

# Première partie

## Théorie



# Chapitre 1

## Transport mésoscopique

Nous allons dans ce chapitre aborder quelques notions de transport mésoscopique essentielles à la compréhension des résultats présentés dans la suite de cette thèse. La physique mésoscopique traite des systèmes de petites tailles, habituellement de la dizaine ou de la centaine de nanomètres (parfois moins). Le transport mésoscopique s'intéresse plus particulièrement à la façon dont les électrons vont pouvoir circuler mais aussi interagir dans de telles structures pour donner naissance à des phénomènes quantiques tels que l'effet Kondo ou le blocage de Coulomb.

Il s'agit d'un domaine bien trop riche pour être traité dans un chapitre introductif et je concentrerai donc mon propos sur trois phénomènes déjà largement étudiés. Deux de ces phénomènes ont un point commun historique en cela qu'ils ont été découverts et expliqués bien avant la naissance de la physique mésoscopique telle que nous la connaissons aujourd'hui.

Le blocage de Coulomb par exemple, que nous aborderons dans la première partie, a été pour la première fois mis en évidence en 1951 par C.J. Gorter. Il avait constaté qu'en mesurant la conductance d'un matériau métallique granuleux à basse température, celle-ci diminuait de façon inattendue. Il expliquait cette baisse de conductance par la répulsion coulombienne au sein des grains de métaux composant son matériau. Nous montrerons comment ce phénomène joue un rôle central dans le transport à travers des structures mésoscopiques.

L'effet Kondo, que nous introduirons en fin de chapitre, a lui aussi été mis en évidence dans la première partie du siècle dernier (dans les années 1930) par des mesures sur des échantillons de métaux massif contenant des impuretés magnétiques. Les mesures de conductances à basse température avaient montré qu'après avoir atteint un maximum, la conductance diminuait à nouveau. L'explication du phénomène n'a pas été immédiate et

ce n'est qu'en 1964 que Jung Kondo a pu fournir une explication satisfaisante. Selon lui, les impuretés magnétiques agissent, à basse température, comme des centres diffuseurs très actifs diminuant d'autant la conductance de l'échantillon. Dans la suite du chapitre, je détaillerai comment l'effet Kondo se manifeste dans les systèmes mésoscopiques.

Nous aborderons également un autre phénomène, le cotunneling, qui permet aux électrons de s'affranchir pendant un temps très court du régime de blocage de Coulomb. Nous verrons que ceci n'est possible que de part les lois de la physique quantique. Pour cela, nous distinguerons deux situations, l'une dans laquelle aucun apport en énergie n'est nécessaire au phénomène - le cotunneling élastique- et une seconde pour laquelle il faudra fournir un certaine énergie au système - le cotunneling inélastique.

Afin d'étudier ces différents phénomènes, nous commencerons par définir les paramètres de notre système. En particulier, nous détaillerons chacun des éléments qui le composent ainsi que l'influence des paramètres qui le caractérisent. Nous poursuivrons ensuite par la définition et l'illustration du concept de potentiel chimique dans le cadre du transport mésoscopique. Nous verrons comment cette notion permet, de façon simple et intuitive, de comprendre quelles sont les conditions pour qu'un courant traverse le système.

Quand cela sera possible, nous préciserons pour chacun de ces phénomènes les conditions nécessaires à leur observation ainsi que les variables expérimentales dont ils dépendent.

## 1.1 Les paramètres du système

Dans le cadre de nos expériences, nous avons utilisé ce que l'on appelle un transistor à électron unique ou Single Electron Transistor (SET). En général un tel système est composé d'un point quantique (ou îlot) connecté à trois terminaux que l'on nommera source, drain et grille (en référence aux transistors à effet de champ). L'îlot est couplé à ces trois terminaux par trois capacités :  $C_g$  pour la grille,  $C_d$  pour le drain et  $C_s$  pour la source. De plus, des barrières tunnels entre le point quantique, la source et le drain permettent le passage d'électrons (sous certaines conditions) et sont caractérisées par les paramètres  $\gamma_s$  (source/ilôt) et  $\gamma_d$  (drain/ilôt). La source et le drain sont considérés comme des matériaux métalliques massifs dont les électrons obéissent à la statistique de Fermi-Dirac. Enfin, nous attribuons à l'ilôt une taille caractéristique  $L$ .

Ce système, les paramètres qui le caractérisent ainsi qu'un schéma électrique équivalent, sont représentés dans la Fig. 1.1. Nous allons maintenant détailler chacun de ces éléments.

### 1.1.1 Les capacités du système

Comme expliqué précédemment, trois capacités couplent l'ilôt central aux trois terminaux. L'application d'une tension sur l'un ou plusieurs de ces terminaux va donc modifier l'énergie du point quantique. Cette modification s'exprime comme suit :

$$E = \frac{(C_s V_s + C_d V_d + C_g V_g)^2}{2(C_g + C_s + C_d)} = \frac{(C_s V_s + C_d V_d + C_g V_g)^2}{2C_\Sigma}$$

Ces capacités vont également induire un "coût" énergétique à l'ajout d'un électron dans l'ilôt central. Cet ajout est associé à l'énergie  $E_c$ , appelée énergie de charge, dont la valeur est donnée par :

$$\frac{E_c}{2} = \frac{e^2}{2(C_s + C_d + C_g)} = \frac{e^2}{2C_\Sigma}$$

Cette énergie est à l'origine de la diminution de la conductance observée par C.J. Gorter en 1951. Lorsque la température est suffisamment élevée, elle fournit l'énergie nécessaire aux électrons pour passer d'un grain à l'autre. A basse température en revanche, les électrons n'ont plus la possibilité de se mouvoir de la sorte et la conductance mesurée diminue. On voit ici une première condition nécessaire à l'apparition du phénomène de blocage de Coulomb :  $E_c \gg k_b T$ .

En tenant compte de ces deux contributions, l'énergie d'un ilôt contenant  $N$  électrons et soumis à trois tensions  $V_g$ ,  $V_d$  et  $V_s$  est donnée par :

$$U(N) = \frac{1}{2C_\Sigma} (-|e|N + C_s V_s + C_d V_d + C_g V_g)^2 \quad (1.1)$$

On inclut parfois dans cette expression une charge  $eN_0$  pour tenir compte de l'environnement électrostatique. Nous verrons, en abordant la notion de potentiel chimique, que seule la différence d'énergie entre les différents états de charge importe. L'offset introduit par ce dernier terme peut donc être ignoré.

**Remarque :** Dans les expériences de Microscopie à Effet Tunnel ou Scanning Tunneling Microscopie (STM), seules les tensions de source et de drain peuvent être modifiées. Ce désavantage est compensé par la possibilité de modifier les paramètres de couplage  $\gamma$  (que l'on détaillera dans la suite) en modulant la distance séparant la pointe de l'échantillon.

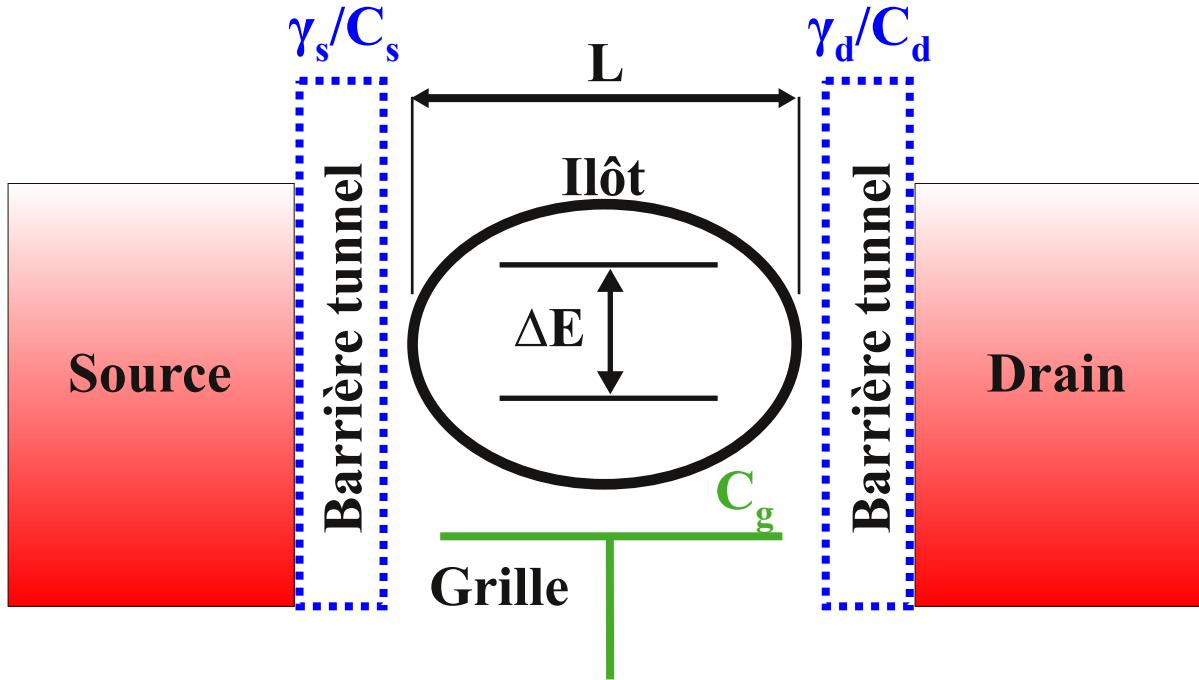


FIGURE 1.1 – Paramètres caractérisant un système à trois terminaux

### 1.1.2 L'ilôt

Les points quantiques que l'on utilise le plus fréquemment dans les expériences mésoscopiques sont souvent (mais pas exclusivement) basés sur l'un des systèmes suivants :

- **un gaz d'électron bidimensionnel (ou 2DEG en anglais)** : généralement une hétérostructure de semi-conducteur est utilisé pour obtenir un gaz d'électron bidimensionnel proche de la surface. Par des techniques de lithographie, des électrodes sont ajoutées sur l'échantillon. En appliquant une tension sur ces grilles, le gaz d'électron peut être manipulé pour former un ou plusieurs points quantiques connectés à plusieurs électrodes.
- **un grain métallique** : un grain de métal (souvent noble) de quelques nanomètres joue le rôle de point quantique. Ces grains peuvent être notamment obtenus en utilisant la technique d'électromigration que l'on verra dans la suite.
- **une molécule** : c'est ce type de point quantique que nous utiliserons. Les molécules pouvant être utilisées pour jouer ce rôle sont trop nombreuses pour toutes être citées. On peut cependant donner quelques exemples célèbres : les nanotubes, les fullerènes, les aimants moléculaires etc..

Dans le cas d'un 2DEG ou celui d'un grain métallique, du fait de la taille des échantillons ( $\sim 100\text{nm}$  pour les premiers,  $\sim 10\text{nm}$  pour les seconds), on observe une quantification des différents états du système. Le spectre énergétique de l'ilôt peut s'exprimer en fonction de trois nombres quantiques  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  à travers la relation suivante :

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

Il s'agit d'une expression très simplifiée car elle suppose une forme de potentiel de confinement difficile (pour ne pas dire impossible) à obtenir en pratique (variation abrupte et hauteur de potentiel infini). Elle a le mérite en revanche de faire apparaître une deuxième condition nécessaire à l'observation de ce que l'on appelle habituellement le blocage de Coulomb quantique (par opposition au blocage de Coulomb classique où seul la quantification de la charge joue un rôle). En effet, pour résoudre le spectre de l'ilôt, l'énergie associée à l'agitation thermique doit être négligeable devant l'énergie séparant deux niveaux, à savoir :

$$\frac{\hbar^2}{2mL^2} \gg k_b T$$

Si cette condition est facilement atteinte lorsque l'on utilise des gaz d'électrons bidimensionnels, elle est en revanche plus difficile à satisfaire dans le cas d'un point quantique métallique (du fait d'une masse effective de l'électron très petite dans le premier cas contrairement au second).

Lorsque des molécules sont utilisées, cette quantification apparaît beaucoup plus naturellement à travers la notion d'orbitales moléculaires. En effet, c'est sur ces orbitales que vont venir s'ajouter les électrons lors de la charge de l'ilôt. On désigne souvent la dernière orbitale contenant un électron par HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). De même, la première orbitale ne contenant aucun électron est désignée par le terme LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Il faut se garder cependant de penser qu'une molécule jouant le rôle de point quantique conserve les mêmes propriétés que cette même molécule isolée. Tout d'abord, les niveaux d'énergie sont fortement influencés par la présence des électrodes du fait de l'hybridisation. De plus, les électrodes peuvent induire une déformation qui va altérer la structure électronique de celle-ci. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Jhan-Teller.

Nous montrerons par la suite que, dans le cadre de l'électronique moléculaire et plus particulièrement celui de la spintronique moléculaire, il est important de pouvoir évaluer l'influence de ces différents phénomènes.

### 1.1.3 Les paramètre de couplage tunnel $\gamma_{s/d}$

On peut voir ces coefficients comme définissant "l'aisance" avec laquelle les électrons peuvent passer par effet tunnel de la source ou du drain vers l'ilôt et vice-versa. Les valeurs  $\gamma_{s/d}$  sont déterminantes dans la valeur du courant qui va être mesurée dans notre système. Plus précisément, de leurs valeurs va dépendre la conductance  $G$  de l'échantillon. Partant de cette conductance on peut montrer, par un raisonnement simple, que celle-ci doit satisfaire la relation suivante :

$$G \ll G_0 \text{ avec } G_0 = \frac{2e^2}{h} \quad (1.2)$$

où  $G$  est la conductance de l'échantillon,  $G_0$  le quantum de conductance ( $\sim 77.5\mu S$ ),  $e$  la charge de l'électron et  $h$  la constante de Planck.

De plus, le paramètre  $\gamma$  rend compte de l'hybridisation des niveaux d'énergie du point quantique avec ceux des électrodes. Cette hybridisation entraîne l'élargissement des niveaux d'énergie d'une largeur  $\Delta E_{\text{intrinsèque}}$  donnée par :

$$\Delta E_{\text{intrinsèque}} = h(\gamma_s + \gamma_d) \quad (1.3)$$

Cette élargissement est appelé élargissement intrinsèque par opposition à l'élargissement induit par la température. On peut deviner ici une seconde condition nécessaire à l'apparition du phénomène de blocage de Coulomb, à savoir  $\Delta E_{\text{intrinsèque}} \ll E_c$ . De plus, dans un régime de blocage fort, on a  $\Delta E_{\text{intrinsèque}} \ll k_b T$ . Si cette dernière condition est remplie, on peut avoir accès aux distributions de Fermi-Dirac des électrodes et donc, à la température du système.

## 1.2 La notion de potentiel chimique

La notion de potentiel chimique est à mes yeux une des notions les plus importantes afin de comprendre de manière simple et intuitive le phénomène de blocage de Coulomb. Un exemple de son utilisation dans la cadre du transport quantique peut être trouvé dans la très belle et très pédagogique revue de Hanson *et Al.*. Dans cette section, nous allons tout d'abord présenter le concept de potentiel chimique. Nous exprimerons ensuite,

à partir des considérations exposés dans la partie précédente, le potentiel chimique de la source, du drain et surtout de l'ilôt central.

### 1.2.1 Définition

On recontre souvent le potentiel chimique en thermodynamique lorsque l'on s'intéresse aux systèmes ouverts échangeant des particules (cf. ensemble Grand Canonique). Cette grandeur défini la variation d'énergie d'un système dû à la modification du nombre de particules qui le composent. On le trouve parfois défini comme suit :

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N}$$

$U$  étant l'énergie du système et  $N$  le nombre de particules. Dans la suite, nous allons plutôt adopter la notation de Hanson et Al. et prendre la définition suivante :

$$\mu(N) = U(N) - U(N - 1) \quad (1.4)$$

où  $\mu(N)$  est le potentiel chimique de l'état de charge  $N$ ,  $U(N)$  et  $U(N - 1)$  étant respectivement l'énergie du système avec  $N$  et  $N - 1$  particules.

### 1.2.2 Expérience de pensée

Partant de cette définition on peut imaginer un système de deux réservoirs contenant un grand nombre de particules, chacune d'entre elles possédant un potentiel chimique différent. Connectons les par un canal ne laissant passer qu'une particule de potentiel chimique  $\mu_{canal}$ . Si une particule du réservoir de droite possède ce potentiel chimique, elle peut donc passer dans le réservoir de gauche. Elle se déplace tout d'abord du réservoir de droite au canal ce qui n'entraîne pas de variation dans l'énergie du système ( $\Delta E = -\mu_{canal} + \mu_{canal} = 0$ ). Elle peut ensuite passer du canal au réservoir de gauche. Les trois configurations : particule dans le réservoir de droite, de gauche ou dans le canal sont dégénérées et la particule peut circuler librement dans le système.

Supposons maintenant que le nombre de particules au potentiel chimique  $\mu_{canal}$  soit plus grand dans le réservoir de droite que dans le réservoir de gauche. Même si les particules de gauche peuvent circuler en direction du réservoir de droite, il y aura en proportion, plus de particules venant du réservoir de droite et allant vers le réservoir de gauche. Il y a donc un flux moyen de particules de la droite vers la gauche. Au bout d'un temps plus ou moins long, le système devrait tendre vers un équilibre et le flux vers zéro. En

revanche, si l'on maintient "artificiellement" cette différence en nombre de particules, le flux devrait perdurer.

Dans le cadre de notre nanostructure, les particules sont des électrons, le nombre de particule au potentiel chimique  $\mu$  est gouverné par la distribution de Fermi pondérée par la densité d'état. Le canal filtrant n'est rien d'autre que notre point quantique. En introduisant une tension source drain, on induit une différence entre la source et le drain dans le nombre d'électrons possédant le potentiel chimique  $\mu$  tel que  $\mu_s < \mu < \mu_d$  (cf Fig.1.2.a). Un courant peut donc être mesuré si le potentiel chimique du point quantique se trouve dans cette fenêtre.

Ce raisonnement, certes un peu simpliste, peut être formalisé aisément dans le cadre de la méthode des équations pilotes. L'ensemble de la procédure à suivre est détaillé dans l'annexe ?!.

### 1.2.3 Les potentiels chimiques de la source et du drain.

L'expression du potentiel chimique de la source et du drain est directement donnée par  $\mu_i = eV_i$  où  $i = \text{source/drain}$ . Il s'agit en fait du niveau de Fermi des électrons dans la source et le drain (à ne pas confondre avec l'énergie de Fermi). La probabilité, dans un métal de niveau de Fermi  $\mu_F$ , de trouver un électron de potentiel chimique  $\mu$  est donnée par la distribution de Fermi :

$$p(\mu) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mu - \mu_F}{k_b T}\right)}$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique de l'électron,  $\mu_F$  celui du métal,  $k_b$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température du système. On obtient donc en fonction des tensions source et drain :

$$p_i(\mu) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mu - eV_i}{k_b T}\right)} \quad (1.5)$$

ou  $i=\text{source/drain}$ ,  $V_i$  est la tension appliquée et  $e$  la charge de l'électron. Comme nous l'avons vu dans notre expérience de pensée, cette notion est essentielle dans la détermination du courant qui traverse notre structure.

### 1.2.4 Le potentiel chimique de l'ilôt

Si l'expression du potentiel chimique de la source et du drain n'a rien de compliqué (dans le cas d'électrode normale tout du moins), on ne peut pas en dire de même de

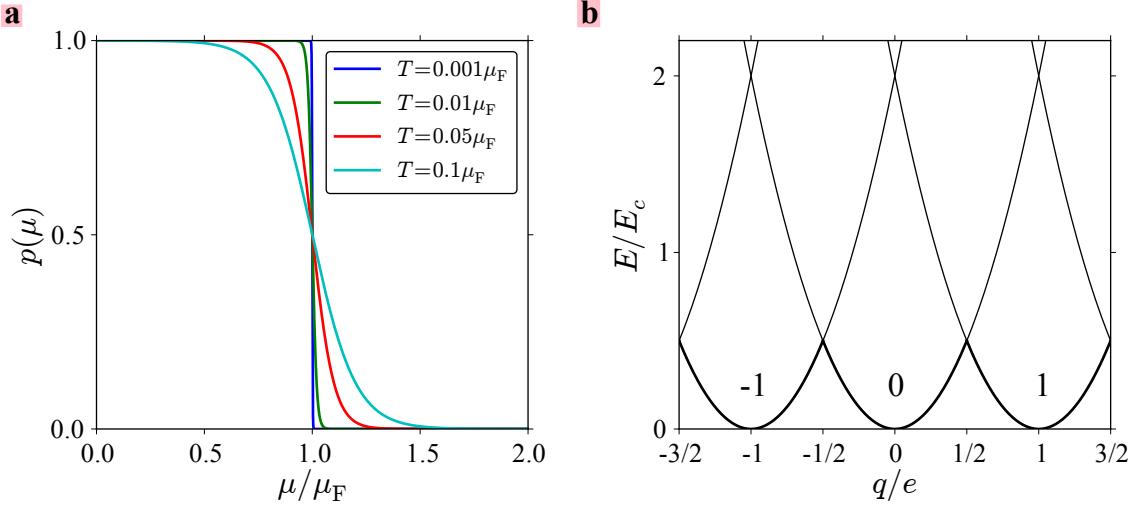


FIGURE 1.2 – Probabilité d'avoir un électron de potentiel chimique  $\mu$  sachant que le potentiel chimique du métal est  $\mu_F$ . Le potentiel chimique  $\mu_F$  correspondant à une tension de 1mV que l'on applique habituellement dans ce genre d'expérience correspond à une énergie de 11.5K.

celle de l'ilôt. C'est là que réside toute la difficulté de la compréhension d'une expérience. Heureusement, dans la partie précédente nous avons déjà fait le bilan des différentes énergies en jeux dans le système. A savoir, nous devons prendre en compte l'énergie électrostatique, l'énergie d'interaction électron-électron ainsi que la discréétisation des niveaux d'énergie dans l'ilôt. Tout ceci donne :

$$U(N) = \underbrace{\frac{1}{2C_\Sigma}(-|e|N + C_s V_s + C_d V_d + C_g V_g)^2}_{\text{couplage électrostatique et énergie de charge}} + \underbrace{\sum_{n=1}^N E_n}_{\substack{\text{énergie liée aux} \\ \text{aux états discrets}}} \quad (1.6)$$

On peut également tenir compte d'un éventuel champ magnétique en faisant le remplacement suivant :

$$\sum_{n=1}^N E_n = \sum_{n=1}^N E_n(B)$$

c'est à dire en attribuant à chaque niveau discret, une dépendance en champ magnétique. Nous verrons rapidement dans la suite comment cela se traduit dans le cas d'un système simple.

Une fois l'énergie en fonction de  $N$  exprimée simplement, il suffit d'appliquer la

définition précédente à savoir :

$$\mu(N) = U(N) - U(N - 1)$$

On se retrouve avec une expression relativement simple du potentiel chimique :

$$\mu(N) = (N - \frac{1}{2}) \frac{e^2}{C_\Sigma} + \frac{e}{C_\Sigma} (C_g V_g + C_s V_s + C_d V_d) + E_N(B) \quad (1.7)$$

En utilisant la définition de l'énergie de charge  $E_c$  introduite précédemment, nous pouvons réécrire la relation sous la forme :

$$\mu(N) = (N - \frac{1}{2}) E_c - \frac{E_c}{|e|} (C_g V_g + C_s V_s + C_d V_d) + E_N(B) \quad (1.8)$$

L'énergie  $E_c$  est donc la quantité d'énergie dû à la répulsion Coulombienne qui sépare deux potentiels chimiques d'état de charge différents.

## 1.3 Détermination des conditions de circulation d'un courant

Pour rendre l'exposé qui va suivre plus clair, nous allons le décomposer en trois parties. Dans la première partie, nous allons voir quelles sont les conditions à remplir pour qu'un électron du drain puisse aller dans l'ilôt. Dans la deuxième, nous ferrons de même pour la source. Enfin, dans la dernière, nous exploiterons les résultats obtenus pour en déduire les conditions nécessaires pour qu'un courant circule dans notre structure. Afin d'adapter les solutions trouvées aux conditions expérimentales, on posera  $V_s = 0$  car dans la grande majorité des dispositifs, une des électrodes est directement connectée à la masse. Ce qui donnera  $V_d = V_{ds}$ ,  $V_{ds}$  étant la tension appliquée à l'échantillon.

### 1.3.1 Charge de l'ilôt par le drain

Comme nous en avons discuté précédemment, pour qu'une particule (ici un électron) puisse passer d'un réservoir à l'autre, il faut que son potentiel chimique soit identique dans les deux réservoirs. Supposons l'ilôt dans l'état de charge  $N - 1$ , pour passer à l'état de charge  $N$ , il faut qu'il y ait au moins un électron dans le drain dont le potentiel chimique soit égale à  $\mu(N)$ . Il nous suffit d'observer la courbe de la Fig. 1.2 pour comprendre que

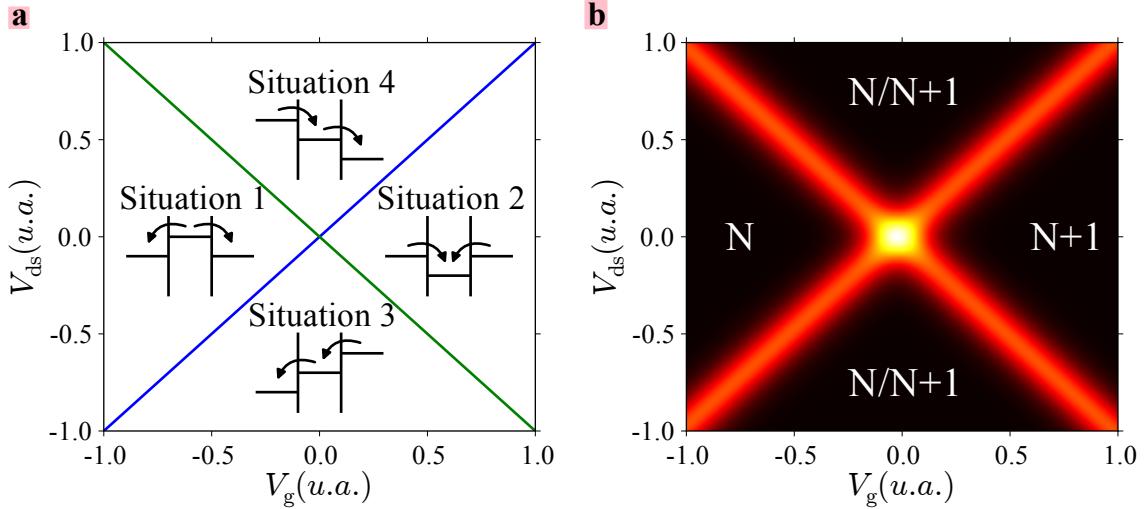


FIGURE 1.3 – Représentation de la charge et de la décharge de l’îlot dans le plan  $(V_g, V_{ds})$

cela suppose :

$$p(\mu) > 0 \implies -|e|V_{ds} \geq \mu(N)$$

Ce qui conduit à la relation suivante :

$$-|e|V_{ds} \geq (N - \frac{1}{2})\frac{e^2}{C_\Sigma} - \frac{|e|}{C_\Sigma}(C_g V_g + C_s V_s + C_d V_d) + E_N(B)$$

En tenant compte des conditions  $V_s = 0$  et  $V_{ds} = V_d$  évoquées plus haut, cette relation peut se réécrire :

$$V_{ds} \leq \frac{1}{C_g + C_s} \left\{ C_g V_g - \frac{C_\Sigma}{|e|} \left( E_N(B) + (N - \frac{1}{2})E_c \right) \right\} \quad (1.9)$$

La zone de transition entre charge et décharge dans le plan  $(V_g, V_{ds})$  est délimité par une droite dont la pente  $\frac{C_g}{C_g + C_s}$  dépend des différentes valeurs de capacités du système.

### 1.3.2 Charge de l’îlot par la source

Un raisonnement similaire au précédent conduit à la relation suivante :

$$V_{ds} \geq -\frac{1}{C_d} \left\{ C_g V_g + \frac{C_\Sigma}{|e|} \left( E_N(B) + (N - \frac{1}{2})E_c \right) \right\} \quad (1.10)$$

On peut extraire une deuxième pente  $-\frac{C_g}{C_d}$  qui correspond à la charge ou la décharge de l'ilôt par la source.

Nous pouvons également déduire de ce qui précède une deuxième relation importante. Deux états de charge consécutifs sont séparés par une tension de grille  $\Delta V_g$  que l'on peut relier aux paramètres du système par la formule suivante :

$$\frac{C_g}{C_\Sigma} |e| \Delta V_g = E_c + \Delta E \quad (1.11)$$

où  $\Delta E = E_N(B) - E_{N-1}(B)$  est l'écart entre deux niveaux d'énergie du spectre discret.

### 1.3.3 Condition de circulation du courant

Si l'on reprend les deux paragraphes précédents, on peut imaginer quatre situations :

- **Situation 1** : aucun électron ne peut être chargé ni par la source ni par le drain. L'état de charge reste à N.
- **Situation 2** : un électron peut être chargé à la fois par la source et par le drain. L'état de charge est donc fixé à N+1.
- **Situation 3** : un électron ne peut être chargé que par la source. Dans ce cas, il finit par se décharger dans le drain
- **Situation 4** : un électron ne peut être chargé que par le drain. Dans ce cas, il finit par se décharger dans la source.

Dans les situations un et deux, l'état de charge de l'ilôt est bien défini et on se trouve dans le régime de blocage de Coulomb. Dans la situation 3 les électrons circulent de la source vers le drain. Un courant positif est donc mesuré. Dans la situation 4, les électrons circulent du drain vers la source. Un courant négatif est donc mesuré. L'ensemble de ces régimes est représenté dans la Fig. 1.5.a.

Souvent, les mesures ne se font non pas en courant, mais en conductance différentielle  $dI/dV$ . Une simulation d'une telle mesure obtenue par la méthode des équations pilotes est présenté dans la Fig.1.5.b. Les différentes zones décrites précédemment sont séparées par de grandes variations dans la conductance différentielle mesurée.

**Remarque :** dans le cas d'une tension source-drain nulle, la condition de circulation de courant impose  $\mu(N) = 0$  soit  $U(N) = U(N-1)$ . Les deux états de charge sont dégénérés et on parle alors de point de dégénérescence. Un représentation de l'énergie  $U(N)$  pour différents états de charge est représenté dans la Fig.1.2.b.

## 1.4 Etats excités et transport

Dans de nombreux cas, une transition d'un état de charge à l'autre ne peut pas être associée à un unique potentiel chimique du fait de la présence d'états excités pour l'un ou les deux états de charges. Il faut donc prendre en compte toutes les transitions afin de déterminer correctement la signature transport. Pour illustrer ceci, nous allons prendre un exemple simple dans lequel une boîte quantique oscille entre les états de charges  $N = 0/1$ . De plus, nous tiendrons compte du spin de l'électron.

On va distinguer deux transitions. La transition d'un état de charge  $N = 0$  à un état de charge  $N = 1$  avec un état de spin up ( $0 \rightarrow +$ ) sera associée au potentiel chimique  $\mu_+$ . La transition d'un état de charge  $N = 0$  à un état de charge  $N = 1$  avec un état de spin down ( $0 \rightarrow -$ ) sera quant à elle associée au potentiel chimique  $\mu_-$ . Sans champ magnétique appliqué, le potentiel chimique  $\mu_+$  possède la même énergie que le potentiel chimique  $\mu_-$ .

Si l'on applique un champ magnétique au système, du fait de l'effet Zeeman, la dégénérescence des deux états de spin est levée (cf Fig. 1.5.b). Les deux potentiels chimiques  $\mu_-$  et  $\mu_+$  ne sont plus égaux. Le premier correspond désormais à la transition entre deux états fondamentaux ( $EF(0) \rightarrow EF(1)$ ). Le second en revanche correspond à la transition de l'état fondamental de  $N = 0$  à l'état excité de  $N = 1$  ( $EF(0) \rightarrow EE(1)$ ).

On peut donc construire deux jeux de diamants de Coulomb, l'un correspondant à  $\mu_-$  et l'autre à  $\mu_+$  (cf Fig. 1.5.a en bleu et rouge respectivement). Cependant, dans les zones de blocage associé au diamant de la transition  $EF(0) \rightarrow EF(1)$  (représenté ici par le potentiel chimique  $\mu_-$ ), aucun courant ne peut circuler (zone grise dans la Fig.1.5.a). Les bords de diamant situés dans cette zone doivent apparaître en pointillés car ils ne correspondent pas réellement à une modification du courant.

De part cette construction, on constate que l'intersection entre les bords de diamants de la transition  $EF(0) \rightarrow EE(1)$  et ceux de la transition  $EF(0) \rightarrow EF(1)$  donne une lecture directe de l'effet Zeeman (cf Fig. 1.5.a). On peut donc, par une mesure de transport, faire la spectroscopie du point quantique en fonction du champ magnétique. Dans ce cas précis, celle-ci est fort simple.

Cependant, dans la plupart des cas, les états  $N/N+1$  possèdent tous deux des états fondamentaux et des états excités et l'analyse de la signature du système en transport devient plus difficile. Ces différentes configurations sont notamment traitées par Hanson et Al., et un exemple peut être trouvé dans l'analyse du  $N@C_{60}$  proposée dans l'article en fin de thèse.

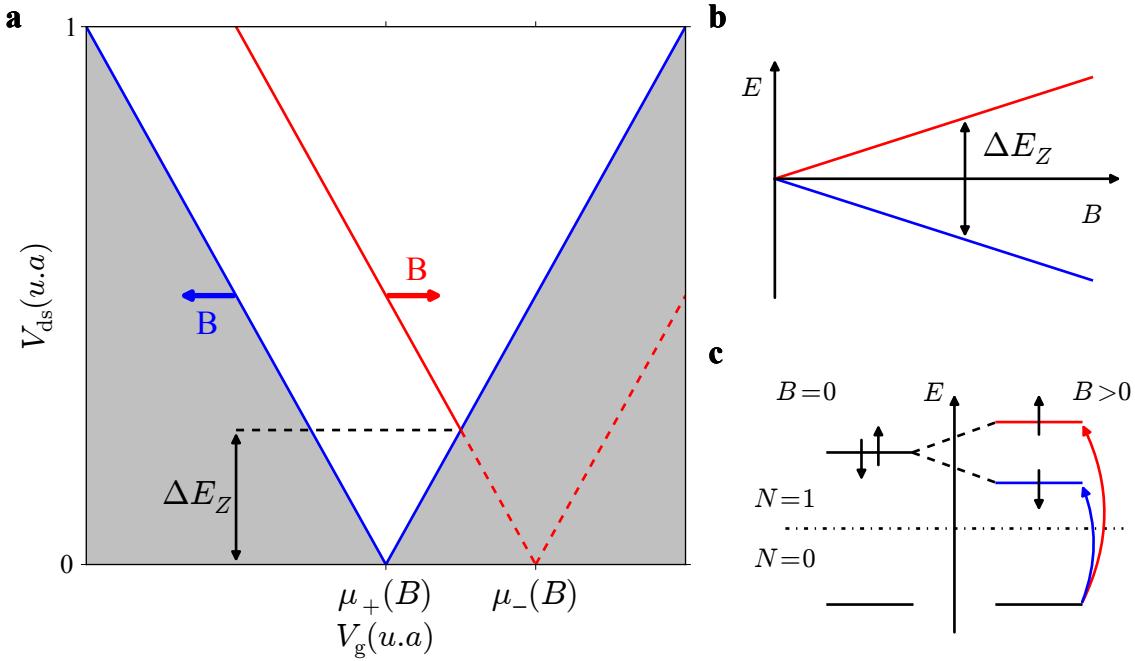


FIGURE 1.4 – Diagramme Zeeman de l'état de charge  $N=1$ . Potentiel chimique correspondant à la transition  $0/1$

## 1.5 Cotunneling

Nous avons vu jusqu'à maintenant que dans les zones de blocage de Coulomb, l'état de charge du système est fixe du fait de l'énergie de charge. En effet, l'ajout d'un électron supplémentaire aurait un "coût" énergétique trop grand pour le système. Cependant, de part les inégalités d'Heisenberg, un système peut outrepasser ce problème de "coût" énergétique pendant un temps très court. L'ordre de grandeur de ce temps dépend de l'énergie nécessaire et est donné par la relation :

$$\tau \simeq \frac{\hbar}{E_c}$$

Une façon de voir le phénomène est de dire que pendant le temps  $\tau$  un électron est entré dans le point quantique pendant qu'un autre en est sorti. Si un même état de charge possède plusieurs états (fondamentaux et excités), on peut imaginer deux situations. Dans le premier cas, l'électron entrant vient occuper un état de même énergie que celui de l'électron sortant et dans ce cas on parle de cotunneling élastique. L'électron entrant occupe un état d'énergie plus élevée que l'électron sortant et dans ce cas on parle de cotunneling inélastique. Dans le deuxième cas, cette différence en énergie que l'on notera  $\Delta E_{cot}$  dans la suite doit être fournie au système. Ce rôle est assuré par la tension  $V_{ds}$  et

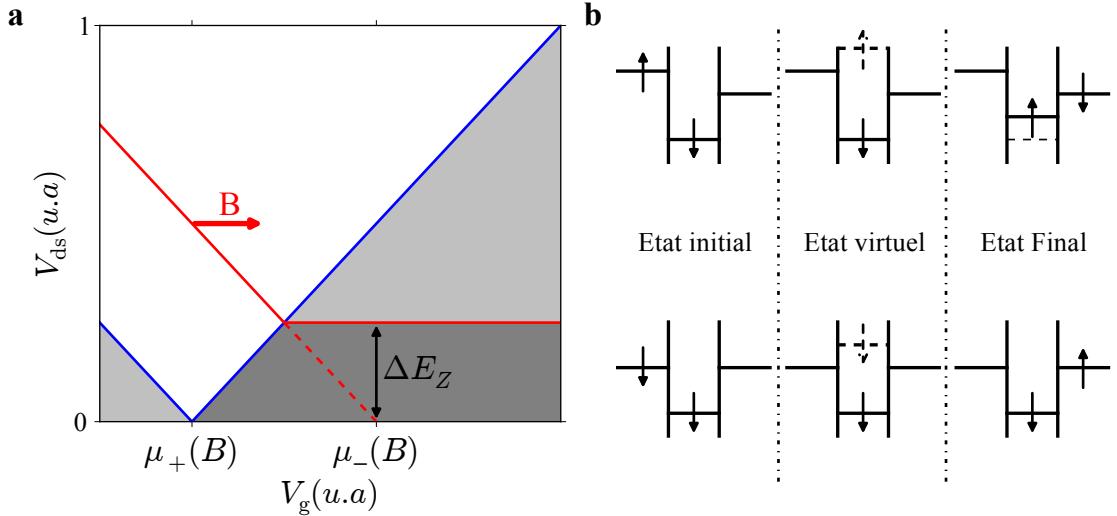


FIGURE 1.5 – Représentation du cotunneling dans le plan  $(V_g, V_{ds})$

pour qu'un processus inélastique est lieu, il faut donc que :

$$|e|V_{ds} \geq \Delta E_{cot} \quad (1.12)$$

Dans le cas du cotunneling élastique cette condition est toujours remplie. C'est ce phénomène qui donne le fond de conductance mesuré dans les expériences de blocage de Coulomb. Plus intéressant encore, en faisant varier la tension de polarisation on peut venir sonder les différents états d'énergie pour un état de charge donnée. Dans la zone de blocage de Coulomb, on va donc observer des zones avec des valeurs de courant différentes (cf nuance de gris Fig.1.5.a). Dans le cas présenté ici, la limite entre les deux zones permet une lecture directe de l'effet Zeeman  $\Delta E_z$ . Encore une fois, il s'agit ici d'un cas simple avec seulement un état excité. Un étude plus complexe de la molécule endofullerène est présentée dans l'article en fin de thèse.

**Remarque :** Je voudrais ici insister sur la différence entre la spectroscopie en tunneling et celle en cotunneling. La première s'intéresse aux transitions entre des états relatifs à deux états énergies de charges différents. Il faut donc "deconvoluer" le signal pour pouvoir analyser le spectre des deux états de charge. Dans le cas du cotunneling, on peut accéder directement aux spectres d'un état de charge donné. De part cette différence, les règles de sélection des transitions sont également différentes. Dans le cas du tunneling, on doit avoir  $\Delta m = \pm 1/2$ . Pour le cotunneling, cette règle de sélection devient  $\Delta m = 0$  ou  $\pm 1$ . Il peut arriver que des états inaccessibles par une spectroscopie en régime de tunneling soient en revanche accessibles par une mesure en régime de cotunneling. Une comparaison des deux méthodes peut être trouvée dans l'article en fin de thèse ainsi que dans la thèse de Nicolas Roch.

## 1.6 Effet Kondo

Tout comme le blocage de Coulomb, l'effet Kondo a d'abord été mesuré sur des échantillons macroscopiques consistant en un métal massif contenant des impuretés magnétiques. En mesurant la conductance d'un tel échantillon, on avait constaté qu'en dessous d'une certaine température la conductance avait tendance non plus à augmenter, mais à atteindre un maximum pour diminuer à nouveau et tendre vers une limite inférieure à celle attendue par les modèles de l'époque. Ce problème est resté insoluble pendant quelques années jusqu'au modèle proposé par Jun Kondo en 1964. Ce modèle est relativement simple à concevoir mais en revanche très difficile à résoudre car faisant appel à la physique à  $N$  corps. Dans ce modèle, les électrons de conduction viennent se coupler de façon antiféromagnétique aux impuretés du métal de telle sorte que le moment magnétique total devient nul. Chaque impureté agit donc comme un centre de diffusion très actif diminuant d'autant la conductance du système. La physique à  $N$  corps apparaît au travers des électrons de conduction. En effet, l'impureté magnétique n'interagit pas avec un seul électron du métal mais plutôt avec ce que l'on appelle un nuage Kondo. Il s'agit d'un phénomène hautement cohérent. Le seul problème du modèle à l'époque, c'est qu'il prévoit une divergence de la conductance quand la température tend vers zéro. Il faudra attendre encore quelques années avec la théorie de renormalisation proposée par Wilson, pour résoudre complètement le problème.

Ce problème est réapparu récemment dans ce que certains ont appelé "The revival of the Kondo Effect" (mettre la référence). La physique mésoscopique a permis de mettre à la disposition des théoriciens, des modèles bien plus simples à résoudre dans lesquels le

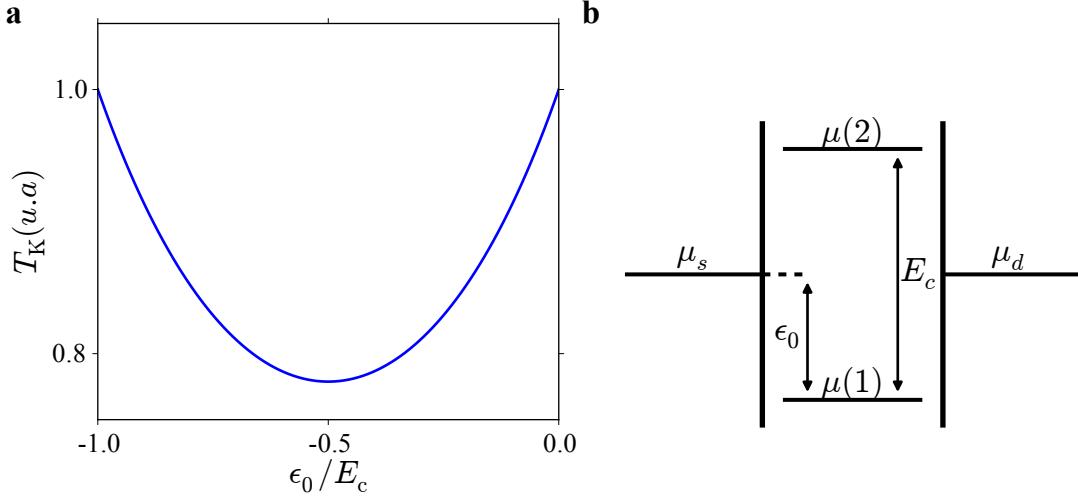


FIGURE 1.6 – Kondo

nombre d’impuretés magnétiques pouvait être réduit à l’unité et le couplage aux électrons pouvait être contrôlé de manière précise. Les 2DEGs, par exemple, permettent un contrôle quasi-parfait de ces différents paramètres. La littérature est riche en articles et revues de toutes sortes couvrant de nombreux aspects de l’effet Kondo. Notre groupe a notamment contribuer à l’investigation de cette physique au travers notamment de l’étude de la transition de phase quantique et de l’effet Kondo sous écranté. Cependant, je ne traiterai pas en détail ici de ces effets.

Je voudrais en revanche dresser quelques généralités de l’effet Kondo dans les transistors moléculaires. Comme je le disais précédemment, l’effet Kondo (de spin) réside dans le couplage entre une impureté magnétique et les électrons de conduction. Dans notre système, cette impureté peut être jouée par un niveau ne contenant qu’un seul électron non apparié. Il s’agit donc d’une impureté de spin 1/2. Cette impureté est couplée aux électrons de la source et du drain. Le couplage anti-ferromagnétique n’est effectif qu’en dessous d’une température caractéristique nommée température Kondo et noté  $T_K$  dans la suite. Cette température  $T_K$  dépend principalement de trois paramètres : l’énergie de charge  $E_c$ , le couplage aux électrodes  $\gamma$  et la différence en énergie entre le potentiel chimique du point quantique et le niveau de Fermi des électrodes. Ces trois paramètres sont représentés sur la Fig.1.6.b et sont liés par la relation suivante :

$$T_K \sim \frac{\sqrt{\gamma E_c}}{2} \exp\left(\frac{\pi \epsilon_0 (\epsilon_0 + E_c)}{2\gamma E_c}\right) \quad (1.13)$$

Première constatation, plus l’énergie de charge  $E_c$  est grande, plus la température Kondo sera élevée. C’est ici que réside un des avantages des transistors moléculaires

comparativement aux 2DEGs. Les énergies de charge sont en général beaucoup plus élevées ce qui peut conduire à des  $T_K$  de l'ordre de quelques dizaines de Kelvin. On remarque également que lorsqu'on s'éloigne d'un point de dégénérescence (quand les trois potentiels chimiques sont alignés),  $\epsilon_0$  augmente et donc la température Kondo diminue pour atteindre son minimum au centre du diamant (cf Fig.1.6.a). On peut donc moduler  $T_K$  par l'intermédiaire de la tension de grille.

De plus, l'effet Kondo se traduit dans nos structures par une augmentation de la conductance, contrairement à ce qui avait été observé dans les matériaux massifs. En effet, la forte interaction des électrons de conduction avec le point quantique va grandement augmenter les événements tunnels d'ordre plus élevé (cotunneling d'ordre supérieur). Ceci peut être vu comme l'apparition d'une densité virtuelle d'état dans l'ilôt alignée avec le niveau de Fermi des électrodes. Cela se traduit dans les mesures de transport par une conductance non nulle à tension source-drain proche de zéro à l'intérieur des zones de blocage.

L'effet Kondo est sensible à des perturbations extérieures comme la tension source/drain ( $E \sim eV_{ds}$ ), la température ( $E \sim k_b T$ ) ou bien encore le champ magnétique ( $E \sim g\mu_b B$ ). On peut discerner deux régimes :

- $E \ll k_b T_K$  : dans ce cas, la conductance est donnée par  $G(E) = G_0(1 - C(E/k_b T_K))^2$ ,  $C$  étant un nombre qui dépend de la perturbation appliquée ainsi que de la géométrie du système.
- $E \gg k_b T_K$  : on obtient la dépendance suivante :  $G(E) = 1/\ln^2(E/k_b T_K)$ . C'est ce régime qu'avait décrit Kondo.

Afin de décrire le régime intermédiaire, il est nécessaire de faire appel à la technique du groupe de renormalisation numérique, NRG en anglais. Nous verrons dans la partie résultat comment cette sensibilité aux perturbations peut être utilisée pour évaluer l'énergie d'interaction des électrons du point quantique avec un moment magnétique proche.

# Chapitre 2

## Le Magnétisme Moléculaire

Pour classer une molécule en tant qu'aimant moléculaire, il faut qu'elle possède un moment magnétique non nul. Celui-ci peut être de spin, orbital ou bien les deux. Il faut de plus, que ce moment magnétique est une orientation préférentielle. Cela se traduit par l'existence d'un axe facile, c'est à dire deux orientations qui correspondent à un minimum d'énergie. Ces deux conditions sont les conditions minimales à remplir pour parler d'aimant moléculaire. Mais pour mettre en évidence ces propriétés, il faut qu'il soit possible de les mesurer. Autrement dit, l'anisotropie doit être suffisamment forte pour que l'énergie thermique ne puisse pas retourner l'aimantation.

Cependant, l'aimant moléculaire que l'on vient de décrire n'est pas vraiment "sexy" pour reprendre les termes de Wolfgang Wernsdorfer. Ce que l'on souhaite aussi, c'est pouvoir mettre en évidence des phénomènes quantiques tel que le retournement de l'aimantation par effet tunnel (ou Quantum Tunneling of the Magnetization - QTM) ou bien encore la phase de Berry. Ceci n'est possible que s'il existe, en plus de l'axe facile, un plan difficile. En effet, comme nous le verrons dans la suite, la présence d'un plan difficile entraîne un couplage entre les différents états magnétiques de la molécule.

De plus, le spin électronique n'est pas toujours l'unique acteur du magnétisme moléculaire. Il arrive parfois que le spin nucléaire, au travers du couplage hyperfin, joue un rôle majeur dans les phénomènes quantique et les propriétés magnétiques mesurés.

Afin de comprendre la physique associé aux aimants moléculaires, on peut donc procéder par étape. On peut tout d'abord décrire l'origine physique du moment magnétique d'une molécule. On peut ensuite introduire la notion d'axe facile et voir comment cette notion se traduit dans le formalisme quantique. On peut ensuite aborder la notions de plan difficile, son origine et ces conséquences. Enfin, une description des interaction entre spin électronique et spin nucléaire est nécessaire pour décrire de la façon la plus complète

certains aimants moléculaire, à base de lanthanide notamment.

## 2.1 L'origine du moment magnétique

Nous l'avons déjà dit, pour qu'une molécule puisse être appelé aimant moléculaire, il faut tout d'abord qu'elle possède un moment magnétique non nul. Pour arriver à ce résultat, on peut adopter deux stratégies. La première consiste à synthétiser une molécule composé de plusieurs atomes magnétique qui vont interagir entre eux, par l'intermédiaire des ligands, pour donner un moment magnétique résultant non nul. La deuxième technique consiste à n'utiliser qu'un atome métallique magnétique que l'on va venir entourer de ligands non magnétiques.

### 2.1.1 La solution a plusieurs centres

Cette solution a été la première adopté dans le domaine du magnétisme moléculaire. Elle a permis notamment de synthétiser la désormais célèbre molécule de  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$  (cf Fig.??). Cette dernière est composé de douze atomes de Manganèse et autant d'atomes d'oxygène (qui constituent le coeur magnétique) ainsi que des ligands organiques. Les huit atomes de manganèse en périphérie, de part leur interaction, sont parallèles les uns au autres. Chacun d'eux possédant un spin  $S = 2$ , on se retrouve avec un spin total  $S = 16$ . Les trois atomes situés au centre du coeur magnétique sont également alignés entre eux pour un spin total de  $S = 6$  (pour chaque manganèse  $S = 3/2$ ). Ces deux groupes étant antiparallèle l'un par rapport à l'autre, on obtient un spin total de  $S = 10$ . Dans cet exemple, les atomes d'oxygène jouent un rôle majeur au travers de l'interaction dite de "super échange" qui lie les différents atomes de manganèses entre eux.

### 2.1.2 La solution de l'ion métallique unique

Dans ce deuxième type d'aimants moléculaires, le moment magnétique total ne dépend que de celui de l'ion qui la compose. Cet ion va être ensuite inséré dans un ligand pour former un aimant moléculaire. Contrairement à ce qui a été présenté précédemment, le moment magnétique total ne dépend donc pas des interactions entre différents centre magnétique. On peut dès lors y voir un signe de robustesse, ce type d'aimant moléculaire étant par construction, moins sensible à une déformation de sa structure (cf chapitre précédent avec l'effet Jahn-Teller). Parmis les molécules les plus étudiées , on trouve le "double-decker" (nommé en référence aux avions à deux ailes) où plusieurs ion

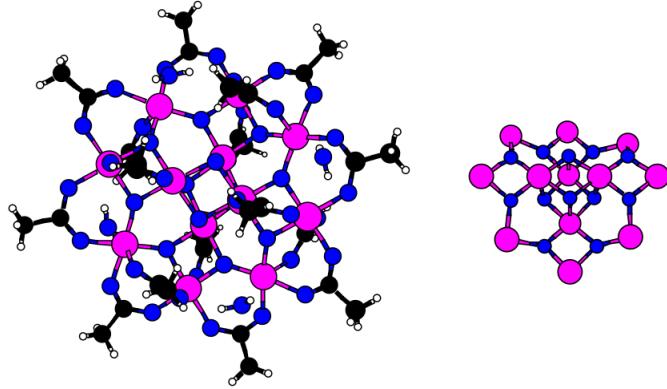


FIGURE 2.1 – Sur la gauche, la molécule de  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ . Sur la droite, le centre magnétique  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ . Les quatre manganèses internes de spin  $S = 3/2$  sont antiparallèles aux huit manganèses de spin  $S = 2$  situés en périphérie. Le moment magnétique total résultant est  $S = 10$  (extrait de When Magnetism Goes Nano). Le couplage entre les différents spins est médié par les atomes d'oxygène en bleus sur la figure.

peuvent être choisi comme centre magnétique. Dans notre cas, nous utiliserons le  $\text{TbPc}_2$  où terbium "double-decker".

## 2.2 Hamiltonien d'un aimant moléculaire "standard"

### 2.2.1 L'axe facile

Comme nous le disions plus haut, le ligand a aussi une influence sur le magnétisme de la molécule. Cette influence peut être prise en compte par l'introduction d'un champ de ligand. Son origine est purement Coulombienne et dépend très fortement des symétrie du système. On utilise pour rendre compte de ce phénomène les opérateurs de Stevens rappelé en annexe. Pour notre introduction, nous allons nous concentrer sur le terme le plus simple qui peut introduire un axe facile à savoir :

$$E_{ani} = -DS_z^2$$

où  $D$  est le paramètre d'anisotropie,  $S_z$  la composante en  $z$  du moment magnétique et  $E_{ani}$  la modification de l'énergie du système due à cette anisotropie. Si  $D > 0$ , nous avons à faire à un axe difficile et le moment magnétique se trouvera de préférence dans le plan perpendiculaire à l'axe  $z$ . Si  $D < 0$ , nous avons un axe facile et le moment magnétique sera aligné le long de l'axe  $z$ .

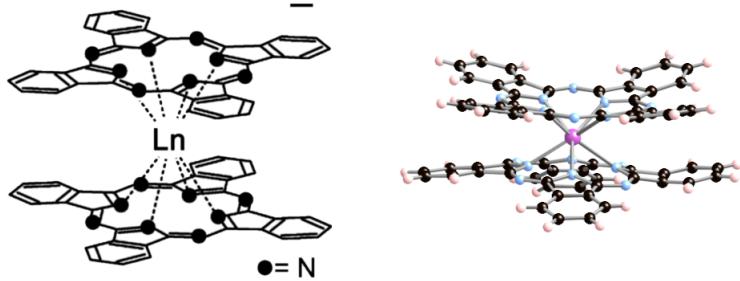


FIGURE 2.2 – A gauche, structure générale d'un "double decker" à base de Lanthanide (noté Ln - tiré de Ishikawa, Single molecule magnet with single lanthanide ion). A droite, vu d'artiste de cette même molécule. Les atomes d'azote sont représentés en bleu, ceux de carbone en noir, ceux hydrogènes en beige et l'atome lanthanide en mauve

### 2.2.2 Le plan difficile

De même que nous pouvons avoir un axe facile( ou difficile), on peut également rencontrer un plan difficile( ou facile). Il peut être exprimé deux façons rigoureusement équivalentes :

$$E_{plan} = E(S_x^2 - S_y^2)$$

ou bien encore

$$E_{plan} = \frac{E}{2}(S_+^2 + S_-^2) \quad (2.1)$$

où  $S_x$  et  $S_y$  sont les projection du moment magnétique dans le plan ( $x, y$ ),  $S_+$  et  $S_-$  les opérateurs création anihilation,  $E$  est le paramètre d'anisotropie et  $E_{plan}$  l'énergie associé à la présence d'un plan difficile. La présence des termes création anihilation n'est pas sans conséquence sur le système. En effet, ces termes vont venir coupler les différentes valeur  $m_z$ . On verra plus tard quelles sont les conséquences d'un tel couplage.

### 2.2.3 L'effet Zeeman

Comme tout système magnétique, un aimant moléculaire est sensible au champ magnétique. Celui-ci va venir faire varier l'énergie du système de la valeur

$$E_{Zeeman} = g\mu_b \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$$

ou  $E_{Zeeman}$  est l'énergie associé à l'effet Zeeman,  $g$  le facteur de Landé,  $\mu_b$  le magnéton de Bohr,  $B$  le champ magnétique appliqué et  $S$  le moment magnétique du système. Si maintenant ce champ magnétique est appliqué selon l'axe  $z$  du système, cette expression devient :

$$E_{Zeeman} = g\mu_b B S_z$$

### 2.2.4 La cas du Fe<sub>8</sub>

Si l'on synthétise ce qui vient d'être présenté, un aimant moléculaire soumis à un champ magnétique  $B$  appliqué suivant l'axe  $z$  possède l'hamiltonien suivant :

$$E = -DS_z^2 + \frac{E}{2}(S_+^2 + S_-^2) + g\mu_b B S_z \quad (2.2)$$

Nous allons maintenant appliquer cet hamiltonien à l'étude d'un aimant très utilisé dans les expériences relatives au magnétisme moléculaire : le Fe<sub>8</sub>. Nous avons déjà vu l'influence de l'effet Zeeman et de l'axe facile sur les spectre en énergie d'un système. Ici, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la présence d'un plan difficile est voir comment ce plan vient perturber le système. Nous avons donc tracer le diagramme Zeeman de la molécule de Fe<sub>8</sub> en ne tenant pas compte de la présence d'un plan facile et ensuite en l'introduisant dans l'hamiltonien du système. On constante tout d'abord une altération forte de l'allure générale du diagramme Zeeman. Mais plus important que cela, nous voyons apparaître des zones où, au lieu de se croiser, les niveaux d'énergie ont l'air de "s'éviter" : on parle d'anti-croisement. La présence de ces anti-croisements témoigne du couplage entre les différents état de l'aimantation du système. Nous allons à présent étudier les conséquence d'un tel couplage.

### 2.2.5 les anti-croisement

Au niveau d'un anti-croisement, les états propres du système ne sont plus les états magnétique ( $S, S_z$ ) mais plutôt une combinaison de ces états. Si l'on se place loin de l'anti-croisement, les états  $m$  et  $m'$  sont les états propre du système. Mais plus on se rapproche de l'anti-croisement plus les états sont mélange pour atteindre un maximum d'intrication quand la séparation en énergie entre les deux niveau est minimale.

Lorsque l'on balaie le champ magnétique autour d'un tel anti-croisement, il y a une certaine probabilité de passer de l'état  $m$  à l'état  $m'$  et vice-versas. Cette probabilité est régie par la formule de Landau-Zenner qui dépend à la fois de la séparation minimale

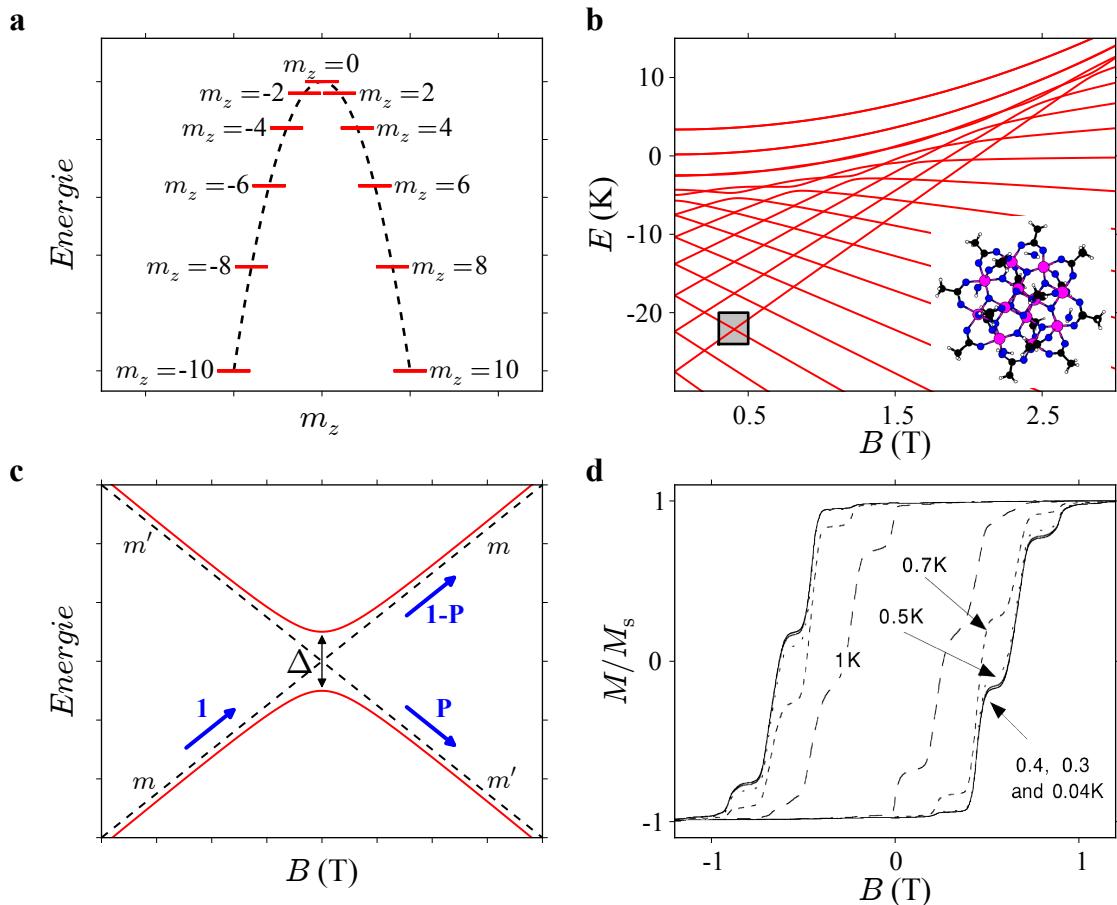


FIGURE 2.3 – Sur la gauche, la molécule de  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ . Sur la droite, le centre magnétique  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ . Les quatre manganèses internes de spin  $S = 3/2$  sont antiparallèles aux huit manganèses de spin  $S = 2$  situés en périphérie. Le moment magnétique total résultant est  $S = 10$  (extrait de When Magnetism Goes Nano). Le couplage entre les différents spins est médié par les atomes d'oxygène en bleus sur la figure.

entre les deux niveaux ainsi que de la vitesse de balayage du champ magnétique. Cette probabilité peut s'exprimer de la façon suivante :

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{\pi\Delta_{mm'}^2}{2\hbar g\mu_B|m - m'|\frac{dH_z}{dt}}\right) \quad (2.3)$$

ou  $P$  est la probabilité de passer de l'état  $m$  à l'état  $m'$ ,  $\Delta_{mm'}$  l'écart minimum en énergie entre les deux niveaux,  $\frac{dH_z}{dt}$  la vitesse de balayage en champ magnétique. On constate tout d'abord que si la vitesse est très faible, la probabilité de passer d'un état à l'autre est de 1. On retrouve ici le théorème adiabatique. A l'autre bout de l'échelle, si je balaie très rapidement le champ magnétique cette probabilité devient nulle. Tout se passe comme si l'on avait été si vite que le système n'avait pas eu le temps de "sentir" l'anti-croisement.

## 2.3 Le Terbium double-decker ou TbPc<sub>2</sub>

### 2.3.1 Origine du moment magnétique

Le terbium double-decker est un aimant moléculaire dont le moment magnétique est dû à un centre magnétique unique : l'ion Tb<sup>3+</sup>. L'atome de Terbium possède un noyau relativement lourd et le couplage spin orbite joue donc un rôle prépondérant dans les propriétés magnétiques de ce dernier. Le moment magnétique fondamental total de cet ion peut être déterminé par un calcul relativement complexe. La théorie donne un moment total  $J = 6$  pour l'état fondamental ainsi qu'une séparation en énergie de plusieurs milliers de Kelvin entre celui-ci et le premier état excité  $J = 5$ . On peut donc sans trop de risque négliger les états excités et considérer uniquement la configuration  $J = 6$ . Ce moment provient du moment angulaire électronique ( $L = 3$ ) ainsi que des six spins électroniques non appariés.

### 2.3.2 Hamiltonien

#### Le moment magnétique électronique

L'Hamiltonien relatif au TbPc<sub>2</sub> est beaucoup plus complexe que ce qui a été présenté précédemment. Il est pour cela plus pratique de faire appel aux opérateurs de Stevens afin d'obtenir une écriture plus concise. Cependant et de la même manière, on peut discerner une composante relative à l'axe facile et une seconde relative au plan difficile.

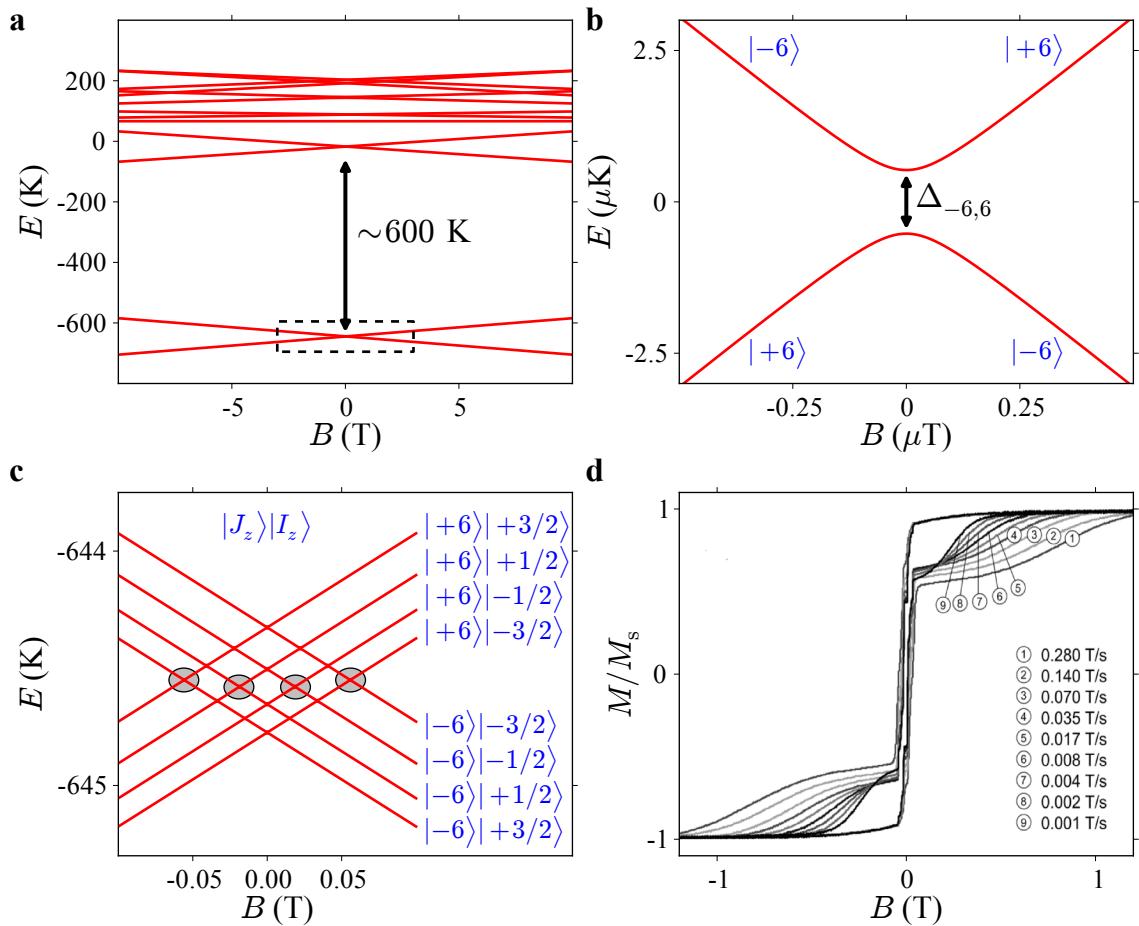


FIGURE 2.4 – Sur la gauche, la molécule de  $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$ . Sur la droite, le centre magnétique  $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ . Les quatre manganèses internes de spin  $S = 3/2$  sont antiparallèles aux huit manganèses de spin  $S = 2$  situés en périphérie. Le moment magnétique total résultant est  $S = 10$  (extrait de When Magnetism Goes Nano). Le couplage entre les différents spins est médié par les atomes d'oxygène en bleus sur la figure.

En ce qui concerne l'axe facile, l'Hamiltonien correspondant est le suivant :

$$H = \alpha A_2^0 \langle r^2 \rangle O_2^0 + \beta A_4^0 \langle r^2 \rangle O_4^0 + \gamma A_6^0 \langle r^2 \rangle O_6^0 \quad (2.4)$$

ou les différent  $O_i^0$  sont les opérateurs de Stevens,  $A_i^0$  les coéfficient relatifs à la molécule de  $\text{TbPc}_2$  et  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  les coéfficient introduit par Stevens. Les opérateur  $O_i^0$  sont basé sur des sommes d'opérateur  $S_z^{2n}$ . Il s'agit donc d'un opérateur diagonal qui ne vient pas coupler les différents état de la base  $(J, J_z)$  entre eux. Le diagramme Zeeman correspondant est donné dans la Fig. ???.a.

Si l'on s'arrête un temps sur les échelles d'énergie, on constate que les états fondamentaux  $J_z = \pm 6$  sont isolé des états excités par une énergie de plus de 400 K. Puisque nos expériences se font dans le domaine du sub-Kelvin, on peut dans notre traitement négliger les états excité et nous concentrer sur les deux états fondamentaux  $J_z = \pm 6$ .

Si l'on veut tenir compte de la présence d'un plan difficile, il faut introduire un dernier terme dont la forme est

$$H = \beta A_4^4 \langle r^2 \rangle O_4^4 \quad (2.5)$$

où la même notation a été utilisé. Ce dernier terme ne modifie pas l'allure générale du diagramme Zeeman. En revanche, il introduit un couplage entre les états  $J_z = \pm 6$ . On observe donc des anti-croisement comme le montre la figure ???.b.

## Le spin nucléaire

Les orbitale électronique étant de type 4f, leur interaction avec le spin nucléaire doit être prise en compte. Dans le cas du terbium, le spin nucléaire est de  $I = 3/2$ . Du fait de ça forme allongé, il possède également un moment quadripolaire de sorte que l'hamiltonien relatif au spin nucléaire est donné par :

$$H_I = P \left( I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) \quad (2.6)$$

où  $P$  est le moment quadripolaire et un terme constant a été ajouté pour garder le barycentre des énergie sur zéro.

De plus, cet spin nucléaire interagit avec le moment magnétique électronique au travers de l'interaction hyperfine. Un terme rendant compte de cette interaction doit donc être introduit pour tenir compte de cette interaction. Son expression est simple et ne met en

jeux que le produit scalaire des deux spin :

$$H_{hf} = A_{hf} \mathbf{J} \mathbf{I} \quad (2.7)$$

où  $\mathbf{J}$  et  $\mathbf{I}$  sont respectivement le moment magnétique électronique et le spin nucléaire,  $A_{hf}$  étant la constante d'interaction hyperfine.

### L'Hamiltonien de l'aimant moléculaire

Ces différents termes doivent bien sûr être inclus dans l'Hamiltonien total de l'aimant moléculaire. Cela donne, en reprenant la notion précédente

$$\begin{aligned} H = & \alpha A_2^0 \langle r^2 \rangle O_2^0 + \beta A_4^0 \langle r^2 \rangle O_4^0 + \gamma A_6^0 \langle r^2 \rangle O_6^0 + \beta A_4^4 \langle r^2 \rangle O_4^4 \\ & + A_{hf} \mathbf{J} \mathbf{I} + P \left( I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Les trois derniers termes n'agissent que comme une perturbation et l'allure générale présenté dans la figure ??a n'est pas altérée. On peut donc continuer à se concentrer sur les seuls états  $J_z = \pm 6$ . À cette échelle en revanche, les effets ne sont plus négligeables. En plus de l'anti-croisement introduit par la présence du plan difficile, le couplage hyperfin vient diviser les états fondamentaux  $J_z = \pm 6$  en deux jeux de quatre états, chacune de ces quatre états étant relatif à un état de spin nucléaire. De plus, pour un même état de spin nucléaire, l'anti-croisement entre les états de  $J_z = \pm 6$  sont conservés. En revanche, seul des croisements sont observés pour les états de spin nucléaire différents. Ceci est clairement visible sur le diagramme Zeeman présenté dans la figure ??.