra cependant d'être prudent lors de la comparaison de différente mesures entre elles : certaines conclusions peuvent dépendre de la normalisation choisie...

4.4 Vieillissement des fonctions de corrélation

4.4.1 Un intérêt propre.

Le but de ce travail de thèse est principalement la comparaison dans le régime vieillissant des fonctions d'autocorrélation du bruit magnétique et de la relaxation à un échelon de champ. Mais l'étude du vieillissement par l'étude de la fonction d'autocorrélation peut également apporter des informations complémentaires. Dans les simulations de verre de spin, les propriétés de vieillissement, rajeunissement, mémoire sont étudiées beaucoup plus souvent par le calcul des fonctions d'autocorrélation que par celui des fonctions de réponse. Expérimentalement, c'est exactement le contraire, les mesures de réponse étant complètement standardisées, et faciles à effectuer. Chacun choisit la solution la plus simple, les grandeurs étant, *via* le théorème de fluctuation-dissipation , équivalentes dans le régime quasi-stationnaire. Il existe cependant des systèmes pour lesquels il serait intéressant d'étudier expérimentalement le vieillissement des fonction d'autocorrélation plutôt que celui de la fonction réponse. Certains supraconducteurs haute température, sous forme granulaire, semblent être de bons candidats pour former des verres chiraux. La caractérisation de la phase vitreuse demanderait l'étude de son vieillissement. Les contacts entre grains forment des jonctions Josephson de caractéristiques aléatoires, tant au niveau des champs critiques, que du signe de ces jonctions, et les interactions entre les grains sont gouvernées par les courants. L'application d'un champ magnétique sur ces composés, dont le premier champ critique est extrêmement faible, donne lieu à une pénétration du champ magnétique suivant un profil critique, qui provoque « naturellement », sans nécessairement être dans une phase vitreuse, une relaxation lente et des phénomènes d'hystérésis. Dans ces composés, la relaxation lente observée est due principalement aux phénomènes de creep qui tendent à faire passer le système par saut successifs d'une configuration dynamiquement stable (profil critique de pénétration du champ) à la situation d'équilibre thermodynamique (pénétration

uniforme du champ magnétique au-delà de λ_{eff}). Pour étudier véritablement le caractère vieillissant du verre chiral, il faudrait donc nécessairement passer par des mesures de bruit.

L'étude du vieillissement de la fonction d'autocorrélation des fluctuations magnétiques dans $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, en plus des résultats spécifiquement recherché sur les verres de spins, permet d'ouvrir d'intéressantes perspectives. En vérifiant que le bruit et la réponse vieillissent bien de manière équivalente, et en montrant que cette mesure est possible, de nouveaux travaux sur les supraconducteurs granulaires, sur lesquels des mesures de bruit on déjà été entreprises [Leylekian 93], et qui ont un bruit mesurable seront peut-être initiées...

4.4.2 Les fonctions de corrélation

Des mesures de bruit ont été effectuées à quatre températures distinctes, et le protocole d'étalonnage illustré sur les données à $0,8T_g$ a été ensuite utilisé pour obtenir les résultats présentés maintenant.

Mesure à $0,8T_g$

La première série de mesure a été réalisée à $0,8T_g = 13,3\,\mathrm{K}$. Elle a été enregistrée en fait sur 3 périodes distinctes, ce qui tend à augmenter les sources d'erreur :

- Une première partie des enregistrements, avec une durée de 12 000 s à la température de travail, a constitué la première phase de la prise de donnée. Un réglage du protocole de trempe un peu trop approximatif a rendu les fonctions d'autocorrélation à $t_w \leqslant 500\,\mathrm{s}$ inexploitables. Au bout d'une centaine d'enregistrement, la convergence pour les t_w les plus long (5 000 s et 10 000 s) était satisfaisante.
- Une seconde partie des enregistrements, plus courts (4 000 s à la température de travail) a été effectuée, afin d'augmenter la statistique sur les temps courts. Une meilleure maîtrise de la trempe permit également d'envisager l'exploitation de ces enregistrements pour des t_w un peu plus courts ($t_w = 200\,\mathrm{s}$, voire 100 s. Cette série fut interrompue par la fermeture d'été du centre au bout d'une centaine de traces également.
- Une dernière série de mesure fut réalisée enfin, pour obtenir une statistique suffisante pour les t_w les plus courts. Entre cette série et la précédente, le dewar ayant été réchauffé, tous les réglages durent être repris, ce qui entraîna notamment un protocole de trempe qui diffère sensiblement des deux précédentes séries.

Ces premiers résultats ont permis la première détermination expérimentale de fonction de corrélation dans le régime vieillissant (cf. reprint en annexe, [Hérisson 02]), sur une large gamme de temps d'attentes ($t_w = 100...10\,000\,\mathrm{s}$).

Ils permettent de démontrer (cf. § 4.5.2) d'une part que pour tous les t_w exploitables, un régime quasi-stationnaire est clairement identifiable, et d'autre part

que pour $t_w > 2\,000\,\mathrm{s}$, la partie vieillissante devient trop faible dans la fenêtre de différence de temps accessibles pour être exploitable . En conséquence, les enregistrements aux autres températures mesurées sont limités à des t_w allant jusqu'à 2000 s. Le gain en temps est d'au minimum $300 \times 8\,000\,\mathrm{s} \approx 1\,\mathrm{mois}$ par rapport à 300 acquisitions conçues pour atteindre $t_w = 10\,000\,\mathrm{s}$...

Mesures à $0,6T_g$ et $0,9T_g$

Ces mesures complètent celles effectuées à $0,8T_g$, et fournissent des résultats couvrant le domaine de température usuellement étudié dans les verres de spins (typiquement $0.5T_g$–T_g). Elles bénéficient de l'expérience acquise par l'expérimentateur à $0,8T_g$: la durée des acquisitions à la température de travail est de 4 500 s, le protocole de mesure bien établi permet de réaliser 300 acquisitions successives. Ce gain qualitatif sur les conditions d'enregistrement permet aux résultats obtenus à ces températures d'être les plus fiables.

Mesures à $0,25T_g$

Les données ont été acquise en une série de 375 enregistrements successifs, avec une durée d'enregistrement de 6 000 s à basse température. A cette température, les fluctuations thermiques sont faibles, le rapport signal/bruit pour les temps les plus longs est donc le plus défavorable. La figure 3.5 indique pour $f = 0,5\,\mathrm{mHz}$ (ou de manière équivalente $t - t_w = 2\,000\,\mathrm{s}$), une différence très proche de 20 dB, mais elle ne tient pas compte de la perturbation du bain d'hélium par la trempe thermique.

Les mesures à $4,2\,\mathrm{K}$ sont singulières : cette température est très inférieure à la température de gel du verre de spin, ses propriétés sont différentes de celles obtenues à plus haute température.

Analyse des fonctions d'autocorrélation obtenues

L'analyse de la relaxation de l'aimantation dans les verres de spin a montré que le scaling fondé sur l'additivité de la partie stationnaire et de la partie vieillissante, et décrivant cette dernière en fonction d'un unique « temps effectif » semblait valable. On peut donc en chercher un du même type pour décrire la fonction d'autocorrélation, en écrivant :

$$C(t_w, t) = (1 - q_{EA})(1 + (t - tw)/\tau_0)^{-\alpha} + \mathscr{C}(\zeta) \tag{4.11}$$

où $\mathscr{C}$ a pour amplitude q_{EA} et $\zeta = \frac{1}{1-\mu}\left(t^{1-\mu} - t_w^{1-\mu}\right)$ comme précédemment. Pour étudier le vieillissement *ex-nihilo*, les contraintes sur ce scaling sont exactement les mêmes que lors de l'étude de la réponse : l'exposant α peut être déduit de mesures spectres de puissance de bruit stationnaire, l'exposant μ intervient principalement pour obtenir un bon regroupement des données aux temps longs, et q_{EA} aux temps courts. La courte durée sur laquelle l'autocorrélation du signal peut être calculée

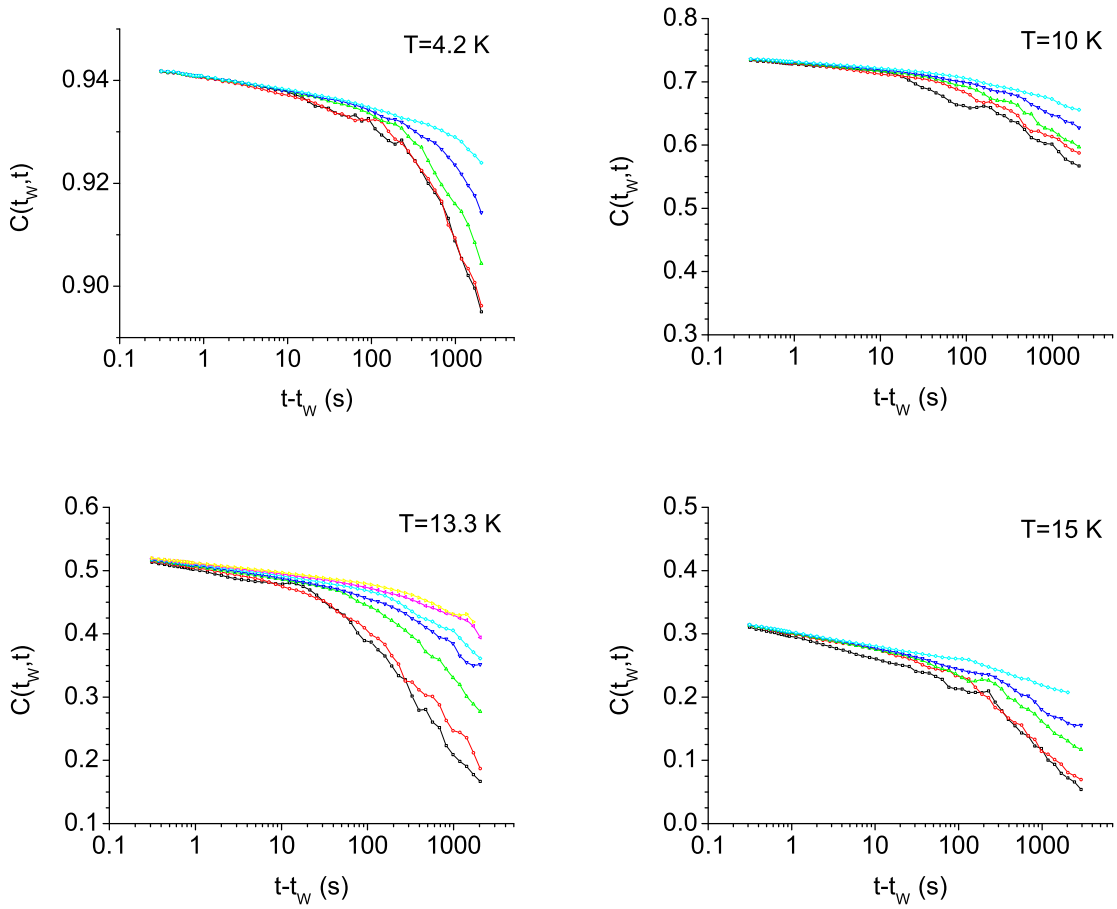
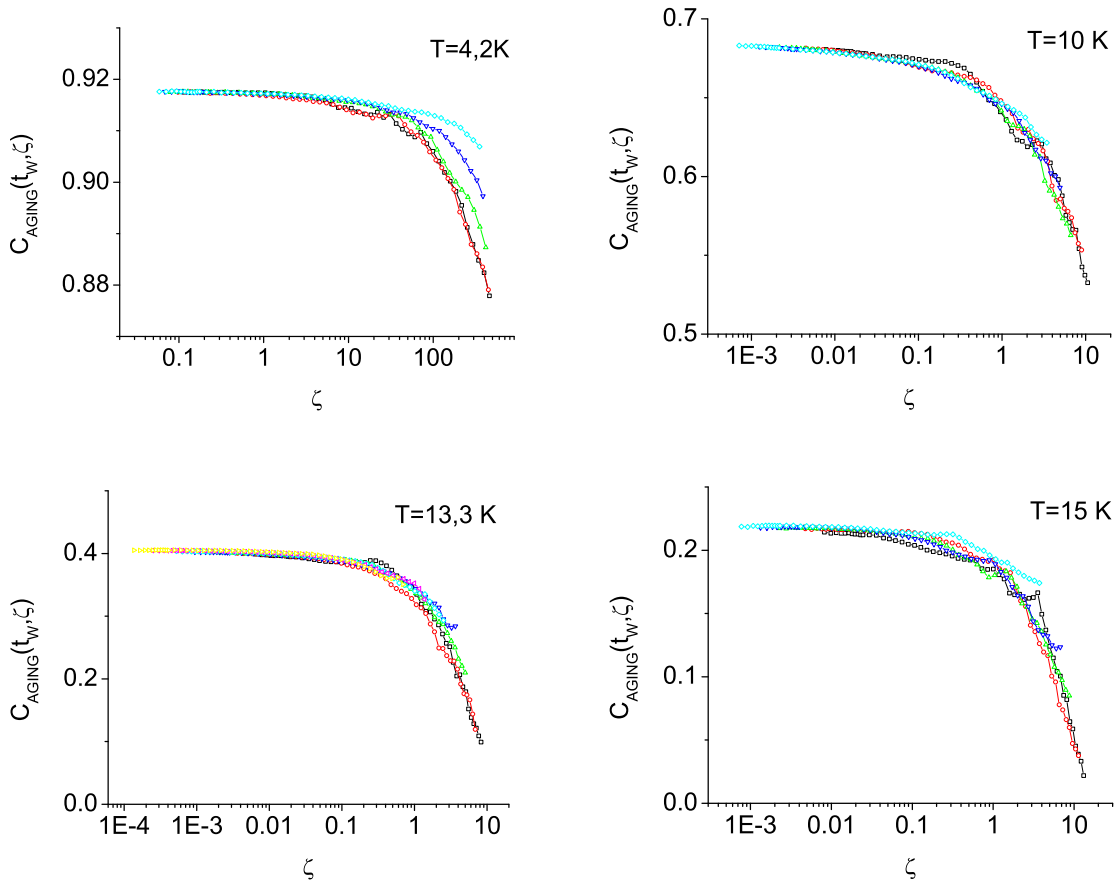


FIG. 4.7: Corrélations mesurées aux différentes températures, avec des temps d'attentes de 100, 200, 500, 1 000, et 2 000 secondes (voire 5 000 s et 10 000 s pour T=13,3K) respectivement de bas en haut. Pour les trois températures les plus hautes, les échelles sont les mêmes.

limite la précision accessible sur μ, le manque de données pour des temps d'attente plus longs réduit la précision sur q_{EA}. Ces deux limitations sont tout aussi difficiles à contourner l'une que l'autre. L'augmentation de la différence de temps maximale impose de réduire le bruit basse fréquence du dispositif à vide... ce qui nécessite vraisemblablement des interventions relativement lourdes et certainement longues. Pour augmenter les temps d'attentes, il « suffit » d'augmenter le temps des enregistrements, mais passer de $t_w = 2000\,\mathrm{s}$ à $t_w = 10000\,\mathrm{s}$ augmente le temps d'un run typiquement de $300 \times 8000\,\mathrm{s} \approx 30\,\mathrm{jours}$.

Cependant, sur $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, nous bénéficions des résultats précédemment obtenus sur la fonction de relaxation, ce qui permet de contraindre un peu plus le(s) scaling(s). En effet, la partie stationnaire vérifie le théorème de fluctuation-dissipation, ce qui impose d'une part de prendre la même valeur de α dans les scalings de C et



0

FIG. 4.8: Parties vieillissantes de l'autocorrélation, en fonction du temps effectif $\zeta = \frac{1}{1-\mu}\left(t^{1-\mu} - t_w^{1-\mu}\right)$, en utilisant la valeur de μ déterminée pour les mesures de relaxation (cf. table 4.1). Mesures aux différentes températures, avec des temps d'attentes de 100, 200, 500, 1000, et 2000 secondes (voire 5000 s et 10 000 s pour T=13,3K), avec les mêmes symboles que pour la figure 4.7. Les paramètres de scaling utilisés sont ceux de la table 4.3, sauf pour μ.

de σ, mais également le rapport des amplitudes entre les parties stationnaires de la réponse et de la corrélation. Δ et q_{EA} sont donc liés.

Enfin, si étudier le vieillissement *via* la fonction d'autocorrélation ou *via* la réponse est équivalent, alors l'exposant μ doit être le même dans les deux types d'expériences. En tenant compte de toutes ces remarques, on voit qu'il n'y a plus de paramètre libre dans le scaling de l'équation 4.11, si celui de l'équation 4.4 est parfaitement déterminé. En fait, ces deux scalings ont été effectués en même temps, en ajustant les paramètres sur l'un puis sur l'autre, jusqu'à converger sur une solution optimale pour les deux. Cette procédure permet de converger vers une solution qui

T(K)	α	μ	q_{EA}
15	0,12	0,79	0,22
13,3	0,06	0,84	0,40
10	0,05	0,80	0,686
4,2	0,04	0,8	0,93

TAB. 4.3: Paramètres de scaling utilisables pour les mesures de scaling.

semble acceptable pour les trois températures les plus hautes (10 ; 13,3 ; 15 K).

Pour les mesures à $4,2\,\mathrm{K}$, appliquer le même paramètre μ aux deux réseau de courbe est impossible : alors qu'à basse température les mesures, en accord avec les précédentes [Réfrégier 87a], conduisent à un paramètre $\mu = 0,22$, les mesures de corrélation imposent plutôt $\mu = 0,8$, proche des valeurs à haute température, et qui reste clairement incompatible avec les mesures de réponse — la valeur de $0,22$ n'est pas simplement due à l'imprécision de la soustraction de la partie stationnaire de la relaxation subsistant à $4,2\,\mathrm{K}$, qui est largement majoritaire. Le paramètre μ intervenant dans ces scalings est assez mal compris, les modèles simples de vieillissement le prévoient égal à 1, et beaucoup (trop) d'explications permettent de trouver une valeur inférieure : effets de champ, de taille finie, de moyennes [Bouchaud 00]... Entre les mesures de corrélation et de réponse, le champ notamment change : on passe d'un champ d'excitation nul à un champ fini —il est vrai particulièrement faible dans le protocole de mesure étudié ici. Malheureusement, les études menées jusqu'ici pour étudier la sensibilité de μ au champ en fonction de la température semblent montrer plutôt un champ critique à partir duquel la valeur de μ a tendance à décroître. Ce champ critique augmente en s'éloignant de T_g, et par conséquent plus la température décroît, plus la valeur du champ nécessaire pour faire décroître μ devrait être grande. Les interprétations du vieillissement s'attachent à décrire des phénomènes important près de T_g, dont la pertinence n'est pas assurée à trop basse température. Dans les verres de spins, la plage couverte descend typiquement jusqu'à $T_g/2$; dans les verres de polymères, la zone où ces phénomènes sont observés est encore plus étroite (elle ne représente que quelques % de la température de gel. A plus basse température, le gel est trop important, les relaxations sont trop lentes pour être observables dans des temps raisonnables : expérimentalement, on retrouve un système à brisure complète d'ergodicité.

Les raisons pour lesquelles μ est différent selon le type de grandeur à $4,2\,\mathrm{K}$ restent problématique, sans oublier la possibilité d'erreur induite par un biais expérimental. La mesure à $4,2\,\mathrm{K}$ est en effet celle où le rapport signal/bruit est le plus faible, puisque le bruit thermique de l'échantillon est le plus faible. De plus il n'y a pas de régulation de température, mais simplement une mise en contact thermique avec un thermostat à la température de travail. Plutôt que des oscillations autour de la température de consigne, il y a une lente dérive exponentielle de la température... qui reste malgré tout très faible (env. $5\,\mathrm{mK}$ en près de $5\,000\,\mathrm{s}$). Il n'est de toute manière,

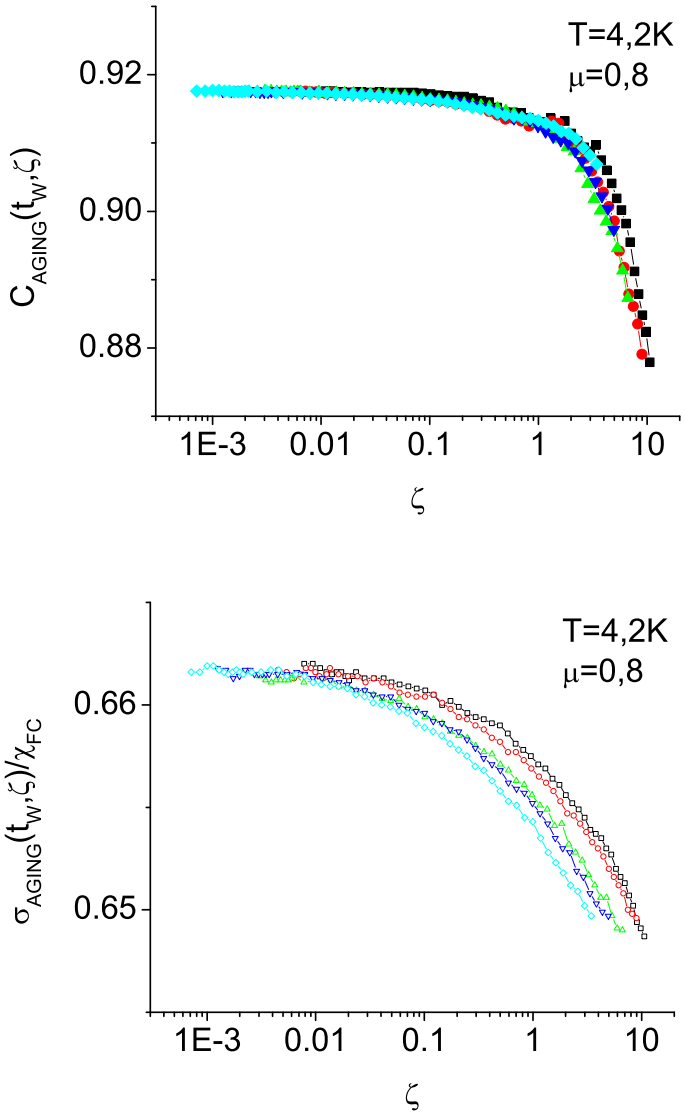


FIG. 4.9: Partie vieillissante de la corrélation et de la réponse respectivement avec $\mu = 0,8$. Les valeurs « acceptables » de μ pour les mesures de réponse et de corrélation sont clairement distinctes entre les mesures de corrélation et de réponse.

a priori pas nécessaire que le vieillissement se manifeste par des lois identiques dans l'étude des fonctions réponse et des fonctions d'autocorrélation, et c'est même cela qui justifie une grande partie du travail de cette thèse.

4.5 Diagramme CuKu

Le travail effectué donne accès à des résultats de mesures de relaxation et d'autocorrélation de fluctuations magnétiques quantitativement comparables. Afin de pouvoir normaliser l'autocorrélation, le diagramme Cuku a déjà été utilisé, il convient maintenant de l'examiner plus en détail, afin de vérifier ou contredire les prédictions.

4.5.1 Influence des hypothèses sur les diagrammes CuKu

Pour calibrer le diagramme CuKu au paragraphe 4.3.4, je n'ai considéré que l'hypothèse de travail semblant la plus plausible parmi celles dont je dispose, l'hypothèse « PaT ». Par la suite, je n'utiliserai que celle-là, mais n'ayant pas de moyen de la justifier théoriquement en détails dans le cas présent, je dois m'interroger sur la robustesse des résultats obtenus.

Une température

L'offset inconnu des fonctions d'autocorrélation rend l'utilisation de l'hypothèse « PaT » indispensable pour aboutir à des résultats complets. Celle-ci permet également de normer l'axe de la corrélation, mais ce n'est là que commodité de lecture.

D'une part, les valeurs de l'autocorrélation d'un point particulier dépendent de l'offset appliqué, et donc directement de l'erreur induite par l'hypothèse de travail : la position du zéro de la corrélation, ou la valeur numérique de q_{EA} notamment ne seront valables que si cette hypothèse est appropriée.

D'autre part, les pentes des diagrammes CuKu peuvent elles au contraire être toutes déterminées par rapport à l'étalonnage obtenu sur l'échantillon de cuivre. Attribuer à chaque partie du graphe une température, *via* une pente sur le diagramme CuKu, est donc indépendant de l'hypothèse de travail utilisée.

Comparaison de plusieurs températures

La comparaison des diagrammes CuKu à plusieurs températures est intéressante principalement si l'hypothèse « PaT » est vérifiée. En effet, dans ce cadre, indépendamment de la température, toutes les courbes débutent au même point (corrélation totale et réponse intégrée nulle), et se terminent également à temps infini au même point (corrélation nulle, et réponse intégrée égale à la valeur d'équilibre, la susceptibilité field-cooled).

Les modèles de champ moyen prédisent que le comportement asymptotique du diagramme CuKu peut être décrit par une unique courbe maîtresse pour le ré-

gime non-stationnaire. Le point de changement de régime est obtenu par l'intersection entre la droite représentant le comportement FDT aux temps courts et cette courbe maîtresse. C'est en utilisant cette propriété que les premiers diagrammes CuKu à partir de mesures de relaxation ont été obtenus sur les verres de spin [Cugliandolo 99a, Zotev 02]. Dans ces travaux, le premier point des fonctions de relaxation mesurées est considéré comme pris **avant** tout phénomène de vieillissement, mais **après** toute relaxation stationnaire : la séparation des échelles de temps est donc supposée, et dans ce cas, des mesures à de nombreuses températures permettent de reconstruire la courbe maîtresse également supposée. Mais en fait, les résultats présentés ici montrent que cette hypothèse de séparation des échelles de temps n'est pas réalisée, ce qui rend cette méthode difficile à mettre en œuvre de manière fiable...

Dans le cadre de l'hypothèse « PaT », il est intéressant de reporter toutes les courbes sur un même diagramme, pour rechercher une éventuelle courbe maîtresse. Les conclusions tirées de ce diagramme dépendent toutefois fortement de la validité de l'application à notre cas de cette hypothèse ; à ce niveau d'exploitation, les résultats obtenus donneront des indications, certainement pas des certitudes...

4.5.2 Diagrammes CuKu à temps finis

Dans un premier temps, le tracé paramétrique de la réponse en fonction de la corrélation est effectué pour chaque t_w étudié, en utilisant la différence de temps $t - t_w$ comme paramètre. Les résultats sont reportés (symboles pleins) sur les figures 4.10, 4.11 et 4.12. Sur ces diagrammes CuKu, les axes sont normalisés, comme décrit précédemment (§ 4.3.4), par la corrélation totale et la susceptibilité field-cooled.

Un régime FDT

Les courbes obtenues aux différentes températures révèlent les mêmes caractéristiques générales que celles obtenues à $0,8T_g$. Un premier régime correspondant à une évolution « FDT » apparaît. Pour chacune des températures, la pente entre la relaxation et la corrélation dans ce régime linéaire est en accord avec celle déterminée par l'étalonnage avec l'échantillon de cuivre.

Écart à la loi FDT

Si une partie des données suit un comportement linéaire caractéristique du « régime FDT », une autre dévie clairement de ce comportement : la relation de simple linéarité du théorème de fluctuation-dissipation ne suffit pas à décrire complètement la dynamique des systèmes vitreux dans le régime vieillissant.

Cette écart à la linéarité dépend légèrement de t_w, ce qui se traduit par un étagement systématique des data. On ne peut cependant pas encore se prononcer à ce stade sur la validité de l'hypothèse de Cugliandolo et Kurchan d'indépendance du facteur $X(t_w, C(t_w, t))$ par rapport à t_w. Il faudrait pour cela que l'hypothèse

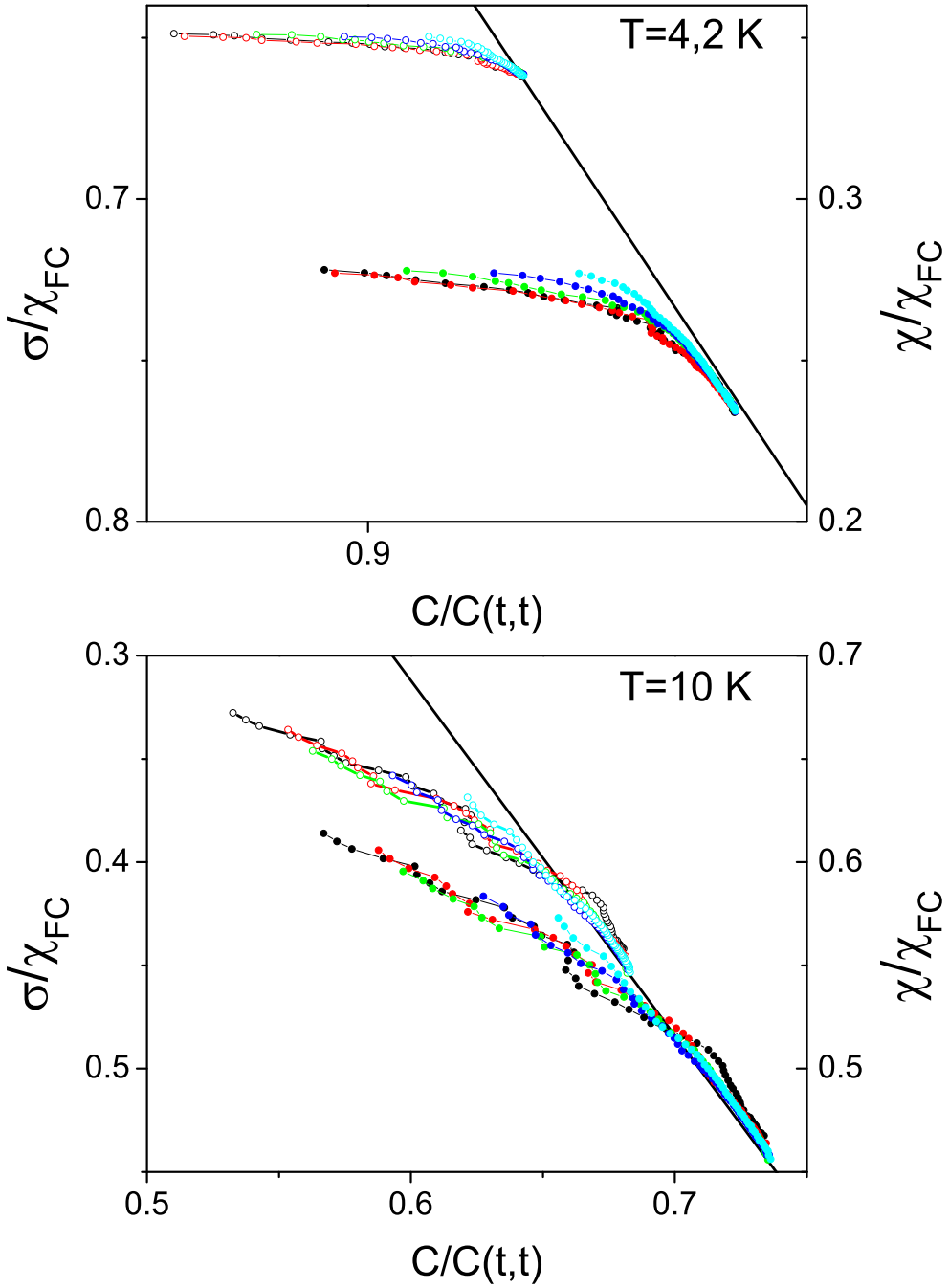


Fig. 4.10: Détails des diagrammes CuKu à 4, 2 K et 10 K. Les symboles pleins sont les tracés de la relaxation en fonction de la fonction d'autocorrélation, paramétrés par la différence de temps pour chacun des temps d'attentes (100, 200, 500, 1000, et 2000 secondes, les symboles ouverts représentent les parties vieillissantes de ces fonctions, obtenues par scaling.

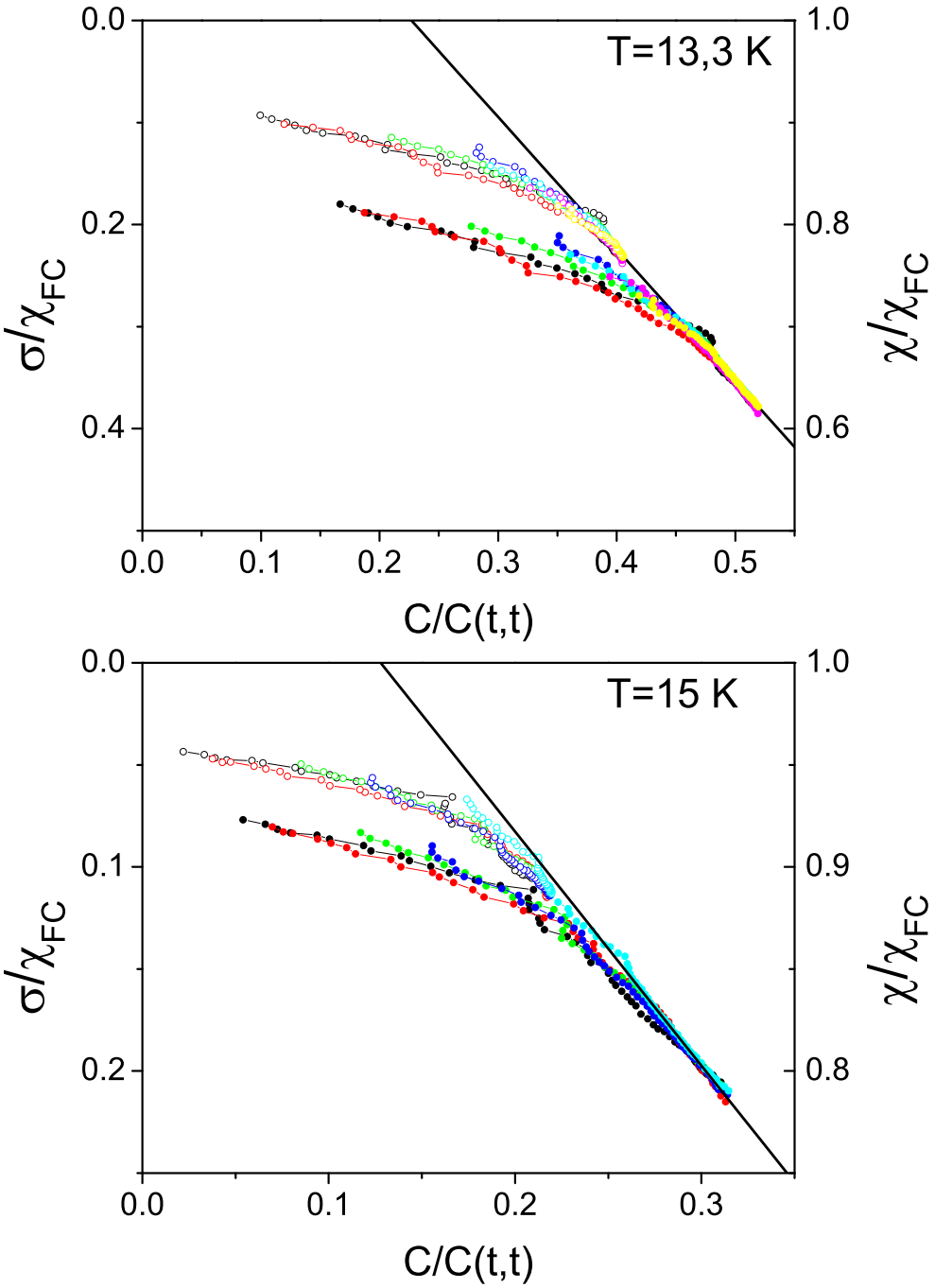


FIG. 4.11: Détails des diagrammes CuKu à 13, 3 K et 15 K. Les symboles pleins sont les tracés de la relaxation en fonction de la fonction d'autocorrélation, paramétrés par la différence de temps pour chacun des temps d'attentes (100, 200, 500, 1000, et 2000 secondes (voire 5000 s et 10 000 s pour T=13,3K)), les symboles ouverts représentent les parties vieillissantes de ces fonctions, obtenues par scaling.

de séparation des échelles de temps soit vérifiée, ce qui est manifestement faux ici. En effet, la mesure nous permet d'accéder d'une part au comportement FDT, caractéristique de la partie stationnaire conformément aux scénarios à brisure faible d'ergodicité, et d'autre part à la partie vieillissante, caractérisée par le facteur X. Or les « échelles de temps » accessibles expérimentalement ne sont pas suffisamment étalées pour avoir coexistence d'une région à dynamique stationnaire, du « plateau » caractérisant la séparation des échelles de temps, puis enfin de la dynamique vieillissante. Il semble donc bien ici que cette séparation d'échelles de temps ne soit pas réalisée, ce qui entraîne alors nécessairement une dépendance en t_w du diagramme CuKu, comme cela a été montré précédemment (cf. § 1).

Par ailleurs, la brisure faible d'ergodicité est associée à l'hypothèse de mémoire faible : **Tout** l'espace des phase est accessible au système, quel que soit sont âge. En conséquence, il est impossible de trouver une fraction finie « totalement » gelée. L'aimantation thermo-rémanente doit donc être nulle à temps infini, la réponse intégrée à temps infini doit être égale à la susceptibilité field-cooled à temps infini... Sur les diagrammes CuKu, les conséquences de cette hypothèse sont immédiates : toutes les courbes doivent tendre vers le point $(C/C(t,t) = 0\,;\, \sigma/\chi_{FC} = 0)$. Trois « explications » au moins permettent d'interpréter le comportement différent des données (cf. figure 4.10 et 4.11) pour les deux températures les plus hautes, et la figure d'ensemble, 4.12 pour les autres) :

1. Au voisinage de $C = 0$, la valeur de $X(t_w, t)$ se remet à croître.
2. L'hypothèse « PaT » utilisée n'est pas valable, la position de l'axe $C = 0$ n'est donc pas correctement déterminée.
3. L'hypothèse de mémoire faible n'est pas valable. Une fraction finie des spins garde la mémoire de son aimantation sous le champ appliqué lors de la trempe.

Dans le premier cas, en séparant les échelles de temps, l'extrapolation vers le point $(C = 0, \sigma = 0)$ doit être retrouvée. Dans le second, l'idéal serait d'obtenir une extrapolation des courbes aux différents t_w telle que toutes ces courbes se croisent sur l'axe $\sigma = 0$... La position de ce point donnerait alors la position $C = 0$. Dans le dernier cas, l'extrapolation à $C = 0$ permet d'avoir une estimation de la fraction des spins qui est totalement figée. Les autres vérifient peut-être alors toutes les hypothèses présumées pour les verres de spins.

4.5.3 Extrapolations aux temps infinis

Une séparation artificielle des échelles de temps

Les résultats obtenus sur les diagrammes Cuku présentent une légère systématique en t_w, qui peut s'interpréter comme le résultat de la « non-séparation » des échelles de temps stationnaire et non-stationnaire. Cette explication est d'autant plus plausible que des comportements caractéristiques de chacune des deux parties sont observés, sans voir apparaître de plateau dans les fonctions de relaxation ou les fonctions de corrélation.

Le scaling utilisé dans l'étude des fonctions de relaxation puis de corrélation (cf. équations 4.4 et 4.11) suppose l'additivité des parties stationnaire et vieillissante à temps finis. Il impose de plus à la partie stationnaire de décroître en loi de puissance, ce qui correspond à la décroissance mesurée de la partie stationnaire de la densité spectrale de bruit pour toutes les fréquences accessibles. Il permet ainsi d'extraire la partie vieillissante de la dynamique aux temps d'attente expérimentaux, et de réaliser artificiellement la séparation entre les contributions stationnaire et vieillissante. Un diagramme CuKu avec une partie vieillissante à temps finis mais **avec séparation des échelles de temps** peut être construit. Les parties stationnaires des mesures de relaxation et de corrélation suivent le théorème de fluctuation-dissipation entre les point $(C/C(t,t) = 1\,;\, \sigma/\chi_{FC} = 1)$ et $(C/C(t,t) = q_{EA}, \sigma/\chi_{FC} = \Delta)$, puis le système parcourt une courbe décrite paramétriquement par les parties vieillissantes, $(\mathscr{C}(t_w,t)/C(t,t), \varphi(t_w,t)/\chi_{FC})$.

Dans cette analyse, le scaling temporel de la partie vieillissante n'intervient pas dans le résultat final. Il est utile *uniquement* de manière indirecte pour déterminer l'amplitude de la partie stationnaire. Son imperfection entraîne une moins bonne précision sur la détermination de Δ, q_{EA} et α. En conséquence, même si le scaling proposé pour la partie vieillissante n'est pas valable exactement, son efficacité semble suffisante pour permettre d'extraire la partie stationnaire des données. Il permet donc de réaliser « artificiellement » la séparation des échelles de temps, et de confronter ces résultats aux prédictions analytiques.

D'autre part, cette analyse permet d'obtenir un « diagramme limite à temps *finis* ». Elle teste donc l'invariance de ce diagramme limite vis à vis de t_w.

Les résultats de cette analyse sont reportés en symboles ouverts sur les figures 4.10 et 4.11.

Résultats à $0,6-$, $0,8-$, $0,9T_g$

Les résultats aux trois température de travail les plus hautes sont assez semblables. La distinction entre les diagrammes CuKu à temps finis et l'extrapolation obtenue est significative dans chacun des cas. Les premiers points de ces courbes extrapolées tendent vers le point (q_{EA}, Δ) tel que le donnent les scalings sur les fonctions temporelles. L'examen de ces résultats entraîne quelques remarques immédiates :

1. L'extrapolation jusqu'à $C = 0$ pointe toujours vers une valeur non-nulle de la relaxation, mais plus faible que sur les data brutes.
2. Les courbes limite ne dépendent que peu de t_w, et la systématique est nettement moins marquée.
3. Il semble subsister, au moins en comportement limite, une partie de la dynamique stationnaire, pour les trois courbes, malgré la soustraction de la partie obtenue par les scalings.

La remarque (2) conforte l'hypothèse d'invariance par rapport à l'âge du système du diagramme CuKu limite, et autorise l'identité $X(t_w, C) = X(C)$ dans la plage

de temps étudiée.

Les remarques (1) et (3) incitent à soustraire aux mesures obtenues une partie stationnaire plus importante. Néanmoins augmenter l'amplitude du stationnaire semble peu justifié : les parties vieillissantes deviennent alors non-monotones, commençant par croître avant de décroître. Le paramètre α pourrait également être ajusté pour permettre une meilleure suppression de la partie stationnaire. Les résultats obtenus sont cependant déjà optimisés en ce qui concerne α, en gardant comme contrainte la cohérence par rapport aux précédentes mesures de cet exposant.

Résultats à $4,2\,\mathbf{K}$

Les résultats à $0,25T_g$ diffèrent notablement des résultats précédents. Au point (q_{EA}, Δ), la courbe obtenue présente une nette rupture de pente. La dépendance en t_w subsiste malgré tout sur le diagramme limite, ce qui est le corollaire sur le diagramme CuKu des deux valeurs distinctes obtenue pour μ ($\mu = 0,22$ pour les mesures de réponse, $\mu = 0.8$ pour les mesures de corrélation).

Le diagramme limite vers lequel ces mesures semblent tendre est formé d'une partie FDT et d'une partie vieillissante de température infinie. Ce diagramme est très similaire à celui attendu pour un système à croissance de domaine, comme le modèle des gouttelettes. Il existe cependant un différence de taille : dans ce modèle, la partie à température effective infinie n'est attendue que lorsque le système a relaxé dans un état d'aimantation nulle. Ici, la relaxation n'est effective que jusqu'à une valeur $\sigma/\chi_{FC} \approx 0,65$.

4.5.4 Une courbe universelle ?

Les hypothèses « PaT » entraînent l'invariance de la partie vieillissante par rapport à la température, *via* le lien entre statique et dynamique, et notamment l'égalité $X(C) = x(q)$. Dans ce cadre, une courbe universelle pourrait permettre la description de la partie vieillissante du diagramme CuKu d'un système vitreux. Dans les modèles de champ moyen, la courbe universelle de la partie vieillissante de la relaxation, normalisée par la susceptibilité field-cooled, en fonction de la corrélation aurait une forme analytique simple [Marinari 98, Marinari 00] :

$$\mathfrak{S}(C) = 1 - \sqrt{1 - C/C(t,t)} \tag{4.12}$$

Le calcul montre en effet alors que la forme de l'équation 4.12 est la forme asymptotique dans la limite $C \to q_{EA}^-$. L'invariance de cette courbe par rapport à la température doit alors entraîner la validité de la relation pour toute valeur de C. Les points (q_{EA}, Δ) devraient alors être définis sur ce graphe comme intersection entre cette courbe et la droite décrivant le comportement FDT du régime de quasi-équilibre.

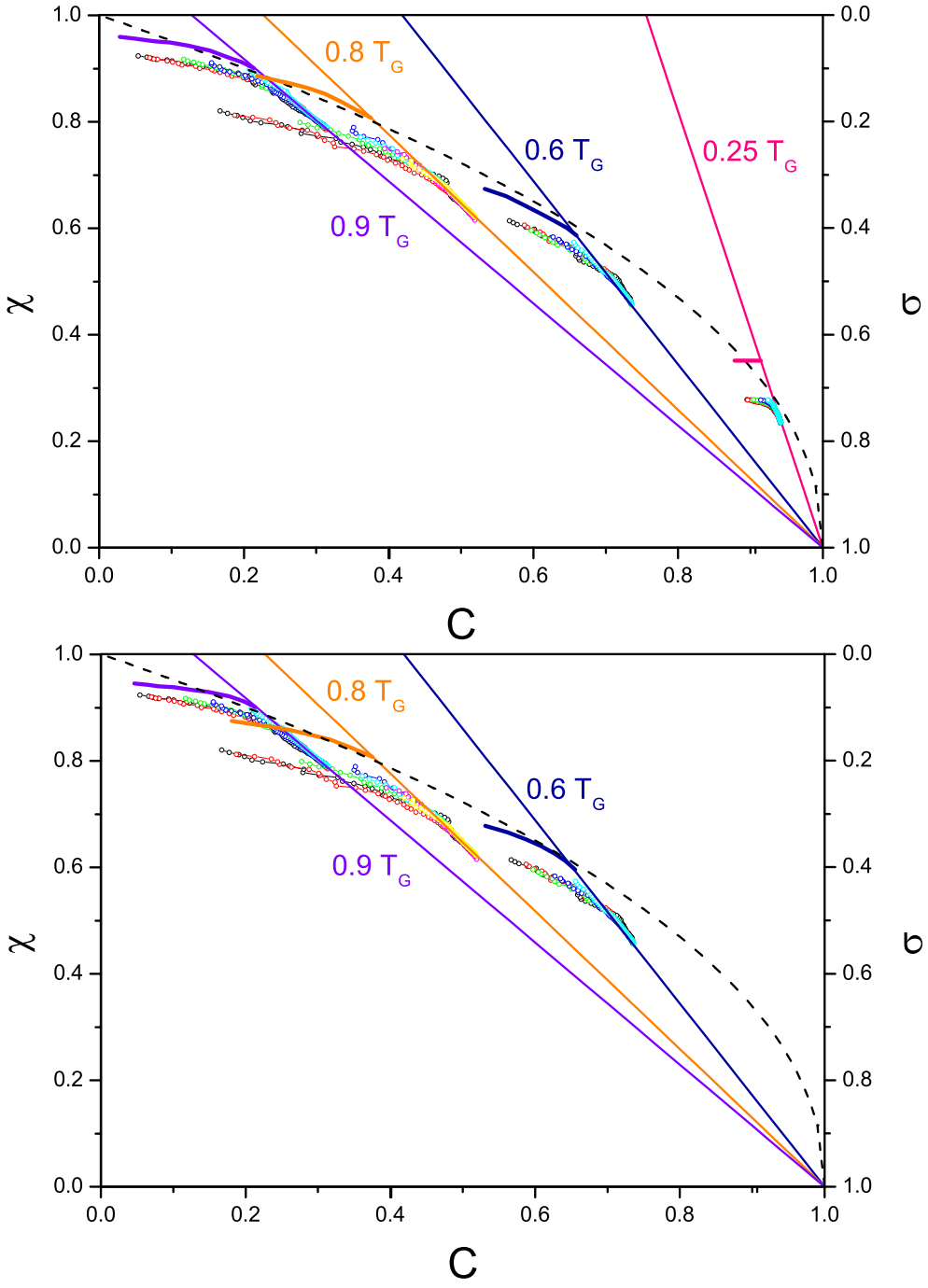


FIG. 4.12: Diagrammes CuKu aux différentes températures (en haut scaling additif, en bas scaling multiplicatif, cf § 4.5.6). Les points représentent les données expérimentales « brutes ».Les lignes pleines représentent les diagrammes CuKu limites aux différentes températures, obtenu par un tracé « artistique » des courbes limites obtenues par scaling.

Au jugé

Une première approche de cette courbe maîtresse $\mathfrak{S}(C)$ consiste à rechercher une courbe passant au mieux, *au jugé*, par les points expérimentaux. Le champ moyen prévoit la forme de cette courbe maîtresse (equation 4.12), qui peut se généraliser sous la forme [Marinari 98] :

$$\mathfrak{S}(C) = 1 - A\,(1 - C/C(t,t))^B \tag{4.13}$$

En réalisant cette recherche, on peut remarquer que le résultat de champ moyen, $A = 1; B = 0,5$ semble décrire de manière quasiment parfaite les données à $0,6T_g$. L'accord est en effet très bon à la fois pour le point de changement de régime, (q_{EA}, Δ), mais aussi pour toute la partie vieillissante : seule l'extrémité s'en écarte notablement, elle correspond aux plus grandes différences de temps des systèmes les plus jeunes, .

Pour $T = 0,8T_g$ et $T = 0,9T_g$, l'accord avec $B = 0,5$ est moins bon. Pour un exposant $B \approx 0,47$, la courbe maîtresse décrit au mieux la série de 3 diagrammes limites correspondant aux trois températures les plus hautes. Pour ces températures, la courbe maîtresse semble bien décrire le départ de la partie non-FDT du diagramme, que ce soit pour le point de départ, (q_{EA}, Δ) ou pour la pente de la partie vieillissante.

Les derniers points s'écartent systématiquement de la courbe maîtresse supposée. Cet écart peut naturellement être la marque d'un biais expérimental : pour les t_w les plus courts, le « traumatisme » de la trempe peut augmenter les fluctuations parasites. Mais il est étonnant que ce phénomène soit le plus marqué sur les mesures à $0,9T_g$. Dans ces mesures, la trempe a une plus faible amplitude, ces effets doivent donc être plus faibles que pour les mesures aux températures plus basses. De plus, à cette température de travail, les fluctuations thermiques produisent le signal de plus forte amplitude : avec un signal plus fort et un bruit plus faible, l'erreur engendrée devrait être plus difficilement décelable...

L'existence d'une courbe maîtresse $\mathfrak{S}(C)$ sous la forme précitée (équation 4.12) est conditionnée par un grand nombre d'hypothèses : le calcul est effectué à partir des théories de champ moyen, dans un système vérifiant les hypothèses PaT, et l'égalité $X(C) = x(q)$ doit également être vérifiée. Mais ce résultat est tout de même surprenant. D'une part, l'évolution continue de $X(C) = d\mathfrak{S}/dC$ indique que le seul scénario possible est celui de la brisure continue de la symétrie des répliques. D'autre part, dans ce scénario, la forme attendue de la courbe maîtresse est surprenante, car elle conserve une pente non-nulle au voisinage de $C = 0$, ce qui impose une valeur finie dans la limite $C \to 0$ pour $X(C) = \int_0^C P(q)dq$: aucun modèle à ma connaissance ne prédit un résultat compatible avec cela... Dans les cas connus, au voisinage de $C = 0$, $X(C) \to 0$, une température effective infinie est donc attendue, ce qui est plus en accord avec les résultats expérimentaux.

Par scaling

Le diagramme CuKu peut être décrit par une unique courbe maîtresse, $\mathfrak{S}(C)$ de façon raisonnable semble-t-il. Si la description de cette fonction $\mathfrak{S}(C)$ par l'équation 4.13 est valable, le diagramme CuKu pour toute température peut être décrit par deux lois de puissance :

- La partie FDT correspond à une relation linéaire entre relaxation et corrélation.
- La partie non-FDT est décrit par une loi de puissance, donnée par l'équation 4.13.

Un nouveau scaling en fonction de la température devrait donc permettre de regrouper les data des expériences aux différentes températures sur une unique courbe maîtresse. Ce scaling a déjà été utilisé pour tester des prédictions de champ moyen à partir de résultats de simulations [Marinari 98]. Le théorème de fluctuation-dissipation peut en effet s'écrire, sous forme intégrée, et en ne considérant ici pour simplifier l'écriture que des grandeurs normalisées par $C(t,t)$ pour la corrélation et la réponse intégrée, ainsi que $k_B = 1$:

$$\widetilde{\chi} = \begin{cases} \dfrac{1}{T}\displaystyle\int_C^{q_{EA}} X(C)dC + (1-q_{EA})/T & \text{pour } C \leq q_{EA}(T) \ , \\ (1-C)/T & \text{pour } C > q_{EA}(T) \ . \end{cases} \tag{4.14}$$

Si une courbe maîtresse $\mathfrak{S}(C)$ existe avec pour forme la loi de puissance proposée (équation 4.13), alors cette formulation généralisée du théorème de fluctuation-dissipation se ré-écrit sous la forme :

$$\widetilde{\chi} = \begin{cases} A(1-C)^B & \text{pour } C \leq q_{EA}(T) \ , \\ (1-C)/T & \text{pour } C > q_{EA}(T) \ . \end{cases} \tag{4.15}$$

Suivant [Marinari 98], chacun des termes peut alors être multiplié par $T^{\frac{-B}{1-B}}$:

$$\widetilde{\chi}T^{1-\phi} = \begin{cases} A[(1-C)T^{-\phi}]^B & \text{pour } C \leq q_{EA}(T) \ , \\ (1-C)T^{-\phi} & \text{pour } C > q_{EA}(T) \ . \end{cases} \tag{4.16}$$

où l'écriture a été allégée en introduisant $\phi = 1/(1-B)$. La valeur prévue pour ϕ par le champ moyen est donc de 2.

En reportant sur un graphique $\widetilde{\chi}T^{1-\phi}$ en fonction de $(1-C)T^{-\phi}$, toute dépendance en température doit disparaître, et le graphique devrait comprendre deux parties décrites par deux lois de puissance, une première avec un exposant 1 décrivant la partie « FDT » de la dynamique, et un exposant B pour la seconde décrivant le régime vieillissant. En utilisant deux échelles logarithmique, le graphe obtenu doit être formé de deux droites, de pentes respectives 1 et B.

Ce scaling décrit le diagramme limite, et suppose donc la séparation des échelles de temps. Il n'est donc pertinent dans notre cas qu'après avoir soustrait la partie stationnaire des résultats expérimentaux. Dans ce cas, les données ne décrivent que

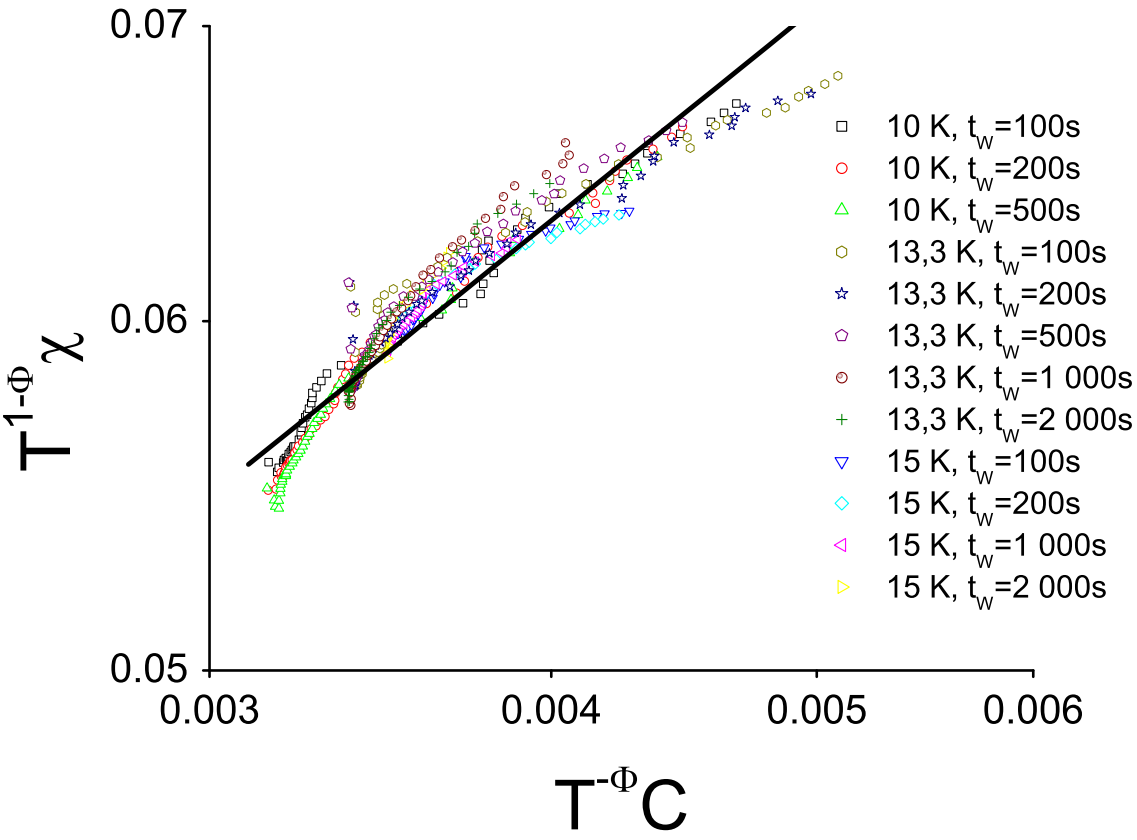


Fig. 4.13: Scaling des parties vieillissantes des diagrammes CuKu dans la limite de séparation des échelles de temps. La droite représente une loi de puissance avec l'exposant $B = 0,5$ donné par le champ moyen.

la partie vieillissante, et devraient donc toutes s'aligner suivant une droite de pente B.

Le nuage de points obtenu est le plus homogène possible en choisissant $\phi = 2,0$, l'exposant « champ moyen » (cf. figure 4.13). Le collapse est cependant loin d'être parfait, et le résultat forme un ensemble de points étiré de pente proche de $B = 0,5$.

De plus, le résidu de la partie stationnaire, avec une pente double, est sensible aux temps les plus courts, ce qui est la manifestation de la remarque du paragraphe 4.5.3 : la partie stationnaire soustraite du scaling ne décrit pas celle observée expérimentalement ; le régime stationnaire reste par conséquent perceptible.

Un dernier écart à la loi de puissance d'exposant B est observable sur les derniers points, qui décrivent l'évolution du système aux différence de temps $t - t_w$ les plus longues pour les temps d'attentes t_w les plus courts. Cette observation est le corollaire de l'écart à la courbe maîtresse pour $C \to 0$ observé au paragraphe précédent.

En conséquence, cette analyse par scaling est trop imprécise pour permettre des conclusions définitives. Certes, les prédictions de champ moyen coïncident avec les résultats obtenus de manière troublante, mais les causes d'incertitudes sont nombreuses, tant au niveau des hypothèses de travail que des données, obtenues à partir d'une analyse complexe de mesures délicates. De plus, cette coïncidence est observée **uniquement** sur la partie vieillissante de la dynamique. En champ moyen en effet, la partie stationnaire est décrite par une décroissance en loi de puissance, mais l'exposant prédit, $\alpha = 0,5$, est très loin de la réalité expérimentale. Un tel exposant ne nous permettrait vraisemblablement pas de mesurer la dynamique stationnaire, et la séparation des échelles de temps serait toujours réalisée expérimentalement...

4.5.5 Et les températures effectives ?

Les températures effectives, obtenues *via* la pente dans le diagramme CuKu, sont les grandeurs les plus robustes de notre mesure (cf § 4.5.1, puisque notre système de mesure, en comparant les mesures de fluctuation et de relaxation, est comparable à un thermomètre.

Cependant, obtenir la fonction $T(C)$ n'est pas possible avec une grande définition sur C, car l'incertitude de mesure est trop grande. Il me semble raisonnable de ne donner que les valeurs obtenues aux extrémités des courbes dans le régime vieillissant, ce qui encadre les températures effectives sur la partie étudiée (cf table 4.4).

Il est remarquable que les températures effectives obtenues soient systématiquement supérieures à T_g, et même à la température maximale atteinte entre deux mesures (sauf pour $0,6T_g$, puisque la température pour la ré-initialisation du système est environ de $20\,\mathrm{K} \approx 1,2T_g$). Une interprétation de cette température en terme de température fictive (cf § 1) est donc impossible.

T/T_g	$T_{eff}(q_{EA})/T_g$	$T_{eff}(q_{min})/T_g$
0,6	1,1	2,2
0,8	1,7	5
0,9	1,8	7

TAB. 4.4: Température effectives mesurée sur $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, exprimées en unités de T_g. La première colonne contient les températures de thermalisation, la deuxième les températures effectives au départ du régime vieillissant, la dernière la température effective obtenue sur les points expérimentaux de plus basse corrélation.

4.5.6 Quelques remarques sur le scaling...

Le scaling utilisé a deux propriétés principales :
- D'une part, il suppose l'additivité des parties stationnaire et vieillissante des grandeurs étudiées.
- D'autre part, il ne fait intervenir pour la partie vieillissante qu'une échelle de temps.

Ces caractéristiques ne semblent toutefois pas rendre compte parfaitement compte de la réalité.

L'additivité

L'additivité entre les parties stationnaire et vieillissante est justifiée sans équivoque dans un scénario où la séparation des échelles de longueur est effective. Mais les mesures mettent clairement en évidence que cette condition n'est pas réalisée dans notre échantillon de verre de spin. Dans ce cas, où la partie stationnaire est décrite par une loi de puissance lentement décroissante, et la partie stationnaire est souvent assimilée à une exponentielle étirée, cette additivité entraîne même un résultat pour le moins surprenant : pour des différences de temps extrêmes, l'exponentielle étirée — une fonction moyennable— s'annule plus rapidement que la partie stationnaire.

$$\lim_{t-t_w\to+\infty}(\mathcal{C}(t-t_w)+\mathscr{C}(t_w,t))\propto t^{-\alpha}$$
$$\lim_{t-t_w\to+\infty}\sigma(t_w,t)\propto t^{-\alpha}$$

Les parties stationnaires vérifiant par nature le théorème de fluctuation dissipation, on retrouve alors pour t_w fini :

$$\lim_{t-t_w\to+\infty}\sigma(t_w,t)=\beta\lim_{t-t_w\to+\infty}C(t_w,t) \tag{4.17}$$

Après une période « transitoire » pendant laquelle les phénomènes de vieillissement sont prépondérants, les relations de fluctuation-dissipation d'équilibre sont recouvrées! Dans une image inspirée du modèle de pièges, la dynamique stationnaire aux

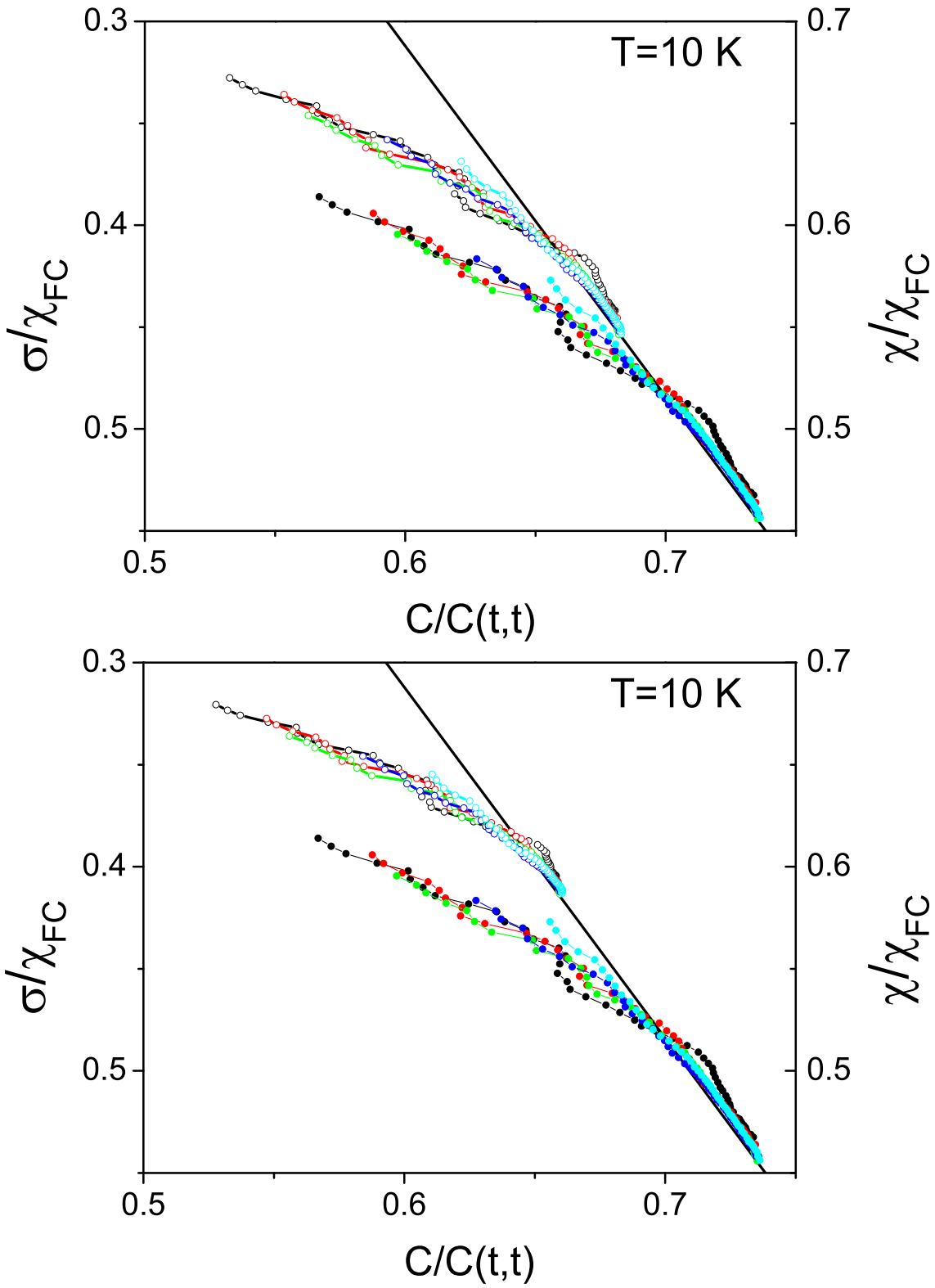


FIG. 4.14: Diagrammes CuKu obtenus à $T = 0,6T_g$ en utilisant le scaling « additif » (en haut) ou « multiplicatif » (en bas)

temps longs —très longs— est celle d'un système piégé de manière définitive dans un puits de potentiel, alors qu'il en a exploré un grand nombre...

Afin d'éliminer cet effet dérangeant, un scaling « multiplicatif » peut être proposé :

$$C(t_w, t) = (\mathcal{C}(t - t_w) + q_{EA})\mathscr{F}(t_w, t) \tag{4.18}$$

Dans cette équation, la fonction $\mathscr{F}$ décrit la partie vieillissante, dont l'amplitude est q_{EA} dans la limite de séparation des échelles de temps. Dans cette limite, cette nouvelle formulation est équivalente à la décomposition « additive » précédemment employée, il suffit de poser :

$$\mathscr{C} = q_{EA}\mathscr{F}$$

Mais maintenant, pour t_w fini et $t - t_w \to +\infty$, les relations de fluctuation-dissipation ne sont plus identiques à celles à l'équilibre...

Ce scaling « multiplicatif » est donc équivalent au scaling « additif » dans la limite de séparation des échelles de temps, et semble moins choquant dans la limite $\{t_w \text{ fini} ; t - t_w \to +\infty\}$. Il permet de plus une interprétation simple de la stabilité observé de l'aimantation field-cooled, en considérant celle-ci comme équivalente à la réponse d'un système infiniment jeune. En effet, pour $t_w = 0$, les fonctions $\mathscr{C}$ ou $q_{EA}\mathscr{F}$ pour les scalings additif ou multiplicatif respectivement, sont singulières : elles valent q_{EA} pour $t - t_w = 0$, et 0 sinon. Le scaling additif entraîne alors une dynamique équivalente à celle du stationnaire, après la singularité initiale. Le scaling multiplicatif quant à lui indique que la dynamique du système devient nulle pour toute différence de temps non-nulle, ce qui entraîne la stabilité observé de la field-cooled. A défaut d'autres justifications, la version multiplicative est au moins aussi valable que l'additive, éventuellement un peu moins simple à mettre en œuvre mais plus simple à interpréter...

Les résultats obtenus par les deux types de scaling sont très proches l'un de l'autre (cf. figure 4.12). La principale différence concerne peut-être le résidu de partie stationnaire sur les diagrammes CuKu obtenus après scaling (avec séparation artificielle des échelles de temps), qui semble pouvoir être rendu un peu plus faible qu'avec le scaling additif (cf. figure 4.14).

UNE échelle de temps ?

Les résultats obtenus semblent montrer que notre système ne peut pas être décrit comme un système présentant un unique pas de brisure de symétrie des répliques. Or le scaling utilisé n'introduit qu'une seule échelle de temps, *via* le paramètre unique μ.

- PRIMO, l'incertitude sur μ (qui varie légèrement suivant les échelles de temps étudiées) rend la détermination de la partie stationnaire plus imprécise.
- SECUNDO, s'il co-existe dans la partie vieillissante plusieurs échelles de temps, leur séparation obtenue par scaling n'est pas suffisante : il permet de séparer le stationnaire du reste, mais la limite de séparation des échelle de temps pour

laquelle les diagrammes CuKu sont définis demande en plus une séparation des différentes échelles de temps de la partie vieillissante. Cette séparation n'est pas accessible expérimentalement.

Ces conséquences des imperfections du scaling utilisés sont des explications possibles de la légère dépendance en t_w subsistant dans les résultats expérimentaux, mais rien ne nous permet actuellement pas de quantifier les erreurs induites. Finalement, toutes ces remarques entraînent une unique conclusion : il reste encore beaucoup à comprendre pour pouvoir décrire toute la complexité de la dynamique des systèmes vitreux. Les outils dont nous disposons actuellement permettent de mettre en lumière d'intéressantes propriétés, mais de nombreuses zones d'ombre subsistent...

Conclusions

Dans cette thèse nous avons pu présenter les premières mesures permettant une comparaison quantitative entre la relaxation et les fluctuations spontanées de l'aimantation dans un verre de spin en régime hors-équilibre. Ses objectifs premiers ont donc été atteints.

Ce travail démontre qu'il est désormais possible de réaliser des mesures de fluctuations magnétiques dans le régime fortement vieillissant d'un verre de spin. Les outils d'analyse mis au point pour les mesures de relaxations depuis de nombreuses décennies permettent également de décrire ces mesures de bruit.

La comparaison **quantitative** entre les résultats des mesures de relaxations et de fluctuations a démontré que le théorème de fluctuation-dissipation est recouvré si la transition vitreuse est ancienne, conformément à ce qu'indique l'expérience quotidienne— un verre semble être un corps en équilibre avec le milieu extérieur. Mais cette propriété peut s'avérer fausse de manière très significative si on observe le système sur des échelles de temps plus longues. La méthode de comparaison utilisée donne au spécialiste des informations plus précises. La limite de *séparation des échelles de temps*, la seule dans laquelle les théories actuelles prédisent des résultats, est inaccessible expérimentalement. Le traitement des données nécessaire pour l'atteindre est loin d'être totalement justifié. Il permet cependant l'obtention de résultats proches des prédictions théoriques. Ces résultats sont intéressants à plus d'un titre. D'une part, si l'idée de la nécessité de plusieurs températures a vite émergé pour décrire les systèmes vitreux, les résultats montrent sans équivoque que l'interprétation en terme de température fictive n'est pas appropriée. D'autre part, le vieillissement d'un système de dimension finie, avec des interactions à courte portée, semble bien décrit par les prédictions des modèles de champ moyen, alors que celles concernant la dynamique stationnaire sont mise en défaut.

Par ailleurs, un appareil de mesure très performant a été mis au point, qui peut trouver d'autres champs d'investigations que ceux explorés actuellement. D'une part, ce travail a permis de concevoir un thermomètre absolu, capable de mesurer, sans ré-étalonnage, toute température compatible avec la supraconductivité du circuit de détection, et notamment de très basses températures... ce qui pourrait permettre

des retombées technologiques de la recherche sur les verres de spins. D'autre part, des mesures de fluctuations magnétiques peuvent être entreprises sur d'autres échantillons. Sur d'autres verres de spin, de nature différente, elles permettraient de vérifier l'universalité des résultats obtenus ici. Sur des supraconducteurs granulaires à jonctions π, elles permettraient de vérifier la présence de vieillissement sans les problèmes d'interprétation que peuvent engendrer des mesures de réponse classiques, mélangeant vieillissement du verre de jauge et pénétration . Sur un verre structural contenant des inclusions de nanoparticules ferromagnétiques, elles permettraient de comparer les comportements des verres de spins et des verres structuraux... Enfin, l'intérêt de la nouvelle méthode de mesure de réponse ne doit pas être négligé : le montage obtenu est très sensible, les champs engendrés par la mesure de réponse sont très faibles. Sur l'échantillon testé, le champ appliqué est typiquement de l'ordre du milliGauss, alors que les mesures classiques demandent d'imposer typiquement quelques Gauss. Certains échantillons dont la réponse est faible et linéaire uniquement pour des champs extrêmement faibles pourraient bénéficier de ce nouveau protocole de mesure de réponse.

Index

A

Agrégation, 5
Aliasing, critère de Shannon, 66
Autocorrélation
    cuivre, 51

B

Bain
    d'hélium, 57
Blindage, 57
Brisure
    d'ergodicité, 17
    faible d'ergodicité, 18
    symétrie des répliques, 11, 27
Bruit
    grandeur mesurée, 36

C

Cœfficient de couplage
    géométrique, 39, 41
Calibrage
    échantillon, 49
    thermomètre, 49
Chaos, 26
Clustering, 5
Corrélation
    mesurée, 39
    scaling, 100
Corrélations
    mesures, 99
Couplage
    échantillon, 36
Courants de Foucaults, 47
Courbe maîtresse, 109

D

Dewar, 57
Diagramme CuKu
    mesures, 105, 106

E

Ecran
    μ-métal, 57
    Cage de Faraday, 56
    magnétique, 77
    supraconducteur, 59
Equations
    T.A.P., 10
Etalonnage, 49

G

Gradiomètre, 62
    carte de champ, 63

H

Hamiltonien
    EA, 9
    SK, 9
Hypothèse
    Curie-Weiss, 80

PaT, 28, 82

I

Isolation
amortisseurs, 56
pièce climatisée, 56

M

masse, 57
Mesure
FC-ZFC, 80
Mesures
CuKu, 105, 106
relaxation, 83
Modèle
champ moyen
dynamique, 18
statique, 8
goutelettes, 13
pièges, 17

P

Plateau, 20, 21
Porte-échantillon, 64
Positionnement, 77

R

Régime
FDT, 27, 104
non-FDT, 104
quasi-stationnaire, 6, 84
vieillissant, 6, 28
Répliques, 10
Réponse, 14
conducteur, 47
cuivre, 51
impulsionnelle, 14
intégrée, 15
mesure
principe, 40
susceptibilité, 15
Rapport S/B, 69, 70
Relaxation, 15
mesures, 85
scaling, 86, 87, 101
RKKY, 3

S

Séparation
échelles de temps, 117
des échelles de temps, 20, 21
non-, 21, 22
Scaling
additif, 115
multiplicatif, 117
température, 112
validité, 115
SQUID, 37
Stabilité Stochastique, 26
Susceptibilité, 15

T

Température
effective, 21, 22, 32, 115
fictive, 22
Temps
ergodicité, 18
Théorème
fluctuation-dissipation, 19
extension, 20
réciprocité, 36
Thermalisation, 78
Thermomètre
étalonnage, 47, 51
absolu, 46

V

Verre, 1
Vibrations
sources, 76
vieillissement, 6

Bibliographie

[Alba 82] M. Alba. *Recherche et Etude de Phases Verre de Spins dans les Spinelles de Chrome Diluées :* $CdCr_{2x}In_{2(1-x)}S_4$ *et* $ZnCr_{2x}Al_{2(1-x)}S_4$. PhD thesis, Université de Paris XI, Orsay, 1982.

[Alba 87a] M. Alba, J. Hammann, M. Ocio, Ph. Réfrégier et H. Bouchiat. *Spin-glass dynamics from magnetic noise, relaxation, and susceptibility measurements (invited).* Journal of Applied Physics, vol. 61, n° 8, pages 3683–3688, Avril 1987.

[Alba 87b] M. Alba, E. Vincent, J. Hammann et M. Ocio. *Field Effect on Aging and Relaxation of the Thermoremanent Magnetization in Spin Glasses (Low-Field Regime).* Journal of Applied Physics, vol. 61, n° 8, pages 4092–4094, Avril 1987.

[Angell 95] C.A. Angell. *Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers.* Science, vol. 267, page 1924, 1995.

[Barrat 99] J.-L. Barrat et W. Kob. *Fluctuation-dissipation ratio in an aging Lennard-Jones glass.* Europhysics Letters, vol. 46, n° 5, pages 637–642, 1999.

[Barrat 01] A. Barrat et L. Berthier. *Real Space Application of the Mean-Field Description of Spin Glass Dynamics.* Physical Review Letters, vol. 87, n° 8, page 087204, Août 2001.

[Bellon 01] L. Bellon, S. Ciliberto et C. Laroche. *Fluctuation-dissipation theorem violation during the formation of a colloïdal-glass.* Europhysics Letters, vol. 53, n° 4, pages 511–517, 2001. cond-mat/0008160.

[Bellon 02] L. Bellon et S. Ciliberto. *Experimental Study of Fluctuation-dissipation-Relation during an aging process.* accepté pour Physica D, 2002. cond-mat/0201224.

[Berthier 01] L. Berthier, P. C. W. Holdsworth et M. Sellitto. *Nonequilibrium Critical Dynamics of the 2D XY model.* Journal of

Physics A : Mathematical and General, vol. 34, page 1805, 2001.

[Berthier 02] L. Berthier et J.-P. Bouchaud. *Geometrical Aspects of Aging and Rejuvenation in the Ising Spin Glass : A Numerical Study.* soumis à Physical Review B, 2002. cond-mat/0202069.

[Bouchaud 92] J.-P. Bouchaud. *Weak Ergodicity Breaking and Aging in Disordered Systems.* Journal de Physique I—France, vol. 2, n° 9, 1992.

[Bouchaud 95] J-P. Bouchaud et D.S. Dean. *Aging on Parisi's tree.* Journal de Physique I—France, vol. 5, pages 265–286, 1995.

[Bouchaud 00] J.-P. Bouchaud. *Soft and Fragile Matter : Nonequilibrium Dynamics, Metastability and Flow*, § Aging in glassy systems : new experiments, simple models, and open questions, pages 285–304. IOP Publishing, Bristol and Philadelphia, 2000.

[Bouchaud 02] J-P. Bouchaud, V. Dupuis, J. Hammann et E. Vincent. *Separation of Time and Length Scales in Spin Glasses : Temperature as a Microscope.* Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), vol. 65, n° 1, page 024439, Janvier 2002.

[Callen 51] H.B. Callen et T.A. Welton. *Irreversibility and Generalized Noise.* Physical Review, vol. 83, pages 34–40, Juillet 1951.

[Castillo 02] H. E. Castillo, C. Chamon, L. F. Cugliandolo et M. P. Kennett. *Heterogeneous aging in spin glasses.* Physical Review Letters, vol. 88, n° 23, page 237201, 2002. cond-mat/0112272.

[Chaikin 95] P.M. Chaikin et T.C. Lubensky. *Principles of condensed matter physics.* Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

[Chamon 01] C. Chamon, M.P. Kennett, H.E. Castillo et L.F. Cugliandolo. *Separation of Time-scales and Reparametrization Invariance for Aging Systems.* Preprint, 2001. cond-mat/0109150.

[Cipelletti 99] L. Cipelletti et D.A. Weitz. *Ultralow-angle dynamic light scattering with a charge coupled device camera based multispeckle, multitau correlator.* Review of Scientific Instruments, vol. 70, n° 8, pages 3214–3221, Août 1999.

[Corberi 01] F. Corberi, E. Lippiello et M. Zannetti. *Interface fluctuations, bulk fluctuations, and dimensionality in the off-equilibrium response of coarsening systems.* Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics), vol. 63, page 061506, Mai 2001.

[CRC Handbook 99] D.R. Lide, éditeur. *Handbook of Chemistry and Physics.* Chapman & Hall/CRCnetBase, édition 1.1, 1999. www.crcpress.com.

[Cugliandolo 93] L.F. Cugliandolo et J. Kurchan. *Analytical Solution of the Off-Equilibrium Dynamics of a Long-Range Spin-Glass Model.* Physical Review Letters, vol. 71, n° 1, pages 173–176, Juillet 1993.

[Cugliandolo 94a] L.F. Cugliandolo et J. Kurchan. *On the Out-of-equilibrium relaxation of the Sherrington-Kirkpatrick Model.* Journal of Physics A : Mathematical and General, vol. 27, pages 5749–5772, Mars 1994.

[Cugliandolo 94b] L.F. Cugliandolo, J. Kurchan et F. Ritort. *Evidence of Aging in Spin-Glass Mean-Field Models.* Physical Review B, vol. 49, n° 9, pages 6331–6334, Mars 1994.

[Cugliandolo 97] L.F. Cugliandolo, J. Kurchan et L. Peliti. *Energy Flow, Partial Equilibration and Effective Temperatures in Systems with Slow Dynamics.* Physical Review E, vol. 55, n° 4, pages 3898–3914, Avril 1997.

[Cugliandolo 99a] L.F. Cugliandolo, D.R. Grempel, J. Kurchan et E. Vincent. *A Search for Fluctuation-Dissipation Theorem Violations in Spin-Glasses from Susceptibility Data.* Europhysics Letters, vol. 48, n° 6, pages 699–705, Décembre 1999.

[Cugliandolo 99b] L.F. Cugliandolo et J. Kurchan. *Mean-field theory of temperature cycling experiments in spin glasses.* Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), vol. 60, n° 2, pages 922–930, Juillet 1999.

[de Almeida 78] J.R.L. de Almeida et D.J. Thouless. *Stability of the Sherrington-Kirkpatrick Solution of a Spin Glass Model.* Journal of Physics A : Mathematical and General, vol. 11, n° 5, pages 983–990, 1978.

[de Gennes 01] P.G. de Gennes. Cours au collège de france. 2001.

[de Nobel 59] J. de Nobel et F.J. du Chatenier. *Specific Heats of Dilute Alloys of Manganese in Silver and Copper at Low Temperatures and in Magnetic Fields.* Physica, vol. 25, pages 969–979, 1959.

[Derrida 81] B. Derrida. *Random-energy model : An exactly solvable model of disordered systems.* Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), vol. 24, n° 5, pages 2613–2626, Septembre 1981.

[Derrida 85] B. Derrida. *A generalization of the random energy model which includes correlations between energies.* Journal de Physique Lettres—Paris, vol. 46, pages L401–L407, 1985.

[Derrida 86] B. Derrida et E.J. Gardner. *Solution of the generalised random energy model.* Journal of Physics C : Solid State Physics, vol. 19, pages 2253–2274, Mai 1986.

[Diu 89] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet. *Physique Statistique*, § VI.D : L'hélium à basse température. Collection Enseignement des Sciences. Hermann, Paris, 1989.

[Dotsenko 01] V. Dotsenko. *Introduction to the Replica Theory of Disordered Statistical Systems.* Aléa Saclay. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001.

[Drawxtl 00] L. Finger et M. Kroeker. *DRAWxtl v3.0.* Freeware, Novembre 2000. create POV-ray or VRML scripts from crystallographic datas.

[du Trémolet 00] E. du Trémolet de Lacheisserie. *Magnétisme*, volume I— Fondements de *Collection Grenoble Sciences.* EDP Sciences, 2000.

[Durand 68] E. Durand. *Magnétostatique.* Masson & Cie, Paris, 1968.

[Edwards 75] S.F. Edwards et P.W. Anderson. *Theory of Spin Glasses.* Journal of Physics F : Metallurgic Physics, vol. 5, pages 965–974, Mai 1975.

[FEMM 99] D. Meeker. *F.E.M.M., Finite Element Method Magnetics.* Freeware, 1999. http ://members.aol.com/dcm3c.

[Fischer 91] K.H. Fischer et J.A. Hertz. *Spin Glasses.* Cambridge Studies in Magnetism :1. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1991.

[Fisher 86] D.S. Fisher et A. Huse. *Ordered Phase of Short-Range Ising Spin-Glasses.* Physical Review Letters, vol. 56, n° 15, pages 1601–1604, Avril 1986.

[Fisher 88] D.S. Fisher et A. Huse. *Equilibrium Behavior of the Spin-Glass Ordered Phase.* Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), vol. 38, n° 1, pages 386–411, Juillet 1988.

[Franz 98] S. Franz, M. Mézard, G. Parisi et L. Peliti. *Measuring Equilibrium Properties in Equilibrium Systems.* Physical Review Letters, vol. 81, n° 9, pages 1758–1761, Août 1998.

[Grigera 99] T.S. Grigera et N.E. Israeloff. *Observation of Fluctuation-Dissipation Theorem Violations in a Structural Glass.* Physical Review Letters, vol. 83, n° 24, pages 5038–5041, Décembre 1999.

[Grover 73] F. W. Grover. *Inductance Calculations.* Dover Publications, New York, N. Y., 1973.

[Hérisson 02] D. Hérisson et M. Ocio. *Fluctuation-Dissipation Ratio of a Spin Glass in the Aging Regime.* Physical Review Letters, vol. 88, n° 25, page 257202, Juin 2002.

[Jackle 86] J. Jackle. *Models of the glass transition.* Rep. Prog. Phys., vol. 49, pages 171–231, Juin 1986.

[Jonason 98] K. Jonason, E. Vincent, J. Hammann, J-P. Bouchaud et P. Nordblad. *Memory and Chaos Effects in Spin Glasses.* Physical Review Letters, vol. 81, n° 15, pages 3243–3246, Octobre 1998.

[Kasuya 56] T. Kasuya. *A Theory of Metallic Ferro- and Antiferoomagnetism on Zener's Model.* Progress of Theoritical Physics, vol. 16, n° 1, page 45, Juillet 1956.

[Kob 00] W. Kob et J.-L. Barrat. *Fluctuations, response and aging dynamics in a simple glass-forming liquid out of equilibrium.* European Physics Journal B : Condensed Matter, vol. 13, pages 319–333, 2000.

[Kubo 66] R. Kubo. *The Fluctuation-Dissipation Theorem.* Report on Progress in Physics, vol. 29, page 255, 1966.

[Lamarcq 02] J. Lamarcq, J.-P. Bouchaud, O. C. Martin et M. Mézard. *Non-compact local excitations in spin-glasses.* Europhysics Letters, vol. 58, n° 3, pages 321–327, 2002.

[Landau 69] L. Landau et E. Lifchitz. *Electrodynamique des Milieux Continus*, volume VIII de *Physique Théorique*, § 45. Courants de Foucaults, pages 245–257. Mir, Moscou, 1969.

[Leylekian 93] L. Leylekian. *Etude Expérimentale de la Réponse Magnétique de la Céramique Supraconductrice* $La_{1,8}Sr_{0,2}CuO_4$. PhD thesis, Université de Paris XI, Orsay, 1993.

[Lévy 89] L.P. Lévy et A.T. Ogielski. *Dissipation in Nonlinear Response.* Journal of Mathematical Physics, vol. 30, n° 3, pages 683–688, Mars 1989.

[Marinari 98] E. Marinari, G. Parisi, F. Ricci-Tersenghi et J.J. Ruiz-Lorenzo. *Violation of the Fluctuation Dissipation Theorem in Finite Dimensional Spin Glasses.* Journal of Physics A : Mathematical and General, vol. 31, page 2611, Août 1998.

[Marinari 00] E. Marinari, G. Parisi, F. Ricci-Tersenghi et J.J. Ruiz-Lorenzo. *Off-equilibrium dynamics at very low temperatures in three-dimensional spin glasses.* Journal of Physics A : Mathematical and General, vol. 33, n° 12, pages 2373–2382, Mars 2000.

[Miyashita 01] S. Miyashita et E. Vincent. *A microscopic mechanism for rejuvenation and memory effects in spin glasses.* European Physical Journal B : Condensed Matter Physics, vol. 22, pages 203–211, Avril 2001.

[Moynihan 76] C.T. Moynihan, A.J. Easteal et M.A. De Bolt. Journal of the American Ceramic Society, vol. 59, page 12, 1976.

[Mydosh 93] J.A. Mydosh. *Spin Glasses — An Experimental introduction.* Taylor & Francis, London, 1993.

[Mézard 87] M. Mézard, G. Parisi et M.A. Virasoro. *Spin Glass Theory and Beyond.* World Scientific, édition lecture notes in physics vol. 9, 1987.

[Nagata 79] S. Nagata, P.H. Keesom et H.R. Harrison. *Low-dc-field Susceptibility of CuMn Spin-Glass.* Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), vol. 19, pages 1633–1638, Février 1979.

[Nyquist 28] H. Nyquist. *Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors.* Physical Review, vol. 32, n° 1, pages 110–113, 1928.

[Ocio 85] M. Ocio, H. Bouchiat et P. Monod. *Observation of 1/f magnetic flucuations in a spin glass.* Journal de Physique Lettres—Paris, vol. 46, pages L647–L652, Juillet 1985.

[Parisi 80] G. Parisi et G. Toulouse. *A Simple Hypothesis for the Spin Glass Phase of the Infinite-Ranged SK Model.* Journal de Physique Lettres—Paris, vol. 41, pages L–361, 1980.

[Pottier 99] N. Pottier. *Physique statistique hors d'équilibre : équation de Boltzmann, réponse linéaire.* Cours de l'École Doctorale de la Région Parisienne, 1998-1999. http ://parthe.lpthe.jussieu.fr/DEA/pottier.html.

[Pouget 94] S. Pouget, M. Alba et M. Noguès. *Static critical properties of disordered ferromagnets studied by superconducting quantum interference device magnetometry and small-angle neutron-scattering techniques.* Journal of Applied Physics, vol. 75, n° 10, pages 5826–5828, Mai 1994.

[POV-Ray 99] Team POV-Ray. *POV-Ray(tm) Version 3.1g.* Freeware, Mai 1999. http ://www.povray.org.

[Reim 86] W. Reim, R.H. Koch, A.P. Malozemoff, M.B. Ketchen et H. Maletta. *Magnetic Equilibrium Noise in Spin-Glasses :* $Eu_{0.4}Sr_{0.6}$. Physical Review Letters, vol. 57, n° 7, pages 905–908, Août 1986.

[Réfrégier 87a] Ph. Réfrégier. *Etude de la Cinétique Lente de l'Aimantation des Verres de Spin Isolants. Réponse et Fluctuations.* PhD thesis, Université de Paris XI, Orsay, 1987.

[Réfrégier 87b] Ph. Réfrégier et M. Ocio. *Measurement of spontaneous magnetic fluctuations.* Revue de Physique Appliquée, vol. 22, pages 367–374, 1987.

[Réfrégier 87c] Ph. Réfrégier, M. Ocio et H. Bouchiat. *Equilibrium Magnetic Fluctuations in Spin Glasses : Temperature Dependence and*

Deviations from 1/f Behaviour. Europhysics Letters, vol. 3, n° 4, pages 503–510, Février 1987.

[Réfrégier 88] Ph. Réfrégier, M. Ocio, J. Hammann et E. Vincent. *Nonstationary spin glass dynamics from susceptibility and noise measurements.* Journal of Applied Physics, vol. 63, n° 8, pages 4343–4345, Avril 1988.

[Ruderman 54] M. A. Ruderman et C. Kittel. *Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons.* vol. 96, pages 99–102, Octobre 1954.

[Sherrington 75] D. Sherrington et S. Kirkpatrick. *Solvable Model of a Spin-Glass.* Physical Review Letters, vol. 35, n° 26, pages 1792–1796, Décembre 1975.

[Struik 78] L.C.E. Struik. *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials.* Elsevier, Amsterdam, 1978.

[Thouless 77] D.J. Thouless, P.W. Anderson et R.G. Palmer. *Solution of "Solvable model of a spin glass".* Philosophical Magazine, vol. 35, n° 3, pages 593–601, 1977.

[Tool 31] A. Q. Tool et C. G. Eichlin. *Variations caused in the heating curves of glass by heat treatment.* Journal of the American Ceramic Society, vol. 14, page 276, 1931.

[Yoshino 02] H. Yoshino, K. Hukushima et H. Takayama. *Extended droplet theory for aging in short-range spin glasses and a numerical examination.* Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), vol. 66, n° 06, page 064431, Août 2002.

[Yosida 57] K. Yosida. *Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys.* vol. 106, pages 893–898, Juin 1957.

[Zimmerman 60] J.E. Zimmerman et F.E. Hoare. *Low-temperature Specific Heat of Dilute Cu-Mn Alloys.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 17, n° 1, pages 52–56, 1960.

[Zotev 02] V. S. Zotev et R. Orbach. *Magnetic Field Scaling in Spin Glasses and the Mean-Field Theory.* soumis à Physical Review B, 2002. cond-mat/0201226.

annexes

Liste de publications

– **HÉRISSON D.**, OCIO M. *Fluctuation-dissipation ratio of a spin glass in the aging regime* Phys. Rev. Lett. 88, 257202 (2002) [cond-mat/0112378]

– DUPUIS V., VINCENT E., BERT F., **HÉRISSON D.**, HAMMANN J., OCIO M. *Phénomènes de vieillissement, rajeunissement et mémoire : l'exemple des verres de spin* "in : Proceedings de la conférence Matériaux 2002" 4 pp. Tours, France, Octobre 2002 [cond-mat/0205628]

Reproduction

– **HÉRISSON D.**, OCIO M. *Fluctuation-dissipation ratio of a spin glass in the aging regime* Phys. Rev. Lett. 88, 257202 (2002), ©American Physical Society, avec son aimable autorisation.

VOLUME 88, NUMBER 25 PHYSICAL REVIEW LETTERS 24 JUNE 2002

Fluctuation-Dissipation Ratio of a Spin Glass in the Aging Regime

D. Hérisson and M. Ocio
DSM/Service de Physique de l'État Condensé, CEA-Saclay,
91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France
(Received 15 February 2002; published 6 June 2002)

We present the first experimental determination of the time autocorrelation $C(t', t)$ of magnetization in the nonstationary regime of a spin glass. Quantitative comparison with the response, the magnetic susceptibility $\chi(t', t)$, is made by using a new experimental setup allowing both measurements in the same conditions. Clearly, we observe a nonlinear fluctuation-dissipation relation between C and χ, depending weakly on the waiting time t'. Following theoretical developments on mean-field models, and lately on short range ones, it is predicted that in the limit of long times the $\chi(C)$ relationship should become independent of t'. A scaling procedure allows us to extrapolate to the limit of long waiting times.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.257202 PACS numbers: 75.50.Lk, 05.20.–y, 05.40.–a

Almost a half of a century ago, derivation of the fluctuation-dissipation theorem (FDT) [1,2], which links the response function of a system to its time autocorrelation function, made it possible to work out the dynamics from knowledge of statistical properties at equilibrium. Nevertheless, this progress was limited by severe restrictions. FDT applies only to ergodic systems at equilibrium. Yet, such systems represent a very limited part of natural objects, and there is now a growing interest in nonergodic systems and in the related challenging problem of the existence of fluctuation-dissipation (FD) relations valid in off-equilibrium situations.

A way to extend equilibrium concepts to nonequilibrium situations is to consider systems in which single time dependent quantities (such as the average energy) are near equilibrium values though quantities which depend on two (such as the response to a field) are not. Spin glasses [3] are such systems. They remain strongly nonstationary even when their rate of energy decrease has reached undetectable values. In the absence of any external driving force, they slowly evolve towards equilibrium, but never reach it, even on geological time scales. In these conditions, FDT is not expected to hold. A quite general FD relation can be written as [4,5] $R(t', t) = \beta X(t', t)\partial C(t', t)/\partial t'$, where $R(t', t)$ is the impulse response of an observable to its conjugate field, $C(t', t)$ is the autocorrelation function of the observable, and $\beta = 1/k_B T$. FDT corresponds to $X = 1$. The determination of X, the fluctuation-dissipation ratio (FDR), or an "effective temperature," $T_{\text{eff}} = T/X$, is the aim of many recent theoretical studies which predicted a generalization of FDT [4–6] in "weak ergodicity breaking" systems [7]. In the asymptotic limit of large times, it is conjectured that the FDR should depend on time only through the correlation function: $X(t', t) = X(C(t', t))$ for t' (and $t > t'$) $\rightarrow \infty$. The dependence of X on C would reflect the level of thermalization of different degrees of freedom within different time scales [5]. Thus, the integrated forms of the FD relation would become $\chi(t', t) = \beta \int_{C(t',t)}^{C(t,t)} X(C)\, dC$ (susceptibility function) and $\sigma(t', t) = \beta \int_0^{C(t',t)} X(C)\, dC$ (relaxation function). They would depend on t and t' only through the value of C. The field cooled magnetization would read $\chi_{\text{FC}} = \beta \int_0^{C(t,t)} X(C)\, dC = \beta(1 - \int_0^1 \times C(X)\, dX)$ [in the simplest Ising case with $C(t, t) = 1$], formally equivalent to the Gibbs equilibrium susceptibility in the Parisi replica symmetry breaking solution for the Sherrington-Kirkpatrick model [8], with $C \Leftrightarrow q$ (overlap between pure states) and $X \Leftrightarrow x$ (repartition of overlap). Theoretical attempts, analytical [9] (with the constraint of stochastic stability) and numerical [10] (with the problems of size effects), were made in order to confirm the above properties in short range models. Until now, experimental investigations corresponded only to the quasistationary regime [11] or were very indirect [12].

Here we report the result of an investigation of an FD relation in the insulating spin glass $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ [13], an already very well-known compound, with $T_g = 16.2$ K. Above T_g, the susceptibility follows a Curie-Weiss law $\chi = C/(T - \Theta)$, where C corresponds to ferromagnetic clusters of about 50 spins, and $\Theta \approx -9$ K [14]. The sample is a powder with grain sizes about 10 μm embedded in silicone grease to ensure good thermal contact between grains, and compacted into a coil foil cylindrical sample holder 5 mm wide and 40 mm long. The two time dependence of the magnetic relaxation (TRM) of this compound was extensively studied [15].

In principle, SQUID measurement of magnetic fluctuations is very simple [16,17]. The difficulty lies in the extreme weakness of the thermodynamic fluctuations (of the order of the response to a field about 10^{-7} G in our case). Therefore, the setup is carefully screened against stray fields by superconducting shields; strict precautions are taken to suppress spurious drifts of the SQUID electronics, and the pickup coil is a third order gradiometer. The result is that the proper noise power spectrum of the system without a sample allows time analysis of the magnetic fluctuation signal up to over 2000 s of sample fluctuations with more than 20 dB of signal/noise ratio. Moreover, in the

 © 2002 The American Physical Society

nonstationary regime, the time autocorrelation of magnetic fluctuations $C(t',t) = \frac{1}{N}\sum_i \langle \mathbf{m}_i(t')\mathbf{m}_i(t)\rangle$, where $\mathbf{m}_i$ is the elementary moment at site i, must be determined as an ensemble average over a large number of records of the fluctuation signal, each one initiated by a quench from above T_g ("birth" of the system). Finally, we want to *quantitatively* compare correlation and relaxation data. The relaxation function $\sigma(t',t) = \frac{1}{N}\sum_i \langle \mathbf{m}_i(t)\rangle/\mathbf{H}_i$ is measured by cooling the sample at time zero from above T_g to the working temperature in a small field, turning off the field at time t' and recording the magnetization at further times t. Using a classical magnetometer with a homogeneous field, quantitative comparison between C and σ is almost impossible due to the strong discrepancy between the coupling factors in both experiments. Therefore, we have developed a new bridge setup depicted in Fig. 1a, allowing measurements of both fluctuations and response. The pickup (PU) coil of self-inductance L_0 is connected to the input coil of a SQUID, of self-inductance L_S. The whole circuit is superconducting. Relaxation measurements use a small coil l inserted in the pickup circuit, and couple inductively with mutual inductance M to an excitation winding. A current I_0 injected in the excitation results in a field induced by the PU coil itself ($\leqslant 1$ mG here, clearly in the linear regime although inhomogeneous), and the sample response is measured by the SQUID. To get rid of the term L_0, the sample branch is balanced by a similar one without sample, excited oppositely (see Fig. 1a). The flux delivered to the PU by an elementary moment $\mathbf{m}$ at position $\mathbf{r}$ is given by $\Phi(t) = \mathbf{m}(\mathbf{r},t)\mathbf{h}(\mathbf{r})$, where $\mathbf{h}$ is the magnetic field produced by a unit of current flowing in the PU. Flux conservation in the PU circuit results in a current I_S flowing in the input coil of the SQUID whose output voltage is $V_S = GI_S$. Detailed analysis of the system will be published elsewhere. The main features are as follows.

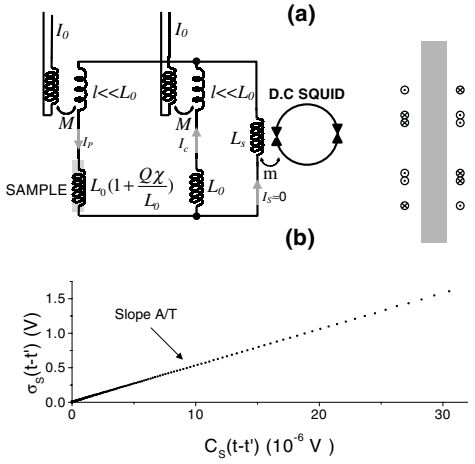


FIG. 1. (a) Schematic of the detection circuit. The pickup coil (right side), containing the cylindrical sample, is a third order gradiometer made of $+3 - 6 + 6 - 3$ turns. (b) Calibration is obtained by measuring relaxation versus correlation in a high conductivity copper sample at equilibrium at 4.2 K.

As the fluctuations of elementary moments in the sample are homogeneous and spatially uncorrelated at the scale of the PU, the SQUID output voltage autocorrelation is given by

$$C_S(t',t) = \langle V_S(t')V_S(t)\rangle = C(t',t)Q\,\frac{G^2}{(L_0 + 2L_S)^2}. \quad (1)$$

$Q = \sum_i \mathbf{h}^2(\mathbf{r}_i)$, where the index i refers to a moment site, is the coupling factor to the PU, including demagnetizing field effects since $\mathbf{h}$ is the internal field.

The elementary moment response at site i is $R_i(t',t) = \partial\langle \mathbf{m}_i(t)\rangle/\partial \mathbf{h}(\mathbf{r}_i,t')$. Taking into account that the medium is homogeneous, the relaxation function of the SQUID output voltage is given by

$$\sigma_S(t',t) = \frac{V_S(t',t)}{I_0} = \sigma(t',t)Q\,\frac{MG}{L_0(L_0 + 2L_S)}. \quad (2)$$

Thus, the coupling factor Q disappears in the relation between C_S and σ_S, independently of the nature and shape of the sample. There remains only the inductance terms M, L_0, and L_S. These being difficult to determine with enough accuracy, absolute calibration was performed using a copper sample of high conductivity, by measuring $\sigma_S(t',t)$ and $C_S(t',t)$—computed by standard fast Fourier transform algorithm—at 4.2 K (^{4}He boiling temperature at normal pressure): With this ergodic material, the relation between both measured quantities is linear with slope A/T, where A is the *sample independent* calibration factor (see Fig. 1b). From the knowledge of A, determined at 4.2 K, the system is equivalent to a thermometer, i.e., the FDT slope is known *exactly* at any temperature.

In the spin glass sample, $C_S(t',t)$ and $\sigma_S(t',t)$ were measured at $T = 0.8T_g$ after quench from a temperature $T \approx 1.2T_g$. To get a precise definition of the birth time, a minimum value of 100 s was chosen for t'. The autocorrelation was determined from an ensemble of 320 records of 12 000 s of the fluctuation signal. The ensemble averages were computed in each record from the signal at t', averaged over $\delta t' \leqslant t'/20$, and the signal at t, averaged over $\delta t \leqslant (t - t')/10$ (the best compromise allowing a good average convergence still being compatible with the nonstationarity), and averaging over all records. As there is an arbitrary offset in the SQUID signal, the connected correlation was computed. Nevertheless, this was not enough to suppress the effect of spurious fluctuation modes of a period much longer than 2000 s, giving a nonzero average offset on the correlation results. Thus, as a first step, we have plotted all correlation data, taking as *the* origin the value of $\langle V_S^2(t')\rangle$. Because of the elementary measurement time constant, this last term corresponds to an average over $t - t'$ about 10^{-2} s, i.e., a range of $(t - t')/t'$ corresponding to a stationary regime. Thus, all C_S data

are shifted by a common offset C_0. The result is shown in Fig. 2a (right-hand side scale), as a function of $t - t'$ for values of t' from 100 to 10 000 s. Residual oscillations, and large error bars, for $t' = 100$ s reveal the limit of efficiency of our averaging procedure. Corresponding relaxation data are plotted in Fig. 2b. In both results, one can see that the curves merge at low $t - t'$, meaning that they do not depend on t' (stationary regime). At $t - t' \geqslant t'$, they strongly depend on t', the slower decay corresponding to the longer t'.

The correlation offset must be determined. As zero correlation is unreachable in experimental time, correction of the offset could be obtained from the knowledge of $C(t,t)$. Nevertheless, due to clustering, $C(t,t)$ depends on temperature and cannot be determined from the high temperature susceptibility. In canonical compounds such as 1% Cu:Mn [3], with negligible clustering, the field cooled susceptibility is temperature independent, in agreement with the Parisi-Toulouse hypothesis [10,18], yielding $C(t,t) = T_g\chi_{\mathrm{FC}}(T)$. We used a generalization of this relation with the condition that a smooth dependence of $C(t,t;T)/T$ must result [19]. This was obtained by using for T_g a slightly different value, $T_g^* = 17.2$ K. Then, from the value of the calibration factor A, and writing $C(t,t;0.8T_g) = 17.2\chi_{\mathrm{FC}}(0.8T_g)$, $C_S(t,t;0.8T_g)$ can be determined, and suppression of the offset can be performed by using the $\chi(C)$ plot, first introduced by Cugliandolo and Kurchan [4]. We plot the normalized susceptibility function $\tilde{\chi}(t',t) = 1 - \tilde{\sigma}(t',t)$, where $\tilde{\sigma}(t',t) = \sigma_S(t',t)/\sigma_S(t,t)$ [note that $\sigma(t,t) = \chi_{\mathrm{FC}}$] versus normalized autocorrelation $\tilde{C}(t',t) - \tilde{C}_0 = [C_S(t',t) - C_0]/C_S(t,t;T)$, for all experimental values of t'. In this graph, the FDT line has slope $-T_g^*/T$ and crosses the $\tilde{C}$ axis at $\tilde{C} = 1$. On the data, a clear linear range appears at large $\tilde{C}$ (small $t - t'$), displaying the FDT slope with error $<3\%$ in the sector $\tilde{C} \geqslant 0.47$. This allows the suppression of the correlation offset by a horizontal shift of the data. The result is shown in Fig. 3. It is of course based on a rough ansatz of $C(t',t;T)$ which needs further justification, but we stress that the induced uncertainty concerns only the position of the zero on the $\tilde{C}$ axis, and not the shape and slope of the curves. With decreasing $\tilde{C}$ (increasing $t - t' \geqslant t'$), the data points depart from the FDT line. Indeed, $\tilde{C}(t', t \to \infty) = 0$ and $\tilde{\chi}_{\mathrm{FC}} = \tilde{\chi}(t', t \to \infty) = 1$. The mean slope of the off FDT data corresponds to a temperature of about 30 K. This value is far above our annealing temperature, ruling out a simple interpretation in terms of a "fictive" temperature [20]. Despite the scatter of the results, a tendency of the data at small t' to depart the FDT line at larger values of $\tilde{C}$ is clear: it is experimentally impossible to fulfill the condition of time scale separation underlying the existing theories. Even if the long t' limit for $\tilde{\chi}(\tilde{C})$ does exist, it is not reached in the plot of data in Fig. 3 and a t' dependence of the $\tilde{\chi}(\tilde{C})$ curves is expected.

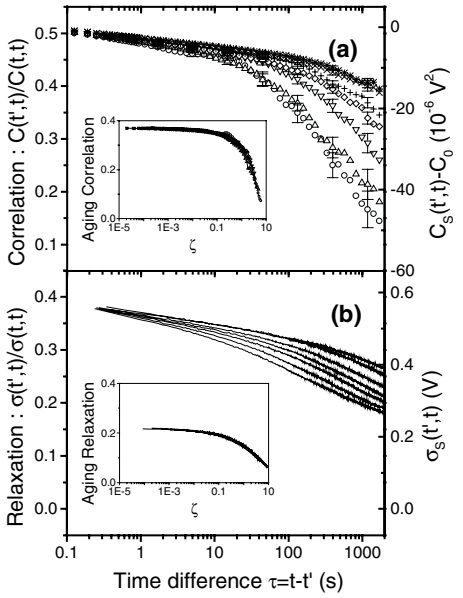


FIG. 2. Aging and scaling of (a) correlation and (b) relaxation at $T = 0.8T_g$. Both are measured for waiting times $t' =$ 100 (○), 200 (△), 500 (▽), 1000 (◇), 2000 (+), 5000 (×), 10 000 (*) seconds from bottom to top. Reported error bars on correlation have a length of two standard deviations, corresponding to averages over records. Insets: scaling of the aging parts versus $\zeta = (t^{1-\mu} - t'^{1-\mu})/(1 - \mu)$, using $\mu = 0.87$. The stationary parts are found to obey a power-law decrease with an exponent $\alpha = 0.05$.

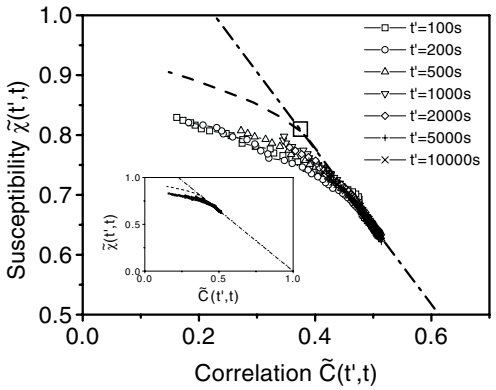


FIG. 3. FD plot. Relaxation measurements are plotted versus correlation functions for each t'. The dot-dashed line (FDT line) is calculated for $T = 0.8T_g = 13.3$ K, from the calibration obtained with the copper sample. The dashed line represents the scaling extrapolation for $t' \to \infty$. The branching point with the FDT line, corresponds to $\tilde{C} = q_{\mathrm{EA}}$ (square symbols, with size giving the error range). Inset: the same data in the whole range.

The scales on the left-hand side of Figs. 2a and 2b correspond to $\tilde{C}(t',t)$ and $\tilde{\sigma}(t',t)$, respectively. In former works, it was shown that the whole relaxation curves could be scaled as the sum of two contributions, one stationary and one nonstationary [15]:

$$\tilde{\sigma}(t',t) = (1 - \Delta)\,(1 + (t - t')/t_0)^{-\alpha} + \Delta\varphi(\zeta), \quad (3)$$

where t_0 is an elementary time of order 10^{-11} s, φ is a scaling function of an effective time parameter $\zeta \propto t^{1-\mu} - t'^{1-\mu}$ depending on the subaging coefficient $\mu < 1$ [15], and α can be determined with good precision from the stationary power spectrum of fluctuations $S(\omega) \propto \omega^{\alpha-1}$. The inset of Fig. 2b displays the result of the scaling on the relaxation curves with $\alpha = 0.05$, $\Delta = 0.21$, and $\mu = 0.87$. As shown in the inset of Fig. 2a, the scaling works rather well on the autocorrelation curves with the same exponents, but now q_{EA}, the Edwards-Anderson order parameter, replaces Δ. We obtain $q_{\mathrm{EA}} = 0.37$. These results show clearly that the stationary part of the dynamics is still important in the aging regime, i.e., the limit of long t' is not reached within the time scale of our experiments [in fact, time scale separation is realized if $t' \geqslant \tau$, where τ is the observation time such that $C_{\mathrm{stat}}(\tau) \ll q_{\mathrm{EA}}$].

If granted, the scaling gives the long time limit of the nonstationary part of the dynamics, allowing a plot of the long time asymptotic nonstationary part of the $\tilde{\chi}(\tilde{C})$ curve. Of course, here we verify it over only two decades of time, up to $t' = 10\,000$ s, but it was proven to be relevant on TRM up to $t' = 100\,000$ s [13]. The dashed line in Fig. 3 is obtained by plotting the smoothed curves of aging parts of $\tilde{\chi}(\zeta)$ versus $\tilde{C}(\zeta)$. According to theoretical conjectures, $d\tilde{\chi}(\tilde{C})/d\tilde{C}$ would represent the static quantity $x(q)$ [9]. One can see that the curve does not point exactly towards $\tilde{\chi} = 1$ but about 5% below. Therefore either (i) the ansatz used to determine $C(t,t;T)$ is not realistic enough or (ii) the time scaling is no longer valid at the very large t' needed for time scale separation. For future progress, scaling developments outside the strict time range separations at the basis of the "adiabatic cooling" analysis [21] or the "weak memory" analysis [5] are needed. It seems that such developments are out of the theoretical possibilities for the moment. Models [22] presently under development could allow a phenomenological approach of the problem.

In conclusion, we have presented the first experimental determination of the nonstationary time autocorrelation of magnetization in a spin glass, an archetype of a complex system. With the help of the time scaling properties of both the relaxation and the autocorrelation, we were able to propose a first experimental approach of a possible generalization of FDT to nonstationary systems. Results at several temperatures are now needed in order to get a complete description of the $\tilde{\chi}(\tilde{C})$ behavior in the whole temperature range.

We thank J. Hammann, E. Vincent, V. Dupuis, L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, D. R. Grempel, M. V. Feigel'man, L. B. Ioffe, and particularly G. Parisi for enlightening discussions and critical reading of the manuscript. We are indebted to P. Monod for providing the high conductivity copper sample.

[1] H. B. Callen and T. A. Welton, Phys. Rev. **83**, 34 (1951).
[2] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **12**, 570 (1957).
[3] See, for instance, K. Binder and A. P. Young, Rev. Mod. Phys. **58**, 801 (1986).
[4] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan, J. Phys. A **27**, 5749 (1994).
[5] L. F. Cugliandolo, J. Kurchan, and L. Peliti, Phys. Rev. E **55**, 3898 (1997).
[6] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan, Phys. Rev. Lett. **71**, 173 (1993).
[7] J. P. Bouchaud, J. Phys. I (France) **2**, 1705 (1992).
[8] See, for instance, M. Mézard, G. Parisi, and M. A. Virasoro, in *Spin Glass Theory and Beyond,* World Scientific Lecture Notes in Physics Vol. 9 (World Scientific, Singapore, 1997).
[9] S. Franz, M. Mézard, G. Parisi, and L. Peliti, Phys. Rev. Lett. **81**, 1758 (1998).
[10] E. Marinari, G. Parisi, F. Ricci-Tersenghi, and J. Ruiz-Lorenzo, J. Phys. A **33**, 2373 (2000).
[11] T. S. Grigera and N. E. Israeloff, Phys. Rev. Lett. **83**, 5038 (1999); L. Bellon and S. Ciliberto, Physica D (to be published), cond-mat/0201224.
[12] L. F. Cugliandolo, D. R. Grempel, J. Kurchan, and E. Vincent, Europhys. Lett. **48**, 699 (1999).
[13] M. Alba, J. Hammann, M. Ocio, Ph. Refregier, and H. Bouchiat, J. Appl. Phys. **61**, 3683 (1987).
[14] E. Vincent and J. Hammann, J. Phys. C **20**, 2659 (1987).
[15] E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, J. P. Bouchaud, and L. F. Cugliandolo, in *Complex Behaviour of Glassy Systems,* edited by M. Rubi, Lecture Notes in Physics Vol. 492 (Springer-Verlag, Berlin, 1997), pp. 184–219.
[16] M. Ocio, H. Bouchiat, and P. Monod, J. Phys. Lett. **46**, 647 (1985).
[17] Ph. Refregier and M. Ocio, Rev. Phys. Appl. **22**, 367 (1987).
[18] G. Parisi and G. A. Toulouse, J. Phys. Lett. **41**, L-361 (1980).
[19] G. Parisi (private communication).
[20] J. Jäckle, Rep. Prog. Phys. **49**, 171 (1986).
[21] V. S. Dotsenko, M. V. Feigel'man, and L. B. Ioffe, Sov. Sci. Rev. A, Phys. Rev. **15**, 1 (1990).
[22] M. Ocio, J. Hammann, and E. Vincent, J. Magn. Magn. Mater. **90–91**, 329 (1990).

Résumé

Ce travail de thèse présente un dispositif expérimental original permettant la mesure, dans des conditions comparables, des fluctuations de l'aimantation d'un échantillon et de sa réponse à un champ magnétique. Une comparaison quantitative permet, via le théorème de fluctuation-dissipation, une mesure absolue de la température lorsque l'échantillon est à l'équilibre thermodynamique. Pour des systèmes vitreux, la "température effective" —une extension conservant le formalisme du théorème de fluctuation-dissipation de la température pour les système à faible production d'entropie— est rendue accessible. Un échantillon "verre de spin" ($CdCr_{1,7}In_{0,3}S_4$) aux propriétés vitreuses étudiées depuis de nombreuses années a permis cette mesure. Le régime fortement vieillissant, non-stationnaire, est étudié ; la mesure nécessaire des fluctuations thermiques est très délicates (l'amplitude de ces fluctuations correspond à la réponse de l'échantillon à des variations de l'ordre du millionième du champ magnétique terrestre).

Les résultats obtenus montrent en premier lieu une dynamique de quasi-équilibre, confirmant des résultats précédents. Le régime fortement vieillissant est maintenant également atteint. Toutefois, les mesures ne peuvent pas être traduites directement en terme de température effective, car expérimentalement, on observe systématiquement la coexistence d'une dynamique stationnaire et de la dynamique de vieillissement. Une analyse par scaling est proposée pour séparer ces deux contributions. Sous réserve de validité de cette analyse, les mesures confirment alors les principales caractéristiques attendues pour la température effective, et notamment son indépendance en fonction de l'âge du système.

Les différents modèles connus ne permettent cependant pas d'expliquer complètement toutes les caractéristiques de la température effective mesurée, certaines d'entre elles paraissant encore antinomiques...

Mots-clefs : Mesures de bruit, thermomètre, fluctuation-dissipation, température effective, magnétisme, verre de spin, vieillissement, dynamique hors-équilibre.

Abstract

This PhD work presents an original experimental setup allowing to measure and compare spontaneous magnetization fluctuations and the corresponding response to a magnetic field. This quantitative comparison allows, via the Fluctuation-Dissipation theorem (FDT), a absolute determination of the sample's temperature, when it is at thermal equilibrium. For glassy systems, the "effective temperature"—an extension of temperature preserving the formalism of the FDT for systems with weak-entropy production—is now accessible. A spin glass sample ($CdCr_{1,7}In_{0,3}S_4$) extensively characterized allows the measurement. The deeply aging, non-stationary regime, is investigated ; the necessary measurement of the spontaneous fluctuations is very delicate (the amplitude of these fluctuations corresponds to the sample's response to variations of the order of $1/10^6$ of the earth's magnetic field).

The results show first of all a quasi-stationary dynamics, as previously obtained. The strongly aging regime is now also reached. However, the measures can not be directly translated into term of effective temperature, the coexistence of quasi-stationary and aging dynamics being experimentally systematically observed. A scaling analysis is used to separate these two contributions. Subject to the validity of this analysis, the measures confirms the main predicted characteristics of the effective temperature. In particular, no dependence on the age of the system is found.

However, the different known models do not allow to explain completely all the characteristics of the measured effective temperature, and some of them seem still paradoxical...

Key-words : Noise measurement, thermometer, fluctuation-dissipation, effective temperature, magnetism, spin glass, aging, out-of-equilibrium dynamics.