

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

Romain Vincent

Novembre 2012

Table des matières

1 Transport mésoscopique	1
1.1 Le transistor à électron unique	2
1.1.1 Les capacités du système	2
1.1.2 L'ilôt	4
1.1.3 Les paramètre de couplage tunnel $\gamma_{s/d}$	5
1.2 La notion de potentiel chimique	6
1.2.1 Définition	7
1.2.2 Les potentiels chimiques de la source et du drain.	7
1.2.3 Le potentiel chimique de l'ilôt	8
1.3 Le blocage de Coulomb	9
1.3.1 Charge de l'ilôt par le drain	10
1.3.2 Charge de l'ilôt par la source	10
1.3.3 Condition de circulation du courant	11
1.4 Etats excités et transport	12
1.5 Cotunneling	13
1.6 Effet Kondo	16
2 Le Magnétisme Moléculaire	21
2.1 L'origine du moment magnétique	22
2.1.1 La solution à plusieurs centres	22
2.1.2 La solution de l'ion métallique unique	22
2.2 Hamiltonien d'un aimant moléculaire "standard"	23
2.2.1 L'axe facile	23
2.2.2 Le plan difficile	24
2.2.3 L'effet Zeeman	25

2.2.4	La cas du Fe ₈	25
2.2.5	Les anti-croisements	26
2.2.6	Mesure de l'aimantation	28
2.3	Le Terbium double-decker ou TbPc ₂	28
2.3.1	Origine du moment magnétique	28
2.3.2	Hamiltonien	30
2.3.3	Mesure de l'aimantation	32
3	Mise en œuvre expérimentale	33
3.1	Le couplage en transport : du direct à l'indirect	33
3.1.1	Le couplage direct	34
3.1.2	Le couplage indirect	34
3.2	Le couplage magnétique	35
3.2.1	Le couplage dipolaire	35
3.2.2	Le couplage d'échange	36
3.2.3	Le couplage magnéto-Coulomb	37
3.3	Nature et intensité de l'interaction	38
3.3.1	Amplitude du saut de conductance	38
3.3.2	Intensité de l'interaction	39
3.4	Analyse des sauts en conductance	41
3.4.1	Méthode de détection	43
3.4.2	Interprétation physique du signe de ΔG	44
3.4.3	Choix du point de fonctionnement	44
3.5	Procédure d'alignement	46
4	Résultats	51
4.1	Aimantation des aimants moléculaires	51
4.2	Dynamique du spin nucléaire	54
4.2.1	Temps de relaxation du spin nucléaire	54
4.2.2	Perturbations induites par la mesure	56
4.2.3	Extraction de la population des états nucléaires	58
4.2.4	Influence de la tension de grille sur la relaxation	59
4.2.5	Influence de la température	59

Chapitre 1

Transport mésoscopique

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 ces structures nanométriques pour donner naissance à des phénomènes tels que l'effet Kondo [1] ou le blocage de Coulomb [2].

Nous allons dans ce chapitre aborder quelques notions de transport mésoscopique essentielles à la compréhension des résultats présentés dans la suite de cette thèse. Nous détaillerons dans un premier temps la structure d'un transistor à électron unique. Nous examinerons ensuite comment le courant circule au sein de cette structure et nous mettrons en évidence le phénomène de blocage de Coulomb. Nous aborderons également la notion de cotunneling, phénomène uniquement dû aux propriétés quantique du système. Enfin, nous introduirons l'effet Kondo en détaillant comment se dernier évolue en fonction des perturbation dû à l'environnement .

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 Le transistor à électron unique

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 ilôt) connecté à trois terminaux que l'on nommera source, drain et grille (en référence aux transistors à effet de champ). L'ilôt 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 et sont caractérisées par les paramètres γ_s (source/ilôt) et γ_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

Trois capacités couplent l'ilôt central aux trois terminaux, et l'application d'une tension sur l'un ou plusieurs de ces terminaux va modifier l'énergie du point quantique qui s'écrit alors :

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

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 :

$$\frac{E_c}{2} = \frac{e^2}{2C_\Sigma}$$

Si aucun électron de la source ou du drain ne possède l'énergie correspondante à E_c , ils ne peuvent plus circuler au sein de la structure. Le courant devient nul et l'on se retrouve en régime de blocage de Coulomb. Pour que cette situation puisse être observée, il faut que l'énergie thermique soit telle

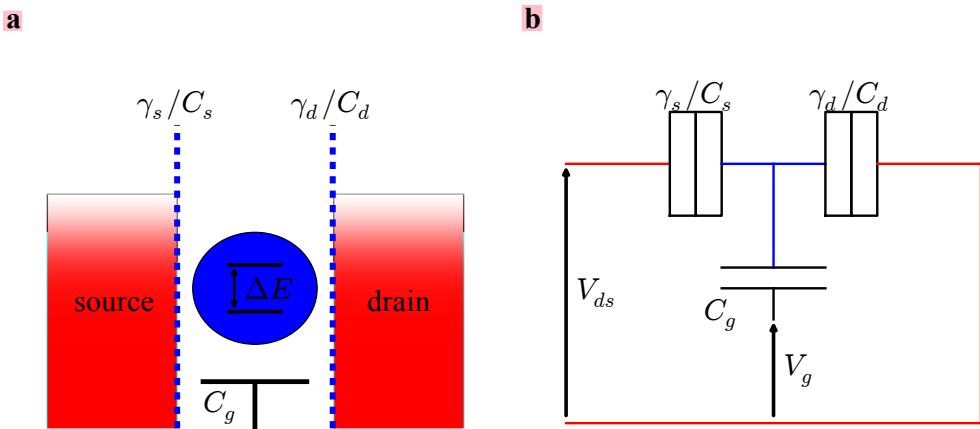


FIGURE 1.1 – **a** : schémas d'un transistor à électron unique. **b** : schémas électrique équivalent.

que $E_c \ll k_b T$.

En tenant compte de ces deux contributions, l'énergie d'un îlot contenant N électrons et soumis aux 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. Le décalage de charge 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. Cet inconvénient est compensé par la possibilité de modifier les paramètres de couplage γ (que l'on détaillera dans la suite) en modulant la distance séparant la pointe de l'échantillon.

1.1.2 L'îlot

On rencontre généralement trois types de système pouvant jouer le rôle de point quantique :

- **un gaz d'électron bidimensionnel (ou 2DEG en anglais) [3]** : 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 [4]** : un grain de métal (souvent noble) de quelques nanomètres joue le rôle de point quantique. Ces grains peuvent être notamment obtenus en utilisant les techniques d'évaporation ou d'électromigration.
- **une molécule [5, 6]** : les molécules susceptibles de jouer ce rôle sont bien trop nombreuses pour toutes être citées. On peut cependant donner quelques exemples célèbres : les nanotubes, les fullerènes [6], les aimants moléculaires [7] etc..

Dans le cas d'un 2DEG ou celui d'un grain métallique, du fait de la taille typique 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'îlot peut s'exprimer en fonction de trois nombres quantiques n_x , n_y et n_z à travers la relation suivante :

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

où L_x , L_y et L_z sont les dimensions caractéristiques de l'échantillon suivant les axes x, y et z .

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'observa-

tion 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 énergétique de l'ilôt, l'énergie thermique doit être négligeable devant celle séparant deux niveaux, à savoir :

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

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 et se soustraire les électrons. On désigne souvent la dernière orbitale contenant un électron par HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et 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 de la molécule altérant la structure électronique de celle-ci. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Jhan-Teller [8].

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. Le paramètre γ rend également 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

ΔE donnée par :

$$\Delta E = h(\gamma_s + \gamma_d) \quad (1.2)$$

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 $\Delta E \ll E_c$. De plus, dans un régime de blocage fort, on a $\Delta E \ll k_b T$. Si cette dernière condition est remplie, on peut avoir accès aux distributions de Fermi-Dirac des électrodes et donc ,à la température du système.

La condition $\Delta E \ll E_c$ peut être également reliée à la conductance du système. Celle-ci devient :

$$E_c \tau_{RC} \ll \hbar \text{ avec } \tau_{RC} = R_T C_\Sigma = C_\Sigma / G_T$$

où R_T est la résistance du système et G_T sa conductance. Compte tenue de la définition de l'énergie de charge précédente, on en déduit :

$$G_T \ll \frac{e^2}{2\hbar} \sim G_q \quad (1.3)$$

où G_q est le quantum de conductance e^2/\hbar . Pour observer le régime de Blocage de Coulomb, il faut que la conductance de mon SET soit largement inférieur au quantum de conductance ($\sim 76 \mu K$). On désigne cette situation par couplage faible.

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.* [9]. Dans cette section, nous allons tout d'abord présenter le concept de potentiel chimique. Nous exprimerons ensuite, à partir des considérations exposées dans la partie précédente, le potentiel chimique de la

source, du drain et surtout de l'îlot central.

1.2.1 Définition

On rencontre souvent le potentiel chimique en thermodynamique lorsqu'on s'intéresse aux systèmes ouverts échangeant des particules (cf. ensemble Grand Canonique). Cette grandeur définit 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 [9] 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 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 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 μ_F , de trouver un électron de potentiel chimique μ est donnée par la distribution de Fermi :

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

où k_b est la constante de Boltzmann et T la température du système. On obtient donc en fonction des tensions source et drain :

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

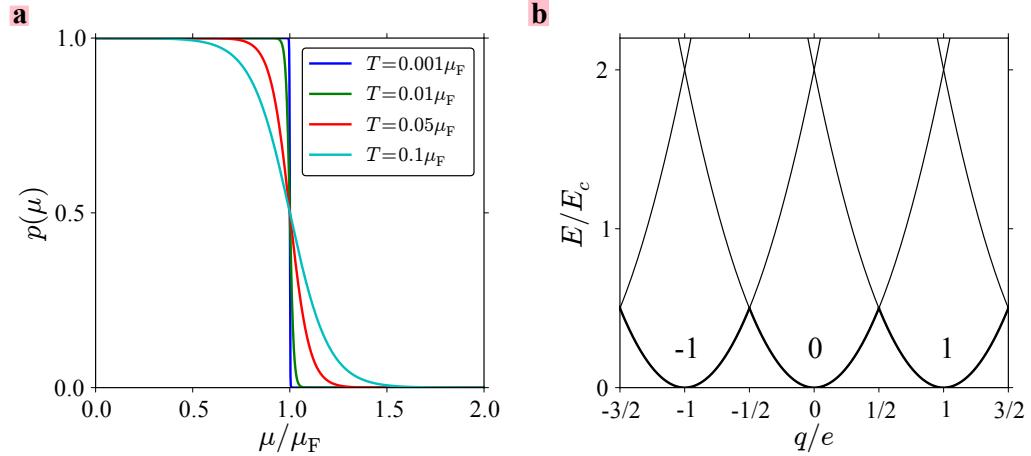


FIGURE 1.2 – **a** : probabilité d'avoir un électron de potentiel chimique μ sachant que le potentiel chimique du métal est μ_F pour différent températures. **b** : évolution de l'énergie des états de charges -1 , 0 et 1 en fonction de $q = -C_g V_g$. Pour des valeurs demi-entières de q/e , deux états de charge se retrouvent dégénérés. On parle de point de dégénérescence (inspiré de [10]).

Cette notion est essentielle dans la détermination du courant qui traverse notre structure.

1.2.3 Le potentiel chimique de l'ilôt

Lorsque l'on analyse les résultats d'une expérience, toute la difficulté réside dans la détermination du potentiel chimique de l'ilôt. Dans la partie précédente nous avons déjà fait le bilan des différentes énergies en jeu dans le système. A savoir, nous devons prendre en compte l'énergie électrostatique, l'énergie d'interaction électron-électron ainsi que la discréttisation 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 de l'application d'un champ magnétique

en attribuant à chaque niveau discret, une dépendance en champ magnétique :

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

On se retrouve, d'après la définition du potentiel chimique de l'Eq.1.4, avec une expression relativement simple :

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

En introduisant 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 l'énergie dû à la répulsion Coulombienne qui sépare deux potentiels chimiques d'état de charge consécutifs.

1.3 Le blocage de Coulomb

Pour rendre l'exposé qui va suivre plus clair, nous allons le décomposer en trois parties. Dans la première partie, nous analyserons les conditions à remplir pour qu'un électron du drain puisse aller dans l'ilôt. Dans la deuxième, nous ferons de même pour la source. Enfin, nous exploiterons les résultats obtenus pour en déduire les conditions nécessaires à la circulation d'un courant. 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'îlot par le drain

Supposons l'îlot 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 égal à $\mu(N)$. Il nous suffit d'observer la courbe de la Fig. 1.2.a pour comprendre que 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 de l'îlot 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'ilôt par la source

Un raisonnement similaire au précédent conduit à la relation suivante :

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

La pente $-\frac{C_g}{C_d}$ correspond alors à la charge ou la décharge de l'ilôt par la source (cf Fig.1.3)

Nous pouvons également déduire de ce qui précède une deuxième relation importante. Deux points de dégénérescence sont séparés par une tension de grille ΔV_g que l'on peut relier aux paramètres du système par la formule

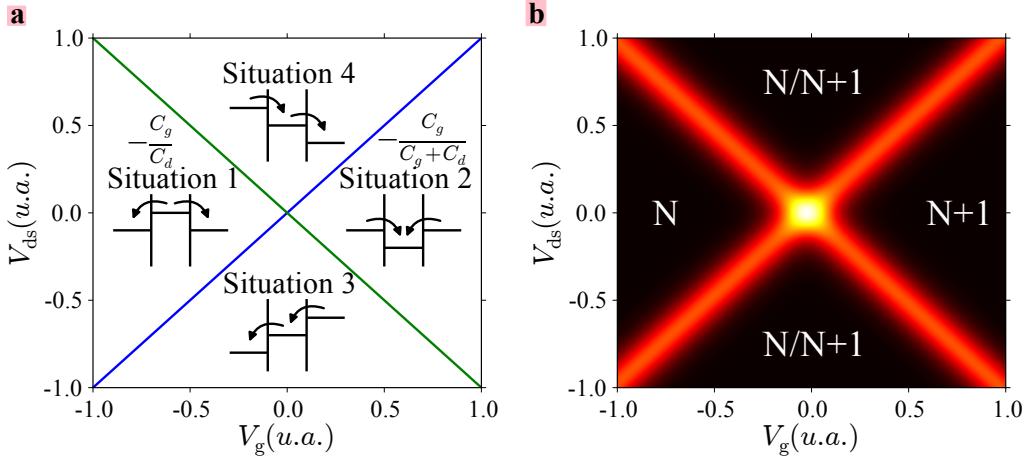


FIGURE 1.3 – **a** : représentation de la charge et de la décharge de l’îlot dans le plan (V_g, V_{ds}) . Le régime de blocage de Coulomb est représenté par les situations 1 et 2. Un courant est mesuré dans les situations 3 et 4. **b** : même diagramme obtenue en mesurant la conductance différentielle dI/dV en fonction des tension V_g et V_{ds} . La valeur de la conductance différentielle est basse pour les zones sombres et élevée pour les zones claires.

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 envisager les quatre situations représentées sur la Fig. 1.3. Dans les situations un et deux, l’état de charge de l’îlot est bien défini et on se trouve dans le régime de blocage de Coulomb. Dans la situation 3, les électrons circulent du drain vers la source. Un courant négatif est mesuré. Dans la situation 4 les électrons circulent de la source vers le drain. Un courant positif est donc mesuré.

Souvent, les mesures ne se font non pas en courant, mais en conductance différentielle dI/dV . Cette mesure est préférée à celle en courant DC car

elle peut être faite par un technique de détection synchrone (lock-in en anglais) qui à l'avantage de fournir des mesures plus "propres" et donc plus facilement exploitable. Une simulation d'une telle mesure obtenue par la méthode des équations pilotes est présenté dans la Fig.1.3.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 du 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 μ_+ ; 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 μ_- . Sans champ magnétique appliqué, le potentiel chimique μ_+ possède la même énergie que le potentiel chimique μ_- .

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. 1.3.b). Les deux potentiels chimiques μ_- et μ_+ n'ont plus la même énergie. Le premier correspond désormais à la transition entre deux états fondamentaux ($EF(0) \rightarrow EF(1)$). Le second 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 construire deux jeux de diamants de Coulomb, l'un correspondant à μ_- et l'autre à μ_+ (cf Fig. 1.3.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 μ_-) , aucun courant ne peut circuler (zone grisée dans la Fig.1.3.a). Les bords de diamant situés dans cette zone doivent apparaître en pointillé 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. 1.3.a). On peut, par une mesure de transport, faire la spectroscopie du point quantique en fonction du champ magnétique.

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 [11].

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 cette limitation 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 τ un électron est entré dans le point quantique pendant qu'un autre en est sorti, d'où l'appellation de "cotunneling". Si un même état de charge possède plusieurs états (fondamentaux et excités), on peut imaginer deux situations.

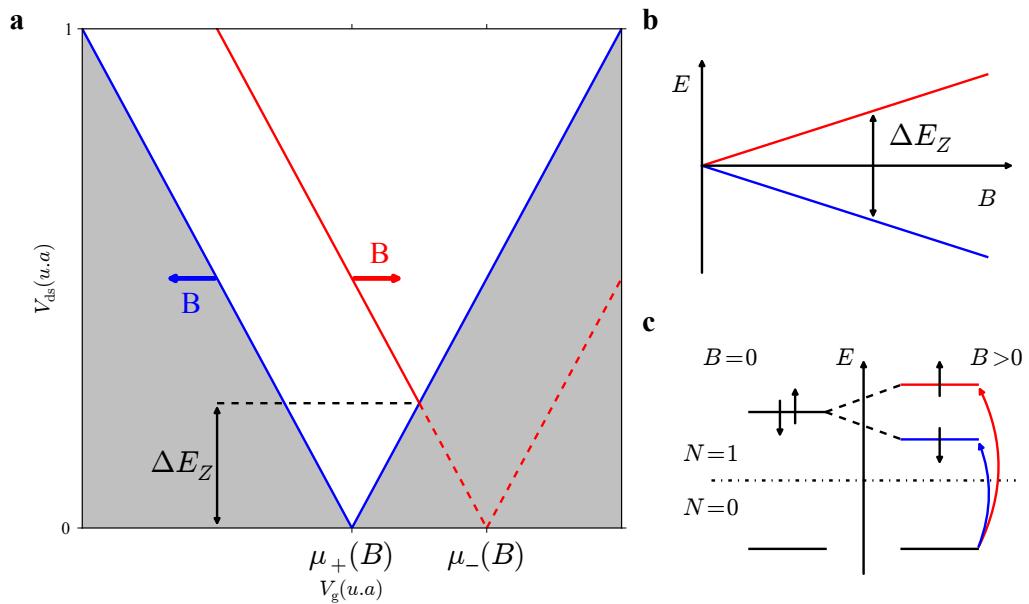


FIGURE 1.4 – **a** : diagramme de stabilité tenant compte des états fondamentaux et excités. L'influence du champ magnétique est directement mesurable au niveau des croisements des bords de diamant qui nous donnent une lecture directe de l'énergie de Zeeman E_z . **b** : diagramme Zeeman de l'état de charge $N=1$. L'application d'un champ magnétique lève la dégénérescence entre les deux spins de l'énergie Zeeman E_z . **c** : potentiel chimique correspondant à la transition 0/1. L'influence du champ magnétique vient levé la dégénérescence des deux états de spin et donc des deux potentiels chimiques correspondants.

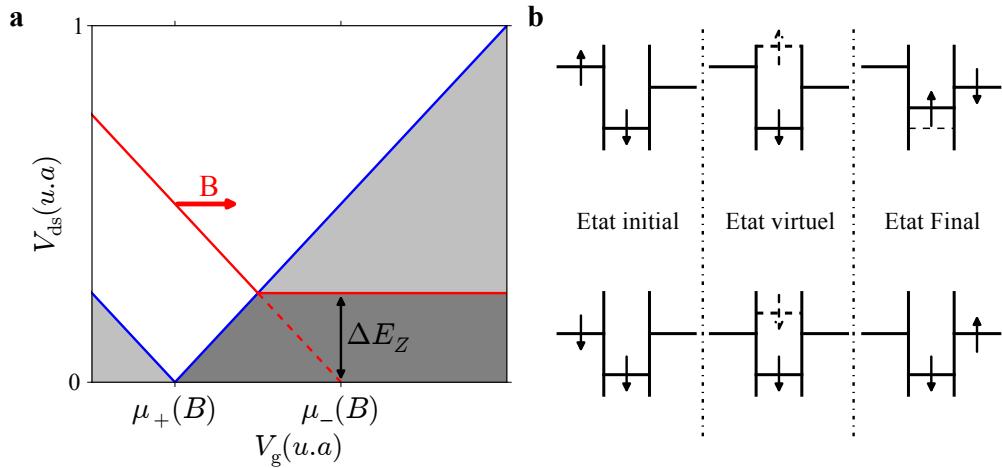


FIGURE 1.5 – **a** : représentation du cotunneling dans le plan (V_g, V_{ds}) . Ce dernier est responsable de la présence de courant dans les zones de blocage. Ce courant peut varier au sein de cette zone comme le montre les deux niveaux de gris. **b** : représentation des trois temps du cotunneling inélastique. L'état final de l'ilôt est de plus haute énergie que l'état initial. **c** : représentation des trois temps du contunneling élastique. L'énergie de l'ilôt entre l'état initial et l'état final est identique.

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. Si l'électron entrant occupe un état d'énergie plus élevée que l'électron sortant, alors on parle de cotunneling inélastique. Dans le deuxième cas, cette différence en énergie que l'on notera ΔE_{cot} dans la suite doit être fournie au système. Ce rôle est assuré par la tension V_{ds} et pour qu'un processus inélastique ait 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. Dans la zone de blocage de Coulomb, on va donc observer des zones avec des valeurs de conductance différentielles (cf nuance de gris Fig.1.3.a). Dans le cas présenté ici, la limite entre les deux zones permet une lecture directe de l'effet Zeeman ΔE_z . Encore une fois, il s'agit ici d'un cas simple avec un

unique état excité. Un étude plus complexe peut être trouvés dans [12] ainsi que dans l'article en fin de thèse concernant la molécule d'endofullrène.

Remarque : Je voudrais ici insister sur la différence entre la spectroscopie en tunneling et celle en cotunneling. La première s'intéresse aux transitions entre deux états d'énergie relatif à deux états 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. 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 ± 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 de ces échantillons, les expériences avaient montré une anomalie. Celle-ci qui aurait dû diminuer durant le refroidissement ne suivait cette tendance que jusqu'à une certaine température pour augmenter à nouveau. Ce problème est resté insoluble pendant quelques années jusqu'au modèle proposé par Jun Kondo en 1964 [1]. 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 antiferromagnétique 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 interagit avec un grand nombre d'électrons que l'on désigne par le terme de "nuage

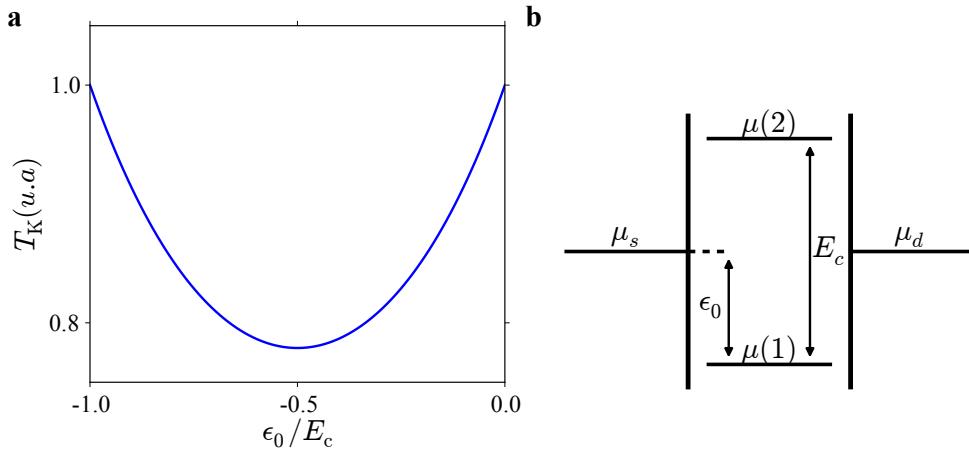


FIGURE 1.6 – **a** : évolution de la température Kondo en fonction du paramètre ϵ_0 . Celle-ci est minimale pour une valeur $\epsilon_0 = -0.5$, ce qui correspond au centre d'un diamant de Coulomb. Elle est maximale pour $\epsilon_0 = 0$ ou -1 , c'est à dire au niveau des points de dégénérescence. **b** : représentation schématique des différents paramètres du phénomène Kondo.

Kondo". 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 (NRG en anglais) proposée par Wilson [13], pour résoudre complètement le problème.

Récemment la physique mésoscopique a permis de mettre à la disposition des théoriciens des modèles plus simples à résoudre dans lesquels le 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 contribué à l'investigation de cette physique au travers notamment de l'étude de la transition de phase quantique [14] et de l'effet Kondo sous écranté [15]. Cependant, je ne traiterai pas en détail de ces effets.

Je voudrais en revanche dresser quelques généralités de l'effet Kondo dans les transistors moléculaires. Comme j'ai expliqué 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 γ 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 (les trois potentiels chimiques sont alignés), ϵ_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.

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'îlot 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 des blocage.

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 ($E \sim g\mu_b B$) peuvent venir modifier la conductance mesurée. 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 mériter le nom d'aimant moléculaire, une molécule doit remplir plusieurs critères. Bien sûr, il faut qu'elle possède un moment magnétique non nul qui peut être de spin et/ou orbital. 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. En outre, l'anisotropie, c'est à dire la barrière d'énergie séparant les deux orientations, doit être suffisamment grande pour que l'énergie thermique ne puisse pas retourner l'aimantation.

On souhaite aussi pouvoir mettre en évidence des phénomènes quantiques tel que le retournement de l'aimantation par effet tunnel (ou Quantum Tunneling of the Magnetization - QTM [16, 17]) ou bien encore la phase de Berry [18]. Ceci n'est possible que s'il existe un couplage entre les différents états magnétiques. Celui-ci a généralement pour origine la présence d'un plan difficile qui va introduire des termes création/annihilation dans la description du système.

Le spin électronique n'est pas toujours l'unique acteur du magnétisme moléculaire. Il arrive que le spin nucléaire, au travers du couplage hyperfine, joue un rôle majeur dans les phénomènes quantiques et les propriétés magnétiques mesurées. C'est le cas notamment lorsque l'on s'intéresse au magnétisme des orbitales f où la géométrie de l'orbitale favorise l'interaction hyperfine.

Afin de comprendre la physique associée aux aimants moléculaires, on

peut introduire la notion d'axe facile et de plan difficile. Une description des interactions entre spin électronique et spin nucléaire est nécessaire pour décrire de la façon la plus complète certains aimants moléculaires, à base de lanthanide notamment.

2.1 L'origine du moment magnétique

Pour obtenir un aimant moléculaire, deux stratégies peuvent être adoptées. La première consiste à synthétiser une molécule composée de plusieurs atomes magnétiques qui vont interagir entre eux, par l'intermédiaire des ligands, pour donner un moment magnétique résultant non nul. La deuxième ne nécessite qu'un atome métallique magnétique que l'on va venir insérer dans un ligand non magnétique.

2.1.1 La solution à plusieurs centres

Cette solution a été la première adoptée dans le domaine du magnétisme moléculaire. Elle a permis notamment de synthétiser la désormais célèbre molécule de Mn₁₂-ac [19] (cf Fig.2.1). Cette dernière possède un cœur magnétique composé de douze atomes de Manganèse et d'autant d'atomes d'oxygène. Celui-ci est entouré par des ligands organiques. Les huit atomes de manganèse en périphérie, de part leur interaction, sont parallèles les uns aux autres. Chacun d'eux possédant un spin $S = 2$, le spin total résultant est $S = 16$. Les trois atomes situés au centre du cœur magnétique sont également alignés entre eux pour un spin total de $S = 6$ (pour chaque manganèse $S = 3/2$). Ces deux groupes étant antiparallèles 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 Manganèse 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. Ensuite, cet ion va

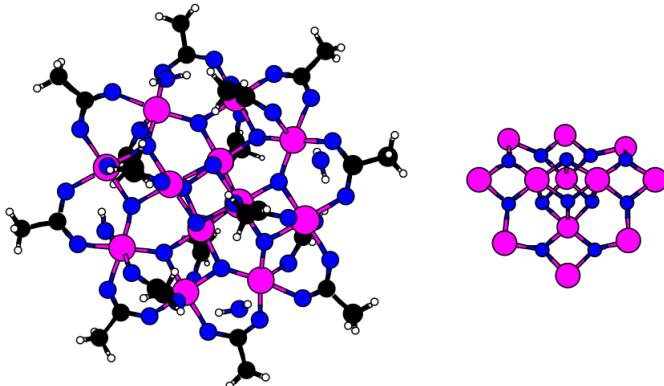


FIGURE 2.1 – Sur la gauche, la molécule de $\text{Mn}_{12}\text{-ac}$. Sur la droite, le centre magnétique $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$. Les quatre manganèses internes de spin $S = 3/2$ sont antiparallèles aux huit manganèses de spin $S = 2$ situés en périphérie. Le moment magnétique total résultant est $S = 10$ (extrait de [20]). Le couplage entre les différents spins est médié par les atomes d'oxygène en bleus sur la figure.

être 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 centres magnétiques. On peut d'ores et déjà y voir un signe de robustesse, ce type d'aimant moléculaire étant, par construction, moins sensible à une déformation de sa structure. Parmi les molécules les plus étudiées, on trouve le "double-decker" (nommé en référence aux avions à deux ailes) où plusieurs ions peuvent être choisis comme centre magnétique. Dans notre cas, nous utiliserons le TbPc_2 [21] ou terbium "double-decker".

2.2 Hamiltonien d'un aimant moléculaire "standard"

2.2.1 L'axe facile

Le champ de ligand a une influence majeure sur le magnétisme de la molécule. Celui-ci peut être pris en compte par l'introduction des opérateurs

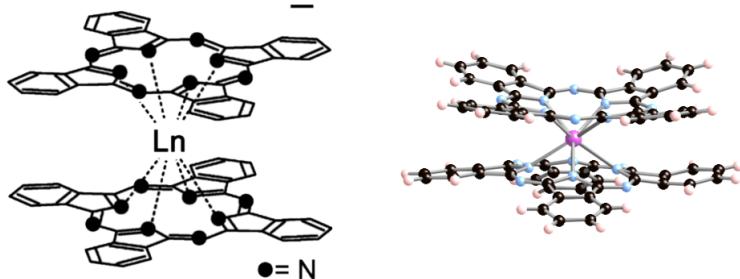


FIGURE 2.2 – A gauche, structure générale d'un "double decker" à base de Lanthanide (noté Ln - tiré de Ishikawa, Single molecule magnet with single lanthanide ion). A droite, vu d'artiste de cette même molécule. Les atomes d'azote sont représentés en bleu, ceux de carbone en noir, ceux d'hydrogène en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

de Stevens [22] (rappelé en annexe) qui tiennent compte des symétries du système. Pour notre introduction, nous allons nous concentrer sur un terme simple introduisant 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 dû 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 .

La Fig.2.3.a présente la position en énergie des différents états $|m_z\rangle$ dans le cas $S = 10$ et $D > 0$. On remarque que les deux orientations préférentielles $m_z = 10$ (up) et $m_z = -10$ (down) sont séparées par une barrière d'anisotropie de hauteur $|D|S^2$.

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 de

deux façons rigoureusement équivalentes :

$$E_{\perp} = E(S_x^2 - S_y^2) = \frac{E}{2}(S_+^2 + S_-^2)$$

où S_x et S_y sont les projections du moment magnétique dans le plan (x, y) , S_+ et S_- les opérateurs création/anhilation, E est le paramètre d'anisotropie et E_{\perp} l'énergie associée à la présence d'un plan difficile. La présence des termes création/anhilation n'est pas sans conséquence sur le système. En effet, ces termes vont venir coupler les différentes états m_z . Ceci conduit généralement à une physique plus riche et donc plus intéressante.

2.2.3 L'effet Zeeman

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

$$E_z = g\mu_b \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$$

ou E_z est l'énergie associée à l'effet Zeeman, g le facteur de Landé, μ_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 :

$$E_z = g\mu_b B S_z$$

2.2.4 La cas du Fe₈

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 :

$$E = -DS_z^2 + \frac{E}{2}(S_+^2 + S_-^2) + g\mu_b B S_z \quad (2.1)$$

On peut appliquer cet hamiltonien à l'étude d'un aimant moléculaire comme le Fe₈ [23], très utilisé dans les expériences de magnétisme moléculaire. Cet aimant possède un spin $S = 10$ qui a pour origine l'interaction entre 8

atome de Fer. Les paramètres du champ de ligand sont fournis par [23] et sont égaux à 46 mK pour le plan difficile et 275 mK pour l'axe facile. La Fig.2.3.b présente son diagramme Zeeman dans lequel les niveaux de bas en haut vont de $m_z = \pm 10$ à $m_z = 0$. La zone grisée indique un croisement qui s'ouvre du fait de la présence d'un plan difficile. On désigne de telle zone par le terme d'anti-croisement (cf Fig.2.3). Nous allons maintenant détailler la physique de ces zones bien particulières.

2.2.5 Les anti-croisements

La géométrie d'un anti-croisement type est présenté dans la Fig.2.3.c. La ligne en pointillé correspond au diagramme Zeeman en l'absence de plan difficile. 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 se mélangent pour atteindre un maximum d'intrication quand la séparation en énergie entre les deux niveaux 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-Zener [25] qui dépend à la fois de la séparation minimale entre les deux niveaux $\Delta_{mm'}$ ainsi que de la vitesse de balayage du champ magnétique $\frac{dB_z}{dt}$. Cette probabilité peut s'exprimer de la façon suivante :

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{\pi\Delta_{mm'}^2}{2\hbar g\mu_B|m - m'|\frac{dB_z}{dt}}\right) \quad (2.2)$$

ou P est la probabilité de passer de l'état m à l'état m' . 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 le système n'avait pas eu le temps de "sentir" l'anti-croisement.

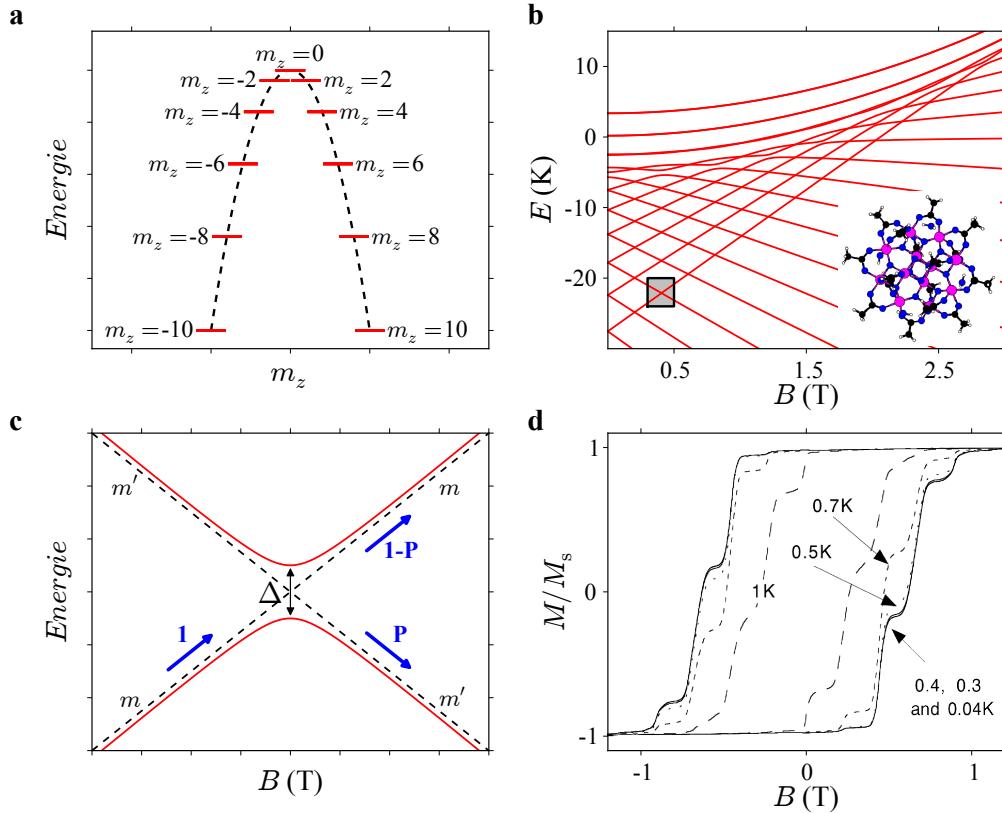


FIGURE 2.3 – **a** : énergie en fonction du nombre quantique m_z . Les deux orientations $m_z = \pm 10$ sont séparées par une barrière d'énergie de hauteur $|D|S^2$ [24]. **b** : diagramme Zeeman de la molécule Fe_8 représentant l'énergie des différents états du système en fonction du champ magnétique. Certains croisements, comme celui marqué d'un carré, sont en fait des anti-croisements traduisant un couplage entre les états. **c** : anti-croisement représentant un couplage entre les états m et m' . \mathbf{P} est la probabilité de transition entre les états m et m' lorsque l'on balaie l'anti-croisement en champ magnétique. **c** : mesure de l'aimantation d'un cristal de Fe_8 obtenue par technique micro-squid pour différentes températures. Les anti-croisements sont visibles à travers les marches qui traduisent un renversement de l'aimantation d'un grand nombre de molécules pour des valeurs particulières du champ magnétique (extrait de [20]).

2.2.6 Mesure de l'aimantation

Une manière de rendre compte des propriétés magnétiques des aimants moléculaires est de mesurer l'aimantation d'un cristal moléculaire en fonction du champ magnétique. Cette mesure est présentée dans le Fig.2.3.d pour plusieurs températures et une vitesse de balayage de 14 mT.s^{-1} . La courbe montre une série de marches qui sont dues au retournement de l'aimantation par effet tunnel. Chacune d'elles correspond à un anti-croisement sur lequel l'aimantation à une probabilité élevée de transiter. Lorsque l'on diminue la température, le taux de retournement diminue car les transitions assistées thermiquement diminuent. Cette courbe devient indépendante de la température au dessous de 400 mK et on observe les transitions correspondantes aux niveaux de plus basse énergie.

2.3 Le Terbium double-decker ou TbPc_2

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^{3+} . L'atome de Terbium possède un noyau relativement lourd et le couplage spin orbite joue 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, 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.

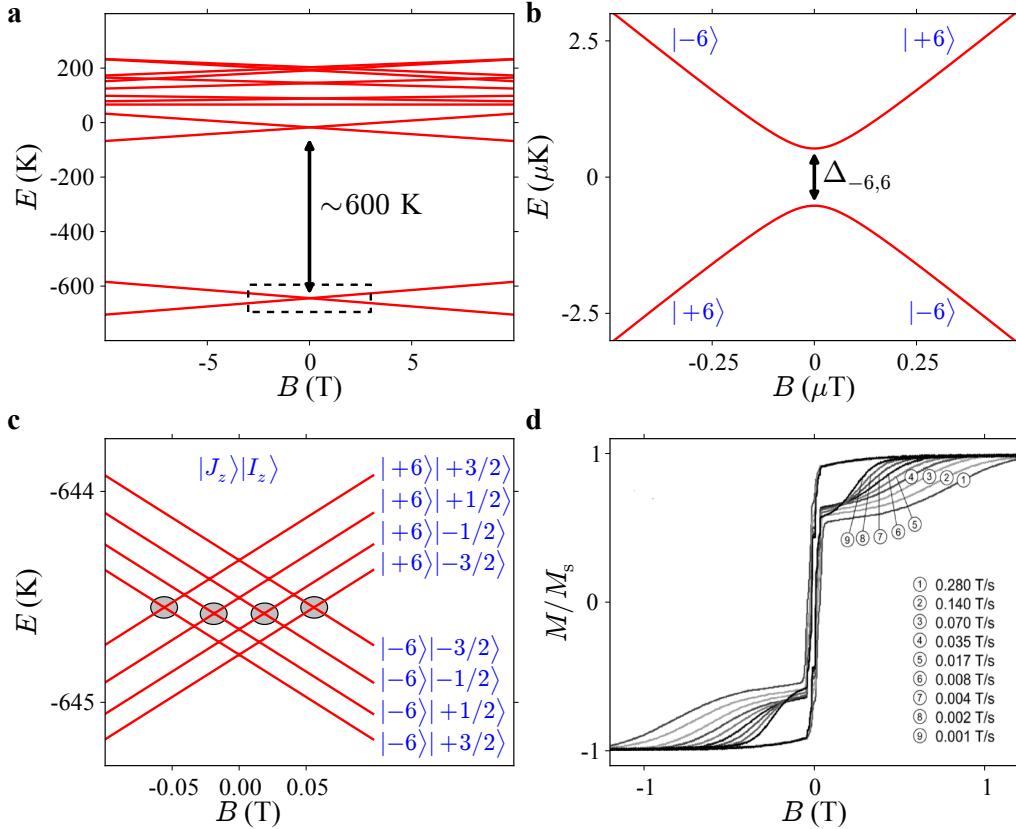


FIGURE 2.4 – **a** : diagramme Zeeman de la molécule $TbPc_2$ représentant l'énergie des différents états du système en fonction du champ magnétique. Les états fondamentaux $J_z \pm 6$ sont séparés des premiers états excités par une énergie de 600 K. A basse température, on peut se concentrer sur les états fondamentaux. **b** : 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 une interaction entre les deux états. **c** : Diagramme Zeeman lorsque l'on tient compte du couplage hyperfin avec le spin $I = 3/2$ du noyau. On ne relève que quatre anti-croisements marqués d'un cercle qui sont autant de zones où les états $J_z = \pm 6$ sont intriqués. **d** : Mesure de l'aimantation d'un cristal de $TbPc_2$ obtenu par technique micro-squid. Les molécules se retournent majoritairement à faible champ, ce qui correspond à quatre anti-croisements présentés dans **c** (inspiré de [21]).

2.3.2 Hamiltonien

Le moment magnétique électronique

L'Hamiltonien relatif au TbPc₂ est 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.

L'Hamiltonien relatif à la présence d'un axe facile s'exprime comme suit :

$$H_{//} = \alpha A_2^0 \langle r^2 \rangle O_2^0 + \beta A_4^0 \langle r^2 \rangle O_4^0 + \gamma A_6^0 \langle r^2 \rangle O_6^0 \quad (2.3)$$

ou les différents O_i^0 sont les opérateurs de Stevens, A_i^0 les coéfficients relatifs à la molécule de TbPc₂ [21] et α , β et γ les coéfficients introduits par Stevens. Les opérateurs O_i^0 sont basés sur des sommes d'opérateurs S_z^{2n} . Il s'agit donc d'un opérateur diagonal qui ne vient pas coupler les différents états de la base (J, J_z) entre eux. Le diagramme Zeeman correspondant est donné dans la Fig.2.4.a.

Les états fondamentaux $J_z = \pm 6$ sont isolés des états excités par une énergie de plus de 600 K. Puisque nos expériences se font dans le domaine du sub-Kelvin, on peut négliger les états excités et nous concentrer sur les deux états fondamentaux $J_z = \pm 6$.

La présence d'un plan difficile, nécessite l'introduction d'un terme supplémentaire :

$$H_{\perp} = \beta A_4^4 \langle r^2 \rangle O_4^4 \quad (2.4)$$

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 comme le montre la figure2.4.b.

Le spin nucléaire

Dans le cas du terbium, le spin nucléaire est de $I = 3/2$. Du fait de sa forme allongée, il possède également un moment quadripolaire de sorte que

l'hamiltonien relatif au spin nucléaire est donné par [26] :

$$H_I = P \left(I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1) \right) \quad (2.5)$$

où P est le moment quadripolaire du spin nucléaire.

Les orbitale électronique étant de type 4f, le couplage hyperfin doit être pris en compte. Un terme rendant compte de cette interaction doit donc être introduit. Son expression est simple et ne met en jeu que le produit scalaire des deux spins :

$$H_{hf} = A_{hf} \mathbf{J} \mathbf{I} \quad (2.6)$$

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 :

$$H = H_z + H_{//} + H_{\perp} + H_{hf} + H_I \quad (2.7)$$

Les trois derniers opérateurs agissent comme une perturbation et l'allure générale présenté dans la Fig.2.4.a n'est pas altéré. On peut donc continuer à ce concentrer sur les seuls états $J_z = \pm 6$. A 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, chacun 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 $J_z = \pm 6$ est conservé. En revanche, seul des croisements sont observés pour les croisements entre les état de spins nucléaires différents (cd Fig. 2.4.c).

2.3.3 Mesure de l'aimantation

Une mesure de l'aimantation d'un cristal de $TbPc_2$ pour différentes vitesses de balayage est présentée dans la Fig.2.4.d. Une analyse détaillée peut être trouvée dans [21]. On peut diviser la courbe en deux zones. A faible champ, les molécules constituant le cristal se retournent par QTM. Les marches que l'on devine correspondent à la zone du diagramme Zeeman présentée dans la Fig.2.4.c et le retournement est gouverné par la formule de Landau-Zener. Il dépend donc de la vitesse ce qui conduit à une variation de la hauteur des marches en fonction de la vitesse de balayage. A plus fort champ, l'aimantation ne peut se retourner qu'en émettant un phonon d'où la zone de transition continue. L'influence de la vitesse de balayage n'est dans ce cas pas dû à un effet Landau-Zener mais à un effet que l'on nomme Phonon-Bottleneck. Il rend compte du fait qu'un trop grand nombre de molécules "souhaitent" se retourner pour que toutes puissent émettre un phonon.

Chapitre 3

Mise en œuvre expérimentale

La mise en œuvre efficace de notre technique de mesure nécessite une bonne compréhension du couplage entre transport électronique et magnétisme moléculaire. Il nous faut tout d'abord tracer les différences entre le couplage en transport direct, jusque là utilisé dans le domaine, et le couplage en transport indirect que nous avons choisi de mettre en œuvre. Il importe également de connaître la nature de l'interaction entre les électrons participant au courant, et le magnétisme que l'on désire sonder. Pour cela, nous devons identifier toutes les interactions possibles, puis les soumettre à l'expérience afin de déterminer celle(s) qui est (sont) en jeu dans le mécanisme de lecture. Fort de ces connaissances, les paramètres essentiels des sauts de conductance peuvent facilement être isolés, et la méthode statistique permettant de traiter un grand nombre de mesure introduite. Enfin, à partir des informations extraites des sauts de conductances, il devient possible d'identifier les différents axes magnétiques de la molécule.

3.1 Le couplage en transport : du direct à l'indirect

Lorsque l'on souhaite sonder le magnétisme moléculaire par une mesure en courant, il faut que le "chemin" emprunté par les électrons soit très proche du centre magnétique. On peut, dans ce cadre, imaginer deux configurations : le couplage direct, où les électrons impliqués dans le transport jouent également

un rôle direct dans le magnétisme de la molécule sondée ; le couplage indirect, dans lequel les électrons impliqués dans le courant ne contribuent pas au magnétisme de la molécule, mais le perturbent légèrement. Suivant la configuration adoptée, le mode de mesure sera différent, tout comme le sera l'impact sur le magnétisme. C'est ce que nous allons détailler maintenant.

3.1.1 Le couplage direct

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. L'analyse se fait en sondant la différence en énergie des différentes transitions $N/N+1$, le plus souvent, par une technique de spectroscopie en tunnelling séquentiel (cf chapitre théorique). Celle-ci a l'avantage de permettre d'étudier 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 [7, 27, 28] avec des résultats mitigés, du fait notamment de la dégradation de la molécule lors de la fabrication du dispositif. Des études théoriques ont également été menées [29, 30], permettant une analyse plus fine des résultats expérimentaux.

3.1.2 Le couplage indirect

Dans le cas du couplage indirect, les électrons responsables du courant ne participent qu'indirectement au magnétisme de la molécule. 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 étant 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 par couplage 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.

Cette configuration a été utilisée dans deux dispositifs légèrement différents. Dans le premier, une deuxième molécule (un nanotube) a été utilisée comme point quantique sonde, l'aimant moléculaire étant déposé sur sa surface [31]. Dans le deuxième dispositif, le cœur magnétique étant fortement découplé des ligands périphériques, ces derniers ont joué le rôle de point quantique sonde[nous]. 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 [32] +[article du les ligand qu'il faut que je retrouve..].

3.2 Le couplage magnétique

Dans la configuration directe présentée précédemment, le couplage entre le courant et le magnétisme est aisé 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. De plus, il a pour conséquence de rendre le potentiel chimique du point quantique dépendant du centre magnétique. Cette dépendance est fonction de la nature de l'interaction comme nous allons le montrer maintenant.

3.2.1 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 :

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

où **S** et **J** sont les spins associés aux deux moments magnétiques, *r* la distance qui les sépare et **n** la normale reliant les deux moments (cf

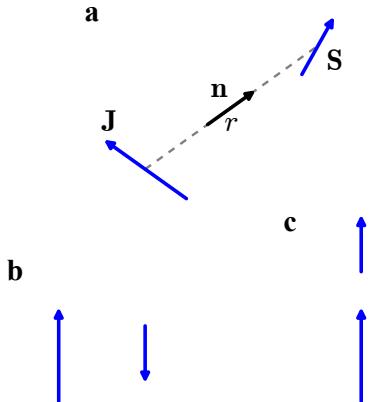


FIGURE 3.1 – a - Schéma représentatif du couplage dipolaire entre deux spins \mathbf{J} et \mathbf{S} séparés par une distance r . b(c) - configuration anti-ferromagnétique (ferromagnétique) induite par le couplage dipolaire. Dans le cas du TbPc_2 , l'axe facile étant perpendiculaire au plan des ligands, la configuration c est la configuration la plus vraisemblable.

Fig.3.1.a). 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, on peut imaginer deux configurations opposées : dans la situation de la Fig.3.1.b, le couplage abouti à une organisation anti-ferromagnétique ; dans celle présentée dans la Fig.3.1.c, le couplage est au contraire ferromagnétique. Dans le cas de TbPc_2 , le plan des ligands est perpendiculaire à l'axe facile du moment magnétique ce qui correspond plutôt à la seconde configuration. De plus, la seule transition possible à basse température est $J_z = \pm 6 \rightarrow J_z = 6$. Si l'on tient compte de ces remarques, la variation du potentiel chimique du point quantique sonde μ_{QD} est liée au renversement du moment magnétique par :

$$\Delta\mu_{QD} = -\frac{\mu_0\mu_B}{2\pi r^3} S_z \Delta J_z$$

Celle-ci est directement proportionnelle à ΔJ_z .

3.2.2 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'ori-

entation entre spin est opposée. Cette interaction s'exprime comme suit :

$$E = AS\mathbf{J}$$

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 supérieure à 4 T. Si l'on tient compte des considérations évoquées dans le cas du couplage dipolaire, la modification dû 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. Dans le cas où $A < 0$, les deux interactions produisent même des effets identiques. 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 en revanche de l'ordre de quelques dizaines de mT, l'interaction d'échange est certainement l'interaction dominante.

3.2.3 Le couplage magnéto-Coulomb

L'origine de ce couplage est électrostatique. Il a été mis en évidence par [33] dans les valves de spin, puis étudié dans le cas de nanotubes couplés à des particules magnétiques dans [34]. 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 :

$$\Delta\mu_{QD} = C_{mc}\Delta\mu_{CM} \tag{3.1}$$

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 :

$$\Delta\mu_{QD} = C_{mc}g\mu_B\Delta J_zB_z \quad (3.2)$$

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. Cela rend cette dernière facile à identifier.

3.3 Nature et intensité de l'interaction

L'analyse de nos résultats passe par l'identification de l'interaction mise en jeu dans notre méthode de détection. Deux paramètres sont à évaluer pour clairement en identifier la nature : la dépendance en champ magnétique de la variation du potentiel chimique et l'intensité de l'interaction. Nous allons nous attacher à quantifier ces deux paramètres à l'aide de mesures en transport. La première étape sera consacrée à l'analyse de la hauteur des sauts de conductance. La seconde s'appuiera sur une étude de l'effet Kondo et sur l'influence de l'interaction sur ce dernier.

3.3.1 Amplitude du saut de conductance

Dans le chapitre théorique, nous avons montré que le potentiel chimique du point quantique était directement relié à la conductance différentielle mesurée. On peut résumer cette tendance par la relation suivante :

$$dG = \frac{\partial G}{\partial \mu} d\mu \quad (3.3)$$

En se plaçant dans une situation où $\frac{\partial G}{\partial \mu} = cst$, la variation observée en conductance sera une mesure directe de la variation du potentiel chimique. Si maintenant, on considère la variation du potentiel chimique en fonction du champ magnétique, sans renversement magnétique, on a $d\mu \propto dB$ (Cette variation est due à l'effet Zeeman qui est linéairement dépendant du champ magnétique). Pour avoir $\frac{\partial G}{\partial \mu} = cst$, cela revient à se placer dans une zone

ou $\frac{\partial G}{\partial B} = cst$. La Fig.3.2.a montre une mesure de G en fonction du champ magnétique B et met en évidence la zone correspondante à $\frac{\partial G}{\partial B} = cst$. Dans celle-ci, un saut en conductance est directement proportionnel à la variation en potentiel chimique. Si cette dernière est dépendante en champ magnétique, la hauteur des sauts en conductance devrait également l'être. Or, la mesure présentée dans Fig.3.2.b montre clairement que la hauteur des sauts en conductance, et donc la variation du potentiel chimique, ne dépend pas du champ magnétique. Cette première observation nous permet d'éliminer l'interaction de type magnéto-Coulomb des mécanismes de coulage possible. 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, et c'est à sa détermination que nous allons nous attacher maintenant.

3.3.2 Intensité de l'interaction

L'intensité de l'interaction peut s'obtenir en comparant un système découpé de l'interaction avec le même système la subissant. Pour cela, on peut s'appuyer sur un phénomène universel tel l'effet Kondo de spin 1/2.

L'effet Kondo 1/2

La Fig.3.2.c, tirée de [15], 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 $k_b T_K = \mu_B B_c$ [15]. 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.

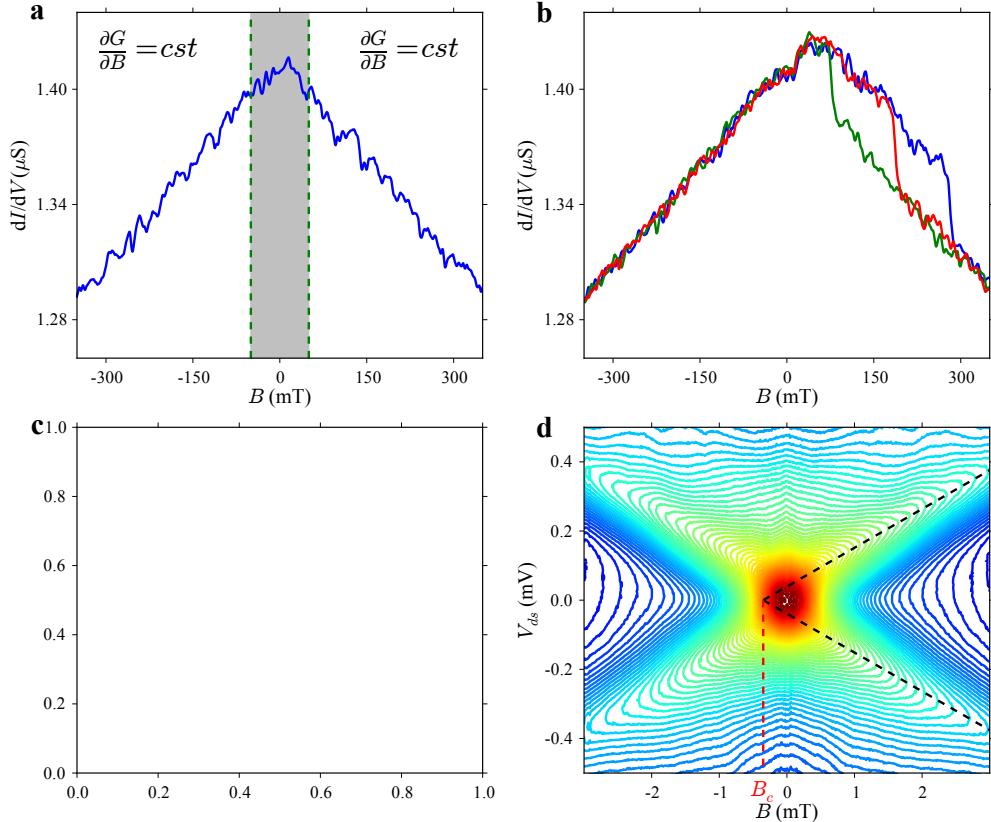


FIGURE 3.2 – **a** - Mesure en conductance différentielle en fonction du champ magnétique en l'absence de saut de conductance : les zones non grisées correspondent à des valeurs de champ magnétique où la variation de potentiel chimique $\Delta\mu$ est directement proportionnelle à la variation en conductance 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 .

Effet Kondo du système couplé

Si l'on effectue cette étude dans le cas du Kondo 1/2 couplé, on observe le même comportement général. Les pentes des droites extraites des extrema confirment qu'il s'agit d'un 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.

Si on néglige le décalage vers les valeurs de champ positives du champ critique B_c induit par l'effet Kondo, une estimation basse de l'intensité de l'interaction peut être donnée directement par la valeur absolue de ce dernier. Cela donne une interaction de l'ordre de plusieurs dizaines de milliKelvin. Au regard des dimensions du système qui place le ligand à environs 1 nm du centre magnétique, et s'agissant d'une valeur minimale, l'interaction dominante est l'interaction d'échange ferromagnétique.

3.4 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 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, doit être optimal 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.

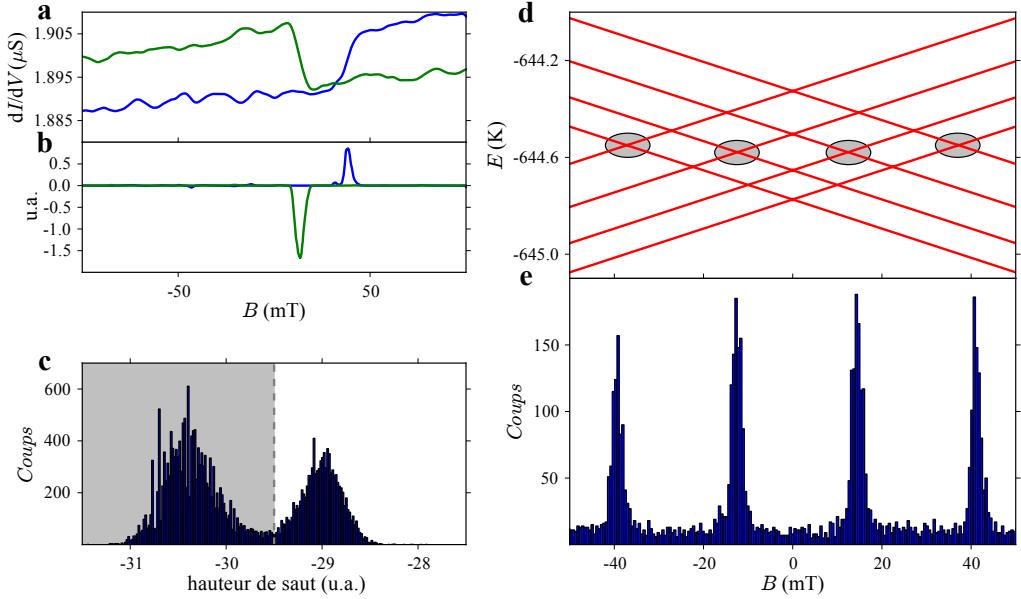


FIGURE 3.3 – **a** - Mesure de deux sauts de conductance montrant deux variations Δg de signes opposés. **b** - Signal correspondant à la mesure **a** filtrée : les sauts de conductance sont transformés en pics dont l'orientation (vers le haut ou vers le bas) dépend du signe de Δg . **c** - Statistique 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 TbPc₂ 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. Ceci constitue une preuve de la mesure directe du phénomène de QTM à l'échelle d'une molécule.

3.4.1 Méthode de détection

La première étape de notre méthode de mesure est de détecter chaque saut en conductance relative à un retournement de l'aimantation. Une mesure type d'un saut de conductance est présenté dans la Fig.3.3.b. Il faut, dans un premier temps, rendre le signal plus facilement exploitable par l'application d'un filtre détaillé en annexe. La Fig.3.3.a correspond au signal de la Fig.3.3.b 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 faut garder à l'esprit qu'il peut y avoir des mesures sans saut, le retournement 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.3.4.d 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, afin de remonter à la distribution des retournements de l'aimantation.

A partir des sauts sélectionnés, on effectue une étude statistique des champs de retournement de l'aimantation. La Fig.3.3.e présente une telle statistique effectuée sur 6000 mesures faites 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.3.3.c et chapitre sur le magnétisme moléculaire), on peut associer chaque résonance à un des anti-croisements repérés par des cercles. Sachant que chacun d'eux croisement 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.

3.4.2 Interprétation physique du signe 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.2.4 et du fait de la relaxation, l'état de spin $I_z = -3/2$ devrait être le plus probablement mesuré, $I_z = +3/2$ étant le moins probable. L'inverse est vrai pour l'état initial $J_z = -6$ et $B < 0$. La Fig.3.4 présente une étude statistique des champs de retournement pour les cas où $\Delta G > 0$ et $\Delta G < 0$. Au vu des considérations que l'on vient d'énoncer, on peut identifier $\Delta G > 0$ comme correspondant à la transition $J_z = +6 \rightarrow J_z = -6$ et $\Delta G > 0$ à $J_z = -6 \rightarrow J_z = +6$. Mais alors, pour les mêmes raisons, l'état initial $J_z = +6$ devrait être plus probable que $Jz = -6$ puisque $B < 0$. Ceci est évidemment confirmé par l'expérience qui donne le premier deux fois plus probable que le second. A fort champ, seul un état initial est possible, et donc, une seule transition.

On peut donc affirmer de façon certaine que la variation en conductance ΔG est directement liée au retournement de l'aimantation et que son signe nous renseigne sur le sens de la transition.

3.4.3 Choix du point de fonctionnement

Nous avons vu dans la partie théorique consacrée au transport que la zone où la variation de conductance était la plus sensible au potentiel chimique se situe au niveau des points de dégénérescence. C'est dans cette zone que l'on va logiquement se placer. Dans un système idéal, on a $\frac{\partial G}{\partial \mu}_{\text{droite}} = -\frac{\partial G}{\partial \mu}_{\text{gauche}}$.

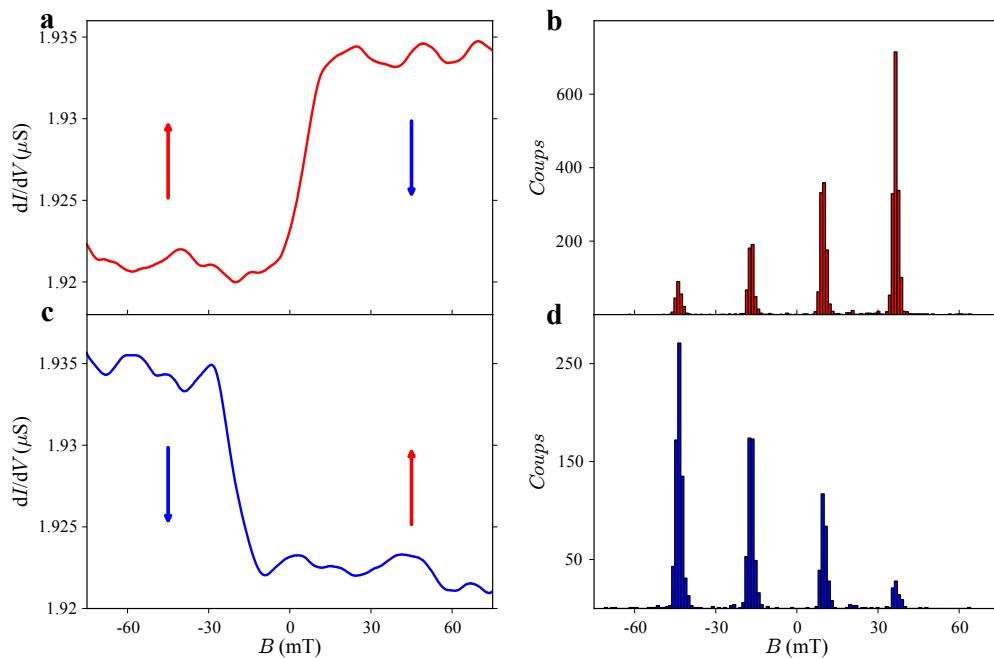


FIGURE 3.4 – **a(c)** - Mesure d'un saut de conductance en fonction de l'état initial, la couleur de la courbe étant fonction de ce dernier. **c(d)** - Statistique des champs de retournement en fonction de l'état initial (signe de Δg) montrant clairement l'inversion de population des spins nucléaires. La couleur des histogrammes est donnée par l'état initial auxquels ils correspondent.

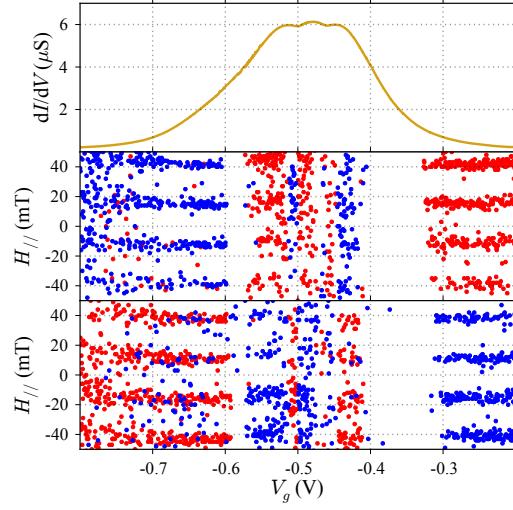


FIGURE 3.5 – Panel haut - Mesure de la conductance différentielle en fonction de la tension de grille V_g à tension source-drain nulle. **Panel du milieu (bas)** - Mesure du signe de Δg en fonction de la tension de grille V_g et du champ transverse H_{\parallel} durant la trace (retrace) : les points 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.

Cela notamment était mis en évidence par [34] dans le cadre de nanoparticules magnétiques couplées par effet magnéto-Coulomb à un nanotube.

Dans notre système, cette propriété n'est pas respectée et le résultat obtenu est plus complexe. La Fig.3.5 montre le signe du changement de conductance correspondant à un retournement, en fonction de la tension de grille V_g . On observe trois type de zones : les zones où le signal est trop faible pour être détecté ; des zones où le bruit généré par les phénomènes de transport 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. Et si ce dernier permet de comprendre facilement le couplage magnétisme-transport dans les zone où $\frac{\partial G}{\partial \mu} = cst$, l'origine des zones de transitions ne nous apparaît toujours pas claire.

3.5 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 suivant l'axe facile du champ magnétique 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 l'apparition 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.3.6.b met en évidence cet hystérésis. Une lecture plus claire peut être obtenue en soustrayant l'aller au retour comme le montre la Fig.3.6.a. En effectuant cette mesure pour différents angles de champ magnétique, on obtient la mesure de la Fig.3.6.c. Celle-ci met clairement 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 mesure. Il nous faut effectuer une deuxième mesure dans un plan différent pour 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.3.6.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.

Une méthode permet de vérifier si cet alignement est correct. Elle consiste à mesurer 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.3.6.d présente la position de ces résonances pour trois champs transverses. Cette mesure confirme le bon alignement de nos axes magnétiques avec l'axe facile de la molécule.

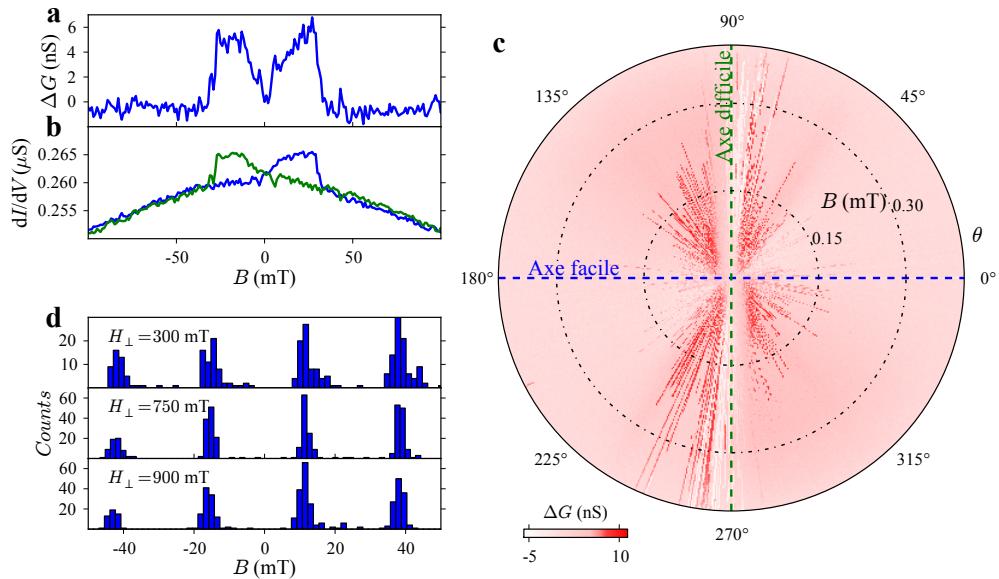


FIGURE 3.6 – **a** - Mesure de l'hystérésis en conductance en fonction du champ magnétique entre la trace et la retrace obtenu à partir de mesure de **b**. **b** - Mesure de la conductance en fonction du champ magnétique pour la trace (en vert) et la retrace (en rouge). **c** - Mesure de l'hystérésis 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 résonances en champ magnétique parallèle en fonction du champ transverse. La position des résonances reste identique montrant le bon alignement de nos axes

Dans ce chapitre, nous avons pu identifier l'interaction à l'origine du couplage entre transport électronique et magnétisme moléculaire. Nous avons également détaillé notre procédure de détection de sauts. En particulier, nous avons montrer comment celle-ci pouvait être utilisée afin de déterminer les axes magnétiques de notre aimant moléculaire. Dans le chapitre qui va suivre, nous allons utiliser ces éléments pour analyser la dynamique du spin nucléaire. Nous verrons également l'influence que peut avoir un second système magnétique sur le mécanisme de retournement de l'aimantation.

Chapitre 4

Résultats

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que des mesures du retournement de l'aimantation étaient facilement identifiables et qu'en outre, elles permettaient de d'identifier les différents états de spin nucléaire du noyau de Terbium.

Nous allons voir maintenant qu'il est possible d'utiliser notre système pour étudier le magnétisme d'une molécule unique afin de le comparer à celui inféré à partir des études en microcristaux.

De plus, nous montrerons également comment la dynamique du spin nucléaire peut être étudié afin d'accéder au temps de relaxation de ce dernier. De plus, nous mettrons en évidence la dépendance de ce temps de relaxation vis à vis environnement électrostatique.

Enfin, une étude en température sera présenté mettant en évidence la bonne thermalisation du spin nucléaire.

4.1 Aimantation des aimants moléculaires

Avant de nous consacrer à l'étude d'une molécule isolée, nous allons nous attarder un instant sur les mesures obtenues à l'aide de cristaux moléculaires. L'aimantation en fonction du champ magnétique de ces derniers est obtenue à l'aide d'une mesure micro-SQUID. Lorsque l'aimantation d'un aimant moléculaire change, les lignes de champ qu'il génère change également, entraînant une modification de flux auquel le micro-SQUID est sensible. En

amenant d'abord l'aimantation à saturation par l'application d'un fort champ magnétique, puis en balayant celui-ci vers une valeur opposée, on peut remonter à l'aimantation en fonction du champ magnétique. La Fig. ??? montre une mesure de ce type dans l'un cas d'un cristal de TbPc_2 dilué à 10%. La dilution est obtenue en insérant des molécules de YPc_2 de même structure mais non 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 est équivalent à mesurer N fois la même molécule. Pour le reste, la technique de mesure est identique. 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 retournement 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). L'aimantation est ensuite reconstruit. 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 de 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 magnétique du champ de saturation initial : positif pour un champ de saturation est 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 :

$$\frac{M}{M_s}(B) = \pm \frac{1}{N} (2\mathcal{N}(B) - 1) \quad (4.1)$$

Le résultat obtenue pour un champ de saturation de $\pm 400 \text{ mT}$, une vitesse de balayage de 50 mT.s^{-1} et pour N mesures, est présentée dans la Fig ??.

Afin de faciliter la comparaison des deux mesures, j'ai choisi de diviser la mesure en trois zones : champ faible pour $|B| < 100 \text{ mT}$, champ moyen pour $100 \text{ mT} < |B| < 200 \text{ mT}$ et champ fort pour $|B| > 200 \text{ mT}$.

A faible champ, la structure en marche caractéristique du phénomène de QTM [16, 17] est clairement visible dans les deux mesures comme le montre la Fig ?? et l'agrandissement dans la Fig ???. Une différence notable réside cependant dans le nombre de marches observées. Alors que dans nos mesures, seulement 4 marches sont présentes (conformément aux prédictions théoriques), la mesure obtenue à l'aide d'un cristal moléculaire montre de nombreuses marches supplémentaires. Ces dernières sont très certainement induites par des interactions entre les différents centres magnétiques du cristal [35], et ce, malgré la dilution à 10%.

A champ moyen, les deux mesures diffèrent largement. Dans le cas des mesures micro-SQUID, le retournement de l'aimantation est continue et les marches observées à faible champ sont totalement absentes. Dans cette zone, le retournement est induit par le bain de phonons et non par un phénomène de QTM. Dans le cas de l'aimant moléculaire isolé, on observe une deuxième série de quatre marches similaires à celles obtenues dans le cas du QTM. L'évolution de ces transitions en fonction du champ transverse nous laisse penser que celles-ci sont dû à un couplage entre l'aimant moléculaire et un deuxième système magnétique. De plus, le couplage avec le bain de phonons, présent dans le cas d'un cristal moléculaire, est ici absent. Ceci peut s'expliquer par la petite taille du système ne permettant pas la présence de phonons aux énergies correspondantes au champ magnétique de la zone de champ moyen.

A champ fort là encore, les différences sont notables : retournement assisté par le bain de phonons dans le cas du cristal moléculaire ; présence de marches superposées à un retournement continu dans le cas de notre système. Ne disposant pas, pour le moment, de modèle expliquant ces caractéristiques, nous ne nous attarderons pas sur cette dernière partie du cycle d'hystérésis et nous développerons une analyse détaillée que de la zone champ faible.

4.2 Dynamique du spin nucléaire

4.2.1 Temps de relaxation du spin nucléaire

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 retournement de la première mesure est repéré en abscisse et celui mesuré lors de la seconde mesure est représentée 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 représente 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.4.1 présente une telle mesure pour un temps d'attente nul. Pour faciliter la lecture, l'histogramme des champs de retournement de la première et deuxième mesures a été ajouté.

La Fig.4.2 montre l'évolution de l'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 prépondérant 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. Cela 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.

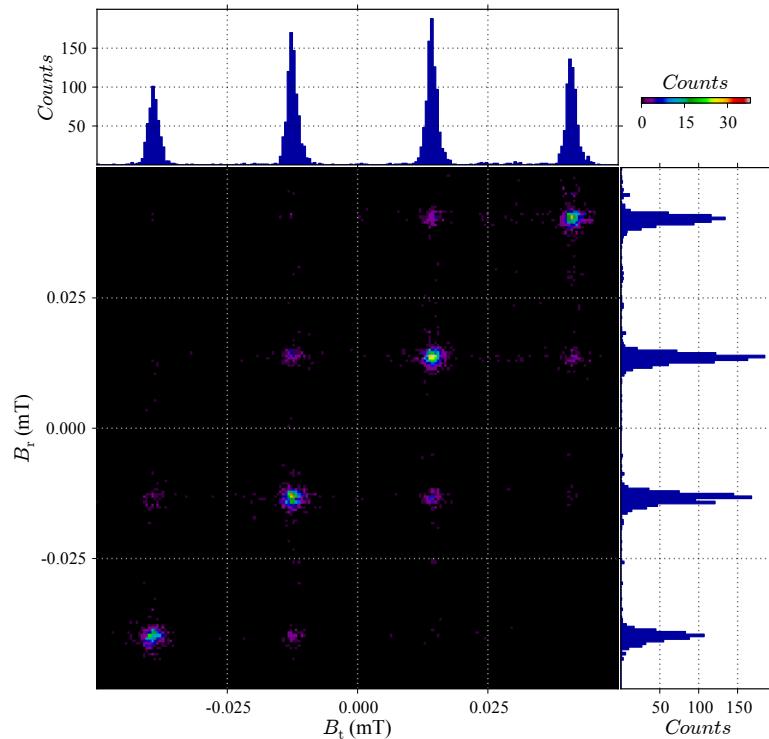


FIGURE 4.1 – La cartographie couleur en deux dimensions représente l’histogramme de corrélation entre la position en champ magnétique des retournements ayant lieu durant la trace et la retrace. Celui-ci a été obtenu à partir de 22000 traces et retraces mesurées consécutivement et sans temps d’attente. Les histogramme à une dimension disposé le long des axes x et y représente 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.

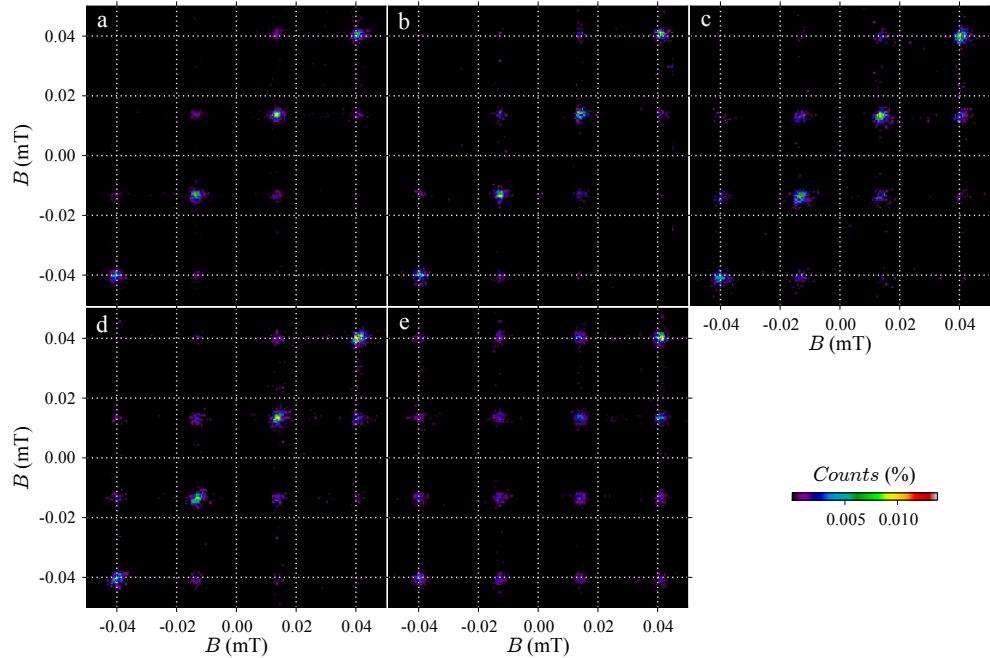


FIGURE 4.2 – La cartographie a (b, c, d et e) présente un histogramme 2D rendant compte de la corrélation entre deux mesures obtenues durant la trace et la retrace, ces dernières étant séparé d'un temps d'attente de 0 secondes (5, 10, 20 et 50 secondes). La prédominance des éléments diagonaux pour des temps d'attente allant au-delà de la dizaine de seconde démontre le long temps de vie des états du spin nucléaire.

4.2.2 Perturbations induites par la mesure

De même que nous pouvons étudier l'influence du temps d'attente sur le spin nucléaire, il peut être intéressant d'évaluer l'influence de la mesure sur l'état de spin nucléaire. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser la méthode présenté 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 trace et autant de retrace) effectués sans temps d'attente.

La Fig.4.3 présente cette évolution après deux (**a**), trois (**b**), quatre (**c**), cinq (**d**) et six (**e**) mesures. On constate qu'après 4 mesures, les éléments

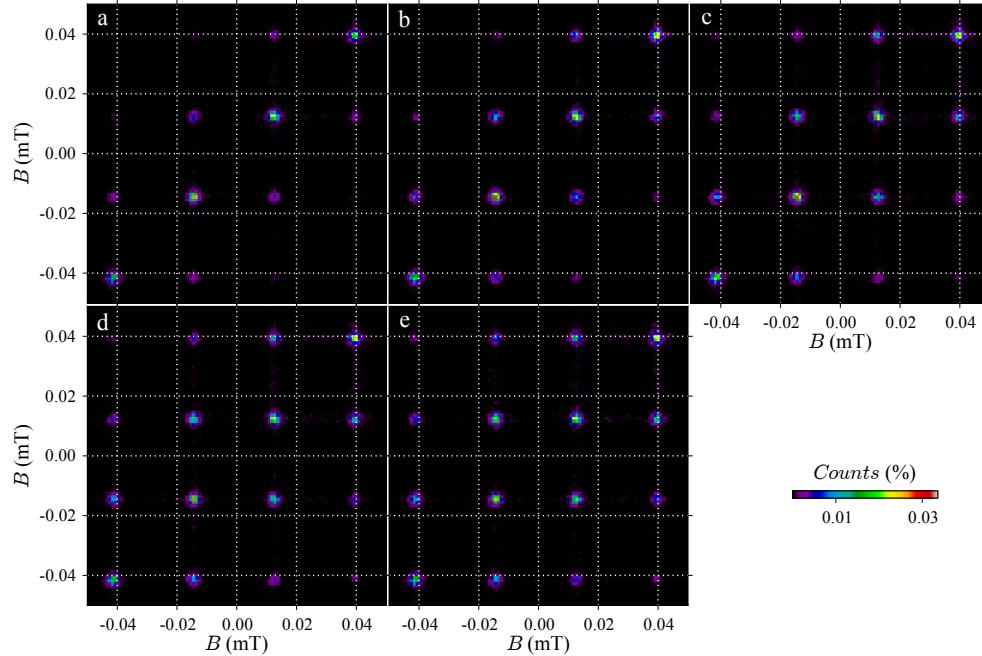


FIGURE 4.3 – La cartographie a (b, c, d et e) présente un histogramme 2D rendant compte de la corrélation entre les états de spin nucléaire après deux (trois, quatre, cinq et six) mesures. On constate qu'après six mesures, les éléments diagonaux sont toujours dominant démontrant ainsi le faible influence de notre procédure de mesure sur l'état du spin nucléaire.

diagonaux domine toujours, pour ne commencer à s'atténuer qu'au bout de 6 mesures. Il est important de noté 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 au processus de relaxation interne au système, 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.

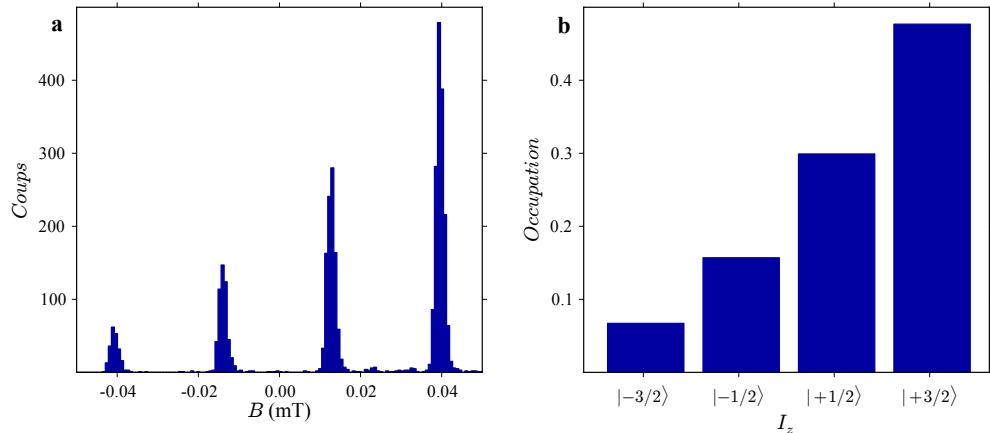


FIGURE 4.4 – **a** - Histogramme des champs de retournement obtenue durant la trace et correspondant à la transition $J_z = +6 \rightarrow -6$. **b** - Population des états de spin nucléaire obtenue à partir de l'histogramme présenté en **a**. Du fait de la relaxation, on constate la prédominance de l'état fondamental $I_z = +3/2$ sur les autres états.

4.2.3 Extraction de la population des états nucléaires

Au chapitre précédent, 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 attribué à un état de spin précis, les différents résonances ne se recouvrant pas. En intégrant et en normalisant le nombre de mesures obtenues pour chaque état de spin nucléaire, on peut reconstruire leur distribution. C'est ce qui est présenté dans la Fig. 4.4 où l'histogramme original est montré en **a** et la population qui en est extraite en **b**.

Cependant, cette dernière contient en fait deux distributions, l'une relative à $J_z = -6$ et l'autre à $J_z = +6$ comme nous l'avons déjà montré. Il est cependant possible de les différencier à partir du signe du changement en conductance relatif à chaque mesure Δg . Dans la suite, du fait d'un initialisation à champ négatif, nous prendrons toujours pour référence la situation où $J_z = -6$ car il s'agit de l'état fondamental, donc plus probable, et il fournit donc 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.

4.2.4 Influence de la tension de grille sur la relaxation

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 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 varié le temps d'attente entre la retrace et la trace suivante de 0, 5, 10, 20 et 50 secondes et la population des états nucléaire a été reconstruite à partir des transitions obtenues durant la trace, en sélectionnant seulement celles correspondant à l'état fondamental $J_z = +6$.

La Fig.4.5.**a** et **b** présentent les résultats obtenus. On constate immédiatement que les deux distribution évolue différemment. Pour la tension de grille $V_g = -0.9\text{ V}$ la relaxation vers l'équilibre thermodynamique se fait plus lentement que lorsque $V_g = -0.1\text{ V}$. Ceci peut s'expliquer par la modification du courant circulant à travers le système du fait de la modification de la tension de grille. Celle-ci entraîne un changement dans les fluctuations de champ électrique qui, en se couplant au moment quadripolaire du spin nucléaire, vont modifier les processus de relaxation.

Un analyse plus fine en grille n'a cependant pas permis déterminer le phénomène physique rendant compte de cette dépendance.

4.2.5 Influence de la température

La température du spin nucléaire a également été mesuré. Pour cela, 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), on ne peut pas attendre le temps nécessaire à l'équilibre thermodynamique. Nous avons choisi un compromis en prenant un temps d'attente de 10 secondes. Bien attendu, comme le montre l'étude précédente, l'abscence d'équilibre ne nous permet

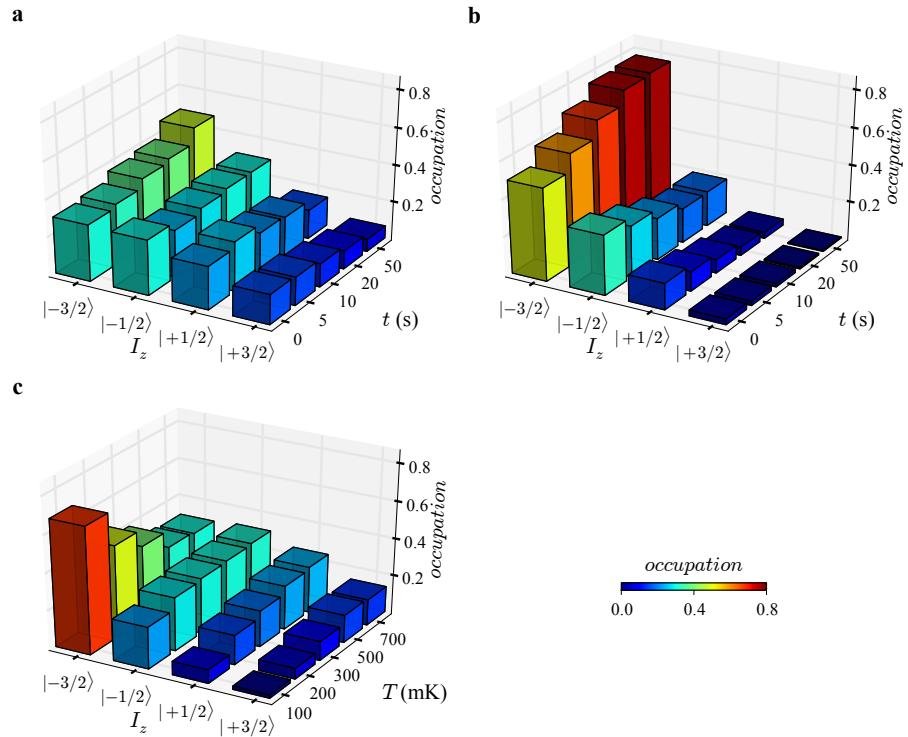


FIGURE 4.5 – Evolution de la population des états nucléaire pour deux points de fonctionnement différent : **a**, $V_g = -0.9 V$; et **b**, $V_g = -0.1 V$ (avec à chaque fois $V_{ds} = 0 V$). Ces deux mesures montrent clairement que le système évolue vers deux équilibres thermodynamique différent. **c**, 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.

pas 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. Pour cela, la distribution des état nucléaire a été mesuré pour plusieurs température. 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 .

La Fig.4.5.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 modifiée 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. En effet, cette température d'équilibre est très proche de la température électronique de notre système évalué autour de 100 mK .

Bibliographie

- [1] Jun Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Prog. Theor. Phys.*, 32(1) :37, 1964.
- [2] C. W. J. Beenakker. Theory of coulomb-blockade oscillations in the conductance of a quantum dot. *Phys. Rev. B*, 44(4) :1646–1656, July 1991.
- [3] 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.
- [4] Mandar M. Deshmukh, Edgar Bonet, A. N. Pasupathy, and D. C. Ralph. Equilibrium and nonequilibrium electron tunneling via discrete quantum states. *Phys. Rev. B*, 65(7) :073301–, January 2002.
- [5] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour. Conductance of a molecular junction. *Science*, 278(5336) :pp. 252–254, 1997.
- [6] Hongkun Park, Jiwoong Park, Andrew K. L. Lim, Erik H. Anderson, A. Paul Alivisatos, and Paul L. McEuen. Nanomechanical oscillations in a single-c₆₀ transistor. *Nature*, 407(6800) :57–60, September 2000.
- [7] H. Heersche, Z. de Groot, J. Folk, H. van Der Zant, C. Romeike, M. Wegewijs, L. Zobbi, D. Barreca, E. Tondello, and A. Cornia. Electron transport through single mn12 molecular magnets. *Physical Review Letters*, 96(20) :1–4, May 2006.
- [8] H. A. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. i. orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 161(905) :pp. 220–235, 1937.

- [9] R. Hanson, L. P. Kouwenhoven, J. R. Petta, S. Tarucha, and L. M. K. Vandersypen. Spins in few-electron quantum dots. *Rev. Mod. Phys.*, 79(4) :1217–1265, October 2007.
- [10] Yuli V. Nazarov and Yaroslav M. Blanter. *Quantum transport : introduction to Nanoscience*. Cambridge University Press, 2009.
- [11] Jacob E. Grose, Eugenia S. Tam, Carsten Timm, Michael Scheloske, Burak Ulgut, Joshua J. Parks, Hector D. Abruna, Wolfgang Harneit, and Daniel C. Ralph. Tunnelling spectra of individual magnetic endofullerene molecules. *Nat Mater*, 7(11) :884–889, November 2008.
- [12] S. De Franceschi, S. Sasaki, J. M. Elzerman, W. G. van der Wiel, S. Tarucha, and L. P. Kouwenhoven. Electron cotunneling in a semiconductor quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, 86(5) :878–881, January 2001.
- [13] Kenneth G. Wilson. The renormalization group : Critical phenomena and the kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, 47(4) :773–840, October 1975.
- [14] Nicolas Roch, Serge Florens, Vincent Bouchiat, Wolfgang Wernsdorfer, and Franck Balestro. Quantum phase transition in a single-molecule quantum dot. *Nature*, 453(7195) :633–637, May 2008.
- [15] 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.
- [16] L. Thomas, F. Lointi, 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.
- [17] 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.
- [18] W. Wernsdorfer and R. Sessoli. Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters. *Science*, 284(5411) :133–135, April 1999.
- [19] Lis T. Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate. *Acta Crystallographica Section B*, 36(9) :2042–2046, 1980.

- [20] Stefan Blügel, Thomas Brückel, and Claus M. Schneider. *Magnetism goes Nano*. Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Verlag, 2005.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] A.-L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, Ch. E. Schulz, and R. Sessoli. Superparamagnetic-like behavior in an octanuclear iron cluster. *EPL (Europhysics Letters)*, 35(2) :133–, 1996.
- [24] Lapo Bogani and Wolfgang Wernsdorfer. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nature materials*, 7(3) :179–186, March 2008.
- [25] C. Zener. Non-adiabatic crossing of energy levels. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 137(833) :696–702, September 1932.
- [26] B Bleaney and R W Hill. Hyperfine structure in terbium metal. *Proceedings of the Physical Society*, 78(2) :313–, 1961.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Carsten Timm and Florian Elste. Spin amplification, reading, and writing in transport through anisotropic magnetic molecules. *Phys. Rev. B*, 73(23) :235304–, June 2006.

- [30] Carsten Timm. Tunneling through magnetic molecules with arbitrary angle between easy axis and magnetic field. *Phys. Rev. B*, 76(1) :014421–, July 2007.
- [31] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J-P. Cleuziou, M. Ruben, and W. Wernsdorfer. Supramolecular spin valves. *Nat Mater*, 10(7) :502–506, July 2011.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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–, October 2011.
- [35] 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–, October 2002.