

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

Romain Vincent

Décembre 2012

Table des matières

1 Résultats expérimentaux	5
1.1 Le TbPc ₂	5
1.1.1 Origine du moment magnétique	5
1.1.2 Hamiltonien	6
1.1.3 Mesure de l'aimantation d'une assemblé	10
1.1.4 TbPc ₂ et la spINTRONIQUE	11
1.2 Mesure du retournement de l'aimantation	12
1.2.1 Transport à travers une boite quantique	13
1.2.2 La configuration directe	15
1.2.3 La configuration indirecte	15
1.2.4 Le couplage magnétisme-transport	16
1.3 Description de notre échantillon	20
1.3.1 Signature en transport	20
1.3.2 Amplitude des sauts de conductance	20
1.3.3 Intensité de l'interaction	22
1.4 Analyse des sauts en conductance	23
1.4.1 Méthode de détection	23
1.4.2 Interprétation physique de Δg	25
1.4.3 Choix du point de fonctionnement	27
1.4.4 Procédure d'alignement	28
1.5 Cycle d'hystérésis d'une assemblée versus une molécule isolé .	30
1.6 Dynamique du spin nucléaire	32
1.6.1 Temps de relaxation	32
1.6.2 Perturbations induites par la mesure	34
1.6.3 Influence de la tension de grille	35

1.6.4 Détermination de la température nucléaire	38
--	----

Chapitre 1

Résultats expérimentaux

1.1 Le TbPc₂

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

1.1.1 Origine du moment magnétique

Le moment magnétique du terbium double-decker est dû à un centre magnétique unique : l'ion Tb³⁺. L'atome de Terbium appartient à la classe des lanthanides. Son magnétisme est porté par la couche 4f et résulte d'un fort couplage entre le moment de spin et le moment orbital. Le moment magnétique total de l'état fondamental $J = 6$ est issu, à contribution égale, du moment magnétique orbital $L = 3$, et des moments magnétiques de spin des 6 électrons non appariés $S = 3$. Le premier état excité $J = 5$ est distant de 2900 K et peut donc être ignoré lorsque l'on s'intéresse aux propriétés magnétiques de la molécule.

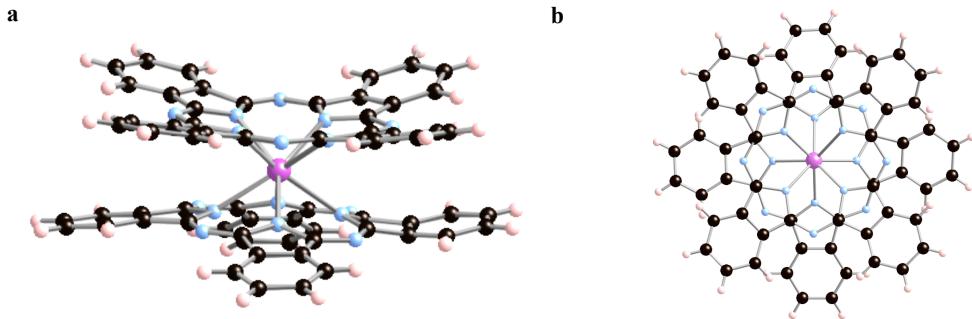


FIGURE 1.1 – Vue d’artiste de la molécule de terbium double decker de côté (**a**) et de dessus (**b**). L’atome de terbium, ici en violet est pris en sandwich entre deux phtalocyanines, ces derniers étant orientés à 45° environ, l’un par rapport à l’autre.

1.1.2 Hamiltonien

Deux contributions majeures doivent être prises en compte dans la description de la molécule TbPc₂ : la présence des ligands et de leur symétrie ; à faible champ, le couplage hyperfin entre le moment magnétique électronique du terbium et son spin nucléaire.

Le moment magnétique électronique

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

On peut rendre compte de cette coordination en utilisant les opérateurs de Stevens O_2^0 , O_4^0 et O_6^0 . On obtient alors l’expression suivante :

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

où A_i^0 sont les coefficients relatifs à la molécule de TbPc₂ [1] et α , β et γ

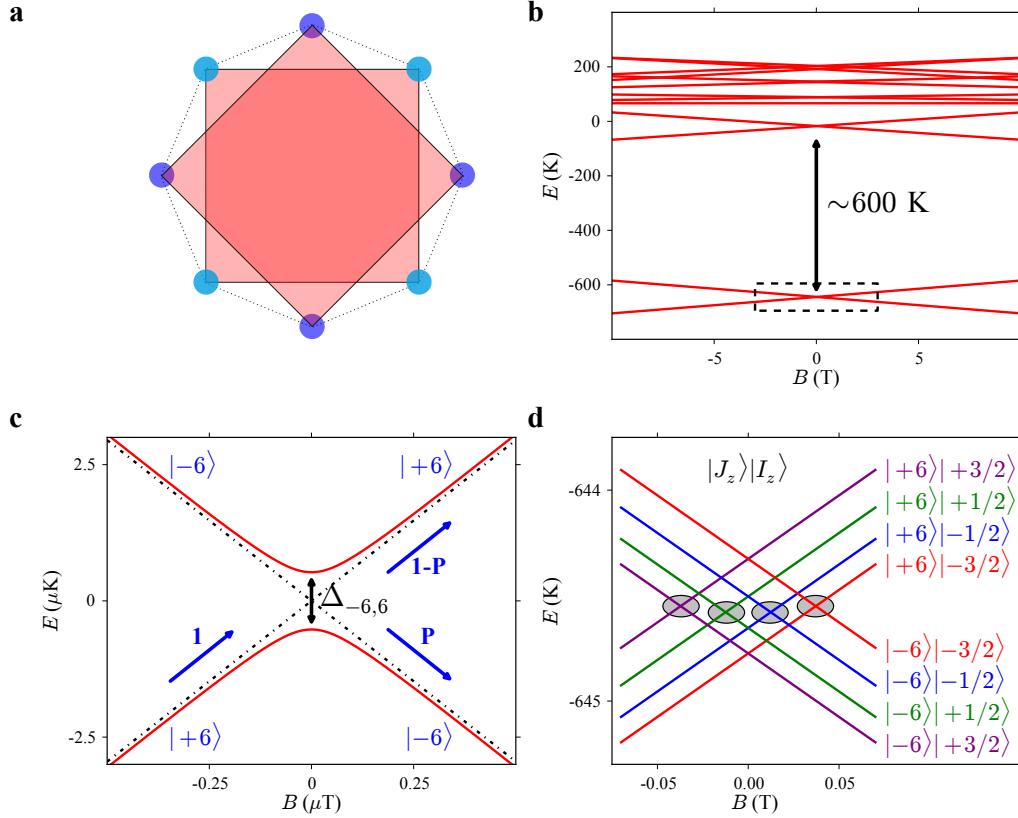


FIGURE 1.2 – **a** : schémas représentant la coordination antiprisme. Les atomes d’azote sont représentés en bleu clair et bleu foncé, chaque couleur correspondant à un plan de ligand. **b** : diagramme Zeeman de la molécule TbPc₂ représentant l’énergie des différents états du système en fonction du 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. **c** : agrandissement du diagramme Zeeman des deux états fondamentaux à faible champ magnétique. Il met en évidence un anti-croisement de valeur minimale $\Delta_{-6,6}$ de l’ordre du μ K qui traduit un mélange entre les deux états. Si l’on balaie le champ magnétique des valeurs négatives vers les valeurs positives, la probabilité de transition P **d** : 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. (inspiré de [1] et de l’autre !!).

les coéfficients introduits par Stevens. Les opérateurs O_i^0 sont basés sur des sommes d'opérateurs S_z^{2n} . La symétrie du système n'introduit pas de couplage entre les différents états magnétiques.

Le diagramme Zeeman correspondant est donné dans la Fig.1.2.a. Les états fondamentaux $J_z = \pm 6$ sont isolés des états excités par une énergie de plus de $600 K$. Cela garantie, à basse température, deux états possibles pour le système : $J_z = \pm 6$. Dans la suite de notre description, on pourra négliger les états excités.

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

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

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

Les anti-croisements

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

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

s'exprimer de la façon suivante :

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

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

Le spin nucléaire

De part leur forme, les orbitales 4f impliquées dans le magnétisme du terbium, favorisent le couplage hyperfin. Il est donc possible de mesurer l'influence de ce dernier sur les propriétés magnétiques de la molécule TbPc₂. Le spin nucléaire du terbium étant $I = 3/2$, on obtient en lieu et place des deux niveaux fondamentaux $J_z \pm 6$, deux jeux de quatre niveaux comme le montre la Fig.1.2.c. Cette interaction peut être prise en compte en introduisant le terme suivant dans l'hamiltonien :

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

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

Du fait de sa forme allongée, le spin nucléaire possède également un moment quadripolaire dont on peut tenir compte en ajoutant le terme suivant à l'hamiltonien du système [?]:

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

où P est le moment quadripolaire du spin nucléaire. La présence de ce terme

à pour conséquence de rendre l'espacement entre les différents niveaux non-uniforme. Ceci peut notamment avoir des applications dans le cadre de l'information quantique. Nous détaillerons ce dernier point plus tard, lorsque nous évoquerons les possibilités de manipulation du spin nucléaire.

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

1.1.3 Mesure de l'aimantation d'une assemblé

Afin d'explorer les propriétés magnétiques des aimants moléculaires, plusieurs techniques sont envisageables. De manière générale, il faut tout d'abord obtenir un cristal moléculaire constitué par l'aimant moléculaire que l'on souhaite étudier. L'aimantation du cristal moléculaire est ensuite mesurée en fonction du champ magnétique appliqué. Pour cela, on peut utiliser la techniques de micro-SQUID, qui a l'avantage d'autoriser les mesures sub-kelvins. Il s'agit d'un détecteur formant une boucle sensible au variation de flux magnétique qu'elle subit.

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

Une mesure de l'aimantation d'un cristal de $TbPc_2$ pour différentes vitesses de balayage est présentée dans la Fig.1.3.a. Une analyse détaillée peut être trouvée dans [1]. On peut diviser la courbe en deux zones.

A faible champ (cf Fig.1.3.b), les molécules constituant le cristal se retournent par QTM. Les marches rendent compte du retournement de l'aimantation au niveau des anti-croisements présentés dans la Fig.1.2.d. Ce dernier 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, comme le montre la Fig.1.3.b.

A plus fort champ, l'aimantation ne peut se retourner qu'en émettant un phonon (pour des raisons de conservation de l'énergie), d'où la zone de transition continue. L'influence de la vitesse de balayage n'est dans ce cas

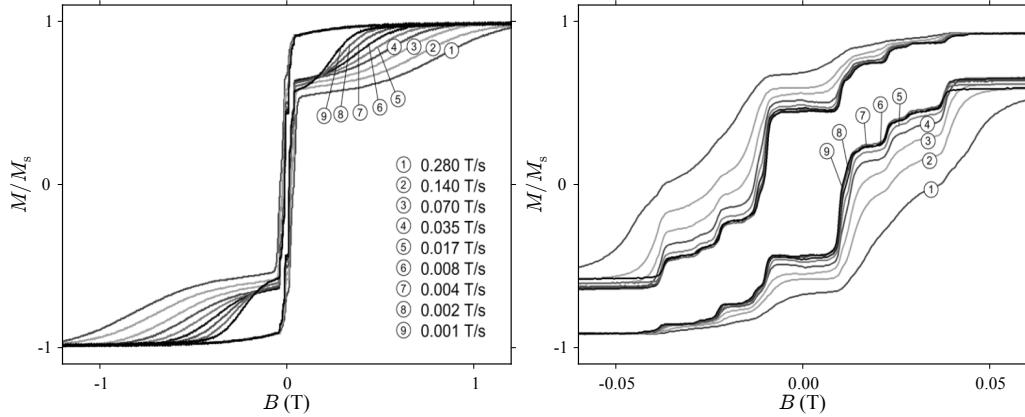


FIGURE 1.3 – **a** : Mesure de l’aimantation d’un cristal de TbPc₂ à 10 % pour différente vitesse de balayage. **b** : grossissement de la partie centrale mettant en évidence l’influence de la vitesse de balayage sur la hauteur des marches associées au retournement par QTM.(extrait de [1]).

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.

1.1.4 TbPc₂ et la spintronique

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

L’analyse des propriétés magnétiques du TbPc₂ sur des surfaces de cuivre a été étudié par XMCD. Cette étude a confirmé la robustesse des propriétés magnétiques vis à vis de l’absorbtion sur une surface conductrice. De plus, la technique de déposition impliquait de chauffer la poudre d’aimant moléculaire à des température de plusieurs centaines de degrés. Une analyse au spectromètre de masse a montré que la structure du TbPc₂ pouvait demeurer intacte jusqu’à une température de 820 K (cf Fig.1.4). Enfin, si elle reste

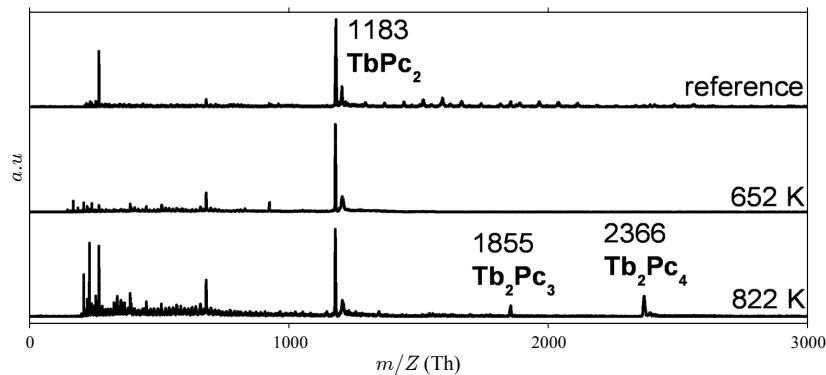


FIGURE 1.4 – Spectromètre obtenue par évaporation à différente température d'une poudre de TbPc_2 . Un échantillon de cette même poudre dissoute dans du dichlorméthane et de l'éthanol à servi de référence. (extrait de ??).

sensible aux déformations en compression, elle se montre en revanche peut dépendante de la déformation en torsion, cette dernière ne venant modifier que légèrement le terme $A_4^4\langle r^4 \rangle$ dans la description du système (et donc la probabilité de retournement par QTM).

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

1.2 Mesure du retournement de l'aimantation

Notre premier but est de mesurer le retournement de l'aimantation par des mesures en transport. Pour cela, il faut d'abord identifier quels sont les mécanismes régissant le ce dernier dans le cas de structures nanométriques. Ensuite, on décrira comment ces mécanismes peuvent être sensibles au moment magnétique d'une molécule unique. Nous verrons qu'il est possible d'identifier deux configurations différentes. Enfin, nous aborderons les différents

interactions permettant de coupler le magnétisme moléculaire et le transport mésoscopique.

1.2.1 Transport à travers une boite quantique

Une boite quantique peut se définir comme un système de petite taille dans lequel les niveaux énergies sont discrets. Lorsque l'on couple un boite quantique à deux électrodes conductrices, on obtient la configuration de la Fig.1.5, où des niveaux d'énergie discrets sont séparés du continuum d'état des électrodes par une barrière tunnel définie par les paramètre γ_i et le couplage capacitif C_i ($i = s$ pour la source et $i = d$ pour le drain). Ce dernier entraîne une modification du potentiel chimique de la boite quantique lorsqu'une tension source ou/et drain est appliquée.

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

Afin de pouvoir moduler le potentiel chimique de la boite quantique, on peut ajouter une électrode de grille qui ne vas être couplé que capacitivement à cette dernière. En appliquant une tension sur cette électrode, l'échelle des potentiel chimique peut être décalé et donc le courant modulé. On peut ainsi passer d'une situation où le courant est nul (cf Fig.1.5.c), à une situation où les électrons peuvent circuler (cf Fig.1.5.d).

On peut maintenant imaginer deux configurations. Dans la première la boite quantique est défini par la centre magnétique et ce dernier va osciller entre deux états de charge et donc deux configuration magnétique (cf Fig.1.6.a). Dans la deuxième configuration, la boite quantique n'est pas confondu avec le centre magnétique mais seulement couplé à ce dernier (cf Fig.1.6.b). Dans la suite, la première configuration sera qualifiée de configuration directe, et la seconde, de configuration indirecte.

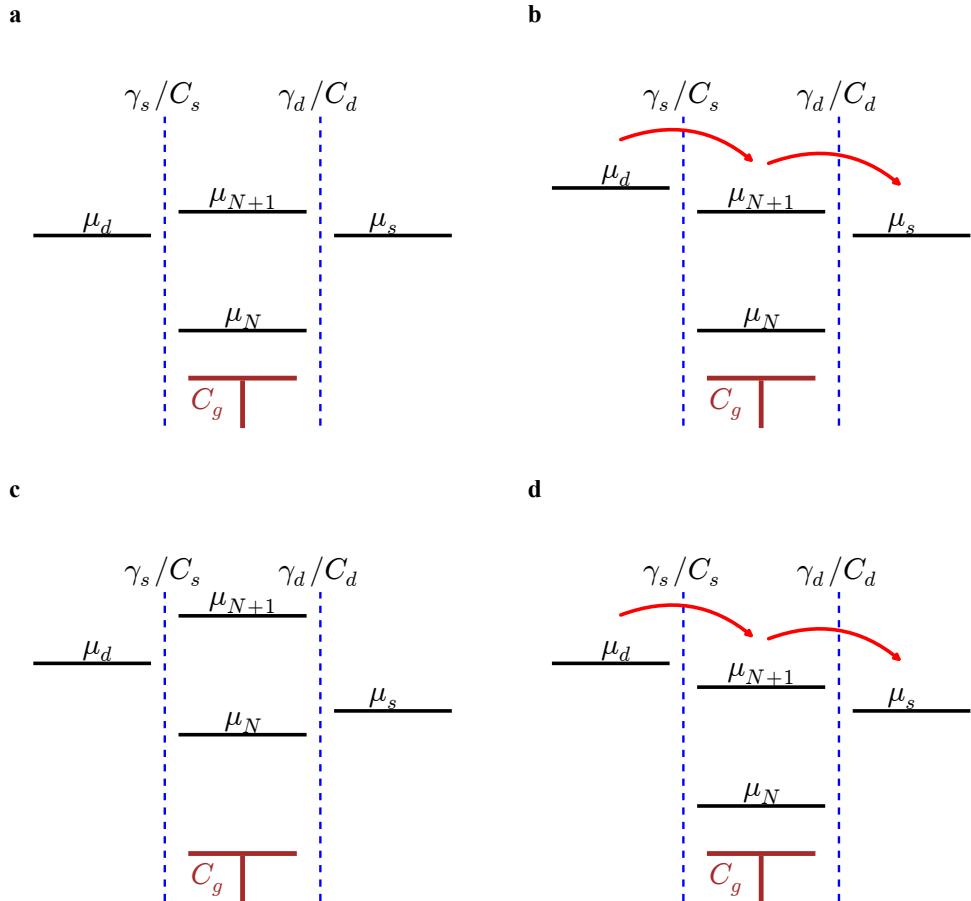


FIGURE 1.5 – Représentation schématique d’une boîte quantique. **a** : Lorsque les potentiels chimiques de la source et du drain (μ_s et μ_d) ne sont pas alignés avec ceux du point quantique aucun courant circule et l’état de charge du point quantique est bien défini (ici N). **b** : en appliquant une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

1.2.2 La configuration directe

Le couplage direct implique que les électrons responsables du courant, jouent également un rôle dans le magnétisme de la molécule. Cette dernière va osciller entre deux états de charge $N/N+1$, chacun d'eux ayant sa propre configuration magnétique (cf Fig.1.6.a). L'analyse se fait en sondant la différence en énergie des différentes transitions $N/N+1$ (i.e. la position des potentiels chimiques associés à chaque transition), le plus souvent, par une technique de spectroscopie en tunnelling séquentiel (cf annexe sur le transport mésoscopique). Celle-ci a l'avantage de donner accès à différents états de charge (nombre d'oxydation ou de réduction). En revanche, le caractère très invasif de la méthode ne laisse pas espérer de long temps de vie pour les différents états du système. Cette dernière a été mise en œuvre expérimentalement dans [2, 3, ?] avec des résultats mitigés, du fait notamment de la dégradation de la molécule lors de la fabrication du dispositif [3]. Des études théoriques ont également été menées [?, ?], permettant une analyse plus fine des résultats expérimentaux.

1.2.3 La configuration indirecte

Dans le cas du couplage indirect, les électrons responsables du courant ne participent qu'indirectement au magnétisme de la molécule (cf Fig.1.6.b). Comme nous le montrerons dans la suite, la mesure se fait par l'analyse statistique des modifications de conductance du système en fonction du champ magnétique, la polarisation en tension source-drain et grille 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 [4]. Dans le deuxième dispositif, le cœur magnétique étant forte-

ment 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 [?] +[article du les ligand qu'il faut que je retrouve..].

1.2.4 Le couplage magnétisme-transport

Dans la configuration directe présentée précédemment, le couplage entre le courant et le magnétisme est 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. 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.

Le couplage dipolaire

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

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

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

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

où θ est l'angle entre les deux spins.

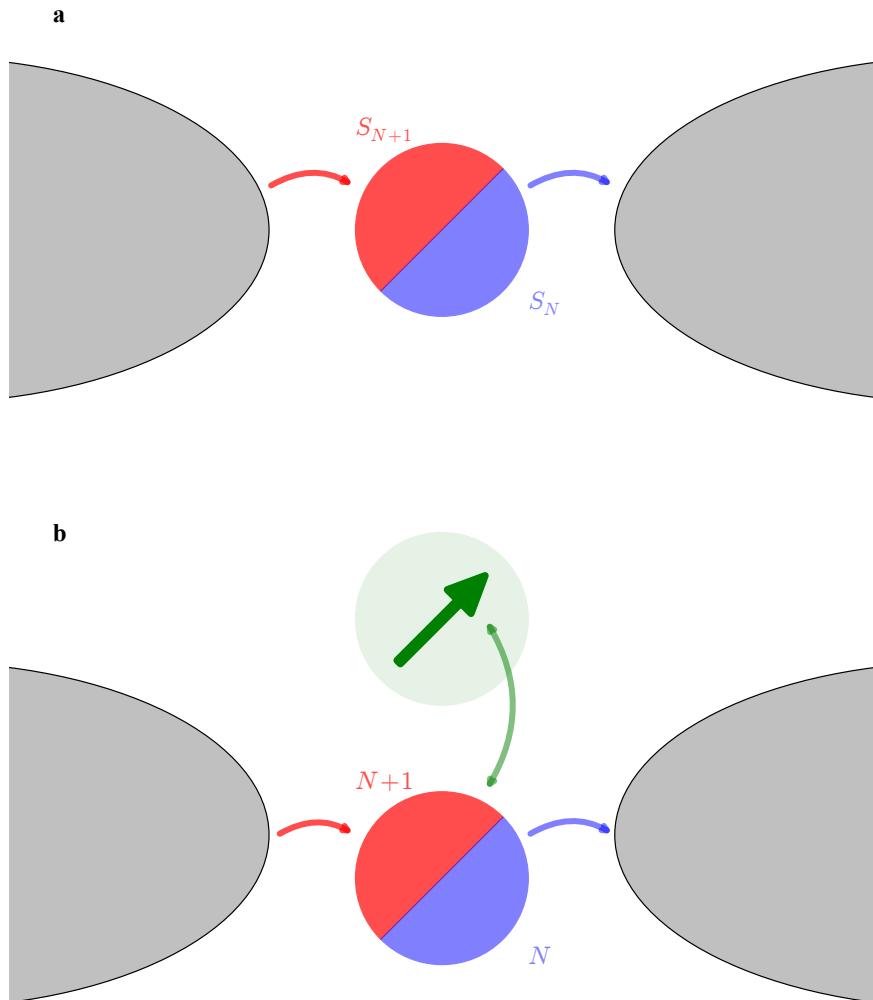


FIGURE 1.6 – **a** : configuration directe. Le centre magnétique est directement impliqué dans le transport électronique. Son état de charge oscille entre les états de charges N et $N + 1$. Cette oscillation entraîne une alternance entre les états magnétiques S_N et S_{N+1} . **b** : configuration indirecte.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

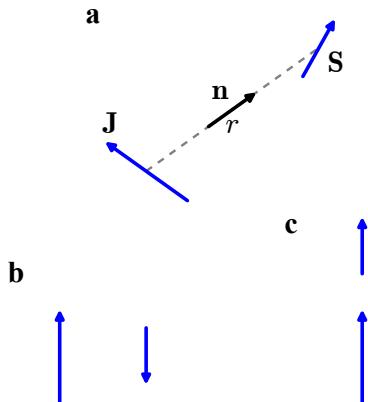


FIGURE 1.7 – a - Schéma représentatif du couplage dipolaire entre deux spins \mathbf{J} et \mathbf{S} séparés par une distance r . b(c) - configuration anti-ferromagnétique (ferromagnétique) induite par le couplage dipolaire. Dans le cas du TbPc_2 , l'axe facile étant perpendiculaire au plan des ligands, la configuration c est la configuration la plus vraisemblable.

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

La seule transition possible à basse température est $J_z = \pm 6 \rightarrow J_z \mp 6$. En conséquence, la variation du potentiel chimique du point quantique sonde μ_{QD} est liée au renversement du moment magnétique par :

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

Celle-ci est directement proportionnelle à ΔJ_z .

Le couplage d'échange

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

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

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. La principale différence réside dans l'intensité de l'interaction : si celle-ci est de l'ordre du mT , elle est certainement dipolaire ; si elle est de quelques dizaines de mT , l'interaction d'échange est certainement l'interaction dominante.

Le couplage magnéto-Coulomb

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

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

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

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

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

Maintenant que nous avons identifié les mécanismes pouvant être en jeux dans notre système, nous allons maintenant aborder un étude détaillé de ses propriétés. Pour cela, nous allons rapidement présenté la signature transport de ce dernier, puis nous analyserons en détail le mécanisme de couplage.

1.3 Description de notre échantillon

1.3.1 Signature en transport

1.3.2 Amplitude des sauts de conductance

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

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

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. De plus, en raison de l'effet Zeeman, on a $d\mu \propto dB$. Pour avoir une lecture directe de la variation du potentiel chimique, il faut donc choisir un point de fonctionnement tel que $\frac{\partial g}{\partial B} = cst$. La Fig.1.8.a montre une mesure de g en fonction du champ magnétique B , et met en évidence les zones correspondantes. Dans ces zones, un saut en conductance est directement proportionnel à la variation du potentiel chimique.

La mesure présentée dans Fig.1.8.b montre clairement que la hauteur des sauts en conductance, et donc la variation du potentiel chimique, ne dépendent pas du champ magnétique. Or, cette observation n'est pas compatible avec une interaction de type magnéto-Coulomb, ce qui nous permet de l'exclure des mécanismes de couplage. 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.

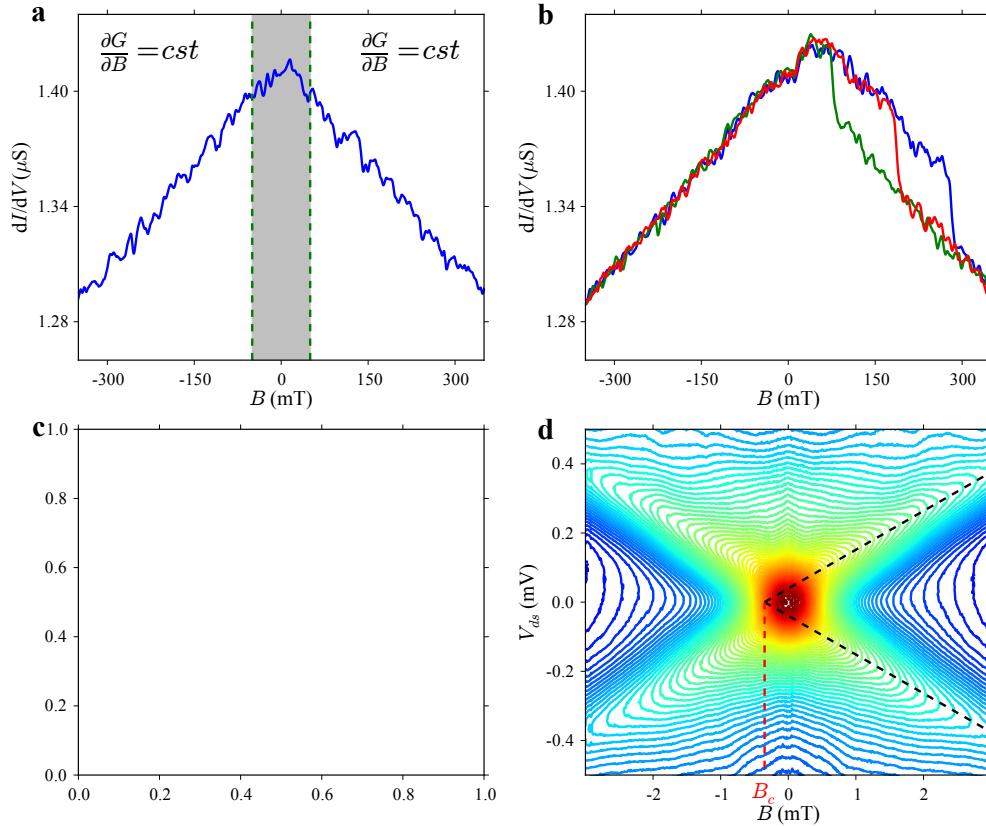


FIGURE 1.8 – **a** - Mesure en conductance différentielle en fonction du champ magnétique en l'absence de saut de conductance : les zones non grisées correspondent à des valeurs de champ magnétique où la variation de potentiel chimique $\Delta\mu$ est directement proportionnelle à la variation en conductance 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 .

1.3.3 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.1.8.c, tirée de [5], 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 $k_b T_K = \mu_B B_c$ [5]. Autrement dit, il est nécessaire de fournir une énergie supérieure à celle de la température Kondo pour "casser" le singlet formé par le nuage Kondo et l'électron du point quantique. Regardons maintenant ce qu'il en est de notre système couplé.

Effet Kondo 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.

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

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

1.4 Analyse des sauts en conductance

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

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

1.4.1 Méthode de détection

La première étape de notre méthode de mesure est de détecter chaque saut en conductance relative à un retournement de l'aimantation. Une mesure type d'un saut de conductance est présenté dans la Fig.1.9.b. Il faut, dans un premier temps, rendre le signal plus facilement exploitable par l'application d'un filtre détaillé en annexe. La Fig.1.9.a correspond au signal de la Fig.1.9.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

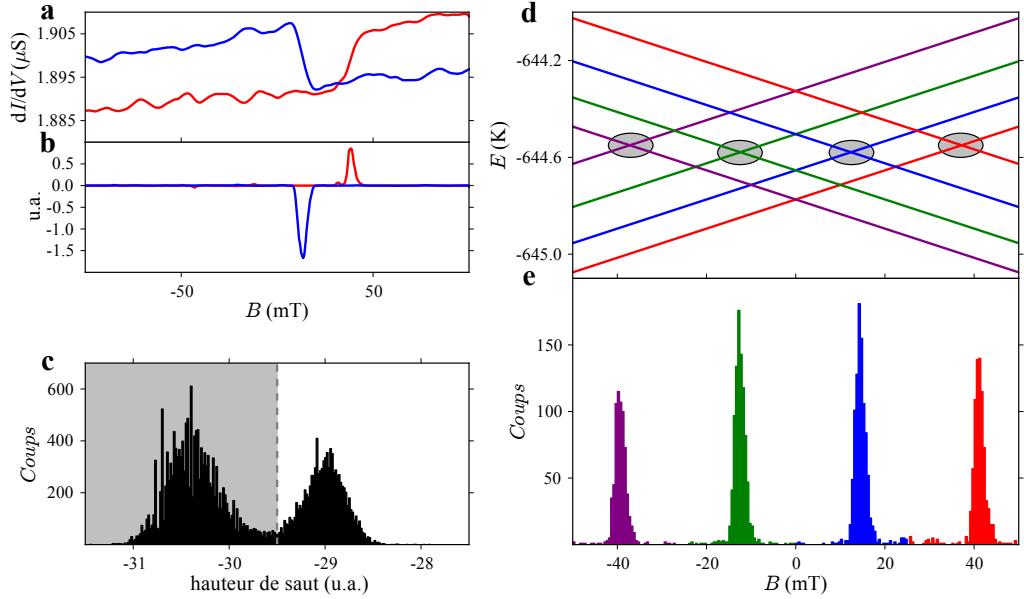


FIGURE 1.9 – **a** - Mesure de deux sauts de conductance montrant deux variations Δg de signes opposés. **b** - Signal correspondant à la mesure **a** filtrée : les sauts de conductance sont transformés en pics dont l'orientation (vers le haut ou vers le bas) dépend du signe de Δg . **c** - Statistique de la hauteur des sauts : cette dernière met en évidence deux distributions : celle contenue dans la zone grise correspond à de petites transitions relatives au bruit de mesure ; la seconde distribution correspond au signal induit par le retournement de l'aimantation. **d** - Diagramme Zeeman de l'état fondamental de la molécule de $TbPc_2$ à faible champ : les anti-croisements donnant lieu au phénomène de QTM sont repérés par les cercles grisés. **e** - Statistique portant sur la position en champ des retournements de l'aimantation : quatre résonances sont clairement identifiables et correspondent aux quatre anti-croisements. Ceci constitue une preuve de la mesure directe du phénomène de QTM à l'échelle d'une molécule.

est important de 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.1.10.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.1.9.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 TbPc_2 (cf Fig.1.9.c), on peut associer chaque résonance à un des anti-croisements repérés par des cercles. Sachant que chacun d'eux correspond à une situation où le QTM est possible, on peut en déduire que la présence de ces résonances est la mesure **directe** du phénomène de QTM à l'échelle d'une seule molécule. De plus, chaque anti-croisement est associé à un unique état de spin nucléaire. La mesure de la position en champ magnétique du retournement de l'aimantation est donc une mesure **indirecte** de l'état de spin du noyau de terbium. C'est cette dernière propriété que nous utiliserons dans la suite pour étudier la dynamique du spin nucléaire.

1.4.2 Interprétation physique de Δg

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

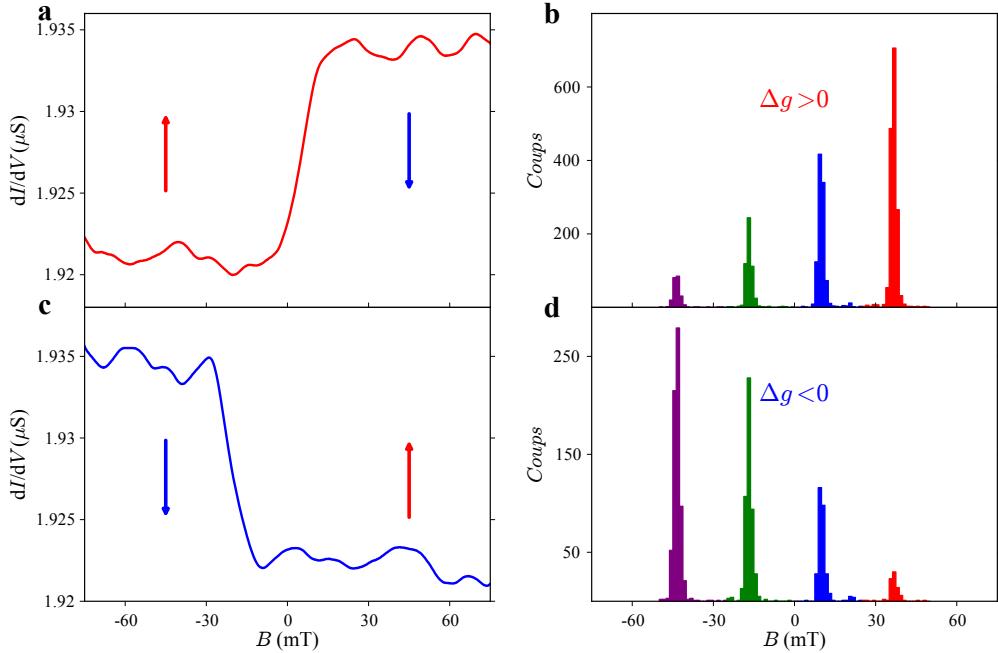


FIGURE 1.10 – **a(c)** - Mesure d'un saut de conductance en fonction de l'état initial, la couleur de la courbe étant fonction de ce dernier. **c(d)** - Statistique des champs de retournement en fonction de l'état initial (signe de Δg) montrant clairement l'inversion de population des spins nucléaires. La couleur des histogrammes est donnée par l'état initial auxquels ils correspondent.

Supposons que l'on se place dans l'état initial $J_z = +6$ et $B < 0$. Au regard du diagramme Zeeman de la Fig.1.2 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.1.10 présente une étude statistique des champs de retournement en fonction du signe de Δg . Lorsque $\Delta g > 0$ ($\Delta g < 0$), l'état de spin nucléaire le plus probable est l'état $I_z = -3/2$ ($I_z = +3/2$), ce qui correspond à un état initial $J_z = +6$ ($J_z = -6$). $\Delta g > 0$ ($\Delta g < 0$) correspond donc à la transition $J_z = +6 \rightarrow J_z = -6$ ($J_z = -6 \rightarrow J_z = +6$).

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.

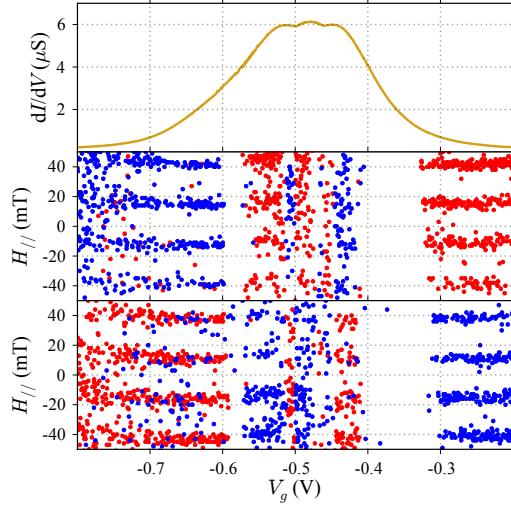


FIGURE 1.11 – Panel haut - Mesure de la conductance différentielle en fonction de la tension de grille V_g à tension source-drain nulle. **Panel du milieu (bas)** - Mesure du signe de Δg en fonction de la tension de grille V_g et du champ transverse $H_{//}$ durant la trace (retrace) : les points rouges 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.

1.4.3 Choix du point de fonctionnement

La zone où la variation de conductance était la plus sensible au potentiel chimique se situe au niveau des points de dégénérescence. En effet, dans cette zone, la moindre variation du potentiel chimique entraîne une forte variation en courant. C'est dans cette zone que l'on va logiquement se placer. Dans un système idéal, on a $\frac{\partial G}{\partial \mu}_{\text{droite}} = -\frac{\partial G}{\partial \mu}_{\text{gauche}}$, où *droite* et *gauche* signifie à droite et à gauche du point de dégénérescence. Cela notamment était mis en évidence par [?] 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.1.11 montre le signe du changement de conductance correspondant à un retournement, en fonction de la tension de grille V_g . On observe trois types de zones : les zones où le signal est trop faible pour être détecté ; des zones où le bruit généré par les phénomènes de 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 zones où $\frac{\partial G}{\partial \mu} = cst$, l'origine des zones de transitions ne nous apparaît toujours pas claire.

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

1.4.4 Procédure d'alignement

L'une des caractéristiques principales d'un aimant moléculaire est de posséder un axe facile, c'est à dire, un axe le long duquel le moment magnétique "préfère" s'aligner. C'est suivant cet axe que le champ magnétique nécessaire au retournement de l'aimantation est le plus faible. Pour cette raison, il est indispensable de l'identifier de façon à minimiser le champ magnétique à appliquer à l'échantillon. Dans le cas d'un mauvais alignement, seule la projection 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 la présence d'un hystérésis dans la mesure de conductance. Celui-ci apparaît lorsque l'on balaie le champ magnétique des valeurs négatives aux valeurs positives et inversement, tout en mesurant la conductance du système. La Fig.1.12.b met en évidence cet hystérésis. Une lecture plus claire peut être obtenue en soustrayant l'aller au retour comme le montre la Fig.1.12.a. En effectuant cette mesure pour différents angles de champ magnétique, on obtient la mesure de la Fig.1.12.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. Pour s'aligner, il est donc préférable d'identifier deux vecteurs du plan difficile. Pour cela, on effectue une deuxième mesure dans afin d'obtenir un deuxième axe difficile, et ainsi pouvoir définir le plan difficile. Sachant que l'axe facile est orthonormal à celui-ci, un produit vectoriel de deux vecteurs appartenant au plan difficile nous donne l'axe facile. Expérimentalement, l'angle θ permettant d'obtenir la Fig.1.12.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

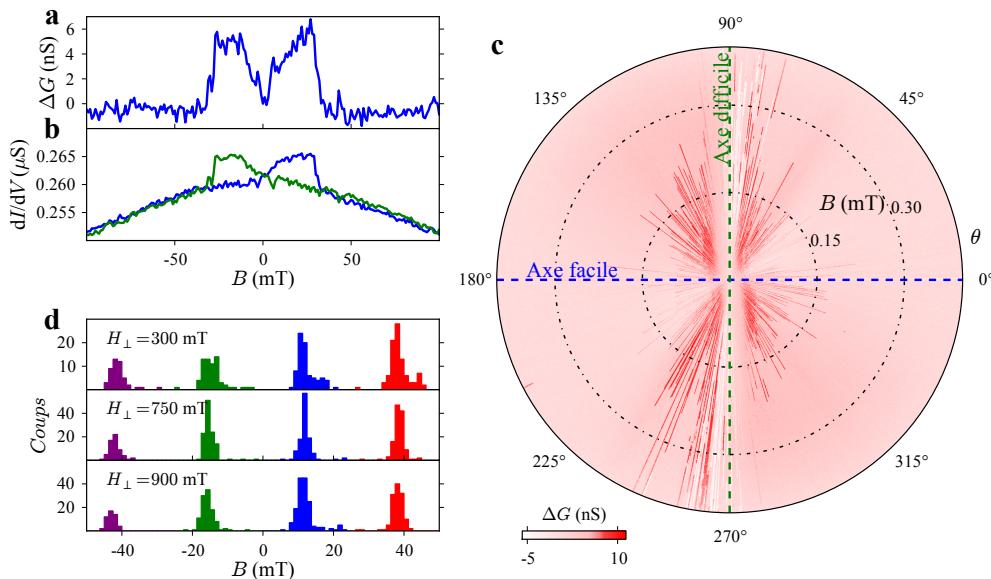


FIGURE 1.12 – **a** - Mesure de l'hystérésis en conductance en fonction du champ magnétique entre la trace et la retrace obtenu à partir de mesure de **b**. **b** - Mesure de la conductance en fonction du champ magnétique pour la trace (en vert) et la retrace (en rouge). **c** - Mesure de l'hytérésis en fonction de l'angle θ . Les axes facile (retournement à faible champ) et difficile (retournement impossible) sont clairement identifiable. **d** - Mesure de la position des résonance en champ magnétique parallèle en fonction du champ transverse. La position des résonance reste identique montrant le bon alignement de nos axes

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.1.12.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.

1.5 Cycle d'hystérésis d'une assemblée versus une molécule isolé

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 reconstruite. 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 :

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

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 [6, 7] 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), les mesures obtenues à l'aide d'un cristal moléculaire montrent de nombreuses marches supplémentaires. Ces dernières sont très certainement induites par des interactions entre les différents centres magnétiques du cristal [?], 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.

1.6 Dynamique du spin nucléaire

1.6.1 Temps de relaxation

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

L'évolution des états du spin nucléaire est représenté à l'aide d'un histogramme à deux dimensions. Le champ de retournement de la première

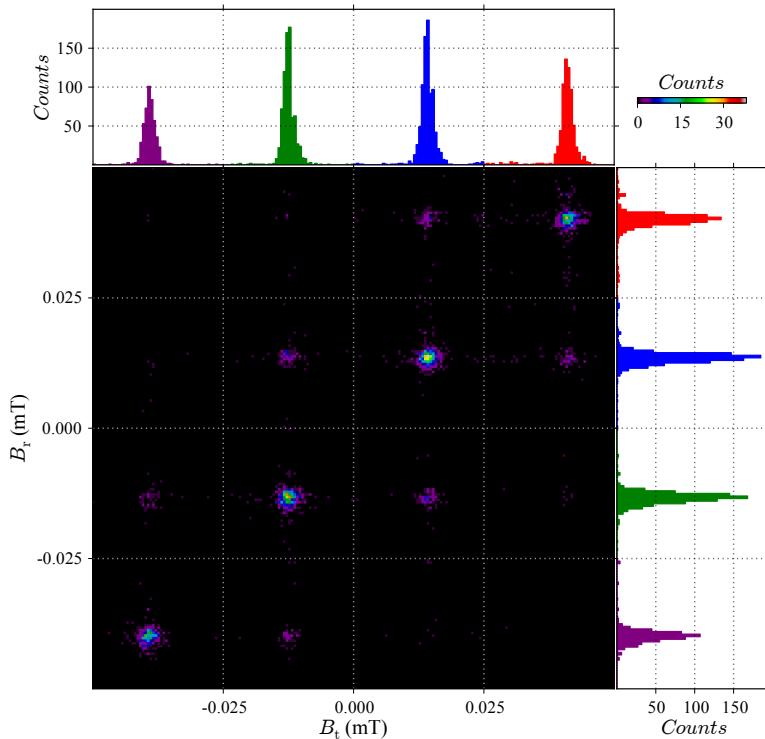


FIGURE 1.13 – La cartographie couleur en deux dimensions représente l’histogramme de corrélation entre la position en champ magnétique des retournements ayant lieu durant la trace et la retrace. Celui-ci a été obtenu à partir de 22000 traces et retraces mesurées consécutivement et sans temps d’attente. 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.

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.1.13 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.1.14 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.

1.6.2 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 donnée collecté sur 22000 balayages (11000 trace et autant de retrace) effectué sans temps d'attente.

La Fig.1.15 présente cette évolution après deux (**a**), trois (**b**), quatre (**c**), cinq (**d**) et six (**e**) mesures. On constate qu'après 4 mesures, les éléments diagonaux 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

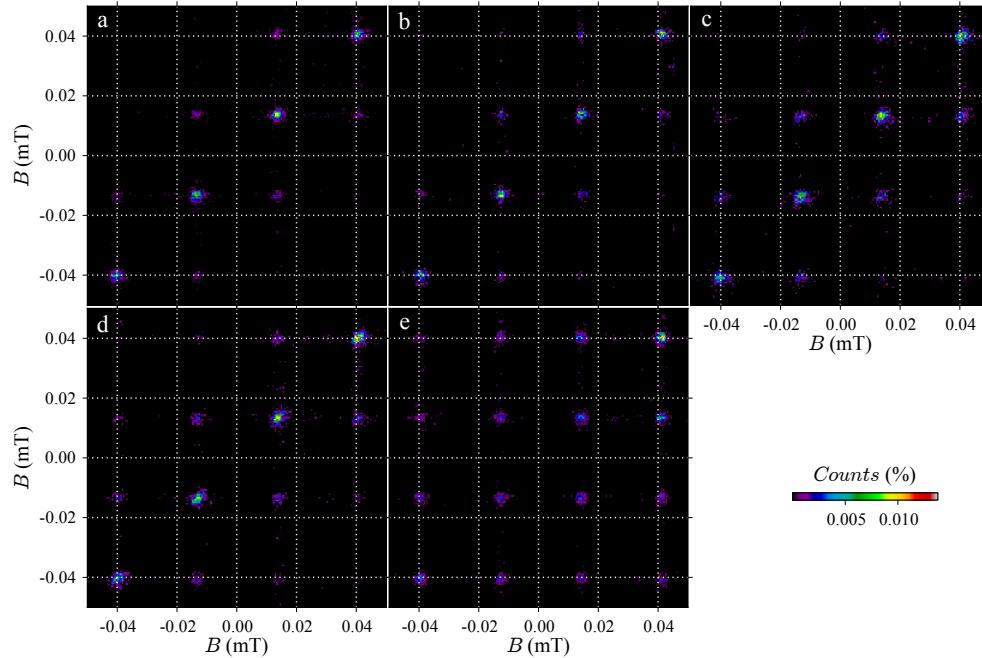


FIGURE 1.14 – La cartographie a (b, c, d et e) présente un histogramme 2D rendant compte de la corrélation entre deux mesures obtenues durant la trace et la retrace, ces dernières étant séparé d'un temps d'attente de 0 secondes (5, 10, 20 et 50 secondes). La prédominance des éléments diagonaux pour des temps d'attente allant au-delà de la dizaine de seconde démontre le long temps de vie des états du spin nucléaire.

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.

1.6.3 Influence de la tension de grille

Au chapitre précédent, nous avons montré qu'à travers un histogramme des positions en champ des renversements, on pouvait facilement identifier

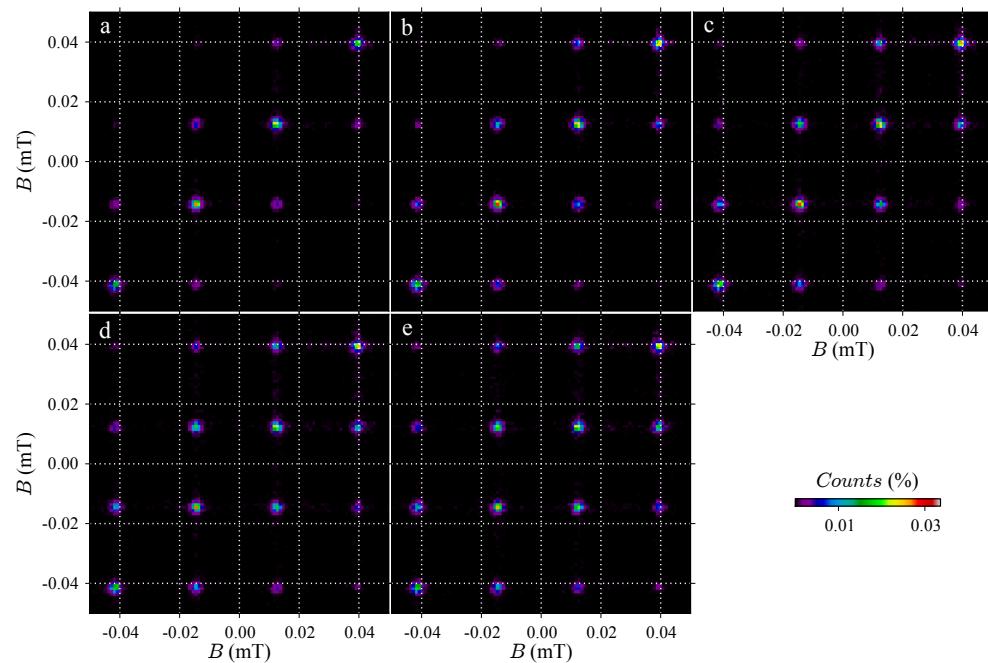


FIGURE 1.15 – La cartographie a (b, c, d et e) présente un histogramme 2D rendant compte de la corrélation entre les états de spin nucléaire après deux (trois, quatre, cinq et six) mesures. On constate qu'après six mesures, les éléments diagonaux sont toujours dominant démontrant ainsi le faible influence de notre procédure de mesure sur l'état du spin nucléaire.

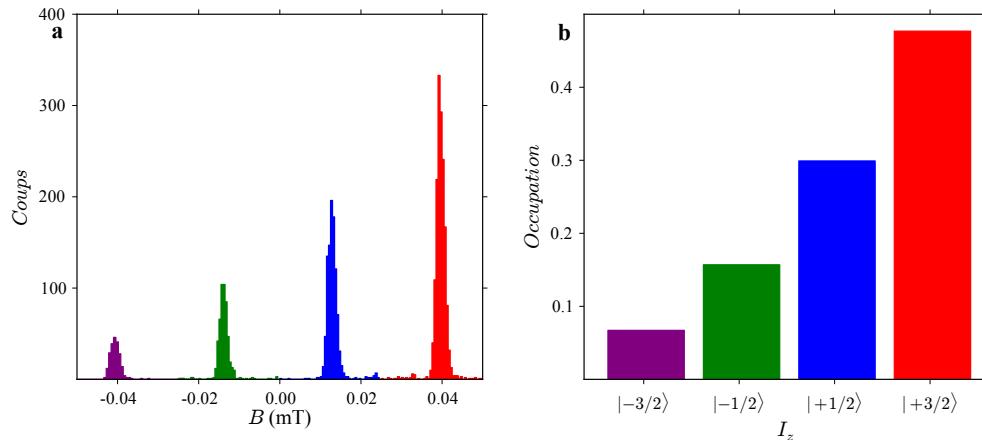


FIGURE 1.16 – **a** - Histogramme des champs de retournement obtenue durant la trace et correspondant à la transition $J_z = +6 \rightarrow -6$. **b** - Population des états de spin nucléaire obtenue à partir de l'histogramme présenté en **a**. Du fait de la relaxation, on constate la prédominance de l'état fondamental $I_z = +3/2$ sur les autres états.

les différents états de spin. Nous allons utiliser cette même mesure en la présentant différemment. En effet, chaque retournement au voisinage d'une résonance peut être attribuée à un état de spin précis, les 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. 1.16 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.

1.6.4 Détermination de la température nucléaire

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'absence d'équilibre ne nous permet 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.1.17.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 .

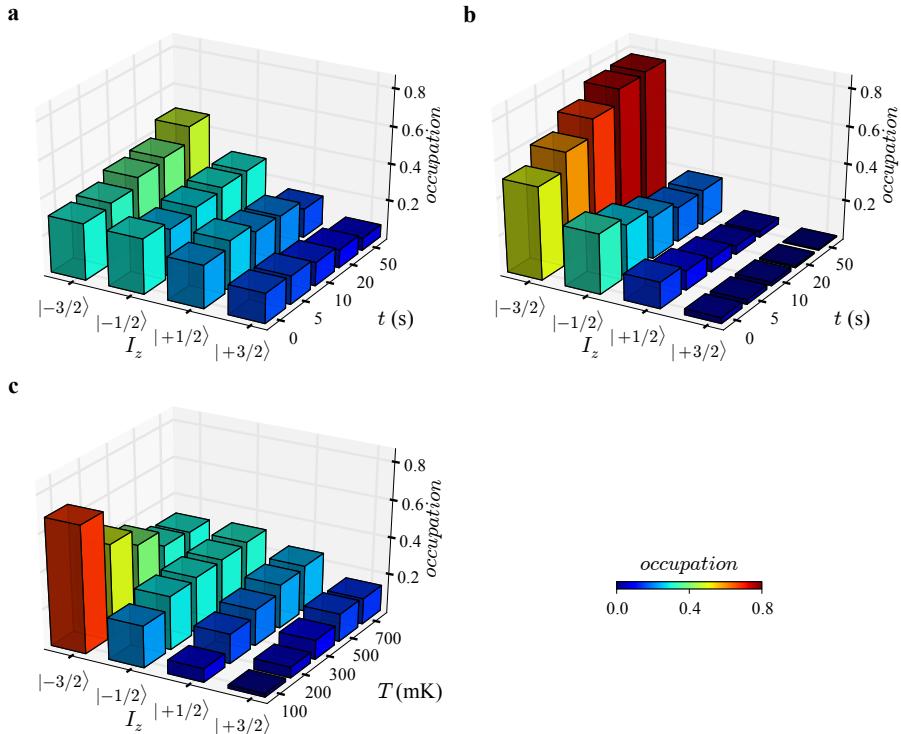


FIGURE 1.17 – Evolution de la population des états nucléaire pour deux points de fonctionnement différent : **a**, $V_g = -0.9 V$; et **b**, $V_g = -0.1 V$ (avec à chaque fois $V_{ds} = 0 V$). Ces deux mesures montrent clairement que le système évolue vers deux équilibres thermodynamique différent. **c**, 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.

Bibliographie

- [1] Naoto Ishikawa, Miki Sugita, and Wolfgang Wernsdorfer. Quantum tunneling of magnetization in lanthanide single-molecule magnets : Bis(phthalocyaninato)terbium and bis(phthalocyaninato)dysprosium anions. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(19) :2931–2935, 2005.
- [2] H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, H. S. J. van der Zant, C. Romeike, M. R. Wegewijs, L. Zobbi, D. Barreca, E. Tondello, and A. Cornia. Electron transport through single Mn_{12} molecular magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 96(20) :206801–, May 2006.
- [3] 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.
- [4] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J-P. Cleuziou, M. Ruben, and W. Wernsdorfer. Supramolecular spin valves. *Nat Mater*, 10(7) :502–506, July 2011.
- [5] 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.
- [6] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara. Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature*, 383(6596) :145–147, September 1996.
- [7] 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.