

Détection d'un spin nucléaire unique à l'aide d'un transistor de spin

Romain Vincent

Décembre 2012

Table des matières

1 Résultats expérimentaux	1
1.1 L'aimant moléculaire TbPc ₂	1
1.1.1 Origine du moment magnétique	1
1.1.2 Hamiltonien	2
1.1.3 Mesure de l'aimantation d'une assemblé	6
1.1.4 TbPc ₂ et la spINTRONIQUE	7
1.2 Magnétisme et transport	9
1.2.1 Transport à travers une point quantique	9
1.2.2 La configuration directe	11
1.2.3 La configuration indirecte	11
1.2.4 Le couplage magnétisme-transport	12
1.3 Description de notre échantillon	15
1.3.1 Signature en transport	16
1.3.2 Amplitude des sauts de conductance	18
1.3.3 Intensité de l'interaction	20
1.4 Analyse des sauts en conductance	21
1.4.1 Méthode de détection	21
1.4.2 Interprétation physique de Δg	24
1.4.3 Choix du point de fonctionnement	24
1.4.4 Procédure d'alignement	26
1.5 Magnétisme électronique	28
1.5.1 Reconstruction du cycle d'hystérésis	28
1.5.2 Le rôle du champ transverse	30
1.6 Dynamique du spin nucléaire	32
1.6.1 Temps de relaxation	33

TABLE DES MATIÈRES

1.6.2	Perturbations induites par la mesure	36
1.6.3	Extraction des populations nucléaires	36
1.6.4	Influence de la tension de grille sur la relaxation	38
1.6.5	Détermination de la température nucléaire	39

Chapitre 1

Résultats expérimentaux

1.1 L'aimant moléculaire TbPc_2

Nous avons vu dans le chapitre premier qu'un aimant moléculaire était, en général, composé de plusieurs centres magnétiques interagissant entre eux, et que, de cette interaction, résultait un moment magnétique. Le Terbium double-decker, nommé ainsi par analogie aux biplans de la première guerre mondiale, n'obéit pas à cette description. En effet, il comporte un unique centre magnétique, l'ion terbium, pris en sandwich entre deux ligands, les ptalocyanines (cf Fig.1.1). Il présente néanmoins des propriétés magnétiques similaires aux autres aimants moléculaires à plusieurs centres, avec cependant quelques particularités, que nous détaillerons dans la suite.

1.1.1 Origine du moment magnétique

Le moment magnétique du terbium double-decker est dû à un centre magnétique unique : l'ion Tb^{3+} . L'atome de Terbium appartient à la classe des lanthanides. Son magnétisme est porté par la couche $4f$ et résulte d'un fort couplage entre le moment de spin et le moment orbital. Le moment magnétique total de l'état fondamental $J = 6$ est issu, à contribution égale, du moment magnétique orbital $L = 3$, et des moments magnétiques de spin des 6 électrons non appariés $S = 3$. Le premier état excité $J = 5$ est distant de 2900 K , et peut donc être ignoré lorsque l'on s'intéresse aux propriétés magnétiques de l'ion Tb^{3+} .

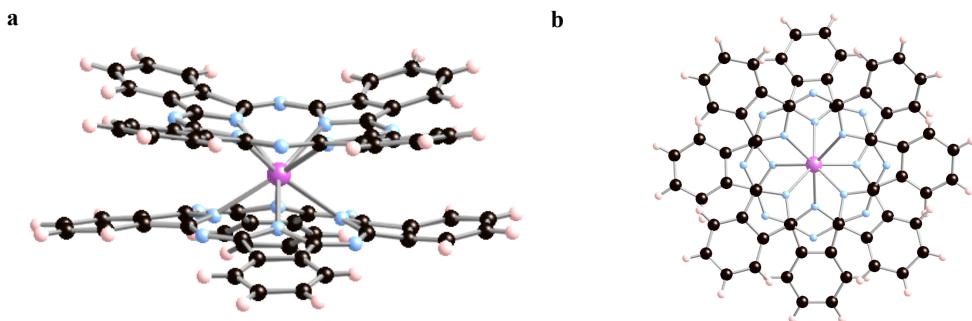


FIGURE 1.1 – Vue d’artiste de la molécule de terbium double-decker de côté (**a**) et de dessus (**b**). L’atome de terbium, ici en violet, est pris en sandwich entre deux phthalocyanines, ces derniers étant orientés à 45° environ, l’un par rapport à l’autre. Les atomes d’azote et de carbone sont représentés respectivement en bleu et noir.

1.1.2 Hamiltonien

Si l’on veut maintenant décrire le diagramme énergétique de la molécule aimant TbPc_2 , deux contributions majeures doivent être prises : l’influence des ligands et le couplage hyperfin entre le moment magnétique électronique du terbium et son spin nucléaire.

Le moment magnétique électronique

Le moment magnétique de l’ion terbium est soumis à un champ de ligand définie principalement par la longueur des liaisons covalentes et la symétrie du système. L’ion terbium est lié de façon covalente à huit atomes d’azote, quatre pour chaque phthalocyanide (cf Fig.1.1). La géométrie des deux ligands, orientés à 45° l’un par rapport à l’autre, selon un axe perpendiculaire au plan des ligands, correspond à une coordination dite anti-prisme (cf Fig.1.2.a).

On peut rendre compte de cette coordination à l’aide des opérateurs de Stevens O_2^0 , O_4^0 et O_6^0 [3, 2]. On obtient alors l’expression suivante :

$$H = \alpha A_2^0 \langle r^2 \rangle O_2^0 + \beta A_4^0 \langle r^4 \rangle O_4^0 + \gamma A_6^0 \langle r^6 \rangle O_6^0 \quad (1.1)$$

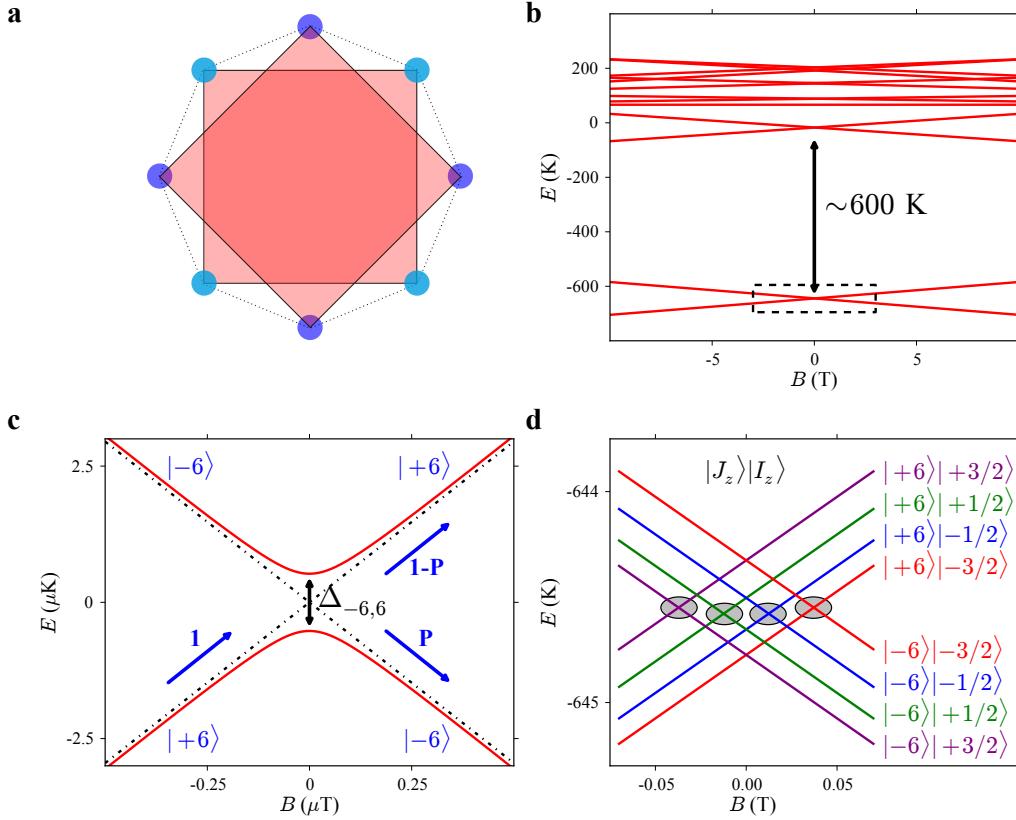


FIGURE 1.2 – **a** : schémas représentant la coordination anti-prisme. Les atomes d’azote sont représentés en bleu clair et bleu foncé, chaque couleur correspondant à un plan de ligand. **b** : diagramme Zeeman de la molécule $TbPc_2$ représentant l’énergie des différents états du système en fonction du champ magnétique. Les états fondamentaux $J_z \pm 6$ sont séparés des premiers états excités par une énergie de 600 K. **c** : agrandissement du diagramme Zeeman des deux états fondamentaux à faible champ magnétique. Il met en évidence un anti-croisement de valeur minimale $\Delta_{-6,6}$ de l’ordre du μK qui traduit un mélange entre les états $| + 6\rangle$ et $| - 6\rangle$. Si l’on balaye le champ magnétique des valeurs négatives vers les valeurs positives, il existe une probabilité P de passer de l’état $| + 6\rangle$ à l’état $| - 6\rangle$. Cette probabilité est régie par la formule de Landau-Zenner. **d** : Diagramme Zeeman lorsque l’on tient compte du couplage hyperfin entre le spin $I = 3/2$ du noyau et le moment magnétique électronique. Les deux doublets sont séparés en deux jeux de quatre sous-états. On ne relève que quatre anti-croisements marqués d’un cercle, où une transition de l’état $| + 6\rangle$ à l’état $| - 6\rangle$ est possible. (inspiré de [1] et [2]).

où A_i^0 sont les coefficients relatifs à la molécule de TbPc₂ [1] et α , β et γ les coefficients introduits par Stevens [3]. Les opérateurs O_i^0 sont basés sur des sommes d'opérateurs S_z^{2n} . La symétrie du système n'introduit pas de couplage entre les différents états magnétiques.

Ainsi, en prenant en compte les éléments que l'on vient d'introduire, on obtient le diagramme Zeeman correspondant est donné dans la Fig.1.2.b. Les états fondamentaux $J_z = \pm 6$ sont isolés des états excités par une énergie de plus de 600 K. Cela garantie, à basse température, deux états possibles pour le système : $J_z = \pm 6$. Dans la suite de notre description, on pourra négliger les états excités.

Cependant, du fait des interactions $\pi - \pi$ entre ligands, l'angle entre les deux plans n'est pas exactement égal à 45° [4]. Cela entraîne une brisure de symétrie, et nécessite l'introduction d'un nouveau terme dit terme transverse [2] :

$$H_{trans} = \beta A_4^4 \langle r^4 \rangle O_4^4 \quad (1.2)$$

où la même notation a été utilisée. Ce dernier terme ne modifie pas l'allure générale du diagramme Zeeman. En revanche, il introduit un couplage entre les états $J_z = \pm 6$ qui se traduit par la présence d'anti-croisement que nous allons détailler maintenant.

Les anti-croisements

La Fig.1.2.c présente un grossissement du diagramme Zeeman au niveau de l'anti-croisement repéré par le carré de la Fig.1.1.b. Les lignes en pointillées correspondent au diagramme Zeeman en l'absence de terme transverse. Si l'on se place loin de l'anti-croisement, les états $|+6\rangle$ et $| - 6\rangle$ sont les états propres du système. Mais plus on se rapproche de l'anti-croisement, plus les états se mélangent.

Lorsque l'on balaie le champ magnétique autour d'un anti-croisement, il existe une probabilité de passer de l'état $| + 6\rangle$ à l'état $| - 6\rangle$ et vice-versas. Cette probabilité est régie par la formule de Landau-Zener [5] qui dépend à la fois de la séparation minimale entre les deux niveaux $\Delta_{-6,6}$, ainsi que de la vitesse de balayage du champ magnétique $\frac{dB_z}{dt}$. Cette probabilité peut

s'exprimer de la façon suivante :

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{\pi\Delta_{m,m'}^2}{2\hbar g\mu_B|m-m'|\frac{dB_z}{dt}}\right) \quad (1.3)$$

ou P est la probabilité de passer de l'état m à l'état m' , m et m' valant dans notre cas, respectivement +6 et -6. Si la vitesse est très faible, la probabilité de passer d'un état à l'autre tend vers un. On retrouve ici le théorème adiabatique. A l'autre bout de l'échelle, si le champ magnétique est balayé très rapidement, cette probabilité tend vers zéro. Tout se passe comme si le système n'avait pas eu le temps de "sentir" l'anti-croisement.

Le spin nucléaire

De part leur forme, les orbitales $4f$ impliquées dans le magnétisme du terbium, favorisent le couplage hyperfin. Il est donc possible de mesurer l'influence de ce dernier sur les propriétés magnétiques de la molécule $TbPc_2$. Le spin nucléaire du terbium étant $I = 3/2$, on obtient en lieu et place des deux niveaux fondamentaux $J_z \pm 6$, deux jeux de quatre niveaux comme le montre la Fig.1.2.d. Cette interaction peut être prise en compte en introduisant le terme suivant dans l'Hamiltonien [6] :

$$H_{hf} = A_{hf}\mathbf{J}\mathbf{I} \quad (1.4)$$

où \mathbf{J} et \mathbf{I} sont respectivement le moment magnétique électronique et le spin nucléaire, A_{hf} étant la constante d'interaction hyperfine. Il est important de noter que le terbium ne possède qu'un seul isotope, et donc un seul spin nucléaire possible.

Du fait de sa forme allongée, le spin nucléaire possède également un moment quadripolaire dont on peut tenir compte par le terme suivant [6] :

$$H_I = P\left(I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right) \quad (1.5)$$

où P est le moment quadripolaire du spin nucléaire. La présence de ce terme a pour conséquence de rendre l'espacement entre les différents niveaux non-

uniforme. Ceci peut notamment avoir des applications dans le cadre de l'information quantique. Nous détaillerons ce dernier point plus tard, lorsque nous évoquerons les possibilités de manipulation du spin nucléaire dans le dernier chapitre.

Un diagramme Zeeman incluant l'ensemble de ces contributions est présenté dans le diagramme Fig.1.2.d, pour les faibles champs magnétiques (de -70 à 70 mT).

1.1.3 Mesure de l'aimantation d'une assemblé

Afin d'explorer les propriétés magnétiques des aimants moléculaires, plusieurs techniques sont envisageables. De manière générale, il faut tout d'abord obtenir un cristal moléculaire constitué par l'aimant moléculaire que l'on souhaite étudier. L'aimantation du cristal est ensuite mesurée en fonction du champ magnétique appliqué. Pour cela, on peut utiliser, par exemple, la technique du micro-SQUID, qui a l'avantage d'autoriser les mesures sub-kelvins. Il s'agit d'un détecteur de variation de flux basé sur deux jonctions Josephson, dont la sensibilité est de l'ordre de $500 \mu_B$.

Lorsque l'on mesure un cristal moléculaire, la variation d'aimantation moyenne, induite par le retournement du moment magnétique des molécules qui le composent, entraîne une modification du flux traversant le micro-SQUID, qui peut être mesurée. A partir de cette mesure, et en considérant chaque aimant moléculaire comme isolé, on peut remonter aux propriétés magnétiques de ces derniers.

Une mesure de l'aimantation d'un cristal de TbPc₂ pour différentes vitesses de balayage est présentée dans la Fig.1.3.a. Une analyse détaillée peut être trouvée dans [1]. On peut diviser la courbe en deux zones.

A faible champ (cf Fig.1.3.b), les molécules constituant le cristal se retournent par QTM. Les marches rendent compte du retournement de l'aimantation au niveau des anti-croisements présentés dans la Fig.1.2.d. Cependant, le nombre de transitions est supérieur aux quatre prédictes par la théorie. Les transitions supplémentaires résultent de l'interaction entre les différentes molécules aimants constitutives du cristal moléculaire. Comme le montre l'Equ.1.3, la probabilité de transition est fonction de la vitesse de balayage, ce

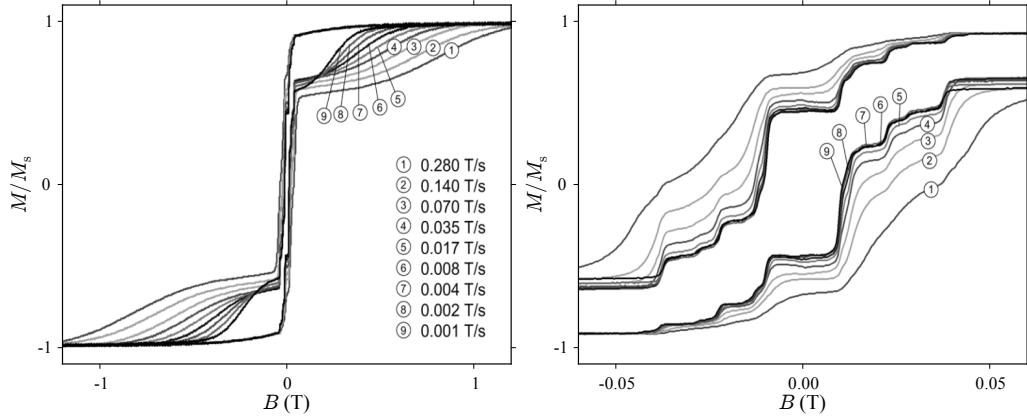


FIGURE 1.3 – **a** : Mesure de l’aimantation d’un cristal de $TbPc_2$ dilués à 10 % pour différentes vitesses de balayage. **b** : grossissement de la partie centrale mettant en évidence l’influence de la vitesse de balayage sur la hauteur des marches associées au retournement par QTM.(extrait de [1]).

qui conduit à une variation de la hauteur des marches en fonction de celle-ci, mise en évidence par mesure de la Fig.1.3.b.

A plus fort champ, l’aimantation ne peut se retourner qu’en émettant un phonon. La position en champ magnétique de ces retournements directs dépend donc de la distribution en énergie des phonons du système, d’où la zone de transition continue. L’influence de la vitesse de balayage est dans ce cas liée à un effet que l’on nomme Phonon-Bottleneck [7]. Elle rend compte du fait que les moments magnétiques d’un trop grand nombre de molécules “souhaitent” se retourner pour que toutes puissent émettre un phonon.

1.1.4 $TbPc_2$ et la spintronique

Pour qu’un aimant moléculaire puisse être utilisé dans le cadre de la spintronique moléculaire, il doit remplir plusieurs critères : il doit conserver ses propriétés magnétiques lorsqu’il est déposé sur une surface métallique ; il doit également être relativement robuste vis-à-vis de la déformation ; enfin, dans le cas de l’électromigration, il doit pouvoir résister à des températures de plusieurs centaines de degrés Celsius.

L’analyse des propriétés magnétiques du $TbPc_2$ sur des surfaces de cuivre

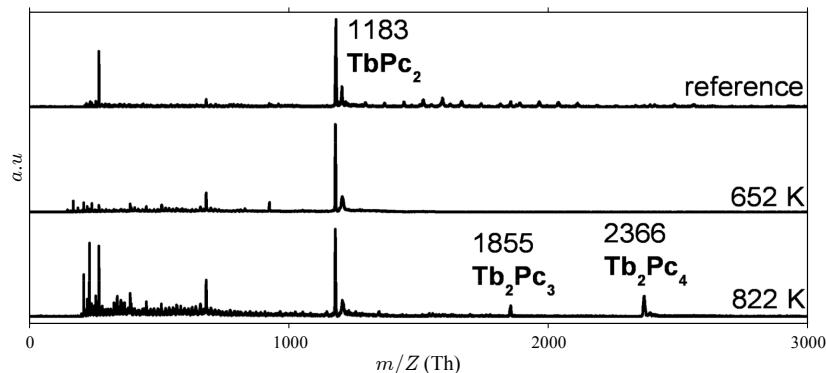


FIGURE 1.4 – Spectromètre obtenue par évaporation à différente température d'une poudre de TbPc_2 . Un échantillon de cette même poudre dissoute dans du dichlorméthane et de l'éthanol à servi de référence. (extrait de ??).

a été étudié par XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism). Cette étude a confirmé la robustesse des propriétés magnétiques vis à vis de l'adsorption sur une surface conductrice. De plus, la technique de déposition impliquait de chauffer la poudre d'aimant moléculaire à des température de plusieurs centaines de degrés. Une analyse au spectromètre de masse a montré que la structure du TbPc_2 pouvait demeurer intacte jusqu'à une température de 820 K (cf Fig.1.4). En effet, si à cette température des composés de Tb_2Pc_3 et Tb_2Pc_4 peuvent se former, la signature du TbPc_2 reste clairement visible et majoritaire. Enfin, si elle reste sensible aux déformations en compression, elle se montre en revanche peut dépendante de la déformation en torsion [2], cette dernière ne venant modifier que légèrement le terme $A_4^4\langle r^4 \rangle$ dans la description du système (et donc la probabilité de retournement par QTM).

Cet aimant moléculaire a, en outre, l'avantage de mettre en jeux magnétisme électronique et magnétisme nucléaire, ce qui rend la physique plus riche, et donc les applications éventuelles plus nombreuses. De plus, le terbium ne possède qu'un seul isotope, ce qui garantit les mêmes propriétés magnétiques, quelque soit l'aimant moléculaire.

1.2 Magnétisme et transport

Afin de comprendre comment le magnétisme moléculaire peut se coupler au transport électronique, il est nécessaire d'identifier les mécanismes régissant ce dernier, dans le cas de structures nanométriques. La première partie de cette section sera consacrée à cette étude. Nous décrirons ensuite comment ces mécanismes peuvent être sensibles au moment magnétique d'une molécule unique, à travers deux configurations différentes. Enfin, nous aborderons les différentes interactions permettant de coupler le magnétisme moléculaire et le transport mésoscopique.

1.2.1 Transport à travers une point quantique

Un point quantique peut se définir comme un système de petite taille dans lequel les niveaux d'énergies sont discrets. Lorsque l'on couple un point quantique à deux électrodes conductrices, on obtient la configuration de la Fig.1.5.a, où des niveaux d'énergie discrets sont séparés du continuum d'état des électrodes par une barrière tunnel définie par les paramètres γ_i , et le couplage capacitif C_i ($i = s$ pour la source et $i = d$ pour le drain).

En appliquant une tension source-drain, on ouvre une fenêtre de potentiel chimique. Si le potentiel chimique du point quantique se situe en dehors de cette fenêtre, l'état de charge de ce dernier est défini, et aucun courant ne traverse le système (cf Fig.1.5.a). En revanche, si ce dernier se trouve dans cette fenêtre, les électrons peuvent circuler en passant un à un à travers l'îlot central, et un courant est alors mesuré (cf Fig.1.5.b).

Afin de pouvoir moduler le potentiel chimique du point quantique, on peut ajouter une électrode de grille. En appliquant une tension sur cette électrode, l'échelle des potentiels chimiques du point quantique peut être décalée, et donc, le courant modulé. On peut ainsi passer d'une situation où le courant est nul (cf Fig.1.5.c), à une situation où les électrons peuvent circuler (cf Fig.1.5.d).

On peut maintenant imaginer deux configurations. Dans la première, le point quantique est défini par la centre magnétique, et ce dernier va osciller entre deux états de charge, et donc, deux configurations magnétiques (cf Fig.1.6.a). Dans la deuxième configuration, le point quantique n'est pas con-

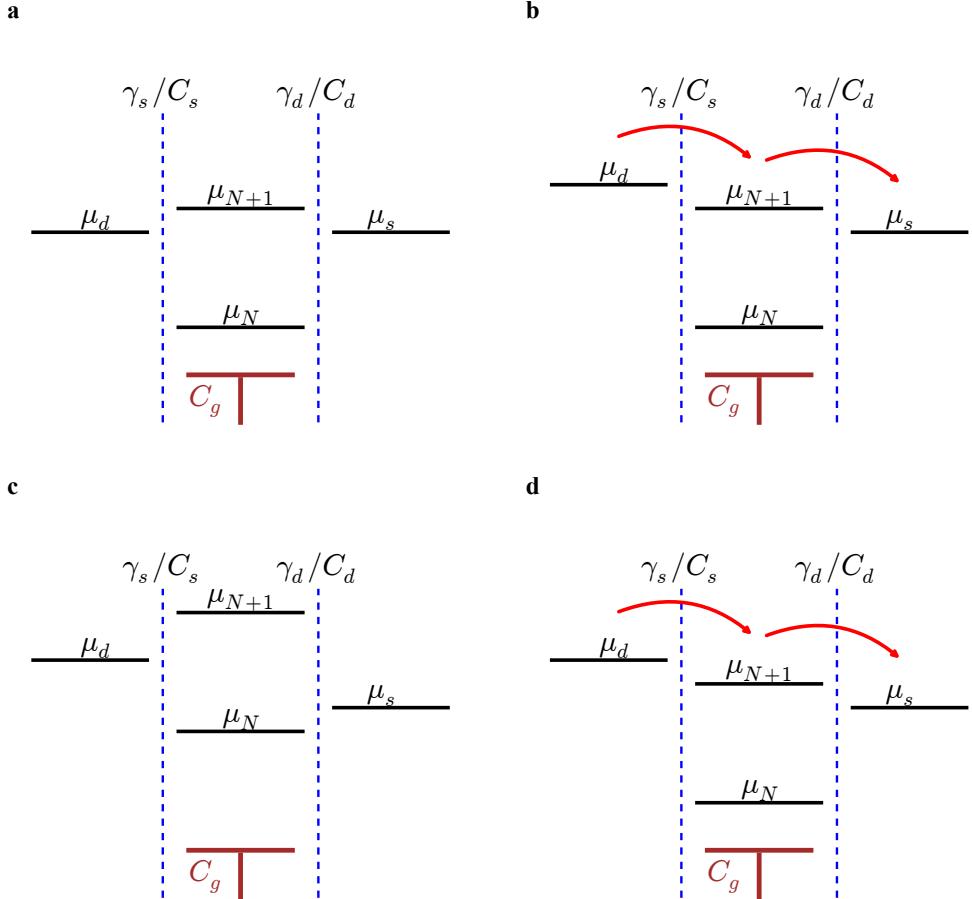


FIGURE 1.5 – Représentation schématique d'un point quantique. **a** : Lorsque les potentiels chimique de la source et du drain (μ_s et μ_d) ne sont pas alignés avec ceux du point quantique, aucun courant ne circule, et l'état de charge du point quantique est bien défini (ici N). **b** : en appliquant une tension source drain, on ouvre une fenêtre de potentiel chimique. Si le potentiel chimique du point quantique se trouve dans cette fenêtre, un courant peut circuler. De plus, en appliquant une tension sur l'électrode de grille, on peut amener un potentiel chimique du point quantique, initialement en dehors de la fenêtre (**c**), à l'intérieur de celle-ci (**d**), induisant un courant.

fondu avec le centre magnétique, mais seulement couplée magnétiquement à ce dernier (cf Fig.1.6.b). Dans la suite, la première configuration sera qualifiée de configuration directe, et la seconde, de configuration indirecte.

1.2.2 La configuration directe

Le couplage direct implique que les électrons responsables du courant, jouent également un rôle dans le magnétisme de la molécule. Cette dernière va osciller entre deux états de charge $N/N+1$, chacun d'eux ayant sa propre configuration magnétique S_N et S_{N+1} (cf Fig.1.6.a). L'analyse se fait en sondant la différence en énergie des différentes transitions $N/N+1$ (i.e. la position des potentiels chimiques associés à chaque transition), le plus souvent, par une technique de spectroscopie en tunnelling séquentiel (cf annexe sur le transport mésoscopique). Celle-ci a l'avantage de donner accès à différents états de charge (nombre d'oxydation ou de réduction). En revanche, le caractère très invasif de la méthode ne laisse pas espérer de long temps de vie pour les différents états du système. Cette dernière a été mise en œuvre expérimentalement dans [8, 9, 10] avec des résultats mitigés, du fait notamment de la dégradation de la molécule lors de la fabrication du dispositif [9]. Des études théoriques ont également été menées [11, 12], permettant une analyse plus fine des résultats expérimentaux.

1.2.3 La configuration indirecte

Dans le cas du couplage indirect, les électrons responsables du courant ne participent qu'indirectement au magnétisme de la molécule (cf Fig.1.6.b). Comme nous le montrerons dans la suite, la mesure se fait par l'analyse statistique des modifications de conductance du système en fonction du champ magnétique. La polarisation en tension source-drain et grille est, en général, fixée (par opposition à la spectroscopie en tunneling séquentiel). Dans cette configuration, le nombre d'électrons impliqués dans le magnétisme moléculaire ne peut pas être modifié. En revanche, la technique de mesure en configuration indirect, se révèle beaucoup moins invasive. Cela garantie, d'une part, la préservation des propriétés magnétiques, et d'autre part, l'observation de longs temps de vie des états de spin mesurés.

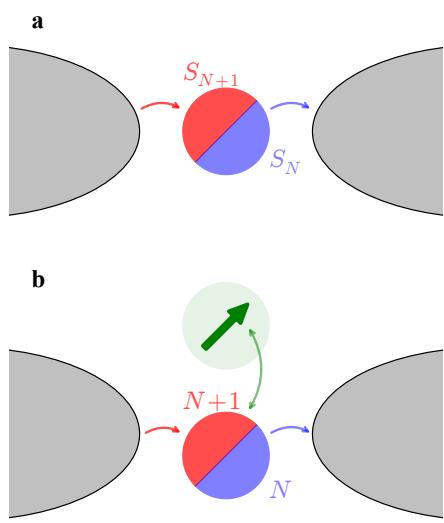


FIGURE 1.6 – **a** : configuration directe. Le centre magnétique est directement impliqué dans le transport électronique. Il oscille entre les états de charges N et $N + 1$. Cette oscillation entraîne une alternance entre les états magnétiques S_N et S_{N+1} . **b** : configuration indirecte. Le centre magnétique n'est pas directement couplé au transport électronique mais par l'intermédiaire d'un point quantique. Cette dernière oscille entre deux états de charge N et $N + 1$, ces derniers étant influencé par l'état magnétique du centre magnétique, du fait d'une interaction (exchange, dipolaire etc.).

Cette configuration a été utilisée dans deux dispositifs différents au sein de notre groupe. Dans le premier, une deuxième molécule (un nanotube) a été utilisée comme point quantique sonde, l'aimant moléculaire étant déposé sur sa surface [13]. Dans le deuxième dispositif, une seule molécule a été utilisée. Le cœur magnétique de cette dernière étant fortement découpé des ligands périphériques, ils ont pu être utilisé comme point quantique sonde [14]. Cette dernière configuration correspond au dispositif que nous nous proposons d'étudier dans la suite. Quelques outils théoriques sont venus faciliter l'interprétation des résultats [papier sur nanotube], mais également proposer de nouvelles expériences [15] +[article du les ligand qu'il faut que je retrouve..].

1.2.4 Le couplage magnétisme-transport

Dans la configuration directe présentée précédemment, le couplage entre le courant et le magnétisme est aisément à comprendre, les électrons participant au premier étant également directement impliqués dans le second. En revanche, dans la configuration indirecte, le couplage entre ces deux domaines peut avoir plusieurs origines. Il a pour conséquence de rendre l'énergie du point quantique, et donc son potentiel chimique, dépendante de l'état du centre magnétique. Cette dépendance est fonction de la nature de l'interac-

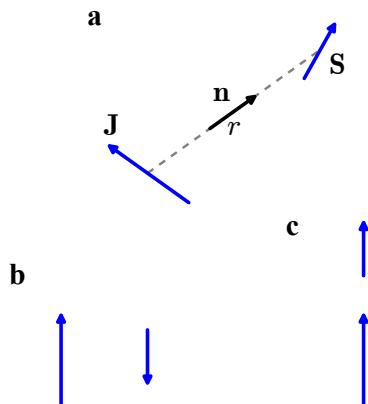


FIGURE 1.7 – a - Schéma représentatif du couplage dipolaire entre deux spins **J** et **S** séparés par une distance *r*. b(c) - configuration anti-ferromagnétique (ferromagnétique) induite par le couplage dipolaire. Dans le cas du TbPc₂, l'axe facile étant perpendiculaire au plan des ligands, la configuration c est la configuration la plus vraisemblable.

tion, comme nous allons le montrer maintenant.

Le couplage dipolaire

Le couplage dipolaire est une interaction à distance entre deux moments magnétiques. Chacun de ces moments génère un champ dipolaire qui va venir agir sur le second, et vice versa. La modification en énergie induite est fonction de la distance séparant les deux dipôles, ainsi que de leur orientation relative. Ceci s'exprime par :

$$E = -\frac{\mu_0^2 \mu_B^2}{4\pi r^3} (3\mathbf{S}\mathbf{n}\mathbf{J}\mathbf{n} - \mathbf{S}\mathbf{J})$$

où **S** et **J** sont les spins associés aux deux moments magnétiques, *r* la distance qui les sépare et **n** le vecteur unitaire reliant les deux moments (cf Fig.1.7.a). En terme d'opérateur, cette expression peut se réécrire :

$$E = -\frac{\mu_0^2 \mu_B^2}{4\pi r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \{ S_z J_z - \frac{1}{4} (J_+ S_- + J_- S_+) \}$$

où θ est l'angle entre **S** et **J**.

Plusieurs remarques s'imposent. Premièrement, l'intensité de l'interaction est proportionnelle à l'inverse de la distance au cube. Elle devient très rapidement négligeable : pour un spin $J = 6$, elle ne vaut plus que 10 mT à 1 nm. Deuxièmement, en fonction de l'angle θ , on peut imaginer deux configurations opposées : dans la situation de la Fig.1.7.b, le couplage abouti à une

organisation anti-ferromagnétique ; dans celle présentée dans la Fig.1.7.c, le couplage est au contraire ferromagnétique.

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas du TbPc₂, la seule transition possible à basse température est $J_z = \pm 6 \rightarrow J_z \mp 6$. En conséquence, la variation du potentiel chimique du point quantique sonde μ_{QD} est liée au renversement du moment magnétique par :

$$\Delta\mu_{QD} = -\frac{\mu_0^2\mu_B^2}{2\pi r^3} S_z \Delta J_z (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

Celle-ci est directement proportionnelle à ΔJ_z .

Le couplage d'échange

Le couplage d'échange est une interaction de contact entre deux moments magnétiques. Il résulte d'un recouvrement des fonctions d'onde et peut favoriser deux situations opposées : si l'interaction est de type ferromagnétique, les spins s'alignent entre eux ; si elle est de type anti-ferromagnétique, l'orientation entre spin est opposée. Cette interaction s'exprime comme suit :

$$E = A \mathbf{S} \cdot \mathbf{J}$$

où A est la constante d'échange. Lorsque $A > 0$, le couplage est anti-ferromagnétique, si $A < 0$, il est ferromagnétique. La constante d'échange peut prendre des valeurs élevées en énergie : dans le cas du N@C₆₀ par exemple, la valeur de l'échange entre le spin de l'azote et les électrons du C₆₀ a été mesurée comme étant supérieure à 4 T [16]. Si l'on tient compte des considérations évoquées dans le cas du couplage dipolaire, la modification due à l'interaction d'échange qu'entraîne un retournement de l'aimantation peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\Delta\mu_{QD} = AS_z \Delta J_z$$

Cette expression est semblable à celle obtenue pour le couplage dipolaire. La principale différence réside dans l'intensité de l'interaction : si celle-ci est de l'ordre du mT , elle est certainement dipolaire ; si elle est de quelques dizaines

de mT , l'interaction d'échange est certainement l'interaction dominante.

Le couplage magnéto-Coulomb

L'origine de ce couplage est électrostatique. Il a été mis en évidence par dans les valves de spin [17], puis étudié dans le cas de nanotubes couplés à des particules magnétiques [18]. Si l'on considère un point quantique et un centre magnétique, cette interaction va coupler le potentiel chimique du premier à celui du second de telle sorte que :

$$\Delta\mu_{QD} = C_{mc}\Delta\mu_{CM} \quad (1.6)$$

où C_{mc} est la constante de couplage et $\Delta\mu_{CM}$ la variation du potentiel chimique du centre magnétique. Cette expression peut être simplifiée, au regard des remarques précédentes, de la façon suivante :

$$\Delta\mu_{QD} = C_{mc}g\mu_B\Delta J_zB_z \quad (1.7)$$

Contrairement aux expressions précédentes, la variation du potentiel chimique associée à un retournement de l'aimantation n'est pas constante mais dépend du champ magnétique appliqué, ce qui rend cette dernière facile à identifier.

Après avoir cerné les mécanismes pouvant être en jeux dans notre système, nous allons maintenant nous consacrer à l'étude détaillé de ses propriétés. Pour cela, nous présenterons rapidement la signature en transport de ce dernier, puis nous analyserons en détail le, ou les mécanismes, responsables du couplage entre magnétisme et transport électronique.

1.3 Description de notre échantillon

Avant de procéder à l'étude du magnétisme moléculaire, il est important de comprendre comment ce dernier interagit avec les électrons impliqués dans le transport. Il nous faut, pour cela, identifier la configuration de notre échantillon : directe ou indirecte. Ensuite, il est nécessaire de caractériser la ou les interactions assurant le couplage entre magnétisme et transport

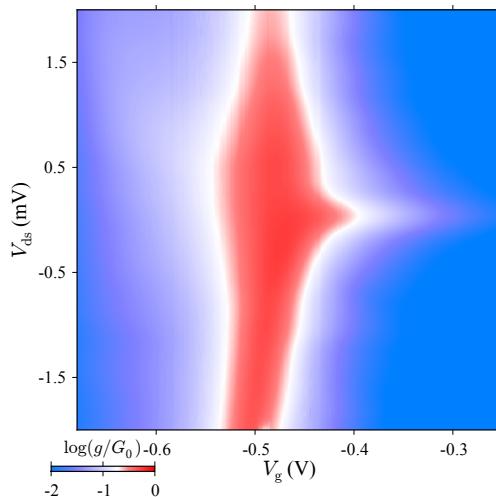


FIGURE 1.8 – Diagramme de Coulomb montrant la mesure en conductance différentielle de notre échantillon, en fonction de la tension de grille V_g et la tension source drain V_{ds} .

électronique.

1.3.1 Signature en transport

Avant d'étudier en détail la réponse magnétique de notre système, il est important de savoir si l'on se trouve en configuration directe ou indirecte. La première est généralement rencontrée lorsque l'on piège une molécule au sein d'un interstice nanométrique, constitué par les électrodes de source et de drain.

Dans le cas du $TbPc_2$, cette hypothèse est cependant peut vraisemblable. En effet, une configuration directe signifie que l'on modifie le nombre d'électrons impliqués dans le magnétisme. Dans notre cas, cela reviendrait à changer le nombre d'électron de la couche $4f$ de l'atome de terbium, et requerrait une énergie de l'ordre de l'électron-Volt. Cependant, on peut s'attendre à trouver une situation hybride dans laquelle l'état de charge de la molécule est modifié, mais cette modification n'affecte que les ligands, et laisse les propriétés du centre magnétique intacte. On peut qualifier cette situation indirecte dans la mesure où le point quantique n'est constitué que des ligands, le centre magnétique n'étant pas impliqué dans le transport électronique.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons mesuré la conductance différentielle de notre échantillon en fonction des tensions source-drain et de grille. La Fig.1.8 présente le diagramme de stabilité obtenu dans lequel un

pic de conductance est observable pour $V_g = -0.5 V$. Celui-ci correspond à un changement d'état de charge de notre point quantique, ce dernier étant de N à gauche et de $N + 1$ à droite. Le diamant de Coulomb habituellement rencontré dans ce type de mesure n'est pas visible ici, certainement du fait d'un fort couplage au électrode, ainsi que d'un couplage tunnel asymétrique entre la source et le drain.

Un élément important de cette mesure est la présence d'une résonance à tension source-drain nulle, du côté droit du point de dégénérescence. Cette signature traduit la présence d'un moment magnétique sur notre point quantique, ce dernier venant interagir avec les électrons de la source et du drain : c'est l'effet Kondo [19, 20, 21]. Il a été initialement observé dans les matériaux massifs contenant des impuretés magnétiques, ces dernières venant se coupler aux électrons de conduction. Dans notre cas, l'impureté magnétique n'est rien d'autre que le moment magnétique de notre point quantique, les électrons de conduction provenant de la source et du drain. Ce couplage étant anti-ferromagnétique, l'effet Kondo a pour conséquence de venir "écraner" le moment magnétique, en formant un singlet entre le spin $1/2$ et les électrons de conduction.

Lorsque l'on traite ce phénomène dans le cas de boites quantiques, on peut en rendre compte par une densité d'état élevé au niveau de fermi de la source et du drain. Elle donne lieu à la résonance en conductance différentielle, à tension source-drain nulle [21], que nous observons dans nos mesures.

Lorsque l'on étudie l'effet Kondo en fonction du champ magnétique, on observe l'apparition de deux résonances, une à tension positive et l'autre à tension négative, comme le montre la Fig.1.9.d. En analysant l'évolution de ces dernières, et notamment la pente à champ magnétique élevé, il est possible d'en déduire la nature du moment magnétique. Dans notre mesure, on retrouve l'écart Zeeman correspondant à un spin $1/2$, ce dernier étant simplement décalé comme nous le verrons dans la suite.

La présence de ce spin $1/2$ signifie tout d'abord que le transport n'implied pas directement notre centre magnétique dont le moment magnétique est de $J = 6$. Il correspond à une point quantique dont le niveau électronique est à moitié rempli, laissant le spin de l'électron non apparié interagir avec les électrons de la source et du drain. Les états de charge du système sont

donc $N = 0$ à gauche du point de dégénérescence et $N = 1$ à droite. De plus, comme nous allons le voir dans la suite, notre système est sensible au magnétisme de l'atome de terbium. **Nous sommes donc dans une configuration indirecte.** Dans ce cadre, on peut envisager trois interactions responsables du couplage entre notre centre magnétique et notre point quantique sonde : magnéto-Coulomb, couplage d'échange, et couplage dipolaire.

Nous allons maintenant identifier quels sont la ou les interactions réellement en jeu.

1.3.2 Amplitude des sauts de conductance

Précédemment, nous avons montré que le courant traversant le système, et donc, la conductance différentielle mesurée g , était directement relié au potentiel chimique du point quantique. On peut résumer cette tendance par la relation suivante :

$$dg = \frac{\partial g}{\partial \mu} d\mu \quad (1.8)$$

Lorsque $\frac{\partial g}{\partial \mu} = cst$, la variation observée en conductance est une mesure directe de la variation du potentiel chimique. De plus, en raison de l'effet Zeeman, le potentiel chimique varie linéairement avec le champ magnétique, de sorte que $d\mu \propto dB$. Pour avoir une lecture directe de la variation du potentiel chimique, il faut donc choisir un point de fonctionnement tel que $\frac{\partial g}{\partial B} = cst$. La Fig.1.9.a montre une mesure de g en fonction du champ magnétique B , et met en évidence les zones correspondantes. Dans ces zones, un saut en conductance est directement proportionnel à la variation du potentiel chimique.

La mesure présentée dans Fig.1.9.b montre clairement que la hauteur des sauts en conductance, et donc la variation du potentiel chimique, ne dépendent pas du champ magnétique. Or, **cette observation n'est pas compatible avec une interaction de type magnéto-Coulomb**, ce qui nous permet de l'exclure des mécanismes de coulage. On a donc à faire, soit à un couplage dipolaire, soit à un couplage d'échange. Seule l'analyse de l'intensité de l'interaction peut nous renseigner. C'est à sa détermination que nous allons nous attacher maintenant.

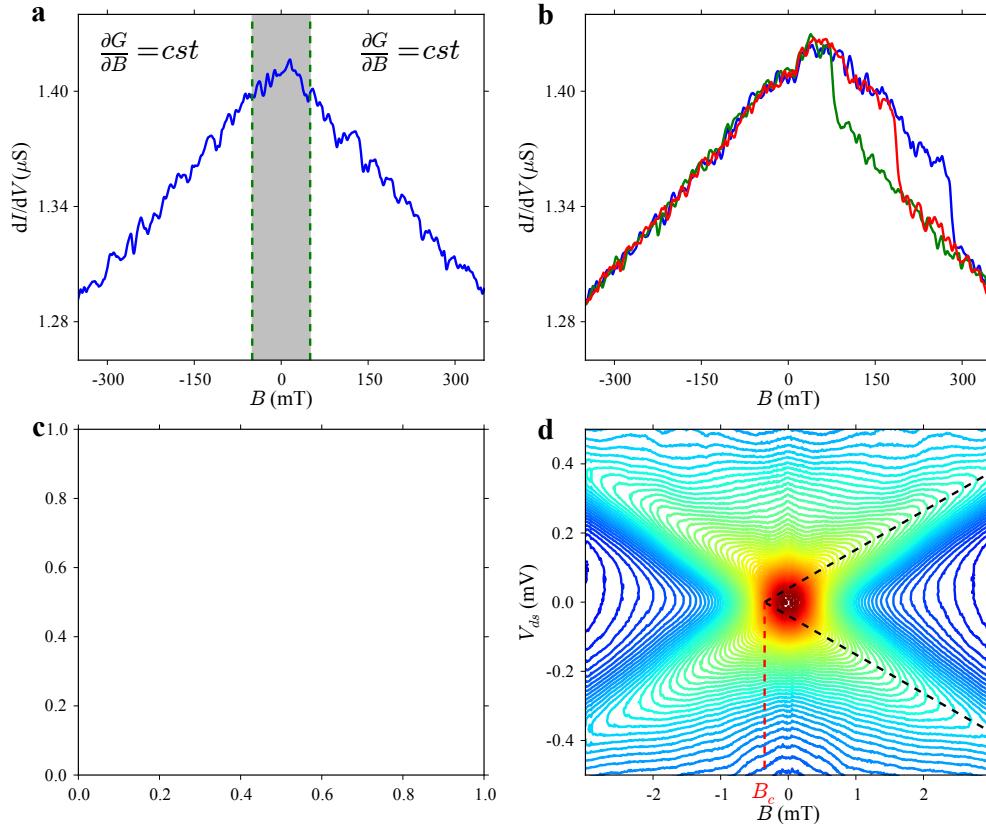


FIGURE 1.9 – **a** - Mesure de la conductance différentielle en fonction du champ magnétique en l'absence de saut de conductance : les zones non grisées correspondent à des valeurs de champ magnétique où la variation de potentiel chimique $\Delta\mu$ est directement proportionnelle à la variation en conductance Δg . **b** - Mesure de trois sauts de conductance pour différentes valeurs de champ magnétique : celle-ci met en évidence l'indépendance de la variation Δg vis-à-vis du champ magnétique appliqué. **c(d)** : Mesure en conductance différentielle de l'effet Kondo 1/2 en fonction du champ magnétique et de la tension source-drain pour un système sans (soumis à l') interaction d'échange. L'extrapolation des maxima de conductance permet d'extraire la séparation Zeeman ainsi que la valeur du champ critique B_c .

1.3.3 Intensité de l’interaction

L’intensité d’une interaction peut être évaluée en comparant deux systèmes identiques : l’un soumis à ladite interaction ; l’autre découpé de cette dernière. Pour réaliser cette expérience, on peut s’appuyer sur l’universalité d’un phénomène tel que l’effet Kondo. De part cette universalité, il nous est possible de comparer deux expériences différentes : l’une dans laquelle cet effet est mesuré sur un spin 1/2 isolé, et une autre pour laquelle l’effet est mesuré dans le cas d’un spin 1/2 couplé au moment magnétique de la molécule de $TbPc_2$. Nous allons pour cela comparer nos mesures à celles présentées dans [22].

L’effet Kondo 1/2 non couplé

La Fig.1.9.c, tirée de [22], présente la mesure d’un effet Kondo 1/2 en fonction du champ magnétique et de la tension source drain. À champ magnétique et à tension source-drain nuls, on observe un pic de conductance. Lorsque l’on applique un champ magnétique, ce pic s’étale, puis se divise en deux pics de conductance distincts. Cette séparation est directement induite par l’effet Zeeman. En extrapolant les maxima pour différentes valeurs du champ magnétique, on obtient une lecture de l’écartement Zeeman. En revanche, contrairement à ce que l’on pourrait attendre, les droites ne se croisent pas en $B = 0$, mais en une valeur de champ fini B_c , supérieure à zéro. La valeur de B_c est directement reliée à la température Kondo T_K par $0.5k_bT_K = g\mu_BB_c$ [22]. Autrement dit, il est nécessaire de fournir une énergie supérieure à celle de la température Kondo pour ”casser” le singlet formé par le nuage Kondo et l’électron du point quantique. Regardons maintenant ce qu’il en est de notre système couplé.

Effet Kondo 1/2 couplé

Si l’on effectue cette étude dans le cas de l’effet Kondo 1/2 couplé, on observe le même comportement général. Les pentes des droites extraites des extrema confirment qu’il s’agit d’un effet Kondo de spin 1/2. En revanche, la valeur de B_c est maintenant négative. Tout se passe comme si le singlet était déjà ”cassé” à champ magnétique nul.

Cette première observation nous permet d'éliminer l'interaction d'échange anti-ferromagnétique. En effet, cette dernière aurait tendance, tout comme l'effet Kondo, à décaler B_c vers des valeurs plus élevées de champ magnétique. On a donc à faire, soit à une interaction dipolaire, soit à une interaction d'échange ferromagnétique.

Une estimation basse de l'intensité de l'interaction, de l'ordre de plusieurs dizaines de milli-Tesla, est directement donnée par la valeur absolue de B_c . **Au regard des dimensions du système qui place le ligand à environ 1 nm du centre magnétique, l'interaction dipolaire ne peut pas avoir une telle intensité.**

Au vu de ces différentes observations, l'interaction dominante est de type échange ferromagnétique.

1.4 Analyse des sauts en conductance

L'analyse des sauts de conductance est à la base de notre méthode de détection. C'est de leur analyse statistique, que nous allons extraire les propriétés magnétiques de notre système. Le grand nombre de mesures (jusqu'à 22000 par expérience) à traiter impose l'usage d'une méthode numérique. Celle-ci doit pouvoir extraire les paramètres essentiels des sauts de conductance : leurs positions en champ magnétique, leurs amplitudes et leurs signes. De plus, le point de fonctionnement, c'est-à-dire les tensions source-drain et grille appliquées, doivent être optimum afin de faciliter cette détection.

Nous allons dans ce paragraphe décrire la méthode de détection des sauts. Ceci nous permettra, en particulier, de valider le lien entre variation de conductance et retournement de l'aimantation. Enfin, nous nous attarderons sur les critères de sélection du point de fonctionnement.

1.4.1 Méthode de détection

La première étape de notre méthode de mesure est de détecter chaque saut en conductance, relatif à un retournement de l'aimantation. Une mesure type d'un saut de conductance est présenté dans la Fig.1.10.a. Il faut, dans un premier temps, rendre le signal plus facilement exploitable par l'applica-

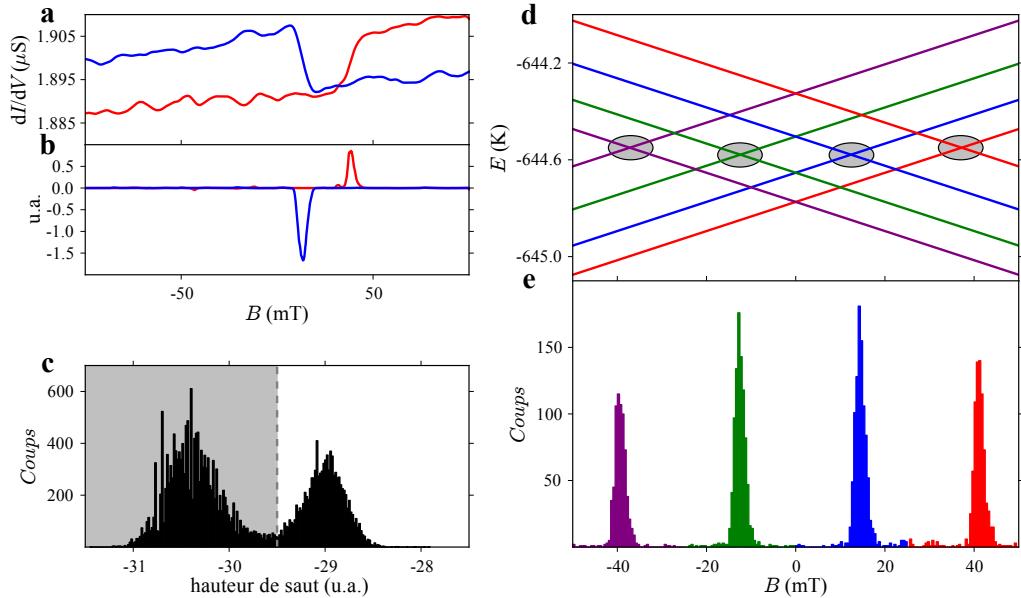


FIGURE 1.10 – **a** - Mesure de deux sauts de conductance montrant deux variations Δg de signes opposés. **b** - Signal correspondant à la mesure **a** filtrée : les sauts de conductance sont transformés en pics dont l'orientation (vers le haut ou vers le bas) dépend du signe de Δg . **c** - Statistique de la hauteur des sauts : cette dernière met en évidence deux distributions : celle contenue dans la zone grise correspond à de petites transitions relatives au bruit de mesure ; la seconde distribution correspond au signal induit par le retournement de l'aimantation. **d** - Diagramme Zeeman de l'état fondamental de la molécule de TbPc_2 à faible champ : les anti-croisements donnant lieu au phénomène de QTM sont repérés par les cercles grisés. **e** - Statistique portant sur la position en champ des retournements de l'aimantation : quatre résonances sont clairement identifiables et correspondent aux quatre anti-croisements.

tion d'un filtre détaillé dans [23]. La Fig.1.10.**b** correspond au signal de la Fig.1.10.**a** après son application. Les sauts de conductances ont été convertis en pics, qu'il est facile d'extraire par une méthode des extrema. Le signe du saut de conductance est donné par l'orientation des pics : un changement positif correspond à un maximum ; un changement négatif à un minimum.

Il faut ensuite procéder à l'analyse statistique de ces sauts. Pour cela, il est important de garder à l'esprit qu'il peut y avoir des mesures sans saut, le retournement de l'aimantation étant un événement probabiliste. Dans ce cas, les extrema détectés ne correspondront pas à un signal véritable mais à un artefact. Pour ne prendre en compte que le signal, on effectue une statistique de la hauteur des pics du signal filtré. La Fig.1.11.**c** présente le résultat d'une telle statistique pour 12000 mesures. Deux distributions sont clairement identifiables : une distribution avec de faibles sauts correspondant au bruit de mesure (zone grisée) ; une distribution de sauts marqués correspondant à des retournements de l'aimantation. Cette statistique permet de fixer un seuil (limite entre zone grisée et non grisée), et de filtrer les sauts détectés en conséquence.

A partir des sauts sélectionnés, on effectue une étude statistique des champs de retournement de l'aimantation. La Fig.1.10.**e** présente une telle statistique, effectuée sur 6000 mesures réalisées à faible champ. On peut facilement identifier quatre résonances, c'est-à-dire, quatre valeurs du champ pour lesquelles l'aimantation de la molécule a une forte probabilité de se retourner.

En comparant cette mesure avec le diagramme Zeeman de la molécule de TbPc₂ (cf Fig.1.10.**d**), on peut associer chaque résonance à un des anti-croisements repérés par des cercles. Sachant que chacun d'eux correspond à une situation où le QTM est possible, on peut en déduire que la présence de ces résonances est la **mesure directe** du phénomène de QTM à l'échelle d'une seule molécule.

De plus, chaque anti-croisement est associé à un unique état de spin nucléaire. La mesure de la position en champ magnétique du retournement de l'aimantation est donc une **mesure indirecte** de l'état de spin du noyau de terbium. C'est cette dernière propriété que nous utiliserons dans la suite pour étudier la dynamique du spin nucléaire.

1.4.2 Interprétation physique de Δg

Jusqu'à présent, nous n'avons pas utilisé le signe de Δg comme élément d'analyse. Pourtant, dans le cadre de notre modèle, celui-ci donne accès à la nature de la transition : $J_z = \pm 6 \rightarrow J_z = \mp 6$. Il existe une méthode expérimentale, basée sur la population thermique des spins nucléaires, permettant de vérifier notre hypothèse.

Supposons que l'on se place dans l'état initial $J_z = +6$ et $B < 0$. Au regard du diagramme Zeeman de la Fig.1.2.d, et du fait de la relaxation, l'état de spin $I_z = -3/2$ devrait être le plus probablement mesuré. L'inverse est vrai pour l'état initial $J_z = -6$ et $B < 0$. La Fig.1.11 présente une étude statistique des champs de retournelement en fonction du signe de Δg . Lorsque $\Delta g > 0$ ($\Delta g < 0$), l'état de spin nucléaire le plus probable est l'état $I_z = -3/2$ ($I_z = +3/2$), ce qui correspond à un état initial $J_z = +6$ ($J_z = -6$). $\Delta g > 0$ ($\Delta g < 0$) correspond donc à la transition $J_z = +6 \rightarrow J_z = -6$ ($J_z = -6 \rightarrow J_z = +6$).

De cette étude, on peut donc affirmer de façon certaine, que la variation en conductance Δg est directement liée au retournelement de l'aimantation, et que son signe nous renseigne sur le sens de la transition.

1.4.3 Choix du point de fonctionnement

La zone où la variation de conductance est la plus sensible au potentiel chimique, se situe au niveau des points de dégénérescence. En effet, dans cette zone, la moindre variation du potentiel chimique entraîne une forte variation en courant. C'est donc dans cette zone, que l'on va logiquement se placer afin d'obtenir une sensibilité maximale. Dans un système idéal, on a $\frac{\partial g}{\partial \mu_d} = -\frac{\partial g}{\partial \mu_g}$, où d et g signifient à droite et à gauche du point de dégénérescence. Ceci a notamment été mis en évidence dans le cadre de nanoparticules magnétiques couplées par effet magnéto-Coulomb à un nanotube [18].

Dans notre système, cette propriété n'est pas respectée et le résultat obtenu est plus complexe. La Fig.1.12 montre le signe du changement de conductance correspondant à un retournelement, en fonction de la tension de grille V_g . On observe trois types de zones : les zones où le signal est trop faible pour être détecté ; des zones où le bruit généré par les phénomènes de trans-

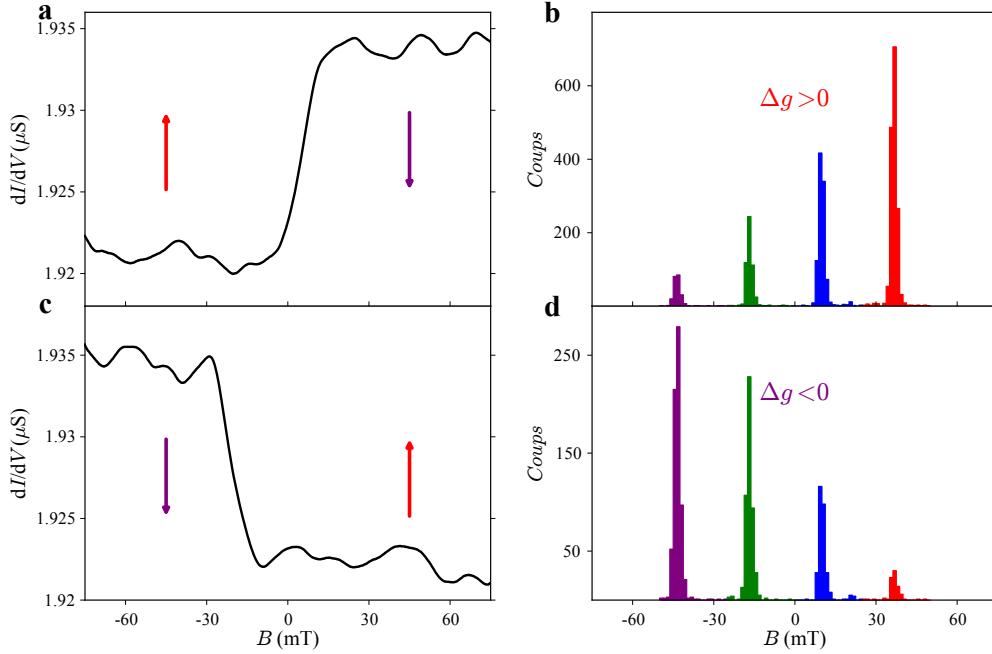


FIGURE 1.11 – **a(c)** - Mesure d'un saut de conductance en fonction de l'état initial, la couleur de la courbe étant fonction de ce dernier. **c(d)** - Statistique des champs de retournement en fonction de l'état initial (signe de Δg) montrant clairement l'inversion de population des spins nucléaires. La couleur des histogrammes est donnée par l'état initial auxquels ils correspondent.

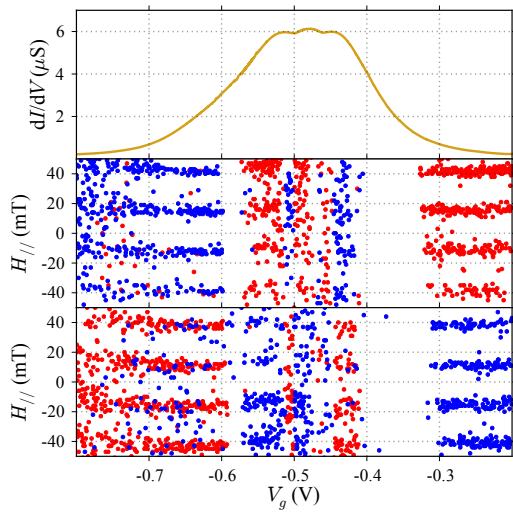


FIGURE 1.12 – **Panel haut** - Mesure de la conductance différentielle en fonction de la tension de grille V_g à tension source-drain nulle. **Panel du milieu (bas)** - Mesure du signe de Δg en fonction de la tension de grille V_g et du champ transverse H_{\parallel} durant la trace (retrace) : les points rouges correspondent à $\Delta g > 0$; les points bleus à $\Delta g < 0$. Les zones blanches dénotent des valeurs de tension de grille pour lesquelles le signal magnétique n'est pas résolu.

port masque le signal magnétique ; enfin des zones où le signal magnétique est net et les résonances clairement visibles. Dans ces dernières, on observe des transitions d'un signe à l'autre similaire à un changement de signe de $\frac{\partial g}{\partial \mu}$. Notre système est en cela relativement éloigné du système idéal que nous avons utilisé jusqu'à maintenant. L'origine des zones de transitions ne nous apparaît toujours pas claire. En revanche, lorsque l'on s'éloigne des zones à forte conductance, le système se comporte de la manière attendue, avec un changement dans le signe $\frac{\partial g}{\partial \mu}$, de part et d'autre du point de dégénérescence.

Dans la suite, nous nous placerons loin des zones de transition, afin d'éviter toute mauvaise interprétation dans le signe de Δg .

1.4.4 Procédure d'alignement

L'une des caractéristiques principales d'un aimant moléculaire est de posséder un axe facile, c'est à dire, un axe le long duquel le moment magnétique "préfère" s'aligner. C'est suivant cet axe que le champ magnétique nécessaire au retournement de l'aimantation est le plus faible. Pour cette raison, il est indispensable de l'identifier de façon à minimiser le champ magnétique à appliquer à l'échantillon. Dans le cas d'un mauvais alignement, seule la projection du champ magnétique appliqué suivant l'axe facile, contribue au retournement. Dans le cas extrême où le champ appliqué serait perpendiculaire à cet axe, aucun retournement ne pourrait être observé.

Expérimentalement, la présence d'un retournement peut se mesurer à travers la présence d'un hystérésis dans la mesure de conductance. Celui-ci apparaît lorsque l'on balaie le champ magnétique des valeurs négatives aux valeurs positives et inversement, tout en mesurant la conductance du système. La Fig.1.13.b met en évidence cet hystérésis. Une lecture plus claire peut être obtenue en soustrayant l'aller au retour comme le montre la Fig.1.13.a. En effectuant cette mesure pour différents angles de champ magnétique, on obtient la mesure de la Fig.1.13.c. Celle-ci met en évidence un "axe facile" le long duquel le retournement se fait à faible champ, et un axe difficile le long duquel le champ n'est pas suffisant pour observer de retournement.

Cependant, il faut garder à l'esprit que "l'axe facile" identifié sur cette figure, n'est en fait que la projection de celui-ci dans le plan défini par la

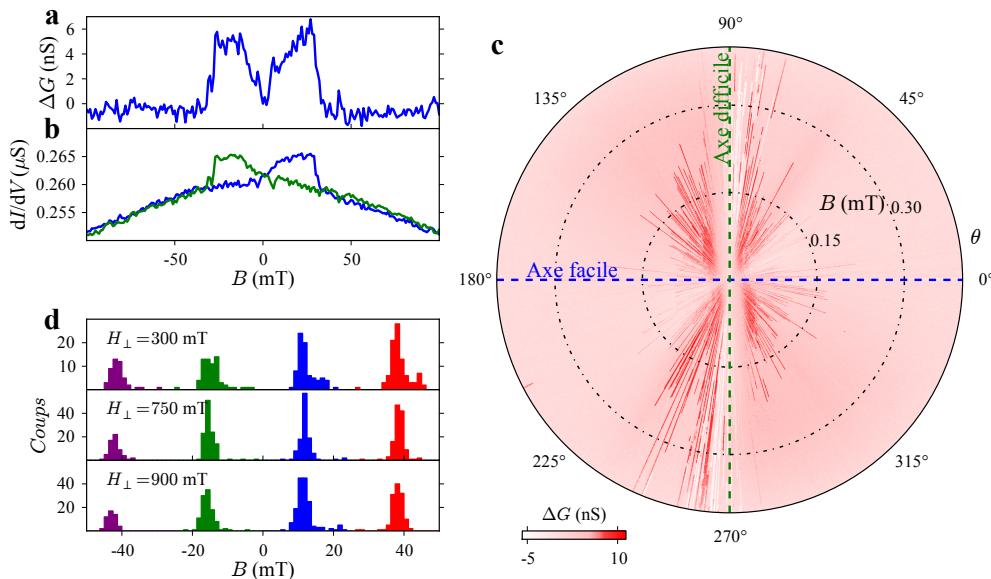


FIGURE 1.13 – **a** - Mesure de l'hystérésis en conductance en fonction du champ magnétique entre la trace et la retrace obtenu à partir de mesure de **b**. **b** - Mesure de la conductance en fonction du champ magnétique pour la trace (en vert) et la retrace (en rouge). **c** - Mesure de l'hytérésis en fonction de l'angle θ . Les axes facile (retournement à faible champ) et difficile (retournement impossible) sont clairement identifiable. **d** - Mesure de la position des résonance en champ magnétique parallèle en fonction du champ transverse. La position des résonance reste identique montrant le bon alignement de nos axes

mesure. Pour s'aligner, il est donc préférable d'identifier deux vecteurs du plan difficile. A cette fin, on effectue une deuxième mesure dans un plan différent, afin d'obtenir un deuxième axe difficile, et ainsi pouvoir définir le plan difficile. Sachant que l'axe facile est orthonormal à celui-ci, un produit vectoriel de deux vecteurs appartenant au plan difficile nous donne l'axe facile. Expérimentalement, l'angle θ permettant d'obtenir la Fig.1.13.c est défini à l'aide de deux bobines. L'angle ϕ nous permettant de faire la mesure dans deux plans différents est, quant à lui, obtenu par rotation de la dilution le long de l'axe d'une des bobines.

Afin de vérifier le bon alignement de nos axes magnétiques, nous avons mesuré la position des résonances à faible champ en fonction d'un champ que l'on applique dans le plan difficile, et que l'on appellera dans la suite champ transverse. Si l'alignement est correct, la projection d'un tel champ sur l'axe facile est nulle. La position des résonances ne devrait donc pas varier. La Fig.1.13.d présente la position de ces résonances pour trois champs transverses, et confirme le bon alignement de nos axes magnétiques, avec l'axe facile de la molécule.

1.5 Magnétisme électronique

Avant de nous intéresser au magnétisme nucléaire de notre système, nous allons nous attarder un instant sur le magnétisme électronique. Nous verrons tout d'abord comment il est possible de reconstituer le cycle d'hystérésis d'une molécule unique. On décrira notamment l'influence de l'environnement sur ce dernier, et nous montrerons comment, à l'aide d'un champ transverse, nous pouvons diminuer les interactions à faible champ. Nous verrons enfin que ce dernier peut également rendre l'extraction des données plus aisée.

1.5.1 Reconstruction du cycle d'hystérésis

Habituellement, afin d'accéder à l'aimantation des aimants moléculaires, on mesure ces derniers en assemblé, en considérant chacun d'eux comme étant isolé. L'aimantation ainsi mesurée représente les propriétés magnétiques moyennes d'un aimant moléculaire en fonction du champ magnétique.

Dans notre expérience, nous n'avons accès qu'à un seul aimant moléculaire. Il nous faut donc utiliser l'hypothèse ergodique à savoir : mesurer un assemblé de N molécules identiques, est équivalent à mesurer N fois la même molécule. Pour le reste, la méthode de mesure est identique à celle employée avec la technique micro-SQUID. L'aimantation est amenée à saturation, ce qui revient, dans notre cas, à appliquer un champ magnétique suffisamment grand pour que l'aimantation de la molécule se retourne. Le champ magnétique est ensuite balayé et la position en champ magnétique du retourlement de l'aimantation est relevée. Ce cycle est effectué N fois afin de pouvoir constituer une statistique (dans nos expériences, N a pris des valeurs entre 1000 et 22000 selon les cas). A partir de cette statistique, nous pouvons reconstruire l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique. Pour cela on note $\mathcal{N}(B)$ le nombre de molécules s'étant retournées avant le champ magnétique B et on attribue le moment magnétique $\frac{M_s}{N}$ à chaque molécule, M_s étant l'aimantation à saturation et N le nombre total de mesures. L'aimantation en fonction du champ magnétique prend alors la forme suivante :

$$M(B) = \pm \frac{M_s}{N} (2\mathcal{N}(B) - 1)$$

Le signe est déterminé par celui du champ de saturation initial : positif pour un champ de saturation négatif; négatif pour un champ de saturation positif. Pour une comparaison plus aisée avec les mesures micro-SQUID, on peut ré-exprimer la formule précédente comme suit :

$$\frac{M}{M_s}(B) = \pm \frac{1}{N} (2\mathcal{N}(B) - 1) \quad (1.9)$$

Le résultat obtenu pour un champ de saturation de $\pm 400\text{ mT}$, une vitesse de balayage de 50 mT.s^{-1} , un champ transverse de 750 mT et N mesures, est présenté dans les Fig.1.14.b. Afin de faciliter l'analyse, j'ai choisi de diviser en deux zones : champ faible pour $|B| < 50\text{ mT}$, champ fort pour $|B| > 50\text{ mT}$.

A faible champ, la structure en marche correspondante aux quatre anticroisements de la Fig.1.2.d, caractéristique du phénomène de QTM [24, 25],

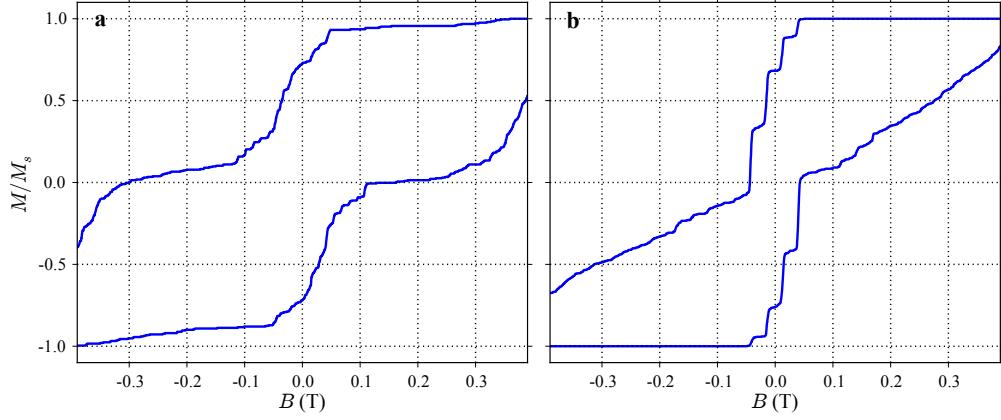


FIGURE 1.14 – Hysteresis de la molécule TbPc_2 reconstruit à partir des mesures en transports sans champ transverse (**a**), et avec un champ transverse de 750 mT (**b**).

est clairement visible. Il est à noté que, dans le cas de la mesure obtenues à partir d'un cristal moléculaire, un nombre plus élevé de marches est mesuré. Ces dernières sont très certainement induites par des interactions entre les différents centres magnétiques du cristal [26], et ce, malgré la dilution à 10%.

A champ fort là encore, il subsiste quelques différences entre la mesure micro-SQUID et celle obtenue avec notre système. Alors que, dans le cas d'un cristal moléculaire, le retournement assisté par le bain de phonons est le seul mécanisme impliqué, la présence de marches superposées à un retournement continu est clairement visible dans le cas de notre système. Nous allons maintenant montrer que ces dernières sont très certainement induites par des interactions avec l'environnement.

1.5.2 Le rôle du champ transverse

La mesure de la Fig.1.14.b a été réalisée pour un champ transverse de 750 mT . La présence de ce champ transverse n'est pas anodine, mais au contraire, nécessaire à l'obtention d'une mesure faiblement perturbée par l'environnement. En fait, la présence d'un champ transverse à deux conséquences : l'une physique , l'autre de l'ordre de la mise en œuvre de la détection. Nous allons détailler ces deux points.

Conséquences physiques

Notre aimant moléculaire, lorsqu'il est piégé dans l'interstice nanométrique, n'est pas, à proprement parlé, isolé. Il peut subir l'influence d'une autre molécule, d'une impureté magnétique piégée dans l'oxyde de grille, ou tout autre système susceptible d'échanger de l'énergie. Cependant, il est possible d'isoler notre aimant moléculaire de façon artificielle, par l'application d'un fort champ transverse. Ce dernier va aligner les systèmes magnétiques environnants, ne leur laissant plus la possibilité d'interagir avec l'aimant moléculaire. Les propriétés magnétiques de ce dernier sont, en revanche, peu perturbées par la présence de ce champ transverse.

L'amélioration dans la qualité de la mesure peut être apprécié, en comparant un cycle d'hystérésis reconstitué à partir d'une mesure sans champ transverse (cf Fig.1.15.a), et la même mesure réalisée avec un champ transverse de 750 mT (cf Fig.1.15.b). Dans le premier cas, une multitude de marches à faible champ est visible, et rend compte des couplages multiples entre l'aimant moléculaire et son environnement. Dans le second cas, à faible champ, on identifie clairement les marches relatives au QTM. A plus fort champ, on constate encore la présence de marches secondaires, réminiscentes du couplage à l'environnement, initialement présent à faible champ.

Dans la suite, l'ensemble des mesures a été effectué avec un champ transverse de 750 mT .

Impact sur la mise en œuvre

La présence d'un champ transverse a également une conséquence sur la mise en œuvre de la détection. Comme nous l'avons présenté dans la partie consacrée à la technique de détection, il est nécessaire, pour mesurer le retournement de l'aimantation de façon efficace, de se placer sur un point tel que $\frac{\partial g}{\partial B} = cst$. Or, à faible champ, cette relation n'est plus vérifiée et l'on observe un changement de signe de $\frac{\partial g}{\partial B}$ comme le montre la Fig.1.9.a (partie grisée), ce qui n'est pas sans poser de problèmes. D'autant plus que le phénomène de QTM se déroule également à champ faible.

Nous avons observé, pour notre échantillon, une légère anisotropie de la

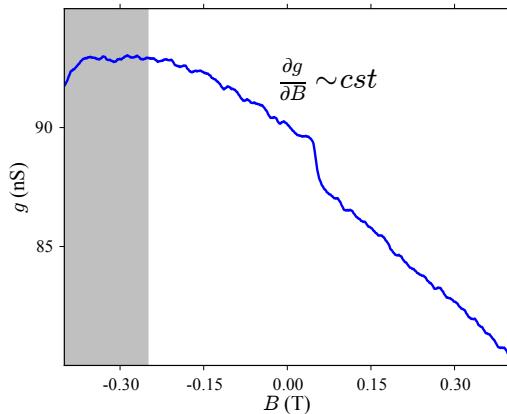


FIGURE 1.15 – Mesure de la conductance différentielle g pour un champ transverse 750mT . La zone correspondant à $\frac{\partial g}{\partial B} \sim \text{cst}$ s'étend sur toute la zone de mesure.

conductance en fonction du champ magnétique. Cela se traduit, lorsque l'on applique un champ transverse, par un décalage de la zone d'inversion du signe de $\frac{\partial g}{\partial B}$, comme le montre la Fig.1.15. On peut donc opérer des mesures, avec un signe de $\frac{\partial g}{\partial B}$ constant sur la totalité de la plage de champ magnétique nécessaire à la caractérisation du phénomène de QTM.

Cette propriété a le mérite de faciliter considérablement l'interprétation du signe de Δg , et améliore grandement la capacité de détection à faible champ magnétique. Il est désormais possible de se concentrer sur le magnétisme à faible champ et, en particulier, sur la dynamique du spin nucléaire.

1.6 Dynamique du spin nucléaire

L'intérêt du spin nucléaire dans le cadre de l'information quantique, a été maintes fois mis en avant. Mais avant de pouvoir manipuler les différents états de spin, il est nécessaire de connaître la dynamique de ce dernier, ainsi que l'influence que peut avoir notre technique de mesure sur ces états. En outre, compte tenu du courant qui circule dans le point quantique sonde, il est légitime de s'interroger quant à l'influence de l'environnement électrostatique, sur les processus de relaxation, mais aussi sur la température du spin nucléaire.

1.6.1 Temps de relaxation

Le spin nucléaire, du fait de son couplage relativement faible à l'environnement, possède généralement un temps de vie élevé. Afin de pouvoir vérifier cette propriété, il nous faut pouvoir mesurer l'évolution des états du spin nucléaire en fonction du temps. Nous avons choisi pour cela une technique simple consistant à mesurer l'état du spin nucléaire lors de deux mesures, en faisant varier le temps séparant ces dernières. Du fait de l'aspect chronophage de cette procédure (jusqu'à plusieurs jours par mesure), nous avons choisi cinq temps d'attente différents : 0, 5, 10, 20 et 50 secondes. Pour chacune de ces valeurs, 22000 balayages ont été effectués afin d'obtenir une statistique significative.

L'évolution des états du spin nucléaire est représenté à l'aide d'un histogramme à deux dimensions. Le champ de retournelement de la première mesure est repéré en abscisse et celui mesuré lors de la seconde mesure est représenté en ordonnée. Dans une telle représentation, les éléments diagonaux rendent compte d'un état de spin nucléaire qui ne change pas entre les deux mesures. Les éléments hors-diagonaux représentent quant à eux, les cas où l'état de spin nucléaire varie de $\Delta m_z^I = \pm 1, 2, 3$, où m_z^I est la projection du moment angulaire du spin nucléaire sur l'axe z . La Fig.1.16 présente une telle mesure pour un temps d'attente nul. Pour faciliter la lecture, les histogrammes des champs de retournelement de la première et deuxième mesures ont été ajoutés.

La Fig.1.17 montre l'évolution de cet histogramme en fonction du temps d'attente entre les deux mesures. Les éléments diagonaux dominent jusqu'à un temps d'attente de 20 secondes, prouvant que le spin nucléaire demeure majoritairement inchangé sur ce laps de temps. En revanche, pour un temps d'attente de 50 secondes, on constate que les éléments diagonaux ne sont plus prépondérants, signifiant le perte de l'état nucléaire entre les deux mesures. De plus, la résonance correspondant à l'état de spin $| -3/2 \rangle$ domine largement, ce qui traduit la tendance du système à évoluer vers l'équilibre thermodynamique, lorsque le temps d'attente devient trop élevé. Nous reviendrons sur ce dernier point dans la suite.

Il peut être intéressant de ce demander si une partie de la décohérence

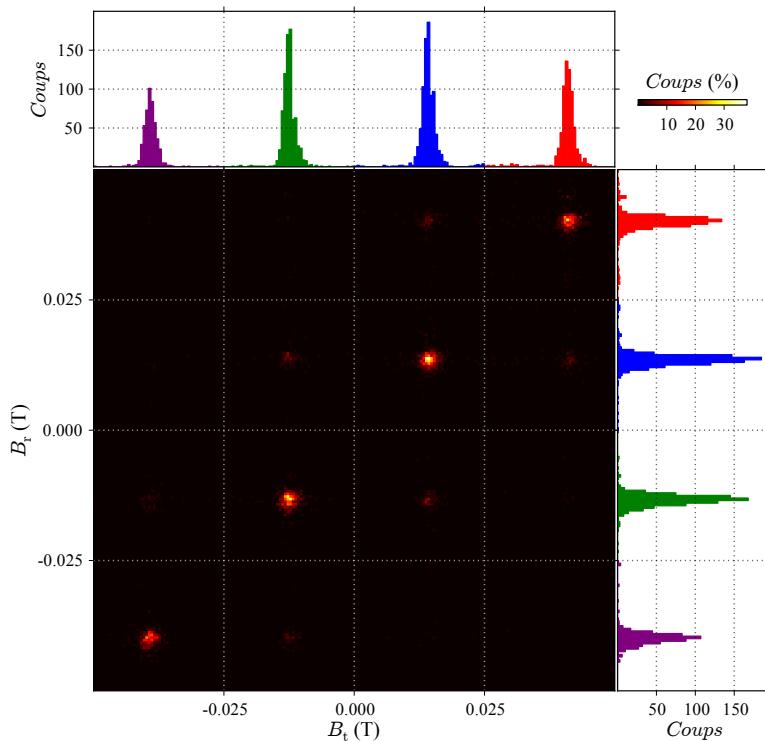


FIGURE 1.16 – La cartographie couleur en deux dimensions représente l'histogramme de corrélation des champ de retournements ayant lieu durant la trace et la retrace. Celui-ci a été obtenu à partir de 22000 traces et retraces mesurées consécutivement, et sans temps d'attente. Les histogrammes à une dimension disposés le long des axes x et y représentent respectivement les positions en champ magnétique des retournement durant la trace et la retrace. La prépondérance des éléments diagonaux atteste de la préservation de l'état de spin entre deux mesures.

observée, n'est pas induite par notre technique de mesure.

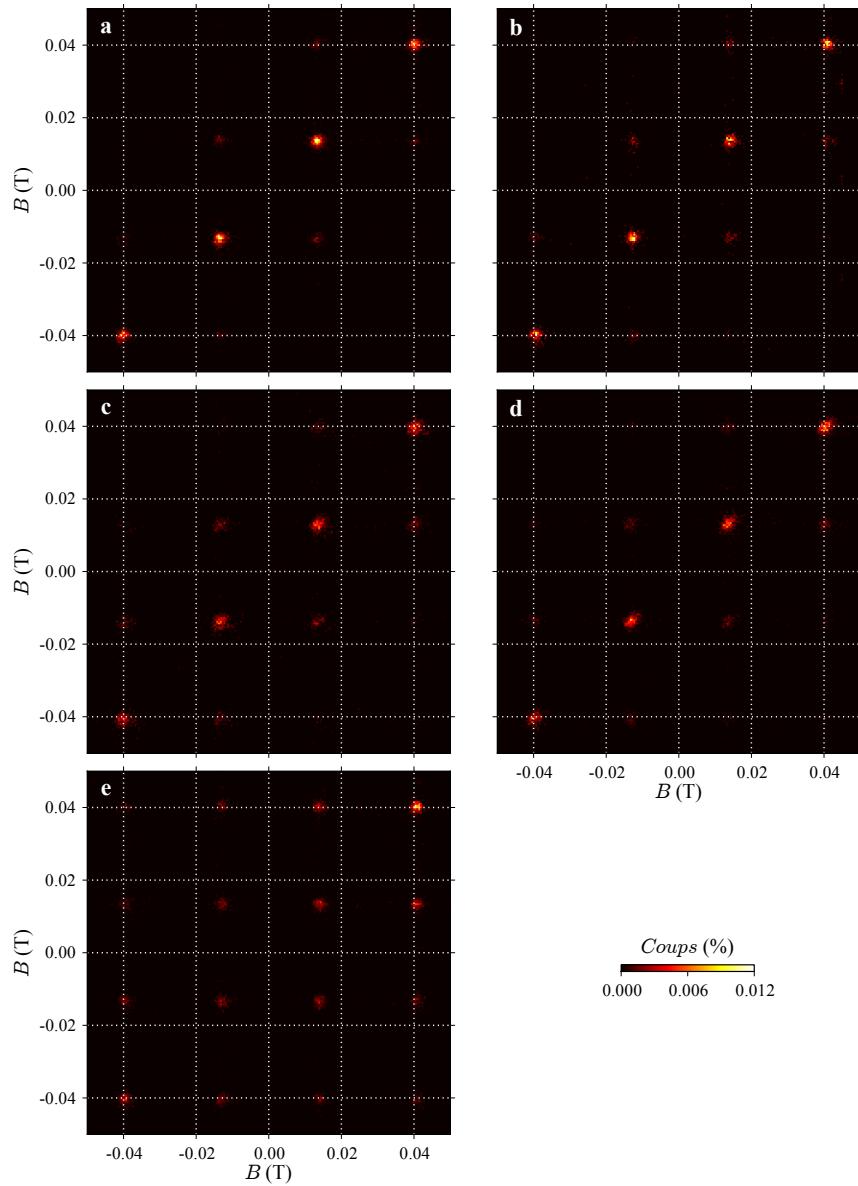


FIGURE 1.17 – La cartographie **a** (**b**, **c**, **d** et **e**) présente un histogramme 2D rendant compte de la corrélation entre deux mesures obtenues durant la trace et la retrace, ces dernières étant séparées d'un temps d'attente de 0 secondes (5, 10, 20 et 50 secondes). La prédominance des éléments diagonaux pour des temps d'attente allant au-delà de la dizaine de seconde démontre le long temps de vie des états du spin nucléaire.

1.6.2 Perturbations induites par la mesure

Il est également possible d'évaluer l'influence de la mesure sur l'état de spin nucléaire. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser la méthode présentée précédemment, en observant non plus l'évolution de l'état nucléaire en fonction du temps, mais en fonction du nombre de mesures. Nous avons utilisé les données collectées sur 22000 balayages (11000 traces et autant de retraces) effectués sans temps d'attente.

La Fig.1.18 présente cette évolution après deux (**a**), trois (**b**), quatre (**c**), cinq (**d**) et six (**e**) mesures. On constate qu'après 4 mesures, les éléments diagonaux dominent toujours, pour ne commencer à s'atténuer qu'au bout de 6 mesures. Il est important de noter que chaque mesure est, en moyenne, séparée de 4 secondes, et donc, dans le cas de 6 mesures, cela correspond à un temps totale de plus de 20 secondes. Aux vues des résultats présentés dans la section précédente, on peut attribuer cette diminution de corrélation dans l'état du spin nucléaire aux processus de relaxation internes, la procédure de mesure elle-même n'affectant qu'à la marge le système.

La méthode de mesure de l'état de spin nucléaire par l'intermédiaire du QTM se révèle donc peu invasive, ce qui permet d'étudier les propriétés du système, en négligeant son influence sur ce dernier. Elle peut donc être utilisé afin d'extraire, sans trop de perturbation, la population des états de spin nucléaire.

1.6.3 Extraction des populations nucléaires

Nous avons montré, qu'à travers un histogramme des positions en champ des renversements, on pouvait facilement identifier les différents états de spin. Nous allons utiliser cette même mesure en la présentant différemment. En effet, chaque retournement au voisinage d'une résonance peut être attribuée à un état de spin précis, les différentes résonances ne se recouvrant pas (cf 1.19.a). En intégrant et en normalisant le nombre de mesures obtenues pour chaque état de spin nucléaire, on peut reconstruire leur distribution.

Cependant, cette dernière contient en fait deux distributions, l'une relative à à l'état initial $J_z = -6$ et l'autre $J_z = +6$. Il est cependant possible de les différencier à partir du signe du changement en conductance Δg , comme

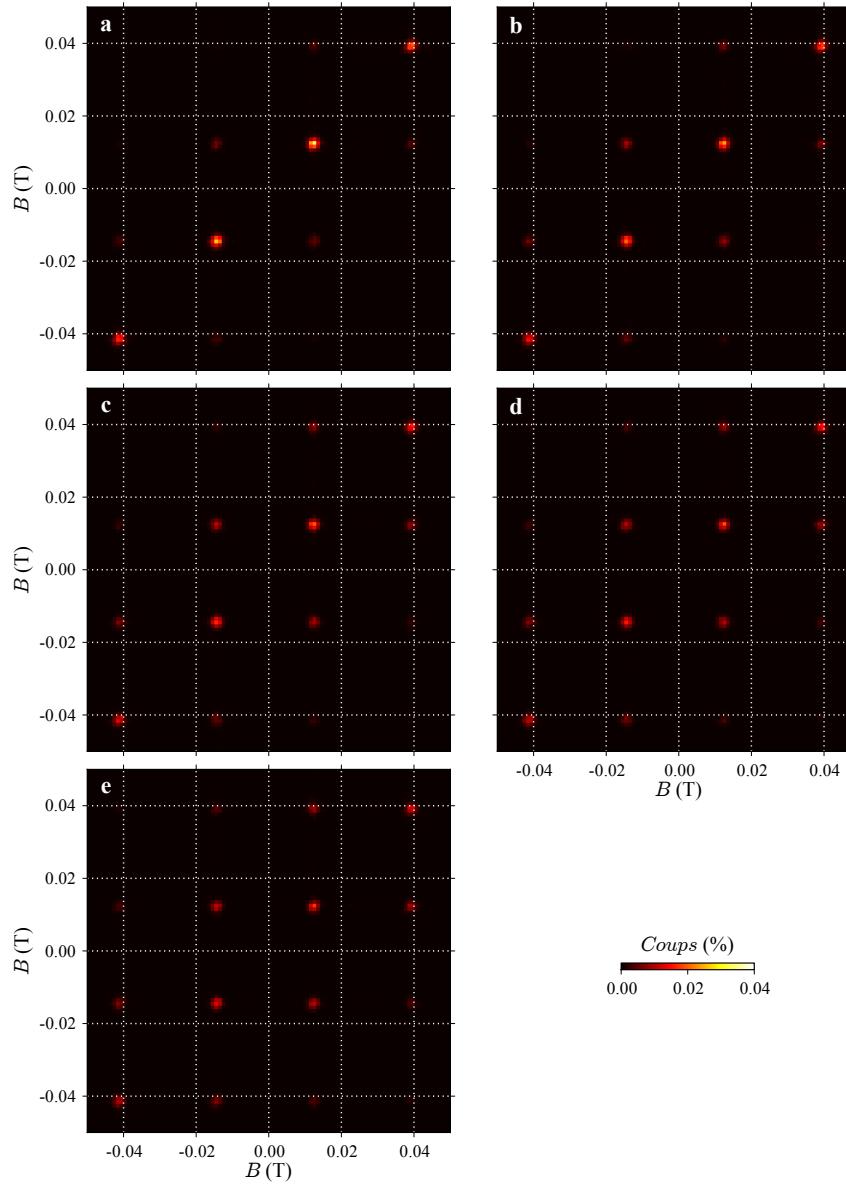


FIGURE 1.18 – La cartographie **a** (**b**, **c**, **d** et **e**) présente un histogramme 2D rendant compte de la corrélation entre les états de spin nucléaire après deux (trois, quatre, cinq et six) mesures. On constate qu'après six mesures, les éléments diagonaux sont toujours dominants, démontrant la faible influence de notre procédure de mesure sur l'état du spin nucléaire.

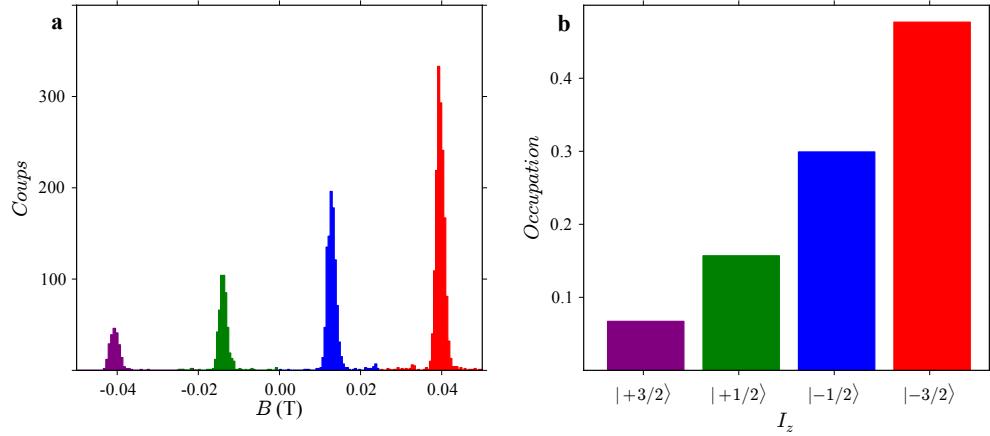


FIGURE 1.19 – **a** : histogramme des champs de retournement obtenu durant la trace et correspondant à la transition $J_z = +6 \rightarrow -6$. **b** : population des états de spin nucléaire obtenue à partir de l'histogramme présenté en **a**. Du fait de la relaxation, on constate la prédominance de l'état fondamental $I_z = -3/2$ sur les autres états.

nous l'avons déjà montré. C'est ce qui est présenté dans la Fig. 1.19 où l'histogramme original est montré en **a** et la population qui en est extraite en **b**. Dans la suite, du fait d'un initialisation à champ négatif, nous prendrons toujours pour référence l'état initial $J_z = +6$, car il s'agit de l'état fondamental, plus probable, donc fournissant une meilleure statistique.

Nous allons maintenant utiliser cette technique d'extraction des populations, pour étudier son évolution en fonction du temps, pour deux environnements électrostatiques différents.

1.6.4 Influence de la tension de grille sur la relaxation

Dans le cadre de la spintronique moléculaire, il peut être intéressant de montrer que l'application d'un champ électrique, peut modifier la dynamique du spin nucléaire. On peut, par exemple, imaginer passer d'une polarisation où la relaxation est rapide, permettant une meilleure thermalisation, à une polarisation où le temps de vie des différents états est plus élevé, plus propice au processus de lecture.

Afin d'évaluer l'influence de la tension de grille sur la relaxation, nous

avons mesuré l'évolution de la population des états de spin en fonction du temps, pour deux points de polarisation (V_g, V_{ds}) différent : ($-0.9\text{ V}, 0\text{ V}$) et ($-0.1\text{ V}, 0\text{ V}$). Pour chacun de ces points, nous avons fait varier le temps d'attente entre la retrace et la trace suivante de 0, 5, 10, 20 et 50 secondes. La population des états nucléaire a été reconstruite à partir des transitions obtenues durant la trace, en sélectionnant seulement celles correspondant à l'état initial $J_z = +6$.

La Fig.1.20.**a** et **b** présentent les résultats obtenus. On constate immédiatement que les deux distributions évoluent différemment. Pour la tension de grille $V_g = -0.9\text{ V}$ la relaxation vers l'équilibre thermodynamique se fait plus lentement que lorsque $V_g = -0.1\text{ V}$. Un analyse plus fine en grille n'a cependant pas permis déterminer le phénomène physique rendant compte de cette dépendance.

1.6.5 Détermination de la température nucléaire

L'évaluation de la température du spin nucléaire est également un élément important. En effet, le courant traversant notre système, pourrait perturber suffisamment le spin nucléaire pour le maintenir loin de l'équilibre thermodynamique. Dans notre cas, la température de base peut être évaluée à 100 mK environs, et correspond à la température électronique. Dans le cas d'une bonne thermalisation, la température du spin nucléaire devrait donc se situer aux alentours de cette valeur.

Pour mesurer cette dernière, nous avons choisi de nous placer sur le second point de fonctionnement pour lequel l'équilibre est atteint plus rapidement, ce qui nous a permis de choisir un temps d'attente relativement faible pour effectuer notre étude. En effet, au vu du nombre de mesures nécessaire (22000 mesures), il est difficile d'attendre le temps nécessaire à l'équilibre thermodynamique. Nous avons choisi un compromis en prenant un temps d'attente de 10 secondes. Bien attendu, dans ces condition, il est impossible de déduire, directement à partir de la distribution, la température du spin nucléaire.

Pour contourner cette limitation, nous avons choisi d'utiliser une méthode indirecte. La distribution des état nucléaire a été mesurée pour plusieurs températures. La distribution observé pour 100 mK a servie de référence,

car celle-ci est très proche de la température électronique ($\sim 80 \text{ mK}$). La distribution ne va différer de la distribution de référence qu'à condition que la température imposé au système soit supérieur à la température nucléaire de référence obtenue à 100 mK .

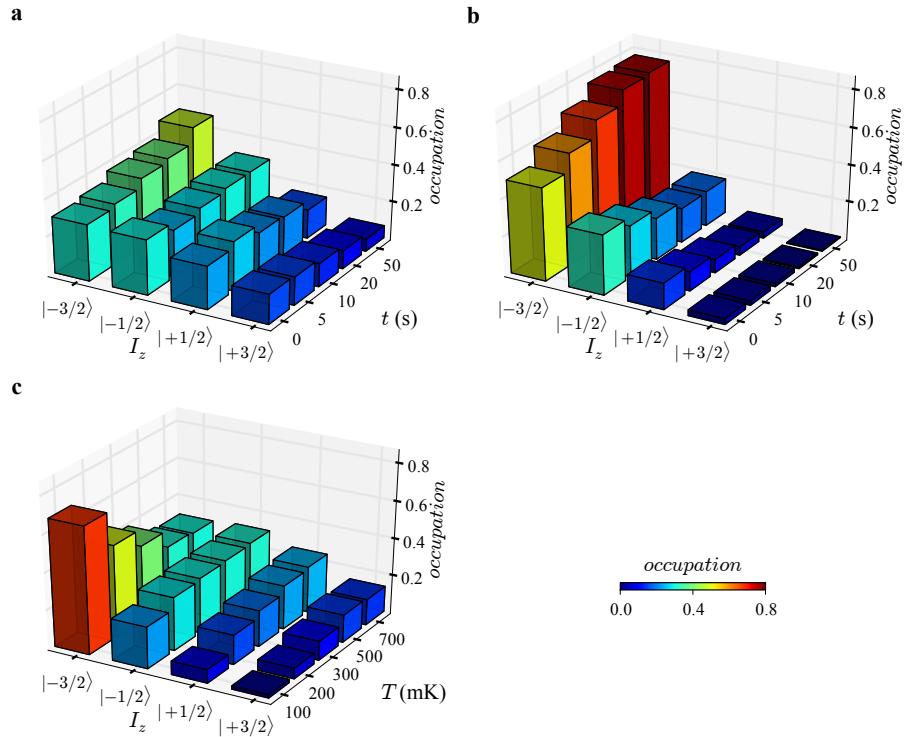


FIGURE 1.20 – Evolution de la population des états nucléaires pour deux points de fonctionnement différents : **a**, $V_g = -0.9 \text{ V}$; et **b**, $V_g = -0.1 \text{ V}$ (avec à chaque fois $V_{ds} = 0 \text{ V}$). Ces deux mesures montrent clairement que le système évolue vers deux équilibres thermodynamiques différents . **c**, dynamique du spin nucléaire pour un temps d'attente de 10 secondes, en fonction de la température T . Lorsque l'on augmente la température, la population des états de spin nucléaire évolue vers une occupation égale de tous les états.

La Fig.1.20.c présente l'évolution de la distribution à 10 seconde en fonction de la température. La distribution évolue entre 100 et 200 mK et celle-ci est largement modifié pour $T \geq 300 \text{ mK}$. Les états de plus hautes énergies

commencent à se peupler pour tendre vers l'équiprobabilité vers $T = 700 \text{ mK}$. On peut donc en déduire qu'à la température de base, la température d'équilibre du spin nucléaire se situe entre 100 et 200 mK , preuve que le spin nucléaire peut être refroidi de manière efficace, et ce, malgré le courant circulant à travers notre système. En effet, cette température d'équilibre est très proche de la température électronique de notre système évalué autour de 100 mK .

Bibliographie

- [1] Naoto Ishikawa, Miki Sugita, and Wolfgang Wernsdorfer. Quantum tunneling of magnetization in lanthanide single-molecule magnets : Bis(phthalocyaninato)terbium and bis(phthalocyaninato)dysprosium anions. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(19) :2931–2935, 2005.
- [2] Lorenzo Sorace, Cristiano Benelli, and Dante Gatteschi. Lanthanides in molecular magnetism : old tools in a new field. *Chemical Society reviews*, (6) :- , March 2011.
- [3] K W H Stevens. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(3) :209–215, March 1952.
- [4] Naoto Koike, Hidehiro Uekusa, Yuji Ohashi, Chokto Harnoode, Fusao Kitamura, Takeo Ohsaka, and Koichi Tokuda. Relationship between the skew angle and interplanar distance in four bis(phthalocyaninato)lanthanide(iii) tetrabutylammonium salts ($[nbu\ n\ 4][ln\ iii\ pc\ 2]$; ln = nd, gd, ho, lu). *Inorganic Chemistry*, 35(20) :5798–5804, January 1996.
- [5] C. Zener. Non-adiabatic crossing of energy levels. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 137(833) :696–702, October 1932.
- [6] B Bleaney and R W Hill. Hyperfine structure in terbium metal. *Proceedings of the Physical Society*, 78(2) :-313, 1961.
- [7] J. H. Van Vleck. Paramagnetic relaxation and the equilibrium of lattice oscillators. *Phys. Rev.*, 59(9) :724–729, May 1941.

- [8] H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, H. S. J. van der Zant, C. Romeike, M. R. Wegewijs, L. Zobbi, D. Barreca, E. Tondello, and A. Cornia. Electron transport through single Mn₁₂ molecular magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 96(20) :206801–, May 2006.
- [9] Moon-Ho Jo, Jacob E. Grose, Kanhayalal Baheti, Mandar M. Deshmukh, Jennifer J. Sokol, Evan M. Rumberger, David N. Hendrickson, Jeffrey R. Long, Hongkun Park, and D. C. Ralph. Signatures of molecular magnetism in single-molecule transport spectroscopy. *Nano Lett.*, 6(9) :2014–2020, August 2006.
- [10] Alexander S. Zyazin, Johan W. G. van den Berg, Edgar A. Osorio, Herre S. J. van der Zant, Nikolaos P. Konstantinidis, Martin Leijnse, Maarten R. Wegewijs, Falk May, Walter Hofstetter, Chiara Danieli, and Andrea Cornia. Electric field controlled magnetic anisotropy in a single molecule. *Nano Lett.*, 10(9) :3307–3311, August 2010.
- [11] Carsten Timm and Florian Elste. Spin amplification, reading, and writing in transport through anisotropic magnetic molecules. *Phys. Rev. B*, 73(23) :–235304, June 2006.
- [12] Carsten Timm. Tunneling through magnetic molecules with arbitrary angle between easy axis and magnetic field. *Phys. Rev. B*, 76(1) :–014421, July 2007.
- [13] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J-P. Cleuziou, M. Ruben, and W. Wernsdorfer. Supramolecular spin valves. *Nat Mater*, 10(7) :502–506, July 2011.
- [14] Romain Vincent, Svetlana Klyatskaya, Mario Ruben, Wolfgang Wernsdorfer, and Franck Balestro. Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor. *Nature*, 488(7411) :357–360, August 2012.
- [15] R. Jaafar, E. M. Chudnovsky, and D. A. Garanin. Single magnetic molecule between conducting leads : Effect of mechanical rotations. *EPL (Europhysics Letters)*, 89(2) :–27001, 2010.
- [16] Nicolas Roch, Romain Vincent, Florian Elste, Wolfgang Harneit, Wolfgang Wernsdorfer, Carsten Timm, and Franck Balestro. Cotunneling

- through a magnetic single-molecule transistor based on N@C₆₀. *Phys. Rev. B*, 83(8) :081407–, February 2011.
- [17] S. J. van der Molen, N. Tombros, and B. J. van Wees. Magneto-coulomb effect in spin-valve devices. *Phys. Rev. B*, 73(22) :–220406, June 2006.
 - [18] S. Datta, L. Marty, J. P. Cleuziou, C. Tilmaciu, B. Soula, E. Flahaut, and W. Wernsdorfer. Magneto-coulomb effect in carbon nanotube quantum dots filled with magnetic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 107(18) :–186804, 2011.
 - [19] Jun Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Prog. Theor. Phys.*, 32(1) :–37, 1964.
 - [20] Kenneth G. Wilson. The renormalization group : Critical phenomena and the kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, 47(4) :773–840, 1975.
 - [21] D. Goldhaber-Gordon, Hadas Shtrikman, D. Mahalu, David Abusch-Magder, U. Meirav, and M. A. Kastner. Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature*, 391(6663) :156–159, January 1998.
 - [22] Nicolas Roch, Serge Florens, Theo A. Costi, Wolfgang Wernsdorfer, and Franck Balestro. Observation of the underscreened kondo effect in a molecular transistor. *Phys. Rev. Lett.*, 103(19) :197202–, November 2009.
 - [23] LIU W. Y., MANGNIN I. E., and GIMENEZ G. Un nouvel opérateur pour la détection de ruptures dans des signaux bruités, 1995. Anglais.
 - [24] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara. Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature*, 383(6596) :145–147, September 1996.
 - [25] Jonathan R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo. Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 76(20) :3830–3833, May 1996.
 - [26] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, R. Tiron, D. N. Hendrickson, and G. Christou. Spin-spin cross relaxation in single-molecule magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 89(19) :–197201, 2002.