HAL
open science

Transistors à molécule unique : des effets Kondo exotiques à la spintronique moléculaire

Nicolas Roch

To cite this version:

Nicolas Roch. Transistors à molécule unique : des effets Kondo exotiques à la spintronique moléculaire. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT : . tel-00456601v2

HAL Id: tel-00456601

https://theses.hal.science/tel-00456601v2

Submitted on 10 Mar 2010

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

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

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Résumé

L'électronique moléculaire, domaine en pleine expansion, se propose de réunir les outils expérimentaux et théoriques propres à trois thématiques : le magnétisme moléculaire, l'électronique de spin, et l'électronique moléculaire.

Le projet de ma thèse ne pouvait se réaliser sans la création préalable d'un transistor dont l'élément central est une molécule unique. Cet objectif a été atteint grâce à l'utilisation de la technique d'électromigration, choix délicat puisque mis en oeuvre dans un cryostat à dilution. Notre objectif était en effet de pouvoir effectuer des mesures à quelques dizaines de milliKelvins, et sous fort champ magnétique [0 à 9 T].

A travers les expériences menées sur des molécules de fullerène, aussi appelées C_{60}, nous avons étudié les interactions électroniques entre un objet de taille nanométrique et des électrodes métalliques.

La combinaison de mesures à très basse température et des propriétés des molécules (niveaux électroniques dégénérés, énergie de charge élevée) a permis d'observer une transition de phase quantique entre deux états magnétiques de symétries différentes. Nous avons également apporté de solides preuves expérimentales quant à l'observation d'un effet Kondo sous-écranté.

La dernière partie de cette thèse a porté sur l'étude du transport électronique à travers l'aimant moléculaire $N@C_{60}$. Celui-ci est constitué d'un atome d'azote placé à l'intérieur d'un fullerène. En effectuant différents types de spectroscopies magnétiques, nous avons quantifié les interactions entre cet atome et les électrons de conduction portés par la cage de C_{60}.

Summary

The aim of molecular spintronic, a rapidly emerging field, is to gather the specific tools, both experimental and theoretical, of different themes : molecular magnetism, spintronic and molecular electronic.

In order to implement my Phd project, we had first to create a transistor in which the central part is a single molecule. This was achieved through the use of the electromigration technique, a difficult choice as implemented in a dilution cryostat. Indeed, our goal was to perform experiments at few tens of milliKelvins, and under high magnetic field [0 to 9 T].

Through experiments with fullerene molecules, also known as C_{60}, we have studied the electronic interactions between a nano-sized object and metallic electrodes. Combining very low temperatures and molecular properties (degenerate electronic levels, high charging energy) allowed us to observe a quantum phase transition between two magnetic states with different symmetries. We also provided strong experimental evidences for the observation of an under-screened Kondo effect.

The last part of this thesis focused on the study of electronic transport through the molecular magnet $N@C_{60}$. It consists of a nitrogen atom located inside a fullerene. By performing different types of magnetic spectroscopies, we quantified interactions between this atom and the conduction electrons carried by the C_{60} cage.

Transistors à molécule unique :
des effets Kondo exotiques à la spintronique moléculaire

2009

Nicolas ROCH

NÉEL institut

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
SCIENCES.TECHNOLOGIE.SANTÉ

cnrs
dépasser les frontières

Transistors à molécule unique :
des effets Kondo exotiques à la spintronique moléculaire

Nicolas Roch

Nanospintronics Group

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Thèse

présentée par

Nicolas ROCH

Pour obtenir le titre de docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1

Spécialité : **Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement**

Transistors à molécule unique : *des effets Kondo exotiques à la spintronique moléculaire*

Date de soutenance : Le 06/11/2009 à Grenoble
Composition du jury :

Michel DEVORET (Rapporteur)
Takis KONTOS (Rapporteur)
Theodoulos COSTI
Serge FLORENS
Philippe LAFARGE
Laurent SAMINADAYAR (Président)
Wolfgang WERNSDORFER (Directeur de thèse)
Franck BALESTRO (Co-directeur de thèse)

Thèse préparée au sein du département NANOsciences (Institut Néel, CNRS Grenoble)
CNRS de Grenoble, BP 166, 25 avenue des martyrs, 38042 Grenoble cedex 09
(Laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier - Grenoble)

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

à Marion

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Remerciements

Pour moi, une thèse est une grande aventure scientifique mais aussi et surtout une expérience humaine. Je tiens donc à remercier les nombreuses personnes que j'ai pu rencontrer durant mes trois années et demi passées au laboratoire Louis Néel, devenu entretemps l'institut du même nom.

Tout d'abord, un grand merci à tous les membres de la jeune équipe *nanospintronique et transport moléculaire* : Cécile Delacour, Cécile Raufast, Stefan Bahr, Clemens Winkelmann pour tout ce que tu m'as appris sur la supra, pour cette conférence inoubliable à Kirchberg, pour ta gentillesse, Romain Vincent pour ton enthousiasme et ta motivation qui ont illuminé ma fin de thèse, Raoul Piquerel pour tes blagues et parce que "si y'a un mec qui a des gros avant-bras ici c'est oit !", Mathias Urdempilleta *a.k.a* bifle parce que pour supporter Raoul il faut forcément être un mec génial, Romain Maurand parce que "force et robustesse" c'est "cainri", Subhadeep Datta for your smile and your always positive mood, Antoine Reserbat-Plantey pour ta disponibilité et parce que grâce à toi je ne regarde plus Powerpoint avec le même oeil, Sébastien Liatard, Adrien Allain, Ngoc-viet Nguyen, Carina Faber, Jarno Jarvinen, la dream team des post-docs : Andrea "Stronzo" Candini, "Chon"-Pierre Cleuziou et Manu "Raman" Lopes pour votre bonne humeur et tous vos conseils de docteurs, Philippe Achatz même si tu es parti très (trop ?) rapidement, les super nanas Laetitia Marty et Nedjma Bendiab pour votre bonne humeur et parce que supporter tous ces hommes ça ne doit pas être facile, Vincent Bouchiat parce que discuter de science ou de tout autre sujet avec toi c'est toujours un plaisir et pour tout ce que tu as fait pour mon projet de thèse et mon stage de Master-2, Edgard Bonet et Christophe Thirion les rois du C-Ansi et enfin les quatre personnes avec qui j'ai interagi de manière plus directe pendant toute cette thèse : Eric Eyraud (même si tu n'es pas complètement dans l'équipe) parce que sans toi je ne sais pas ce que je serais devenu, parce que tu as toujours été disponible pour moi ; Serge Florens (idem mais je te considère presque comme mon troisième encadrant de thèse) pour ta patience lors de nos discussions sur l'effet Kondo, pour ta générosité, pour tout ce que tu as fait pour moi, parce qu'interagir avec toi qui a toujours su se mettre au niveau des expérimentateurs, c'est une chance exceptionnelle ; Wolfgang Wernsdorfer parce que travailler avec toi c'est une expérience inoubliable, parce que tu as réponse à tout et dans tous les domaines, et parce qu'il faut bien le dire, tu es impressionnant pour un jeune thésard et Franck Balestro parce que c'est grâce à toi que j'ai pu faire mes premiers pas dans le monde de la recherche, pour tout ce que tu m'as appris, pour ta profonde gentillesse et toutes tes qualités humaines.

L'ambiance dans le laboratoire était vraiment agréable et ceci grâce à toutes les personnes que j'ai croisées en séminaire, au détour d'un couloir, autour de la machine à café ou avec qui j'ai eu l'occasion de travailler : Olivier Buisson mon parrain de thèse, tous les techniciens sans qui les problèmes de tous les jours deviendraient vite insurmontables : Daniel Lepoittevin le

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

monsieur électronique avec un grand M (ou un grand E c'est selon), Richard Haettel, David "Tacoul" Barral, Denis Maillard, Didier Dufeu, Olivier Exschaw, Patrick Belmain, Julien Michel... ; l'équipe de Nanofab : Thierry Fournier, Thierry Crozes sans qui je serais encore en train de me battre avec le MEB, Christophe Lemmonias, Bruno Fernandez, Khaled Ayadi, Jeff Motte qui a fait de bons progrès au foot mais qui a encore du mal sur des skis ; les dames de l'administration : Véronique Fauvel, Sabine Gadal, Eliane Forêt, Louise Infuso, Marielle Lardato, Martine Lemoine... ; Cécile de la repro qui a toujours été disponible pour imprimer mes posters même (surtout ?) au dernier moment et je ne parle pas des différentes versions du manuscrit de thèse ! Les nombreux thésards et post-docs côtoyés : Yannick "Président" Baines, Pinpin Héron, Fofie Roth, Fabien Bonnet, Pakalou Diener, Florian Martin, Poul Lecocq, Florian Ong, François Mallet, Thibaut Capron, Mathieu Melich, Aurélien Bideaud, Sylvain Hermelin,Romain Thalineau, Oana Bunau, Laetitia Pascal, Sukumar Rajauria, Aurélien Cuche, Alessandro Siria... ; et bien sur tous les permanents qui m'ont aidé à un moment ou à un autre, autant pour des points théoriques qu'expérimentaux : Philippe Gandit, Laurent Levy, Tristan Meunier, Bernard Pannetier, Joël Cibert, Hervé Courtois, Olivier Bourgeois, Denis Feinberg, Mireille Lavagna...

Je tiens à remercier Michel Devoret et Takis Kontos d'avoir pris de leur temps pour lire mon manuscrit et être mes rapporteurs et à Philippe Lafarge, Theo Costi et Laurent Saminadayar pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Un grand merci à Wolfgang, Serge et plus particulièrement Franck pour votre patience et votre rapidité lors des nombreuses relectures et corrections de ce manuscrit. Enfin merci à tous les trois ainsi qu'à Vincent et Antoine pour vos conseils, coups de main et avis toujours très constructifs sur ma présentation orale.

Enfin merci à Benny et Munsch pour votre amitié et votre soutien sans faille même lors des craquages. Merci à tous les amis rencontrés à Grenoble et en Haute-Savoie (j'aurais trop peur d'en oublier) parce que sans vous l'équilibre et la joie de vivre ne seraient pas là. Merci à ma famille et à ma belle-famille pour votre curiosité et votre intérêt pour mon travail, surtout lorsque vous me demandez : "mais alors Nico, ça sert à quoi ce que tu fais ?". Merci à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes choix et qui m'ont permis d'en être ici aujourd'hui. Merci à toi Mat parce qu'avoir un frangin comme toi c'est génial. Enfin merci à toi Coeur pour ta patience, ton soutien, tes remarques toujours pertinentes, ton intérêt pour mon travail/ma passion qu'est la physique bref merci pour tout, pour nous...

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Bases théoriques **13**

1.1 Introduction 13

1.2 Transport à travers un point quantique 14

1.2.1 Le transistor à un électron 14

1.2.2 Discrétisation des niveaux énergétiques d'un îlot 15

1.2.3 Potentiel chimique et transport 16

1.2.4 Diagramme de stabilité et conductance 17

1.2.5 Retrouver le spectre énergétique intrinsèque du point quantique 19

1.3 Au delà de l'effet tunnel séquentiel : cotunneling 20

1.4 L'effet Kondo 23

1.4.1 Introduction 23

1.4.2 Modèle théorique 26

1.4.3 Température Kondo et universalité 28

1.5 Transport à travers un transistor à molécule unique 29

2 Fabrication **31**

2.1 Introduction 31

2.2 Paramètres pour une grille efficace 31

2.3 lithographie optique 35

2.4 lithographie électronique 40

3 Chaîne de Mesure **45**

3.1 Introduction 45

3.2 Une électronique de mesure temps réel : *ADwin* 46

3.3 Testeur sous pointes cryogénique 49

3.4 Mesures dans un réfrigérateur à dilution 51

3.5 Convertisseurs courant-tension 55

4 Mise en oeuvre expérimentale **59**
4.1 Introduction . . . 59
4.2 Electromigration . . . 60
4.2.1 Paramètres importants . . . 60
4.2.2 Les techniques de contrôle . . . 61
4.2.3 Notre technique d'électromigration . . . 66
4.3 Dépôt des molécules . . . 69
4.4 Création du transistor . . . 70
4.4.1 Caractérisation des échantillons . . . 70
4.4.2 Formation de grains d'or . . . 71
4.4.3 Statistique . . . 76

5 Effet Kondo et phénomènes critiques **79**
5.1 État de l'art . . . 79
5.1.1 L'effet Kondo de spin $S = 1/2$ dans les boîtes quantiques . . . 79
5.1.2 Les effets Kondo *exotiques* . . . 85
5.2 Effet Kondo de spin $S = 1/2$ . . . 91
5.2.1 Nos échantillons et leur spécificités . . . 91
5.2.2 Etude en fonction de la température et du champ magnétique . . . 93
5.3 Transition de phase quantique . . . 96
5.3.1 Contrôle de l'état de spin avec la tension de grille . . . 96
5.3.2 Le rôle important du couplage . . . 99
5.3.3 Comportements critiques . . . 104
5.4 Effet Kondo sous-écranté . . . 112
5.4.1 Evolution avec la température . . . 113
5.4.2 Evolution avec la tension de polarisation . . . 115
5.4.3 Effet du champ magnétique . . . 118

6 $N@C_{60}$, vers une véritable spintronique moléculaire **119**
6.1 Présentation de l'échantillon étudié . . . 122
6.2 Spectroscopie magnétique . . . 124
6.2.1 Détermination de la parité de chacun des diamants de Coulomb . . . 124
6.2.2 Détermination de la configuration électronique des états impliqués . . . 127
6.3 Cotunneling et champ magnétique . . . 134
6.4 Anomalie de cotunneling à champ nul . . . 137
6.4.1 Scénario A : anisotropie . . . 138
6.4.2 Scénario B : importance du couplage entre la cage de C_{60} et l'atome d'azote . . . 139
6.5 Conclusion . . . 141

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Conclusion et Perspectives **143**

A Détection synchrone avec ADwin **153**

B Schéma convertisseur I-V **159**

C Les amplificateurs de courant utilisés **161**

D Mesures supplémentaires **163**
D.1 chapitre 5 163
D.2 chapitre 6 164

E Transition de phase quantique dans un point quantique moléculaire **165**

F Observation de l'effet Kondo sous-écranté dans un transistor moléculaire **171**

G Supraconductivité dans un transistor à base de C_{60} unique **175**

H Effet Kondo singulet-triplet hors-équilibre **179**

I Effets Kondo dans un transistor à molécule unique **189**

Bibliographie **193**

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Introduction générale

Electronique moléculaire

Le premier transistor, réalisé il y a plus de soixante ans au *Bell Labs*, mesurait plusieurs centimètres. De nos jours n'importe quel ordinateur possède un processeur qui contient jusqu'à un milliard de transistors. Cette prouesse technologique a été rendue possible grâce à une miniaturisation accrue de ce composant : la séparation entre les électrodes de ces transistors est inférieure à *cinquante nanomètres*. Pour réaliser de tels dispositifs, l'industrie de la micro-électronique utilise des méthodes de fabrication appelées « *Top-Down* » (littéralement du haut vers le bas) : une couche mince de matériau semi-conducteur est déposée, un masque avec des motifs de taille nanométrique est réalisé et enfin une gravure à travers ce masque permet de retirer les parties inutiles. Cette technique a fait ses preuves : elle permet de réaliser, sur une seule et même puce, des centaines de millions de transistors qui fonctionnent quasiment tous et ceci pour des années.

Malheureusement, la miniaturisation atteint maintenant une limite fondamentale : tous les matériaux, à la base de ces transistors (cuivre, silicium, oxides...), sont constitués d'atomes. La taille typique de cette brique élémentaire de la matière est de quelques dixièmes de nanomètres. La limite atomique n'est donc plus très loin. Or, à ces tailles là, les phénomènes physiques sont très différents de ceux observés dans le monde macroscopique : ce sont les lois de la *mécanique quantique* qui prévalent.

En 1974, Avi Aviram et Marc Ratner [1] ont eu l'idée de tirer partie de ces nouvelles propriétés plutôt que d'essayer de les combattre. Ils ont imaginé un dispositif, une diode, basé sur une molécule unique qui possède une partie donneuse, et une autre accepteuse, d'électrons. L'électronique moléculaire était née ! Une diode est un dispositif qui est bloquant sur une plage de tension et qui devient passant à partir d'un certain seuil, fixé par les caractéristiques du matériau utilisé. Le transistor, quant à lui, est plus évolué que la diode. Il permet, grâce à la présence d'une troisième électrode appelée grille, de choisir une valeur arbitraire pour ce seuil. Même si le premier dispositif moléculaire proposé était assez simpliste, l'idée de remplacer la nanoélectronique à base de semiconducteurs (basée sur le concept *Top-Down*) par une électronique moléculaire (basée sur une approche dite « *Bottom-Up* », c'est-à-dire utiliser des briques intrinsèquement nanométriques plutôt que les fabriquer à partir de matériaux

macroscopiques) a beaucoup séduit. D'une part, les limites de la miniaturisation peuvent être repoussées de plusieurs ordres de grandeur et d'autre part, les coûts de fabrication sont énormément réduits puisque les molécules sont synthétisées en très grandes quantités par des procédés chimiques bien maîtrisés et les propriétés d'un dispositif moléculaire (électroniques, optiques, magnétiques,...) peuvent alors être choisies lors de la synthèse de la molécule.

Spintronique Moléculaire

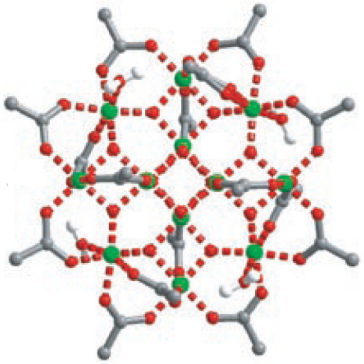


FIGURE 1 *Structure de l'aimant moléculaire* $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$ aussi appelé « Mn_{12} ». Les atomes de manganèse sont représentés en vert, les oxygènes en rouge et les carbones en gris. D'après [2].

Si l'un des attraits de l'électronique moléculaire est de réduire la taille des dispositifs électroniques, l'autre est de tirer parti des propriétés intrinsèques de molécules judicieusement choisies. Une catégorie de molécules, appelées *aimants moléculaires*, possède des caractéristiques uniques et largement étudiées : elles combinent les propriétés magnétiques des aimants macroscopiques avec des effets purement quantiques associés aux systèmes de taille nanoscopique.

Généralement, les aimants moléculaires sont formés d'un coeur magnétique entouré d'une enveloppe formée par des ligands organiques (voir figure 1). Ces ligands peuvent être modifiés pour fonctionnaliser ou accrocher la molécule sur des surfaces variées : les électrodes métalliques, un nanotube de carbone, le substrat, d'autres molécules,... Contrôler les ligands permet également de contrôler les interactions entre les atomes magnétiques présents dans la molécule, mais aussi la taille et les propriétés magnétiques de celle-ci. A basse température les aimants moléculaires possèdent de nombreuses propriétés remarquables : un spin géant (la molécule de Mn_{12} présentée sur la figure 1 possède un spin S=10) qui est orienté selon une direction privilégiée, un hystérésis magnétique, le retournement de l'aimantation par effet tunnel quantique, un temps de relaxation important,...

Le diagramme énergétique typique d'une molécule aimant est représenté sur la figure 2 **a**. Il a la forme d'un double puit dans lequel sont reparties les projections S_z du spin total S. L'aimantation peut se retourner, soit par effet tunnel quantique (flèche bleue) lorsque deux états situés dans des vallées différentes sont en résonance, soit par effet thermique en absorbant/générant des phonons (flèches vertes). Pour minimiser l'influence des phonons et tirer pleinement partie des propriétés quantiques des aimants moléculaires, il est nécessaire de travailler a des températures $T < 1\ K$. Ainsi, le cycle d'hystérésis d'un aimant moléculaire ne présente des marches, causées par le retournement de l'aimantation par effet tunnel quantique,

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

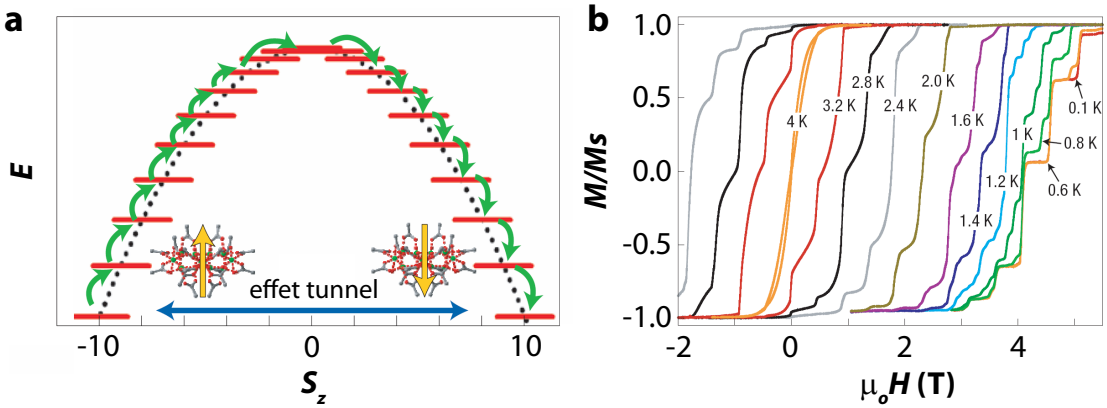


FIGURE 2 ***a*** *Représentation schématique de l'énergie associée aux niveaux S_z d'une molécule aimant possédant un spin $S = 10$ ($S_z = -10, -9, ..., 9, 10$).* ***b*** *Cycle d'hystérésis d'une molécule aimant de Mn_{12} à différentes températures et en balayant le champ magnétique à une vitesse de 2 $mT.s^{-1}$. La figure est tirée du travail de Bogani et Wernsdorfer [2].*

que si la température est suffisamment basse (figure 2 **b**).

Un autre domaine de la physique est très prometteur aussi bien pour les études fondamentales que pour les applications qui en découlent : la spintronique. Elle se propose d'utiliser non seulement la charge de l'électron mais aussi son spin pour réaliser des dispositifs à base de matériaux magnétiques. Réunir dans une seule et même discipline, les idées de la spintronique, les propriétés quantiques des molécules aimants et les solutions technologiques proposées par l'électronique moléculaire, pourrait ouvrir un champ de recherche vaste et excitant : celui de la spintronique moléculaire [2]. Une des directions de ma thèse a été de faire une démonstration de principe de ce qui pourrait être nommé un « *transistor de spin moléculaire* ».

Intéractions électroniques fortes

Les molécules, magnétiques ou pas, présentent un spectre électronique discret, tout comme les atomes. Elles sont considérées comme des objets zéro-dimensionnels, contrairement aux nanotubes de carbone qui sont unidimensionnels, ou encore au célèbre graphène qui possède des propriétés d'objet bidimensionnel. Toutes ces structures sont présentes à l'état naturel. A l'opposé, les technologies issues de la micro-électronique ont permis de fabriquer toutes sortes d'objets à base de semi-conducteurs. Le plus miniaturisé d'entre eux est probablement le point quantique (ou quantum dot) également appelé « *atome artificiel* » [3]. En effet, son spectre électronique discret se comporte comme celui d'une molécule ou d'un atome [4]. Ces systèmes sont énormément étudiés dans le cadre de l'information quantique [5], comme source de photon unique [6] ou encore pour simuler des problèmes reliés à des systèmes macroscopiques [7].

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Effets Kondo exotiques

Cette dernière thématique s'est développée car les paramètres microscopiques d'un point quantique sont très bien contrôlés et ajustables. Le point quantique est alors une sorte de brique élémentaire qui permet de « *construire un hamiltonien sur mesure* ». A l'opposé, les supraconducteurs ou les systèmes d'électrons fortement corrélés ont des propriétés fixées par leur composition ou leur structure. Malgré le « *nez* » que peuvent avoir les physico-chimistes lors de la synthèse de ces matériaux, ces propriétés sont le plus souvent déterminées à posteriori. Ainsi, les points quantiques ont permis de revisiter des problématiques largement étudiées dans les systèmes macroscopiques mais qui étaient à l'arrêt faute de pouvoir mener de nouvelles expériences. L'exemple le plus célèbre est l'étude de l'effet Kondo. Cet effet fut découvert en 1934 [8] puis expliqué théoriquement en 1964 par *Jun Kondo* [9]. Il est causé par l'interaction entre des impuretés magnétiques et les électrons de conduction d'un métal. Il fallu attendre la fin des années 1990 et l'avènement des points quantiques, pour que les paramètres microscopiques de ce modèle puissent être testés et l'universalité de ce phénomène démontrée [10–12]. Pour ceci, les physiciens sont parvenus à mettre en contact une impureté magnétique unique (qui est le point quantique) avec des électrons de conduction (qui proviennent des électrodes qui contactent électriquement le point quantique) et donc simuler le problème Kondo.

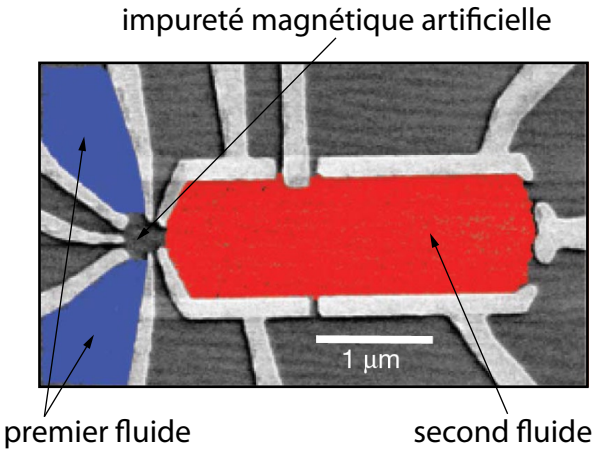


FIGURE 3 *Photographie au microscope électronique à balayage d'un dispositif incorporant un point quantique qui joue le rôle d'impureté magnétique. Celui-ci est connecté à deux types d'électrodes différentes ce qui permet de définir deux fluides électroniques différents (en rouge et en bleu). Cette figure est tirée du travail de Potok et co. [13, 14].*

Le problème Kondo est loin d'être résolu et de nombreuses questions restent en suspens : que se passe-t-il si les impuretés magnétiques n'interagissent plus avec une seule sorte d'electrons de conduction mais avec plusieurs ? Au contraire, si le spin des impuretés est plus grand que celui des électrons de conduction (c'est-à-dire $S_{imp} > 1/2$), quels seront l'amplitude et le type des interactions ? Quel est le résultat de la compétition entre l'effet Kondo et le ferromagnetisme ou la supraconducitivité ?... Ces thématiques peuvent être regroupées sous le nom d'*effets Kondo exotiques*.

Pour tenter de répondre à une de ces questions, l'équipe de *Goldhaber-Gordon* à l'université de *Stanford* a développé un échantillon dont la géométrie est présentée sur la figure 3. Une impureté magnétique artificielle, toujours définie par un point quantique semi-conducteur, a

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

été mise en contact avec deux fluides électroniques différents. Ils ont pu explorer la physique relié à l'effet Kondo sur-écranté [13,14] basée sur une théorie de *Nozières* et *Blandin* vieille de trente ans [15].

Transitions de phase quantique

Un autre problème phare dans le domaine des électrons fortement corrélés est l'étude des transitions de phase non plus thermodynamiques mais quantiques. Les transitions de phase thermodynamiques, comme la transition entre ferromagnétisme et paramagnétisme, sont régies par la température. Dans cet exemple bien connu, le matériau présente une aimantation nulle quand la température est supérieure à une température critique ou température de Curie T_C et une aimantation finie quand $T < T_C$ (figure 4 **a**). Quand le système est proche du point critique ($T \sim T_C$), les fluctuations thermiques sont très importantes et la longueur ξ (qui représente la taille des domaines magnétiques) devient alors très grande.

Si au contraire il est possible de travailler à température suffisamment basse pour que les fluctuations thermiques soient négligeables, un nouveau genre de transitions de phase peut être observé. Dans ce cas, c'est un paramètre non thermique qui permet à la transition de phase d'avoir lieu. Un exemple est la transition de Mott : des particules en interactions (les billes rouges de la figure 4 **b**) sont réparties dans un potentiel périodique (représenté par les boîtes à œufs) et suivant l'amplitude de cette interaction deux phases sont observables. Si elle est faible, c'est l'énergie cinétique des particules qui domine. Celles-ci peuvent se déplacer librement dans le potentiel périodique et nous sommes en présence d'un *état superfluide*. En revanche, si l'interaction entre les particules devient prépondérante, elles se localisent dans le potentiel périodique. Ceci correspond à un *isolant de Mott*. Ce phénomène a notamment été observé pour un gaz de bosons placés dans un réseau tridimensionnel optique [16]. La fonction d'onde de ce système est bien différente dans un cas ou dans l'autre (figure 4 **b**) : le système peut être décrit par une fonction d'onde macroscopique dans le cas du superfluide car les atomes sont délocalisés sur tout le réseau ; ce n'est plus le cas pour l'isolant de Mott puisque les atomes sont localisés. Ce type de transitions de phase est qualifié de quantique (en opposition à thermodynamique) car c'est un paramètre non thermique qui régit la transition et ce sont les fluctuations quantiques (et non pas thermiques) qui permettent au système de transiter d'un état à l'autre.

Une seconde partie de ma thèse a porté sur l'étude du transport en présence d'interactions électroniques fortes. Le système utilisé est bien entendu un transistor moléculaire : celui-ci combine les avantages du point quantique (paramètres microscopiques mesurables et mieux définis que dans un système macroscopique) avec des échelles d'énergie plus grandes et donc plus facilement mesurables. En effet, même si les points quantiques sont qualifiés d'atomes artificiels, une molécule unique restera toujours plus petite. Ainsi, j'ai pu étudié un des effets Kondo exotiques : l'*effet Kondo sous-écranté* et une *transition de phase quantique* à l'échelle

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

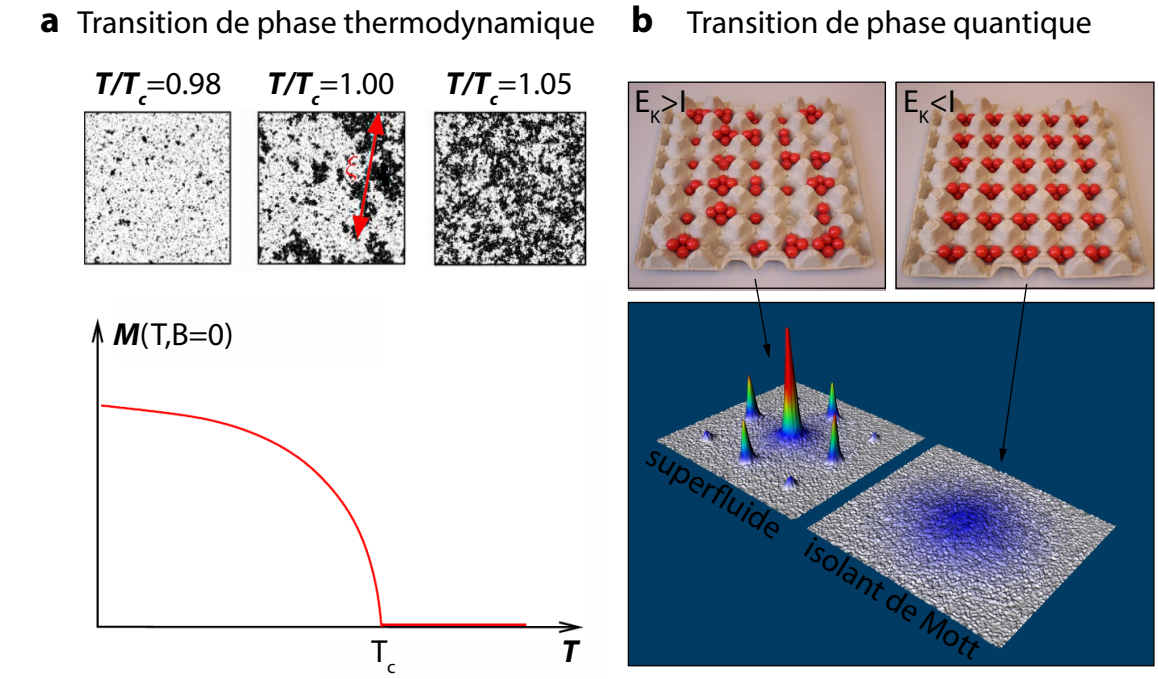


FIGURE 4 ***a*** *Haut : taille et répartition des domaines magnétiques d'un matériau ferromagnétique pour des températures autour de la température de Curie T_C. Bas : aimantation d'un matériau ferromagnétique en fonction de la température ;* ***b*** *Haut : Illustration de la transition de Mott pour un système de bosons (billes rouges) dans une réseau optique périodique (boite d'oeufs). Suivant l'amplitude relative de l'énergie cinétique E_K et de l'interaction entre les particules I, le système peut être dans un état superfluide ou isolant de Mott. Cette figure est tirée du site internet : http ://www.physnet.uni-hamburg.de/hp/bvogt/home.html. Bas : visualisation de la fonction d'onde de ce système dans le cas superfluide et dans le cas isolant de Mott. D'après [16].*

nanométrique.

Connecter une molécule unique au monde macroscopique

Entre les études portant sur la spintronique moléculaire et celles traitant des interactions électroniques fortes, les objectifs scientifiques ne manquent pas pour cette thèse. Mais il manque quand même une pièce centrale au puzzle : comme connecter des molécules uniques ? Cette recette n'a pas été donnée par *Aviram et Ratner*...

De nombreuses méthodes ont été mises en oeuvre pour réaliser ce challenge expérimental. Dans la suite, je me restreindrai à la thématique molecule unique bien que les champs de recherche sur les films, les assemblées de molécules ou encore les nanotubes de carbone (qui peuvent parfois être considérés comme des molécules uniques) soient très dynamiques.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Je présenterai ainsi trois techniques permettant de connecter une molécule unique, puis les comparerai.

Le Microscope à Effet Tunnel

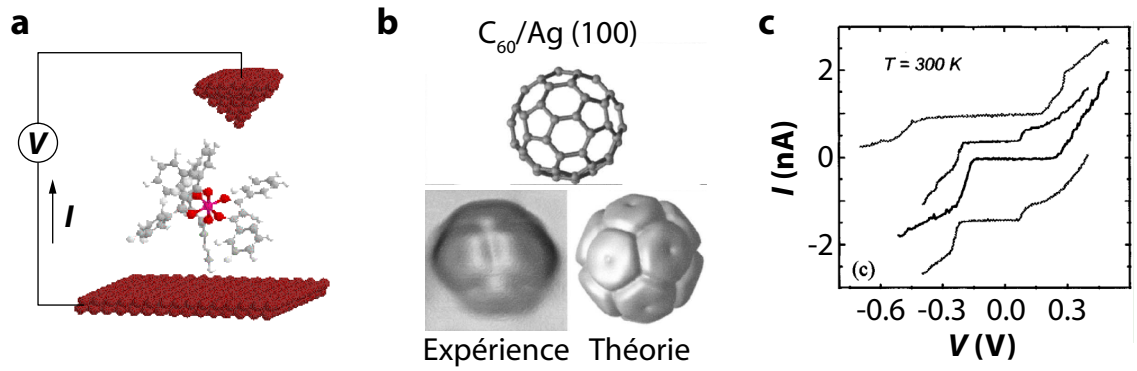


FIGURE 5 ***a*** *Géométrie employée pour la mesure de molécules uniques à l'aide d'un microscope à effet tunnel ;* ***b*** *Comparaison entre des cartes topographiques mesurées et simulées pour une molécule de* C_{60} *déposée sur une surface Ag(100) ;* ***c*** *Courbes* $I(V)$ *mesurées en plaçant de différentes manières la pointe d'un microscope à effet tunnel au dessus d'un* C_{60} *déposé sur une surface d'or recouverte d'une fine couche isolante. Le panneau* ***b*** *est tiré du travail de Lu et co. [17]. Le panneau* ***c*** *est tiré du travail de Porath et co. [18].*

Le développement des techniques de microscopie en champ proche, et plus particulièrement du microscope à effet tunnel (ou *STM*), a permis de réaliser les premiers dispositifs incorporant des molécules uniques [19, 20]. La géométrie employée est la suivante : les molécules sont déposées sur une surface conductrice qui constitue donc la première électrode ; la deuxième électrode est la pointe du microscope (voir figure 5 **a**). Lorsqu'une différence de potentiel V est appliquée entre la pointe et la surface, un courant I peut circuler. Pour une valeur de V, la valeur du courant dépend de la distance entre les deux électrodes mais aussi de la conductance de la barrière tunnel (qui sera bien évidemment modulée par la présence d'une molécule). Il existe deux modes de fonctionnement :

- La tension V est fixée puis la pointe est déplacée au dessus de la surface tout en ajustant la distance pointe-surface pour que le courant I soit constant. Ce mode permet de retrouver la topographie de la surface et donc de « *voir* » la molécule déposée (figure 5 **b**).
- A l'inverse, il est possible de fixer la distance entre la pointe et la molécule. Ensuite, des caractéristiques $I(V)$ sont mesurées ce qui permet de remonter à la conductance et donc aux propriétés électroniques de la molécule (figure 5 **c**).

Nous n'avons pas encore formé un transistor puisque seulement deux électrodes sont présentes mais les propriétés moléculaires commencent à ressortir. Il faut par exemple noter la forte non-linéarité des courbes $I(V)$, qui est associée à l'énergie d'addition de la molécule. De manière

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

simplifiée, cette énergie correspond à la répulsion coulombienne au sein de la molécule.

Les jonctions à cassure

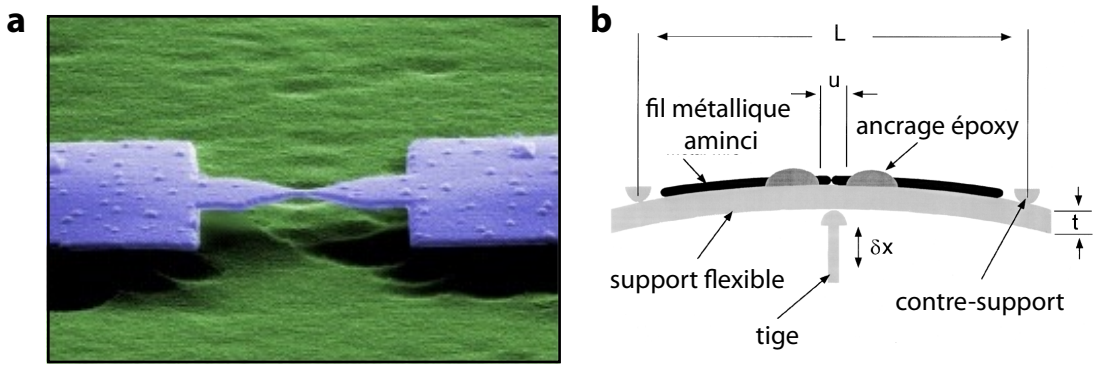


FIGURE 6 ***a*** *Photographie au microscope électronique à balayage d'un fil métallique aminci et suspendu ;* ***b*** *Ce fil est placé sur un support flexible qui peut être déformé en poussant sur une tige. Le panneau* ***b*** *est tiré du travail de van Ruitenbeek et co. [21].*

Cette technique originale a été développée pour réaliser des contacts mono-atomiques ou des conducteurs unidimensionnels [21–24]. Un fil métallique aminci est placé sur un support flexible. En poussant verticalement sur une tige de la valeur δx, un déplacement horizontal de δu est obtenu. Cette valeur est très bien contrôlée ($\delta u/\delta x \sim 10^{-5}$). Il est donc possible d'obtenir soit un conducteur mono-atomique soit un interstice de quelques nanomètres ou nanogap qui peut donc accueillir une molécule unique. Pour mesurer les caractéristiques électriques d'une molécule unique, un interstice large est créé, de nombreuses molécules sont ensuite déposées (généralement en solution) avant que le nanogap soit légèrement refermé [25–27]. Contrairement au STM qui présente une géométrie pointe/plan, cette technique permet de créer des électrodes beaucoup plus symétriques. Récemment, le groupe de Dan Ralph, à l'université de Cornell, a réussi à intégrer une grille à ce dispositif [28–30]. Bien que le couplage entre cette troisième électrode et la molécule soit encore faible, posséder une grille permet d'une part de passer de la diode au transistor et d'autre part de caractériser le dispositif beaucoup plus finement.

L'électromigration

L'électromigration est un phénomène physique bien connu par la communauté de la micro-électronique. Quand la taille des composants est réduite, les densités de courant qui circulent deviennent très importantes. Les électrons, en cédant leur quantité de mouvement aux ions constituant les pistes métalliques, finissent alors par faire diffuser ces derniers. Des interstices de taille nanométrique sont ainsi créés et provoquent donc des défaillances des circuits intégrés.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

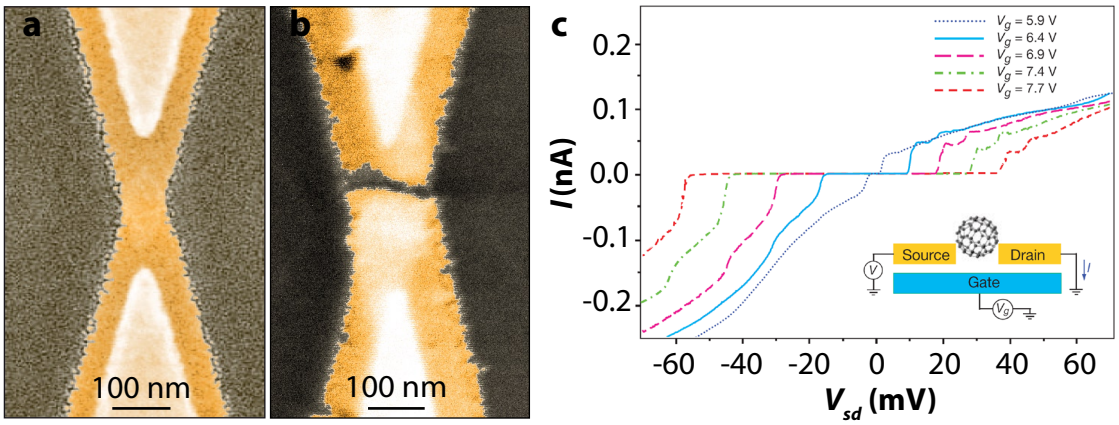


FIGURE 7 ***a*** *et* ***b*** *Photographie au microscope électronique à balayage d'un fil d'or avant et après l'électromigration ;* ***c*** *Caractéristique* $I(V_{sd})$ *d'un transistor moléculaire réalisé grâce la technique d'électromigration. L'insert est une représentation schématique de ce dispositif. Le panneau* ***c*** *est tiré du travail de Park et co. [31].*

Ce phénomène est à éviter pour la micro-électronique mais se révèle extrêmement utile pour répondre au challenge de la connexion d'une molécule unique.

H. Park a eu l'idée de tirer parti de l'électromigration pour réaliser les premiers transistors à molécule unique [31,32]. Pour mettre en oeuvre cette technique, un fil d'or de dimensions nanométriques est déposé sur un substrat de silicium recouvert d'une couche d'oxyde (figure 7 **a**). Ensuite, une tension est appliquée aux bornes de ce fil, réalisant la cassure de celui-ci par électromigration (figure 7 **b**). Si nous réussissons à placer une molécule entre les deux électrodes ainsi créées, nous avons alors fabriqué un transistor qui utilise le silicium comme électrode de grille (voir insert de la figure 7 **c**). Sur la figure 7 **c**, nous voyons que la caractéristique $I(V_{sd})$ présente un plateau pour lequel le courant est bloqué et que la longueur de ce plateau dépend de la tension de grille.

Cette méthode présentent cependant quelques inconvénients. Il est possible de créer des agrégats métalliques dans l'interstice, dont la signature électronique peut ressembler à celle d'une molécule unique. De plus, il est difficile de contrôler précisément la taille du nanogap, sa forme, et le couplage des électrodes à la molécule.

Comparatif des différentes méthodes

Avant de comparer les différentes techniques présentées ci-avant, je tiens à préciser que trois autres méthodes ont été mises en oeuvre pour connecter des molécules uniques :

– A l'université de *Chalmers*, *Kubatkin* et *Danilov* ont réussi à connecter une molécule unique en effectuant plusieurs dépôts métalliques sous-angle pour créer deux électrodes très proches [33–37]. L'avantage de cette approche réside dans le fait que le dépôt des électrodes, le dépôt des molécules et les mesures électriques à 4 K sont effectués dans la

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

même enceinte ce qui permet de garantir un contact métal/molécule optimal puisque le vide n'est jamais cassé. Leur approche permet de plus d'intégrer une grille au dispositif car l'évaporation du métal se fait sur un support en Al/Al_2O_3. L'aluminium sert alors de grille et l'alumine d'oxyde de grille.

– La seconde méthode a été développée au *Laboratoire de Physique de Solides* à Orsay dans l'équipe d'*Hélène Bouchiat* [38]. Pour réaliser un interstice nanométrique, *Kasumov et co.* font croître deux électrodes de tungstène au dessus d'une tranchée définie dans une membrane de Si_3N_4. Les molécules sont ensuite déposées en faisant « *buller* » une solution de solvant+molécule alors que le dispositif décrit précédemment est placé juste au dessus. La jonction moléculaire, puisque située sur une membrane de Si_3N_4, peut être observée à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET). C'est le gros avantage de cette technique.
– Quant à elle, l'approche utilisée au *Weizmann institute of science* est probablement celle qui rentre le plus dans la catégorie des procédés *Bottom-Up* : une molécule est attachée chimiquement (avec des liaisons à base de souffre) entre deux billes d'or, puis l'ensemble est déposé entre deux électrodes préfabriquées et séparées d'une cinquantaine de nanomètres [39].

Un résumé des avantages et inconvénients de chaque méthode est présenté dans le tableau suivant :

méthode	symétrie des électrodes	incorporation d'une grille	mise en oeuvre dans une dilution	remarques
STM	non	non	difficile	Il est possible de « *voir* » la molécule
Jonctions à cassure	moyenne	difficile	oui	couplage molécule/métal ajustable
Electromigration	moyenne	oui	oui	possibilité de créer des billes d'or
Electrodes évaporées	oui	oui	non	contact molécule/métal optimisé
Electrodes tungstène	oui	non	oui	observation possible au MET
Billes d'or	oui	en principe oui	en principe oui	cette méthode n'a été mise en oeuvre qu'une seule fois

TABLE 1 *Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des méthodes utilisées pour connecter des molécules uniques.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Comme je l'ai décrit auparavant, les études menées durant ma thèse ont portées sur des systèmes présentant des *corrélations électroniques importantes* (effets Kondo exotiques, transitions de phase quantique) et des *aimants moléculaires*. Dans un cas comme dans l'autre, des températures inférieures à un Kelvin sont nécessaires pour accéder aux phénomènes physiques intéressants. De plus, nous voulions un dispositif possédant une électrode de grille. Celle-ci permet non seulement de créer un vrai transistor moléculaire, mais aussi d'ajuster finement la position des orbitales moléculaires par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes, et donc de caractériser pleinement ce transistor. Durant ma thèse, nous nous sommes donc logiquement tourné vers l'électromigration comme technique pour contacter une molécule unique.

Plan du manuscrit

La présentation de ce travail de thèse s'articule en six chapitres. Dans le premier chapitre, je rappelle quelques notions importantes pour comprendre le transport électronique à travers une molécule unique. Pour que le transport de charges électriques puisse avoir lieu à travers un si petit objet, il faut adapter le potentiel électrostatique de la molécule vis-à-vis des charges présentes dans son environnement. De plus, de par sa taille, une molécule possède un spectre électronique discret. Un modèle bien adapté pour prendre en compte ces deux aspects est celui développé pour le transport à travers un point quantique. A la fin de ce chapitre je présente aussi les bases théoriques relative à l'effet Kondo.

Dans un second chapitre, je décris les techniques de micro/nano fabrication utilisées durant cette thèse pour réaliser nos échantillons. Malgré le risque de rendre cette partie trop détaillée et donc peu agréable à lire, j'ai voulu insister sur tous les petites détails et les petits « *trucs* », que l'on m'a appris ou que j'ai découvert ces trois dernières années. Le lecteur peut les trouver dans les encadrés noirs, intitulés « *Remarques* ».

Dans le chapitre suivant, je détaille les méthodes utilisées et les précautions à prendre pour réaliser des mesures de courants très faibles et à très basses températures. Plus particulièrement, je présente l'électronique temps réel développée pendant ma thèse. Un testeur sous-pointes cryogénique m'a permis de réaliser des mesures préliminaires à 4 K. Pour les mesures à très basses températures, j'ai utilisé un cryostat à dilution. Pour celui-ci, une attention particulière au filtrage des lignes de mesures a été portée.

Le quatrième chapitre décrit toutes les étapes pour réaliser un transistor à molécule unique : de l'électromigration à la statistique décrivant le taux de succès de cette méthode, en passant par le dépôt des molécules ou les critères qui permettent de s'assurer que nous sommes effectivement en présence d'un transistor moléculaire car il n'est pas possible de « *voir* » la molécule.

Le cinquième chapitre, et le plus conséquent, traite des résultats obtenus sur l'effet Kondo et les phénomènes critiques. Nous verrons que le transistor à molécule unique, fournit une plate-forme expérimentale très intéressante pour étudier ces phénomènes dans lesquels les

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

interactions électroniques jouent un rôle très important. Nous avons pu par exemple observer un effet prédit il y a plus de trente ans par *Nozières* et *Blandin* : l'*effet Kondo sous-écranté* [15].

Le dernier chapitre porte sur l'étude d'un aimant moléculaire très bien connu : le $N@C_{60}$. Cette molécule est formée d'un atome d'azote placé au centre d'une cage de fullerène. Avec des mesures fines de transport, nous avons pu mettre en évidence la présence de l'atome d'azote au sein de cette molécule même si comme nous le verrons, l'interprétation des données expérimentales relative à cette molécule peut être délicate.

Enfin, des résultats préliminaires permettent d'illustrer les perspectives et de conclure cette thèse.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Chapitre 1

Bases théoriques

1.1 Introduction

Lorsqu'un objet conducteur de dimensions réduites est connecté à des réservoirs métalliques, les propriétés de transport de celui-ci sont bien différentes de celles des matériaux massifs. Les électrons étant alors caractérisés par des fonctions d'onde, aux très basses températures, leurs longueurs de cohérence (L_Φ) peuvent devenir plus grandes que l'objet lui-même. Quand $L_{objet} < L_\Phi$, on se trouve dans le régime mésoscopique. La loi d'Ohm n'est alors plus valable et la conductance (ou la résistance) de l'échantillon peut être interprétée comme la transmission de modes électroniques en analogie avec le guide d'onde optique. La conductance est donnée par la formule de Landauer-Buttiker [40, 41] :

$$G = \frac{e^2}{h} \sum_{k,\sigma} T_{k\sigma} \tag{1.1}$$

où $\frac{e^2}{h}$ est nommé *quantum de conductance* et les $T_{k\sigma}$ représentent les probabilités de transmission de chacun des modes. L'index (k) et la dégénérescence en spin (σ) de ces modes dépendent du conducteur. Par exemple, un nanotube de carbone métallique possède deux modes orbitaux dégénérés en spin. Si les contacts entre les électrodes métalliques sont parfaits et si le nanotube ne possède pas de défaut, la conductance atteint alors un maximum égal à $\frac{4e^2}{h}$.

Cependant, les contacts entre le monde macroscopique des électrodes et celui uni- ou zéro-dimensionnel d'une molécule n'est jamais parfait lors d'une expérience. Il est très rare, voir impossible, qu'un des nombreux modes des électrodes possède la même symétrie que ceux de la molécule. La formule 1.1 doit donc être adaptée car on ne peut plus considérer que les contacts ont une transmission de l'ordre de l'unité et que la conductance est uniquement définie par la valeur des coefficients $T_{k\sigma}$. La situation plus réaliste est celle d'un conducteur couplé aux réservoirs par des barrières tunnels de transmission inférieure à un. Un modèle bien adapté pour décrire cette situation est celui développé pour les boîtes quantiques. Il est tout à fait possible de l'étendre pour décrire le transport électronique à travers des molécules uniques.

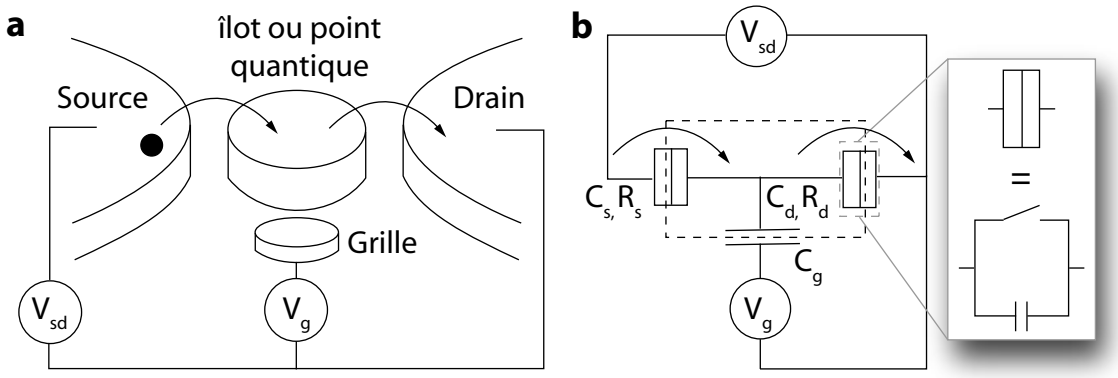


FIGURE 1.1 ***a*** *Schéma représentant un îlot couplé à un drain, une source ainsi qu'à une électrode de grille ;* ***b*** *modèle électrique équivalent, le couplage à la grille est purement capacitif alors que le couplage aux électrodes drain et source se fait par l'intermédiaire de jonctions tunnels qui sont caractérisées par un interrupteur (qui peut être ouvert ou fermé ce qui en moyenne lui confère une résistance R) et une capacité (insert).*

Dans les deux cas, le courant va circuler à travers un objet de basse dimensionnalité dont la densité électronique peut être contrôlée par une électrode de grille.

Dans une première partie, je rappellerai donc les concepts de base de l'électronique à un électron, du blocage de Coulomb, du transport à travers les niveaux discrets d'un point quantique ainsi que ceux de l'effet Kondo. Je présenterai ensuite de quelle manière nous pouvons adapter ces résultats au transport quantique à travers une molécule unique.

1.2 Transport à travers un point quantique

1.2.1 Le transistor à un électron

Il s'agit du circuit de base de l'électronique à un électron. Considérons un îlot couplé à trois electrodes (figure 1.1 **a**). L'îlot est séparé des électrodes source et drain par des jonctions tunnel. Il est couplé à la troisième électrode par l'intermédiaire d'une capacité de grille. Le transport d'électrons ne peut donc se faire qu'entre la source et le drain. La troisième électrode sert à ajuster le potentiel chimique de l'îlot vis-a-vis de celui des electrodes source et drain.

Une jonction tunnel est constituée d'un interrupteur (caractérisé par une résistance R_t) en parallèle avec une capacité (voir l'insert de la figure 1.1 **b**). De part la répulsion coulombienne entre les électrons déjà présents dans cette boîte et les électrons entrant, une échelle d'énergie discrète apparaît, communément nommée énergie de charge E_C. Cette dernière n'est pas reliée au spectre énergétique de l'îlot et s'écrit sous la forme :

$$E_C = \frac{e^2}{C_\Sigma} \text{ avec } C_\Sigma = C_s + C_d + C_g \tag{1.2}$$

Si l'énergie thermique est négligeable devant cette énergie de charge (c'est-à-dire $k_B T \ll E_C$),

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

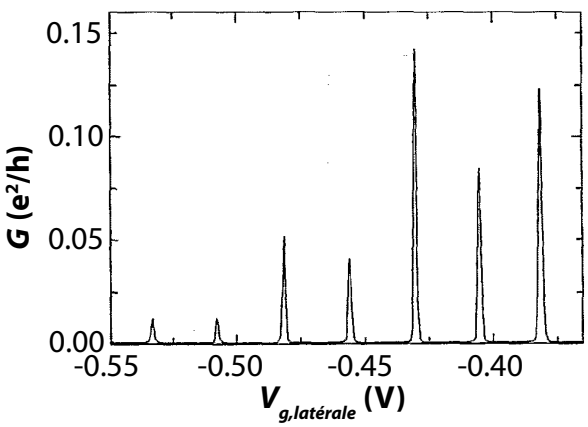


FIGURE 1.2 *Conductance d'un transistor à un électron en fonction de la tension de grille. Des pics de conductance sont observés lorsque la dégénérescence entre les états de charge N et $N+1$ est atteinte. Ils sont appelés pics ou oscillations de Coulomb. L'espace entre deux pics est appelé vallée de Coulomb. Ces mesures tirées de [3] sont effectuées à $T = 15\ mK$ et $V_{sd} = 18.5\ \mu V$.*

et l'opacité des barrières tunnel grande devant le quantum de resistance (c'est-à-dire $R_t \gg h/e^2 = 25.8\ k\Omega$), alors la charge dans l'îlot est quantifiée. Cette énergie provient simplement d'effets capacitifs entre l'îlot et son environnement.

Les potentiels appliqués sur les trois électrodes (V_s, V_d et V_g) peuvent varier continûment alors que la charge est, quant à elle, quantifiée. Le contrôle de la circulation des électrons à travers l'îlot est réalisable en modifiant les trois potentiels afin que l'énergie d'un îlot contenant N électrons soit égale à celle d'un îlot en contenant $N+1$ [42]. La charge oscille alors entre N et $N+1$ et les électrons circulent un par un. Ceci peut par exemple être réalisé en fixant V_s et V_d et en balayant la tension V_g. Pour certaine valeurs de tension de grille, la dégénérescence entre N et $N+1$ est atteinte. Des pics de conductance (ou de courant) sont alors observés comme décrit sur la figure 1.2. C'est pour cette raison que ce système est défini sous l'appellation « transistor à un électron » ou « Single Electron Transistor » (SET) [3, 42]. Il existe aussi des régions de l'espace (V_s, V_d, V_g) dans lesquelles cette dégénérescence énergétique entre N et $N+1$ électrons n'est pas réalisée. Dans ce cas, aucun courant ne circule et le nombre de charges est fixé. L'îlot est dans le régime de *blocage de Coulomb*.

1.2.2 Discrétisation des niveaux énergétiques d'un îlot

Diminuant la taille de l'îlot, si celle-ci devient comparable ou inférieure à la longueur caractérisant le confinement quantique des électrons dans une boîte, c'est-à-dire la longueur d'onde de Fermi, on assiste à une quantification des niveaux d'énergie. Dans ce cas, l'îlot est appelé point quantique ou Quantum Dot (QD), car il est raisonnable de considérer que les électrons sont confinés dans les trois dimensions : nous sommes en présence d'un objet de dimension zéro. Dans l'approximation de la boîte quantique parallélépipèdique, une nouvelle condition de quantification par rapport au blocage de Coulomb est alors atteinte :

$$\Delta E = \frac{\hbar}{2m}\left[\left(\frac{n_x\pi}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y\pi}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z\pi}{L_z}\right)^2\right] \text{ si } k_BT \ll \Delta E \tag{1.3}$$

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

où L_x, L_y et L_z représentent les dimensions de la boîte selon les axes x, y et z, et n_x, n_y et n_z sont des entiers. Les électrons sont désormais localisés sur ces niveaux et ne peuvent plus transiter d'un niveau à un autre de par l'énergie thermique (si $k_BT \ll \Delta E$). Ces points quantiques ont été réalisés pour la première fois à partir de gaz d'électrons bidimensionnels obtenus avec des hétérostructures latérales GaAs/AlGaAs [3].

Ce potentiel de confinement 0D peut être artificiel comme dans le cas des points quantiques à base de semiconducteurs (au départ les électrons sont confinés en deux dimensions puis avec des grilles électrostatiques, ce confinement est augmenté), ou les nanotubes de carbone (ce sont au départ des objets 1D qui deviennent 0D quand ils ont une longueur finie). En revanche, les molécules ou les atomes sont, de par leurs caractéristiques géométriques, des points quantiques par définition.

1.2.3 Potentiel chimique et transport

Intéressons-nous maintenant au transport électronique à travers de tels objets. Pour ajouter un électron dans cette boîte quantique, il faut que celui-ci possède l'énergie nécessaire afin d'accéder à un niveau discret de la boîte, mais également l'énergie suffisante pour combattre l'effet de répulsion coulombienne. Il est, pour cette raison, pratique et essentiel de définir le potentiel chimique, qui se définit par l'énergie minimum pour ajouter le $N^{\text{ième}}$ électron dans la boîte. Si on note $U(N)$ l'énergie totale pour N électrons dans la boîte, alors le potentiel chimique s'écrit sous la forme :

$$\mu(N) = U(N) - U(N-1) \tag{1.4}$$

Cette formule a peu d'intérêt pratique car il faudrait pouvoir calculer $U(N)$ et $U(N-1)$ ce qui n'est pas aisé. Cependant, si on considère le cas idéal où les niveaux énergétiques discrets ne varient pas avec le nombre d'électrons présents dans la boîte, et que de plus, on continue de modéliser les interactions coulombiennes par des capacités comme pour le SET, alors le potentiel chimique s'écrit [43] :

$$\mu(N) = e^2\frac{N - N_o - 1/2}{C_\Sigma} - e\left(\frac{C_g}{C_\Sigma}V_g + \frac{C_s}{C_\Sigma}V_s + \frac{C_d}{C_\Sigma}V_d\right) + E_N \tag{1.5}$$

avec N la charge du point quantique, et N_o un décalage de charge qui apparaît sur l'îlot pour $V_g = V_s = V_d = 0$, car l'environnement d'un tel système n'est jamais neutre. Les termes C_gV_g, C_sV_s et C_dV_d varient continûment et représentent la charge sur le point quantique induite par la tension drain-source (par l'intermédiaire de C_s et C_d) et par la tension de grille (par l'intermédiaire de C_g). Le troisième terme de l'équation 1.5 est l'énergie du niveau discret occupé par le $N^{\text{ième}}$ électron. L'écart $\Delta E = E_N - E_{N-1}$ entre chacun de ces niveaux peut être constant ou non suivant le système étudié.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Nous remarquons que si $V_g = V_s = V_d = 0$, $N = N_o = 0$ et que le spectre énergétique de l'îlot seul est continu (c'est-à-dire $\Delta E = 0$), on retrouve bien l'énergie de charge $e^2/2C_\Sigma$ décrite dans le paragraphe 1.2.1. Il est ainsi possible de tracer un diagramme représentant les potentiels chimiques de notre système (voir figure 1.3). Ces niveaux discrets sont séparés par l'*énergie d'addition* définie par :

$$E_{add} = \mu(N) - \mu(N-1) = E_C + \Delta E \tag{1.6}$$

Cette énergie est donc la somme de deux parties distinctes : une partie purement électrostatique (l'énergie de charge décrite dans le paragraphe 1.2.1) et une partie reflétant directement le spectre énergétique du point quantique mesuré (comme expliqué dans le paragraphe 1.2.2). Il faut noter que si on ajoute successivement deux électrons sur le même niveau, en cas de dégénérescence de spin ou orbitale par exemple, alors $\Delta E = 0$.

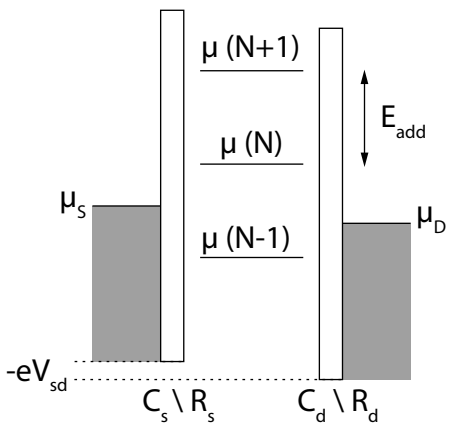


FIGURE 1.3 *Représentation schématique des potentiels chimiques du point quantique couplé à un drain et à une source par l'intermédiaire de jonctions tunnels caractérisées par une résistance et une capacité. La grille n'est pas représentée.*

1.2.4 Diagramme de stabilité et conductance

Appliquons maintenant une différence de potentiel entre le drain et la source. Une « *fenêtre* » de potentiel est ainsi ouverte, sa largeur étant donnée par la formule : $-|e|\,V_{sd} = \mu_s - \mu_d$ (voir figure 1.3). Appliquer une tension sur la grille permet de translater continûment les potentiels chimiques du point quantique. Comme décrit au paragraphe 1.2.1, pour que les électrons circulent, il faut que $U(N) = U(N-1)$. Autrement dit, le système peut outrepasser le phénomène de blocage de Coulomb, et un courant va ainsi circuler entre la source et le drain quand un niveau du point quantique, définit par son potentiel chimique, sera aligné entre μ_S ou μ_D. Comme décrit à la figure 1.4, il existe quatre situations différentes pour lesquelles le seuil de circulation du courant est atteint. On voit alors se dessiner des zones pour lesquelles le transistor est bloqué et d'autres pour lesquelles il est passant. Les zones bloquées sont appelées *diamants de Coulomb*. A la jonction de deux diamants, $\mu_{point\ quantique}$ est aligné avec μ_s et μ_d. Un courant va donc circuler même si V_{sd} est infiniment petit. On appelle ces points particuliers *points de dégénérescence de charge*.

Le potentiel chimique dépend linéairement des tensions V_{sd} et V_g (formule 1.5). Ainsi, en mesurant les pentes de ces diamants, il est possible de remonter aux valeurs des capacités C_g,

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

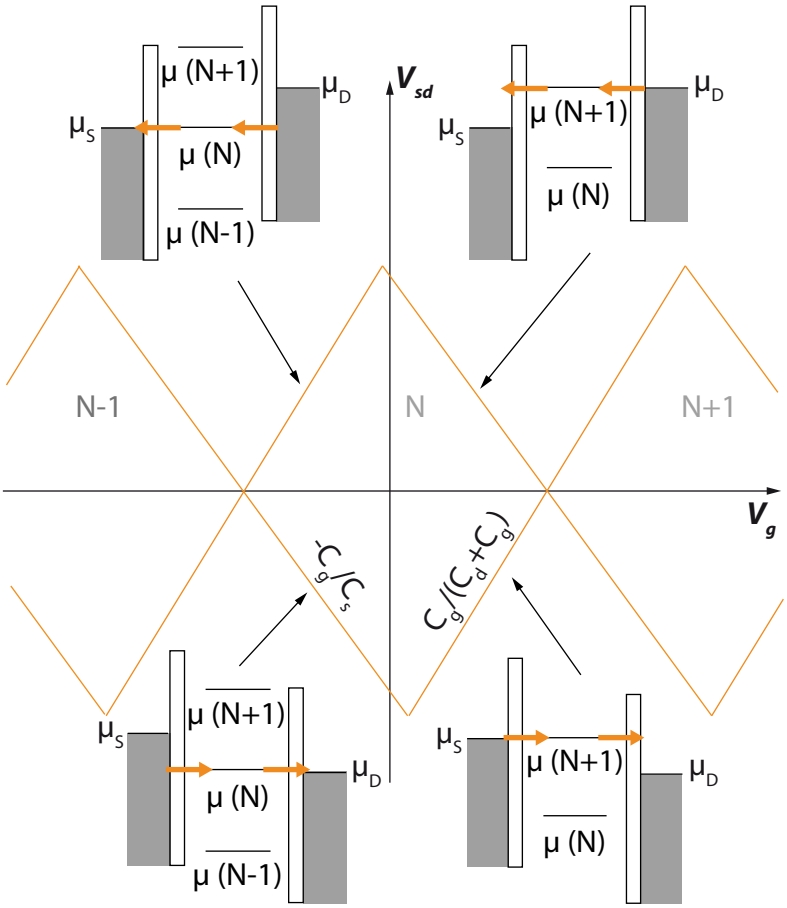


FIGURE 1.4 *Diagramme de stabilité d'un point quantique. Pour qu'un courant circule à travers ce point quantique, il faut sortir du régime de blocage de Coulomb. La représentation la plus adéquate est celle du potentiel chimique. Dans ce modèle, les électrons commencent à traverser l'îlot un par un à partir du moment où un potentiel chimique vient s'aligner avec μ_S ou μ_D.*

C_s et C_d [28, 44] avec les formules suivantes :

$$\text{pente descendante } = -C_g/C_s \tag{1.7a}$$

$$\text{pente ascendante } = C_g/(C_d + C_g) \tag{1.7b}$$

Il manque cependant une équation afin de déterminer entièrement ces trois paramètres. Pour ceci, il est de nécessaire de mesurer un diamant de Coulomb en entier et même plusieurs diamants dans la plupart des cas [45]. Si l'énergie d'addition n'est constituée que de l'énergie de charge ($\Delta E = 0$ car il y a une dégénérescence dans le système ou alors $\Delta E \ll E_C$), la taille du diamant nous donne $E_C = \frac{e^2}{2(C_g+C_s+C_d)}$. Si le diamant est bien symétrique ($C_s = C_d$), la taille du diamant est alors donnée directement par la demi-hauteur du diamant selon l'axe V_{sd}. Si ce n'est pas le cas, il faut mesurer l'écart ΔV_g entre deux points de dégénérescence successifs sur l'axe horizontal, et alors $E_C = eC_g\Delta V_g/C_\Sigma$. Si on ne peut pas négliger ΔE ou

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

si on ne peut pas mesurer un diamant en entier car l'énergie d'addition est trop grande, on ne pourra obtenir que le rapport des capacités et une estimation minimale de E_C.

1.2.5 Retrouver le spectre énergétique intrinsèque du point quantique

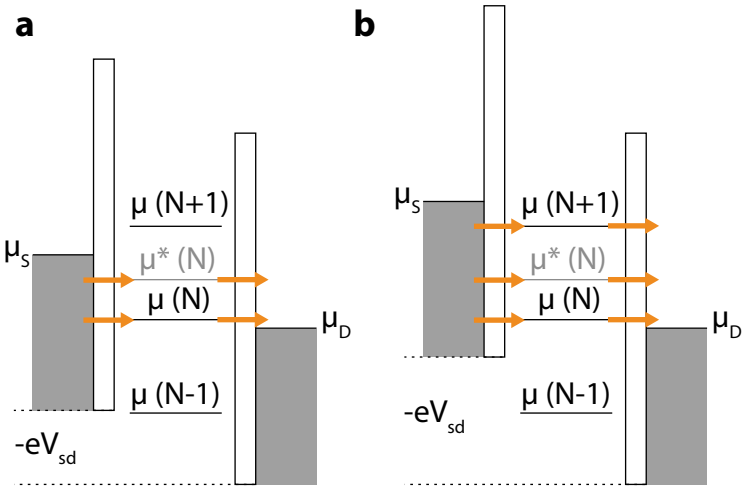


FIGURE 1.5 ***a*** *Si on ne considère plus seulement les transitions entre les différents états fondamentaux ($\mu(N)$), mais aussi celles impliquant des états excités ($\mu^*(N)$) du point quantique, alors pour une fenêtre de polarisation de largeur donnée, plusieurs chemins sont disponibles pour le courant ;* ***b*** *Si la valeur de la polarisation est encore augmentée et que le potentiel chimique correspondant à l'état de charge suivant ($\mu(N+1)$) rentre alors dans la fenêtre, deux électrons traverseront le point quantique.*

Jusqu'à maintenant nous avons considéré les effets capacitifs dûs à l'environnement du point quantique ainsi que le caractère discret de son spectre énergétique intrinsèque. Mais nous ne nous sommes intéressés jusqu'à présent qu'au transport entre les différents états fondamentaux. De nombreuses excitations sont présentes dans ce genre de systèmes. Pour observer ces « *états excités* », il faut augmenter suffisamment V_{sd} pour qu'ils se situent dans la fenêtre de potentiel (voir figure 1.5.a). Augmentant V_{sd}, les électrons ont alors la possibilité d'emprunter différents « *chemins* », par l'intermédiaire des différentes excitations. Ainsi, une variation d'intensité du courant est généralement mesurée. L'amplitude de celle-ci dépend des couplages respectifs de chacun des niveaux avec la source et le drain. Une mesure des variations du courant en fonction de V_{sd} nous permet de réaliser une spectroscopie des niveaux énergétiques discrets du point quantique. Par la suite, je présenterai une méthode simple pour retrouver ce spectre [5]. Avant de détailler le transport à travers les états excités d'un point quantique, il faut noter que si la valeur de la polarisation devient plus grande que l'énergie d'addition, alors deux électrons peuvent tunneler simultanément à travers l'îlot (voir figure 1.5.b). En effet, le potentiel chimique $\mu(N+1)$ entrant à son tour dans la fenêtre,

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

le premier électron aura deux chemins disponibles ($\mu(N)$ ou $\mu^*(N)$) et le second un seul ($\mu(N+1)$). Le nombre d'électrons sur le point quantique va alors alterner entre $N-1$, N et $N+1$.

Le terme *états excités* étant assez vaste, il est donc important de choisir une convention. Le but étant de réaliser la spectroscopie du point quantique, je pense qu'il est plus judicieux d'appeler état excité, un niveau énergétique d'un état de charge donné (figure 1.6 **a**). Parfois, ce terme fait référence à une transition entre un état fondamental d'un état de charge donné et un état excité de l'état de charge suivant (par exemple le potentiel chimique $\mu^*(N)$ de la figure 1.5). La figure 1.6 est une représentation schématique des diagrammes de stabilité typiques mesurés expérimentalement :

- Les deux états de charge participant au transport sont représentés, ainsi que leurs niveaux énergétiques associés. Il faut ensuite ajouter les transitions envisageables ou non, selon les règles de sélection par exemple (figure 1.6 **a**).
- Les potentiels chimiques associés à chaque transition doivent alors être calculés et classés les uns par rapport aux autres (figure 1.6 **b**).
- Afin de tracer le diagramme de stabilité (figure 1.6 **c**), il faut commencer par les lignes correspondant à la transition entre les deux états fondamentaux ($EF(N)$ vers $EF(N+1)$). Les pentes sont données par les rapports des capacités (figure 1.4). Sur l'axe horizontal, les potentiels chimiques sont placés dans l'ordre définit précédemment. Il suffit alors de tracer des droites parallèles aux précédentes pour chaque potentiel chimique.

La ligne noire (transition $EF(N)$ vers $EF(N+1)$) donne le seuil à partir duquel le courant circule. Sous cette ligne, le dispositif est bloqué (blocage de Coulomb), alors qu'au dessus un courant circule (effet tunnel séquentiel). Même si les lignes orange et verte sont parfois situées à tension de polarisation plus faible (elles sont alors en pointillé), les électrons sont bloqués car la charge est fixée. De par ce diagramme, la spectroscopie du point quantique peut être réalisée : si une ligne parallèle au bord du diamant de Coulomb s'arrête à l'état de charge N alors c'est une transition impliquant un état excité de cet état de charge. Ceci est vrai quelque soit N et on peut facilement trouver la valeur $\Delta E(N)$ (voir figure 1.6.c). Finalement, il faut noter qu'il n'a pas été pris en compte les transition EE(N) vers EE(N+1) car généralement le temps de relaxation entre ces niveaux est plus court que le temps associé à l'effet tunnel séquentiel [5].

1.3 Au delà de l'effet tunnel séquentiel : cotunneling

Dans la partie précédente, j'ai présenté le transport à travers un point quantique en m'appuyant uniquement sur l'effet tunnel séquentiel, c'est-à-dire le transport à travers des *états réels*. Dans le cas où le couplage aux électrodes est faible ($R_s, R_d > 1\ M\Omega$), seuls ces événements qui sont énergétiquement autorisés ont lieu. Si maintenant le couplage est intermédiaire

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

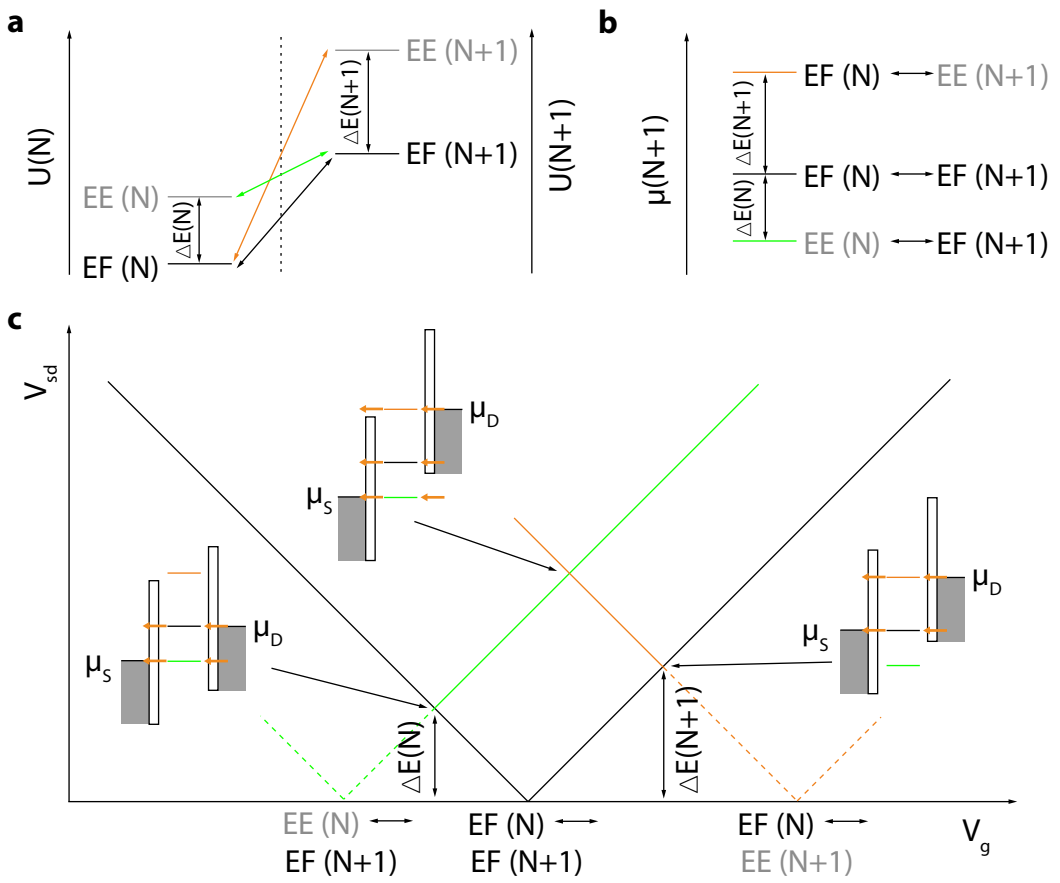


FIGURE 1.6 ***a*** *Diagramme représentant les différents niveaux d'énergie pour N et N+1 électrons sur le point quantique ; les flèches de couleur représentent les différentes transitions possibles entre les états fondamentaux (EF) et les états excités (EE)* ***b*** *Les transitions décrites dans* ***a*** *sont représentées sous forme de potentiels chimiques. On peut remarquer que la transition EE(N) vers EF(N+1) présente un potentiel chimique plus bas que la transition entre les deux états fondamentaux ;* ***c*** *Diagramme de stabilité déduit de l'analyse des potentiels chimiques. On voit que même si le potentiel chimique associé à la transition EE(N) vers EF(N+1) est le plus petit, le seuil de circulation du courant est bien donné par la transition entre EF(N) vers EF(N+1).*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

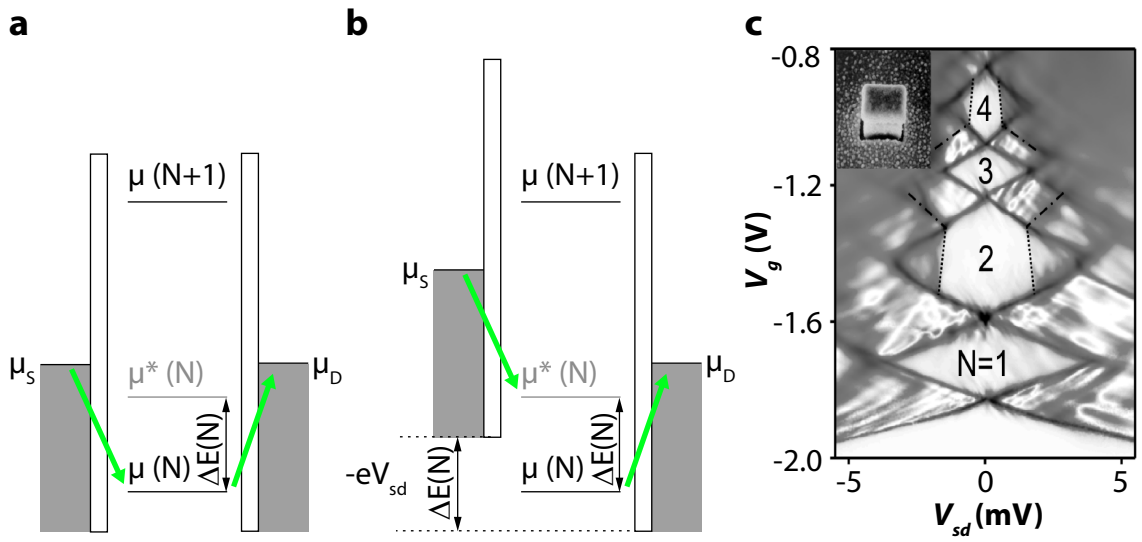


FIGURE 1.7 *Schémas représentant les processus de cotunneling élastique* **a** *et inélastique* **b**. *Pour différencier l'effet tunnel séquentiel du cotunneling, les événements virtuels sont représentés avec des flèches vertes ;* **c** *Diagramme de stabilité d'une boîte quantique semi-conductrice verticale : la conductance différentielle est mesurée en fonction des tensions source-drain et grille. Des régions de faible conductance, appelées « Diamants de Coulomb », apparaissent. A l'intérieur de ces diamants, l'effet tunnel séquentiel est interdit mais le transport électronique peut avoir lieu grâce au cotunneling. Celui-ci peut être élastique (ce qui augmente la conductance à l'intérieur du diamant de Coulomb) ou inélastique et n'est alors observable que si* $|eV_{sd}| > \Delta E$ *et se manifeste par une marche de conductance dans le diamant (comme souligné par les traits pointillés horizontaux dans les diamants* $N = 2$ *et* $N = 4$*). La figure* **c** *est tirée du travail de de Franceschi et co. [46]*

($1\ M\Omega > R_s, R_d > h/e^2$), il n'est plus possible de négliger les *états virtuels*, c'est-à-dire des processus qui sont énergétiquement interdits. Le transport à travers le point quantique peut alors se faire différemment. Contrairement au cas de l'effet tunnel séquentiel (un électron rentre dans l'îlot puis ressort), pour ces processus d'ordre plus élevé, le transport est cohérent et a lieu en un seul et unique processus quantique. Ces événements sont appelés *cotunneling* car en réalité deux électrons sont impliqués. L'image la plus simple consiste à dire qu'un électron rentre dans le point quantique alors qu'un autre ressort de ce même point quantique simultanément (à l'inégalité d'Heisenberg près). Il existe donc un court instant durant lequel il y a un électron en trop sur l'îlot, d'où l'appellation de *processus virtuel*. Le « *coût* » en énergie d'un tel processus est proche de l'énergie de charge puisqu'une charge en plus de ce qui autorisé par le blocage de Coulomb est ajoutée.

Deux différents cas de *cotunneling* peuvent être distingués [47]. Celui pour lequel l'électron entrant prend la place de l'électron sortant est appelé *cotunneling élastique* (figure 1.7 **a**). Il

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

est aussi possible que l'électron entrant arrive sur un autre niveau séparé du premier par ΔE, il faut alors payer la différence de potentiel chimique ce qui est généralement fait en appliquant un tension $|eV_{sd}| > \Delta E$ comme décrit sur la figure 1.7 **b**. Nous sommes alors en présence de *cotunneling inélastique* car une énergie finie doit être apportée au système. Il n'y a cependant pas de dissipation d'énergie au niveau du point quantique (création d'un photon, d'un phonon...) [46] car lors de l'événement suivant, cet électron qui se situait sur un niveau excité va ressortir et un autre électron va rentrer sur le niveau fondamental. La dissipation a ainsi lieu au niveau des contacts.

Expérimentalement (voir figure 1.7 **c**), le cotunneling élastique cause une augmentation de la conductance dans une région où le transport est interdit par le blocage de Coulomb (intérieur du diamant de Coulomb), et ceci, quelque soit la valeur de la tension de polarisation. Quant à lui, le cotunneling inélastique se manifeste par une marche dans la conductance différentielle. Cette marche apparaît quand la tension source-drain permet de combler la différence de potentiel chimique entre les deux niveaux impliqués dans ce processus, c'est-à-dire quand $|eV_{sd}| > \Delta E$.

1.4 L'effet Kondo

1.4.1 Introduction

Dans les paragraphes précédents, j'ai présenté le transport à travers une boîte quantique dans le cas d'un couplage faible, avec l'effet tunnel séquentiel et le blocage de Coulomb, et d'un couplage intermédiaire, avec le transport qui a lieu grâce au cotunneling. Parmi les différentes possibilités de cotunneling, il existe un cas bien précis qui peut sembler anecdotique au départ mais qui en fait a été énormément étudié dans les boîtes quantiques depuis plus de dix ans. C'est le cas pour lequel le point quantique possède un spin non nul dans son état fondamental. Cette situation est par exemple rencontrée s'il y a un nombre impair d'électrons dans la boîte. Le dernier niveau discret est ainsi occupé par un seul électron et dans ce cas, la boîte possède un spin $S = 1/2$. Le transfert d'un électron entre les électrodes peut alors être accompagné du renversement du spin de cet électron (ou *spin-flip*), et simultanément, du renversement du spin de la boîte. Cette possibilité de cotunneling avec spin-flip est appelée *effet Kondo* et peut être reliée à des études menées dans les métaux depuis les années 1930.

La résistivité électrique des métaux à hautes températures est dominée par les interactions entre électrons et phonons. A plus basse température, ce sont les interactions entre les électrons eux-mêmes qui deviennent prépondérantes. Enfin, à très basse température, la résistivité sature et sa valeur est donnée par la diffraction des électrons sur des défauts cristallins du matériau (voir figure 1.8 **a**). Dans les années 1930, des chercheurs observèrent que dans le cas de l'or, cette résistivité pouvait remonter en dessous de 10 K [8]. Cette observation n'a été expliquée qu'en 1964 par Jun Kondo [9]. Son modèle est basé sur un couplage antiferromagnétique entre

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

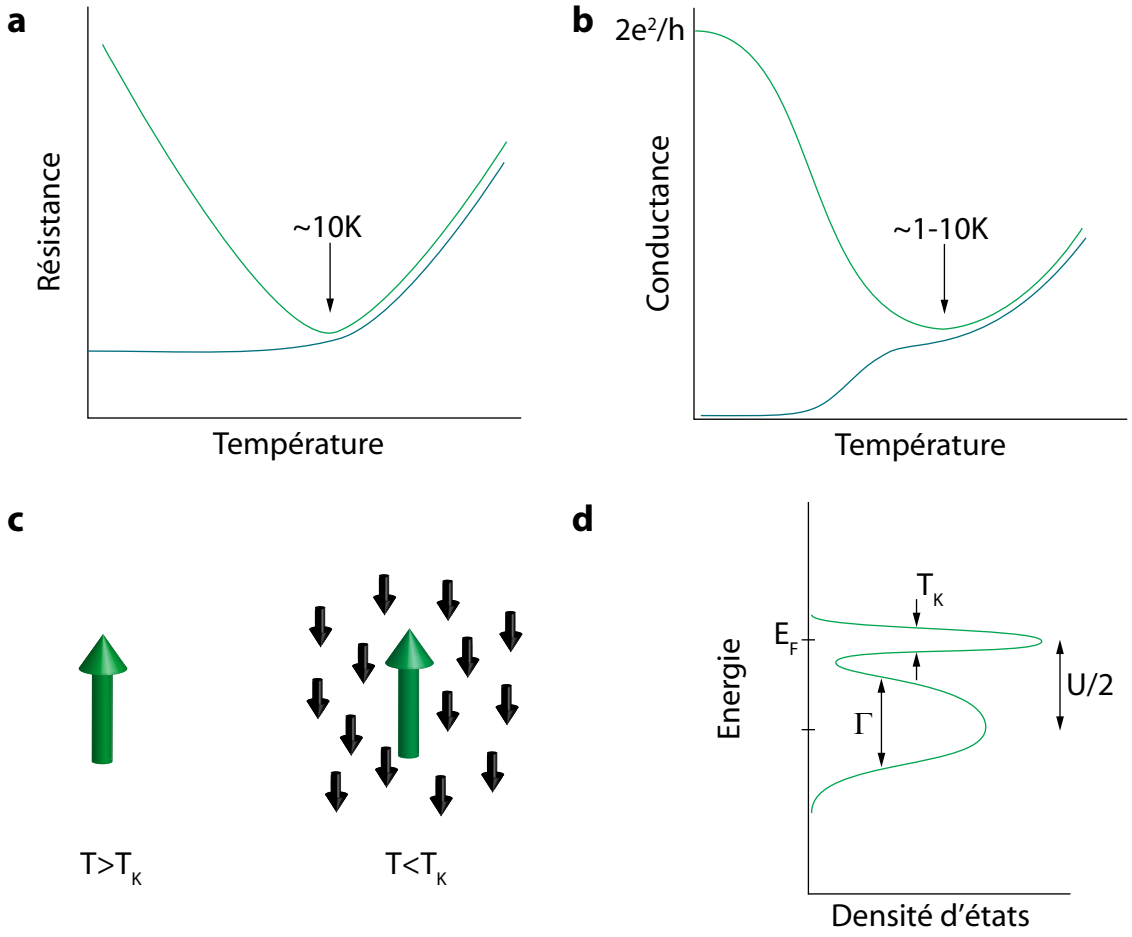


FIGURE 1.8 ***a*** *Evolution de la résistance d'un métal avec la température. Pour un métal pur (courbe bleue), elle sature à basse température à cause de la diffraction sur les défauts cristallins du matériau. En revanche, pour un métal contenant des impuretés magnétiques comme du cuivre contenant du cobalt par exemple (courbe verte), la résistance augmente en dessous de* 10 K *à cause de l'effet Kondo ;* ***b*** *Pour une boîte quantique, la conductance diminue avec la température à cause du blocage de Coulomb (courbe bleue). Si la boîte contient une impureté magnétique (courbe verte), elle va augmenter en dessous d'une certaine valeur de la température comprise entre* 1 K *et* 10 K *suivant le système étudié. Là encore c'est l'effet Kondo qui est impliqué ;* ***c*** *Pour* $T > T_K$*, l'impureté magnétique est bien découplée des électrons de conduction. Si* $T < T_K$*, les électrons de conduction et l'impureté magnétique interagissent de manière cohérente et forment ce qu'on appelle le nuage Kondo ;* ***d*** *Densité d'état d'une boîte quantique en fonction de l'énergie dans un régime de couplage intermédiaire. J'ai représenté un niveau orbital contenant un seul électron qui forme une impureté magnétique de spin* $S = 1/2$*. Ce niveau possède une largeur* Γ *causée par le couplage aux électrodes. Les processus Kondo provoquent l'apparition d'une densité d'état au niveau de Fermi dont la largeur est donnée par la température Kondo* T_K*. Les panneaux* ***a****,* ***b*** *et* ***d*** *sont inspirés d'un article de Kouwenhoven et Glazman [48]*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

les électrons de conduction et des impuretés magnétiques présentes dans le métal. Avec ses premiers calculs, il a démontré que la résistance devait augmenter de manière logarithmique quand la température diminuait. Il a cependant fallu attendre une dizaine d'années et les travaux de Wilson sur le groupe de renormalisation pour obtenir une description complète de ce problème [49]. Il a démontré qu'en dessous d'une température caractéristique (qui est appelée température Kondo T_K), cette impureté magnétique forme un singulet avec les électrons de conduction. Ce phénomène est illustré par la figure 1.8 **c**. Pour $T > T_K$ l'impureté magnétique interagit très peu avec les électrons de conduction, en revanche si $T < T_K$ une densité de spin apparaît. Elle est due aux électrons de conduction qui viennent se coupler à l'impureté par cette interaction antiferromagnétique, et est appelée *nuage Kondo*. Ainsi, la section efficace de cette impureté devient beaucoup plus grande et les collisions avec les électrons de conduction beaucoup plus fréquentes. C'est pour cela que la résistance augmente en dessous de 10 K comme décrit sur la figure 1.8 **a**.

Ces études théoriques et expérimentales ont été nombreuses et le « *problème Kondo* » a été l'un des plus étudié en physique de la matière condensée. En effet, il n'est pas facile à résoudre théoriquement car il implique des calculs portant sur des interactions entre de nombreuses particules (problèmes dit à N Corps). De plus, c'est un phénomène où l'universalité [1] joue un rôle centrale, on peut donc confronter expérience et théorie plus facilement. Les premières études ont été menées sur des systèmes où plusieurs impuretés magnétiques sont diluées dans un métal. Il a ensuite été proposé [50] et réalisé [51] une géométrie différente : une impureté magnétique entre deux électrodes métalliques devrait aussi constituer un système Kondo. L'étude de l'effet Kondo avec cette configuration appelée « *géometrie tunnel* », présente un grand avantage : le nombre d'impuretés magnétiques peut être réduit drastiquement et ceci jusqu'à l'impureté unique. Il faut noter que dans ce cas ce n'est plus la résistance qui augmente à basse température mais la conductance (voir figure 1.8 **b**). Le phénomène physique sous-jacent est le même, la formation d'un singulet entre les électrons de conduction et l'impureté magnétique, ou encore, dans le langage commun, d'un *nuage Kondo* (voir figure 1.8 **c**). Il en résulte l'apparition d'une densité d'état supplémentaire au niveau de Fermi, la résonance Kondo, dont la largeur caractéristique est donnée par T_K (voir figure 1.8 **d**). Quand on s'intéresse au transport dans une géométrie tunnel, c'est la densité d'états électroniques qui est importante puisque l'intensité du courant est proportionnelle à cette dernière. Dans ce cas, l'effet Kondo fournit donc un « *canal supplémentaire* », c'est pour cela que la conductance augmente.

Ce problème a connu un renouveau important avec l'arrivée des points quantiques [48]. Comme je l'ai décrit précédemment, on peut y ajouter les électrons un par un et les répartir sur des niveaux discrets bien séparés. Si l'îlot possède un nombre impair d'électrons, il va posséder un spin 1/2. Grâce à ces systèmes, on peut donc obtenir des impuretés magnétiques

1. le phénomène ne dépend pas de la « géometrie » du système étudié mais il est régi par une échelle d'énergie universelle qui est T_K dans ce cas.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

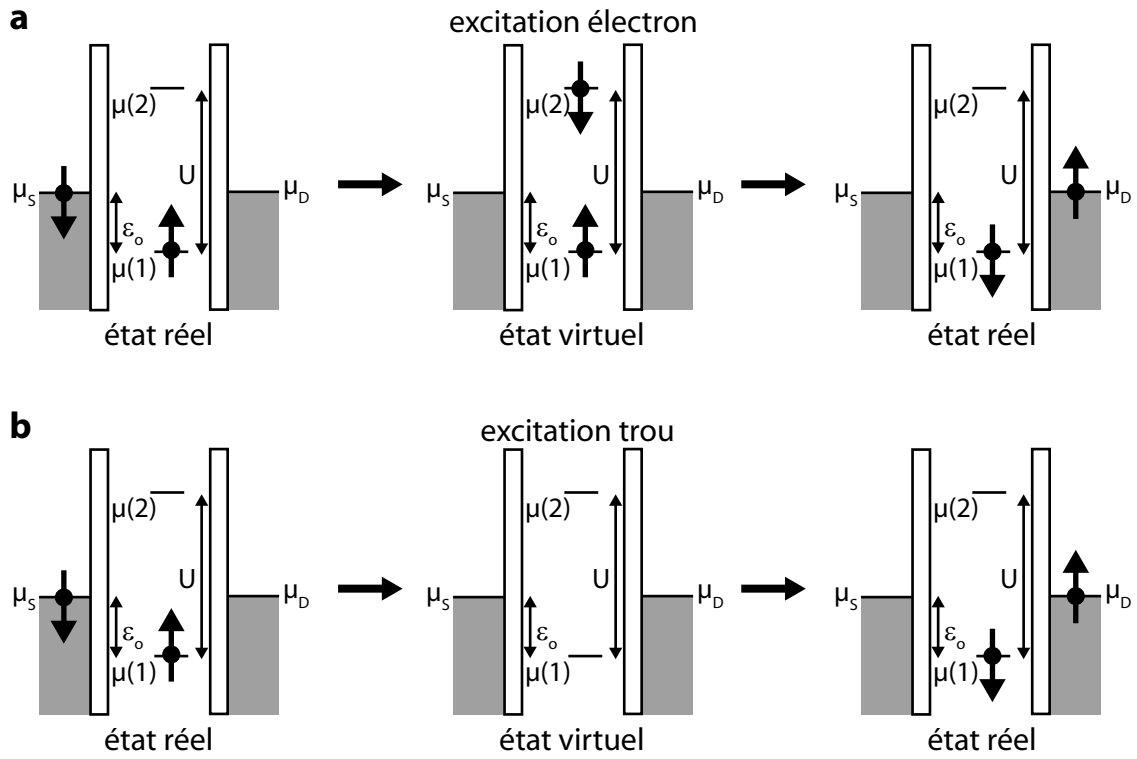


FIGURE 1.9 *Schéma représentant les processus de cotunneling avec spin flip, impliquant un état virtuel électron* ***a*** *ou trou* ***b****.*

artificielles [52,53] qui permettent d'étudier l'effet Kondo en détail car de nombreux paramètres peuvent être ajustés [54,55]. Ces dix dernières années, de nombreux autres systèmes ont permis l'étude de ce phénomène dans la géométrie tunnel : les nanotubes de carbone [56], les molécules uniques [57] ou encore des atomes déposés sur une surface conductrice [58, 59].

Dans la suite je décrirai plus formellement l'effet Kondo et de quelle manière on peut le modéliser théoriquement. Comme de nombreuses revues de qualité existent [47, 60] je me bornerai à une explication la plus simple possible.

1.4.2 Modèle théorique

Pour modéliser un point quantique relié à deux électrodes, nous pouvons utiliser l'hamiltonien d'Anderson :

$$H = H_E + H_{PQ} + H_T \tag{1.8}$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons de conduction présents dans les électrodes. Considérant qu'il n'y a pas d'interaction entre eux, il s'écrit :

$$H_E = \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k c^\dagger_{k\sigma} c_{k\sigma} \tag{1.9}$$

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

La seconde partie représente un seul niveau discret du point quantique. Il est dégénéré en spin et nous considérons que les autres niveaux sont soit tous remplis (c'est-à-dire bien en dessous du potentiel chimique), soit vides (c'est-à-dire bien en dessus du potentiel chimique), nous permettant ainsi de les négliger :

$$H_{PQ} = \sum_{\sigma} \left(\varepsilon_o d_\sigma^\dagger d_\sigma \right) + U d_\uparrow^\dagger d_\uparrow d_\downarrow^\dagger d_\downarrow \tag{1.10}$$

où ε_o exprime l'écart entre le niveau discret et le niveau de Fermi des électrodes (cet écart peut être ajusté par la grille). Il faut noter la présence de l'énergie de charge qui empêche que le niveau soit doublement ou pas occupé [2]. Ainsi, il y a toujours un électron unique sur le point quantique jouant le rôle d'impureté magnétique si $-U < \varepsilon_o < 0$.

Le dernier terme de l'hamiltonien H représente les événements tunnels entre les électrodes et le niveau discret du point quantique. Ceux-ci interviennent avec une amplitude t_k :

$$H_T = \sum_{k,\sigma} \left(t_k d_\sigma^\dagger c_{k\sigma} + t_k^* c_{k\sigma}^\dagger d_\sigma \right) \tag{1.11}$$

Comme je l'expliquais dans le paragraphe précédent, Kondo a basé son argumentation sur un couplage antiferromagnétique entre les électrons de conduction et une impureté magnétique. Ce couplage n'apparait pas explicitement dans l'hamiltonien d'Anderson. En revanche, par une transformation dite de *Schrieffer-Wolff* [61], il est possible d'exprimer le terme H_T de la façon suivante [3] :

$$H_T = J(\mathbf{s_E}.\mathbf{S_{PQ}}) \tag{1.12}$$

où $\mathbf{s}_E$ est l'opérateur de densité de spin d'un continuum (les électrons de conduction) et $\mathbf{S}_{PQ}$ l'opérateur de spin du point quantique. On peut réécrire H_T de manière plus formelle :

$$H_T \sim + \sum_{kk'\sigma\sigma'} \left(\frac{|t|^2}{\varepsilon_o + U - \varepsilon_{k'}} c_{k\sigma'}^\dagger c_{k'\sigma} d_\sigma^\dagger d_{\sigma'} + \frac{|t|^2}{\varepsilon_k - \varepsilon_o} c_{k'\sigma} c_{k\sigma'}^\dagger d_{\sigma'} d_\sigma^\dagger \right) \tag{1.13}$$

Cet hamiltonien comprend deux termes. En effet, comme présenté dans le paragraphe 1.3, l'effet Kondo implique des processus virtuels avec création d'un électron (première partie de l'équation et figure 1.9.a) ou d'un trou (deuxième partie de l'équation et figure 1.9.b) [13]. Ces processus virtuels mettent donc en jeu le renversement du spin de l'impureté magnétique (ou *spin-flip*). C'est pour cela qu'il est équivalent de décrire cet effet avec un hamiltonien d'Anderson ou de Kondo. Avec les équations 1.12 et 1.13, nous voyons bien la correspondance entre les deux modèles, l'interaction d'échange J (modèle Kondo) est de la forme $-|t|^2/(\varepsilon_F - \varepsilon_d)$ (modèle d'Anderson).

2. Dans la convention d'écriture choisie $E_C = U = e^2/C_\Sigma$

3. je n'ai pris en compte que le terme correspondant au spin-flip, le terme de cotunneling élastique n'est pas écrit, pour plus de détails voir par exemple [47]

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

1.4.3 Température Kondo et universalité

Comme on vient de le voir en détail dans le paragraphe précédent, l'effet Kondo provient d'une interaction d'échange antiferromagnétique entre les électrons de conduction et l'impureté magnétique formée par le point quantique. L'équation 1.12 décrit bien le fait que l'écrantage d'une impureté magnétique localisée (le point quantique) est due à un continuum d'électrons de conduction (même si ce sont ceux qui sont proches du niveau de Fermi qui agissent principalement). C'est pour cela que le terme de *nuage Kondo* est utilisé pour décrire la densité de spin qui apparaît autour de l'impureté (voir figure 1.8 **c**). Si la température devient suffisamment basse, le spin de l'impureté magnétique est entièrement écranté par cette densité de spin. L'état fondamental de ce système décrit par un hamiltonien Kondo n'est alors plus dégénéré, il devient un singulet dont le spin total est nul.

L'équivalent d'une *énergie de liaison* est définie pour ce singulet. Bien entendu, elle dépend de l'interaction d'échange J. Elle est appelée *température Kondo* :

$$T_K \sim D\sqrt{\rho J}\exp\left(-1/\rho J\right) \tag{1.14}$$

où ρ représente la densité d'état dans les électrodes à E_F et D la largeur de la fenêtre spectrale des électrons qui participent à l'écrantage (de l'ordre de l'énergie de Fermi). Là encore, nous pouvons exprimer cette température Kondo en fonction des paramètres du modèle d'Anderson :

$$T_K \sim \frac{\sqrt{\Gamma U}}{2}\exp\left(\frac{\pi\varepsilon_o(\varepsilon_o+U)}{2\Gamma U}\right) \tag{1.15}$$

où ε_o est l'énergie de l'état localisé mesuré par rapport à l'énergie de Fermi (voir figure 1.9) et Γ représente le couplage aux électrodes défini par $\Gamma = \pi\rho\left|t\right|^2$. Il faut noter que puisque $\varepsilon_o < 0$ et $\varepsilon_o + U > 0$, l'exposant de l'équation 1.15 est négatif.

L'effet Kondo est régi par cette échelle d'énergie et quelques soient les paramètres extérieurs (température, tension de polarisation, champ magnétique...), leur valeurs peuvent être comparées à T_K. Il existe deux régimes différents quand on s'intéresse à l'effet d'une perturbation extérieure [60] :

- à basse énergie, c'est-à-dire $X = k_BT, eV, g\mu_BB \ll k_BT_K$ l'impureté magnétique est entièrement écrantée et agit comme un centre diffuseur élastique. On retrouve alors des propriétés de liquide de Fermi comme expliqué par Nozières [62]. On peut écrire la conductance sous la forme : $G(X) \sim G_o(1-C(X/k_BT_K))^2$. C est un nombre qui dépend du type de perturbation appliquée au système et de la géométrie du système.
- Si $X = k_BT, eV, g\mu_BB \gg k_BT_K$, le nuage Kondo est en formation et l'impureté magnétique agit comme un diffuseur inélastique. C'est ce régime qui a été décrit en premier par Kondo par un traitement perturbatif. La conductance suit une loi de la forme : $G(X) \sim 1/\ln^2\left(X/k_BT_K\right)$

Il n'est en revanche pas possible de décrire le passage d'un régime à l'autre par une théorie analytique. La description totale du problème Kondo a été proposée par Wilson en développant

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

le groupe de renormalisation numérique (NRG). La conductance, obtenue par Costi avec le NRG [63], peut être écrite sous la forme :

$$\frac{G(X) - G_c}{G_o} \sim F(X/k_B T_K) \tag{1.16}$$

où G_c et G_o sont des constantes qui reflètent les caractéristiques du système étudié. En revanche, la fonction F ne dépend pas du type d'échantillon étudié mais seulement de T_K. C'est pour cela que la température Kondo est appelée : *échelle d'énergie universelle.*

1.5 Transport à travers un transistor à molécule unique

Comme décrit dans les paragraphes précédents, pour que le transport électronique à travers un point quantique soit énergétiquement autorisé, il faut que le potentiel chimique du point quantique soit aligné avec celui des électrodes. De plus, chaque apport d'un nouvel électron à l'îlot est séparé par l'*énergie d'addition*, qui est composée de l'énergie de charge E_C et de ΔE, la séparation entre les niveaux énergétiques intrinsèques du point quantique. Je présenterai donc, dans ce paragraphe, les parallèles existants entre les modèles présentés précédemment et le transport à travers un transistor à molécule unique.

Durant mon travail de thèse, j'ai principalement étudié des molécules de fullerène ou C_{60}. Je baserai donc mon étude sur cette molécule, qui reste valable de manière qualitative pour tout type de molécules. Sur la figure 1.10 sont représentés les niveaux énergétiques (ΔE) de la molécule de fullerène neutre (C_{60}) et avec un électron en plus (C_{60}^{1-}). Ces calculs sont effectués en utilisant une méthode DFT (Density Functional Theory) pour une molécule isolée [64]. Dans le cas du C_{60}, la différence d'énergie entre la dernière orbitale moléculaire occupée (Highest Occupied Molecular Orbital ou HOMO) et la première orbitale moléculaire inoccupée (Lowest Unoccupied Molecular Orbital ou LUMO) est égal à 1.64 eV. Dans le cas du C_{60}^{1-}, l'écart entre ces deux mêmes niveaux ne vaut plus que 1.5 eV. De plus, si nous étudions la répartition des niveaux de manière qualitative, nous observons par exemple que le C_{60} possède 5 niveaux dégénérés qui ne le sont plus pour C_{60}^{1-}. Cette étude simple nous permet de rendre compte d'une des limites du modèle du point quantique : dans le cas d'une molécule, ΔE varie quand on passe d'un état de charge à l'autre.

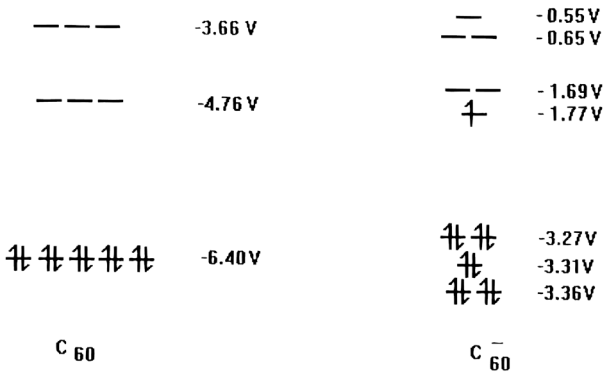


FIGURE 1.10 *Orbitale moléculaire de C_{60} et C_{60}^{1-} calculées par méthode DFT [64]*

Un autre problème intervient quand on s'intéresse à l'énergie de charge E_C. Contrairement à la différence d'énergie entre les niveaux, cette grandeur n'est pas intrinsèque puisqu'elle est modifiée par l'environnement capacitif du point quantique. Il est tout de même possible de

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

l'estimer en utilisant les valeurs connues d'affinité électronique et d'énergie d'ionisation qui sont définies ainsi :

$$\mu_o = U(C_{60}) - U(C_{60}^{1+}) \sim -7.8\ eV \qquad \text{énergie d'ionisation} \tag{1.17a}$$

$$\mu_1 = U(C_{60}^{1-}) - U(C_{60}) \sim -2.8\ eV \qquad \text{affinité électronique} \tag{1.17b}$$

Les valeurs de μ_o et μ_1 sont données par des calculs à base de DFT [64,65]. L'énergie d'addition vaut $\mu_1 - \mu_0 = 5\ eV$. Sachant que ΔE est de l'ordre de 1.6 eV, on peut estimer $E_C \sim 3.4\ eV$. Sachant que la capacité d'une sphère métallique de rayon R ($R = 4$ Å dans le cas du fullerène) vaut $4\pi\varepsilon_0 R$, on peut calculer $E_C = 3.6\ eV$. L'accord entre les deux méthodes est très bon sachant l'approximation grossière que l'on fait en utilisant le modèle de la capacité sphérique. En revanche, dans les deux cas, la présence des électrodes ou d'un diélectrique à proximité de la molécule n'est pas considérée.

Pour estimer ces effets, nous pouvons calculer l'énergie de charge associée à deux sphères métalliques concentriques (de rayon $r1$ et $r2$). Dans ce cas, la capacité vaut $(4\pi\varepsilon_0/(1/r1 - 1/r2))$. La sphère centrale représente le C_{60} ($r1 = 4$ Å) et la sphère extérieure représente les électrodes placées à une distance de 10 Å (donc $r2 = 14$ Å). Avec ces valeurs on trouve $E_C = 2.6\ eV$, c'est-à-dire 1 eV de moins que dans le cas sans électrode. Ce calcul illustre simplement la réduction de l'énergie de charge causée par la présence des électrodes. Malgré de nombreuses approximations,[4] on voit que l'énergie de charge peut être réduite de plus de trente pour cent. Récemment, des calculs beaucoup plus quantitatifs ont démontré que cette énergie pouvait même être divisée par cinq [66].

En conclusion, le modèle du point quantique est bien adapté pour décrire de manière qualitative le transport à travers une molécule unique, cependant il devient très difficile de comparer des caractéristiques connues pour une molécule libre (énergie de charge, écart HOMO-LUMO...) à celles trouvées par des mesures de transport car, comme nous venons de le voir, l'énergie de charge peut être fortement réduite par l'environnement. D'après des études théoriques l'écart HOMO-LUMO lui-même peut varier avec l'environnement de la molécule [66,67].

4. La molécule et les électrodes sont considérées comme des sphères concentriques ; nous ne prenons pas en compte la présence de diélectriques éventuels ; nous considérons la molécule non déformable...

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Chapitre 2

Fabrication

2.1 Introduction

La réalisation de nanogaps entre deux électrodes par la technique d'électromigration [32] implique nécessairement le test de nombreux échantillons. Cette technique dépend drastiquement des échantillons. Il nous faut donc les réaliser avec le plus grand soin afin de mettre en place une procédure suffisamment reproductible lors des expériences. En effet, de nombreux problèmes peuvent survenir sur ce type d'échantillons si le procédé n'est pas assez robuste. En voici une liste non exhaustive :

- recouvrement des jonctions insuffisant
- épaisseur du lien faible trop grande
- courant de fuite de la grille vers le drain ou la source
- interconnexion entre les différents terminaux par l'intermédiaire du silicium dopé des wafers utilisés
- cassure des pistes au niveau des différents « passages de marche » et raccordements entre les étapes de lithographie

De mon point de vue, il est donc primordial d'avoir un grand nombre d'échantillons ayant été réalisés durant les mêmes étapes de nanofabrication, présentant ainsi tous les mêmes caractéristiques (je reviendrai sur la définition de ces paramètres empiriques ultérieurement). Afin de répondre à cette condition, nous avons basé les premières étapes de la fabrication sur la lithographie optique. La dernière étape de lithographie est réalisée à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB). Les différentes étapes sont réalisées à la plate-forme NanoFab de l'Institut Néel.

2.2 Paramètres pour une grille efficace

Comme expliqué dans l'introduction générale de ce manuscrit, un des principaux avantages de la technique d'électromigration est la possibilité d'intégrer une troisième électrode en plus

des électrodes drain et source. Cette électrode est appelée grille. Elle permet d'appliquer un potentiel électrostatique au niveau de la molécule sans qu'aucun électron ne puisse circuler entre cette électrode et les électrodes drain et source. Comme présenté en détail dans ces articles [68, 69], cette électrode de grille doit être fabriquée afin d'obtenir un couplage maximal avec la molécule. C'est là que réside l'un des challenges des expériences d'électronique moléculaire : d'un côté, les électrodes drain et source doivent être espacées de quelques nm (c'est la taille typique d'une molécule), mais d'un autre côté, il faut permettre au champ électrostatique généré par la grille d'influencer la molécule sans être entièrement écranté par ces mêmes électrodes. Plusieurs géométries sont envisageables :

- une grille par le dessus (ou topgate), comme utilisé de plus en plus pour les nanofils [70, 71] ou les nanotubes de carbone [72, 73]. Ce genre de grilles semble difficile, voir impossible, à mettre en oeuvre avec une procédure d'électromigration. A ma connaissance aucun groupe n'a essayé un tel procédé.
- une grille latérale comme proposée récemment dans l'équipe du Professeur P. Lafarge [74]. L'avantage est de pouvoir réaliser toutes les étapes de lithographie sur une membrane pour observer les échantillons au Microscope Electronique en Transmission (MET), ou encore de la combiner avec une grille arrière pour avoir un paramètre de contrôle supplémentaire. En revanche, c'est l'air, qui possède une permittivité relative de un par définition, qui joue alors le rôle d'oxyde. Il semble donc plus difficile d'obtenir une grille couplée efficacement avec cette technique. De plus, il parait impossible d'avoir une grille latérale unique permettant d'adresser toutes les jonctions en même temps (il faudrait recourir à des ponts entre les pistes). Cela implique donc une grille par jonction, et un grand nombre de connections, ce qui peut être problématique quand on travaille avec une diluette (voir le chapitre 3.4).
- une grille arrière (ou backgate) comme proposé par Park *et co.* lors de la réalisation des premiers transistors à molécule unique [31]. Cette technique permet de définir une grille avec un oxyde de permittivité acceptable (voir formule 2.1) sans trop d'effort si on adopte la silice ou un peu plus si on choisit l'alumine.

Pour avoir une idée de la qualité de couplage que nous pouvons obtenir avec les différents types de grilles, il suffit d'estimer simplement l'étendue sur laquelle le potentiel de la molécule peut être influencé. Dans cette optique, il faut tracer le diagramme de stabilité du transistor moléculaire (voir chapitre 1) et calculer ΔE [29] :

$$\Delta E = e[C_g/(C_s + C_d + C_g)]\Delta V_g \sim e\frac{1}{2}\frac{dV_{sd}}{dV_g}\Delta V_g \tag{2.1}$$

C_s, C_d et C_g représentent respectivement les capacités de drain, de source et de grille. Les pentes des diamants de Coulomb donnent les valeurs C_g/C_s (pentes négatives) et $C_g/(C_d+C_g)$ (pentes positives). ΔV_g représente l'étendue sur laquelle on peut faire varier la tension de grille avant que celle-ci ne fuit trop ou claque. S'il n'est pas possible de mesurer un diagramme

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Auteur	Type de grille	Oxyde	ΔV_G	ΔE
Liang [57]	grille arrière	Al_2O_3(3nm)	$\pm 4V$	240meV
Yu [76]	grille arrière	SiO_2(200nm)	$\pm 100V$	400meV
Champagne [29]	grille arrière	Air(40nm)	$\pm 12V$	160meV
van der Zant [69]	grille arrière	Al_2O_3(3nm)	$\pm 4V$	800meV
Grille grenobloise [77]	grille arrière	Al_2O_3(3nm)	$\pm 2.5V$	700meV
Grille grenobloise [78] (échantillon B)	grille arrière	Al_2O_3(3nm)	$\pm 2.5V$	400meV

TABLE 2.1 *Efficacité de différentes grilles utilisées par d'autres groupes et lors de nos expériences.*

de stabilité comprenant au moins un diamant de Coulomb complet, la deuxième partie de la formule peut être utilisée pour déduire une limite inférieure de ΔE [75]. Le tableau 2.1 récapitule les résultats obtenus par différents groupes avec différentes configurations.

Il est clair qu'adopter l'air comme oxyde de grille n'est pas une solution optimum. S'il est possible de procéder différemment, il est préférable de choisir l'oxyde de silicium ou d'aluminium (d'autres oxydes pourraient être mis en oeuvre dans nos échantillons : l'hafnium par exemple est un "$High\ \kappa$" de plus en plus utilisé en microélectronique). En effet, ce rapport de conversion entre tension ressentie et tension appliquée dépend fortement de la capacité de grille. En première approximation on peut écrire celle-ci sous la forme :

$$C_g = \varepsilon_o \varepsilon_r A/e \tag{2.2}$$

où ε_o représente la permittivité de l'air, ε_r la permittivité relative de l'oxyde utilisé, A la surface en regard des armatures du condensateur formé par la molécule et la grille et e l'épaisseur d'oxyde. Il faut donc augmenter ε_r et en même temps diminuer e afin d'augmenter le couplage de la molécule à la grille comme l'illustre cette équation. Pour diminuer e, il ne suffit pas simplement de diminuer l'épaisseur du dépôt car pour les couches vraiment fines la tension de claquage de l'oxyde ne suit plus la loi usuelle (tension de claquage : $1V/nm$). Ce sont pour ces raisons que nous avons choisi l'oxyde d'aluminium. Il possède une bonne permittivité relative ($\varepsilon_{r,Al_2O_3} = 9$ alors que $\varepsilon_{r,SiO_2} = 4$) et il est possible sous certaines conditions de diminuer son épaisseur sans avoir des courts-circuits entre la grille et les électrodes drain ou source.

Un autre point important pour optimiser le couplage entre la molécule et la grille est la forme des électrodes drain et source comme discuté par Datta *et co.* [68]. Améliorer la grille est important, mais faire en sorte qu'elle soit écrantée au minimum en faisant des fils d'or les plus fins et les moins larges possible par exemple, l'est tout autant (voir figure 2.1). Ainsi en

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

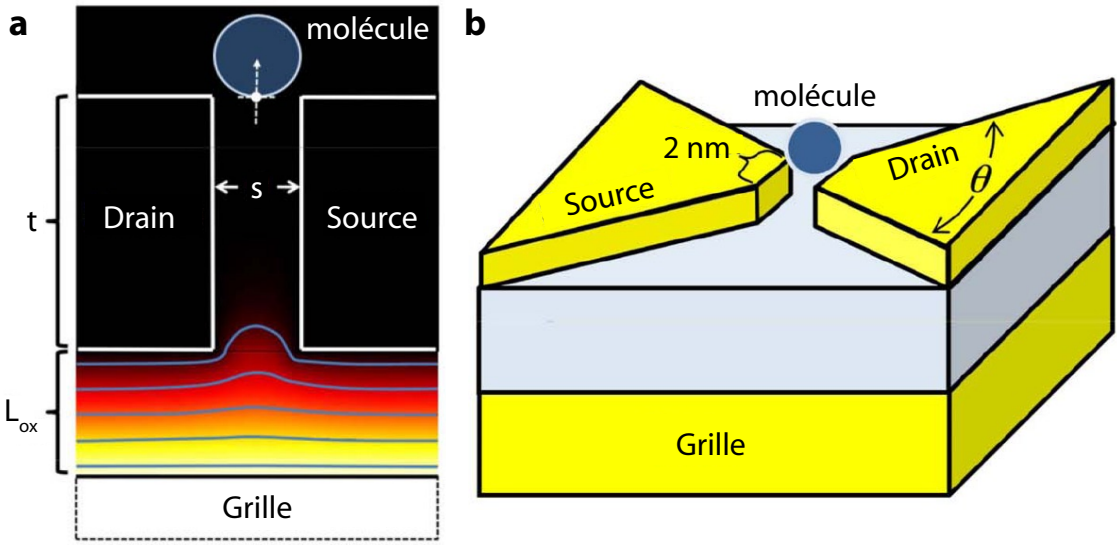


FIGURE 2.1 ***a*** *Si les électrodes drain et source sont trop épaisses et/ou mal dessinées, le champ électrostatique généré par la grille peut être grandement écranté. Les lignes bleues représentent des équipotentielles, t, L_{ox} et s sont respectivement l'épaisseur des électrodes, l'épaisseur de l'oxyde et l'écart entre les électrodes ;* ***b*** *En ajustant les paramètres θ, t et L_{ox}, il est possible d'optimiser le couplage entre la grille et la molécule. Cette figure est extraite du travail de Datta et co. [68]*

optimisant la forme et l'épaisseur de ces électrodes, le couplage peut être considérablement amélioré (jusqu'à trois ordres de grandeur d'après [68])

Remarques :

- Il faut minimiser le plus possible la surface de recouvrement entre la grille et les autres électrodes. En effet, les fuites sont généralement dûes à des défauts et donc proportionnelles à cette surface de recouvrement. Des grilles « locales » permettent de minimiser les couplages capacitifs indésirables.
- les grilles en SiO_2 permettent d'avoir une plage effective assez grande (voir tableau 2.1) mais appliquer des tension de l'ordre de 100 V n'est jamais la solution la plus simple surtout dans un réfrigérateur à dilution.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

2.3 lithographie optique

Pour définir les plots de soudure et les lignes d'amenées en or (voir figure 2.2), nous avons utilisé une étape de lithographie optique dont le déroulement est décrit dans le tableau 2.2. Celle-ci est réalisée sur des wafers de silicium recouverts de 300 nm d'oxyde thermique [1].

étape	description	équipement utilisé	durée/remarques
1	nettoyage du wafer	plasma oxygène	3 min
2	dépôt de résine « UV3 »	tournette	30 s (vit : 6000 tr.min^{-1} , acc : 2000 tr.min^{-2})
3	recuit (softbake)	hotplate	1 min à 130°C
4	insolation	aligneur MJB3 lampe DUV	23 s, puissance : 0.12 $mW.cm^{-2}$
5	recuit (hardbake)	hotplate	1 min à 130°C
6	développement	bécher LDD26W	30 s
7	développement	eau DI « sous le robinet »	2 min
8	dépôt titane	évaporateur PLASSYS	3 nm (vit : 0.5 Å/s)
9	dépôt or	évaporateur PLASSYS	100 nm (vit : 1.5 Å/s)
10	lift-off	bécher acétone	minimum 5 min
11	lift-off	ultrasons (même bécher)	2 min (60%)
12	rinçage	acétone/ethanol/isopropanol	surtout ne pas laisser le solvant s'évaporer
13	séchage	pistolet azote	souffler de l'échantillon vers la pince
14	nettoyage du wafer	plasma oxygène	3 min

TABLE 2.2 *Recette pour l'étape de lithographie optique permettant de définir les lignes d'amenées en or. L'évaporateur PLASSYS fonctionne avec un canon à électrons.*

Dans une seconde étape de lithographie optique et un alignement à l'aide des marques définies lors de l'étape précédente, nous avons défini une grille arrière locale (voir figure 2.2). Il ne faut pas que les deux niveaux soient décalés de plus de 0.5 μm car la branche la plus fine de la grille mesure 3 μm de large et il se peut donc que les jonctions ne se soient pas suffisamment centrées sur la grille (voir figure 2.3 **e** et **f**). Les différentes étapes de cette lithographie sont identiques à la précédente, seuls les dépôts changent (étapes 6 et 7 du tableau 2.2). Dans le tableau 2.3 suivant je ne décrirai donc que la technique utilisée afin de réaliser un dépôt d'aluminium de qualité satisfaisante (voir chapitre 4.4.1 pour des critères

1. Wafer de 2 pouces, Orientation : 100, Résistivité : $< 0.005\ \Omega.cm$, Epaisseur : 250/300 μm

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

relatifs à la caractérisation de ces grilles). Comme l'indique la troisième ligne du tableau, l'échantillon est refroidi avant le dépôt. Il est en effet très important de déposer l'aluminium à la température de l'azote liquide. Sinon la granulosité de la couche est très importante. L'oxyde natif qui en résulte est alors de mauvaise qualité et montre de nombreuses fuites vers les électrodes drain et source (voir figure 2.3). Lors de la mise au point du procédé, il ne faut pas hésiter à faire des images avec un Microscope à Force Atomique (AFM) pour vérifier cette granulosité mais aussi pour voir si les bords de cette grille ne sont pas trop relevés (voir figure 2.3 **b** et **c**). Si c'est le cas, les deux solutions que j'ai trouvé sont les suivantes : on peut sur-insoler légèrement lors de la deuxième étape de lithographie et utiliser les ultrasons à plus forte puissance ou plus longtemps lors du lift-off.

Après l'étape de lift-off, nous obtenons donc une couche d'aluminium d'une vingtaine de nanomètres recouverte d'un oxyde natif d'une épaisseur comprise entre 3 et 5 nm. Nous avons ainsi réalisé notre électrode de grille. Avant de faire l'étape de lithographie électronique, il est préférable de laisser vieillir les grilles une à deux semaines pour obtenir un oxyde encore meilleur.

étape	description	équipement utilisé	durée/remarques
1	mise en place de l'échantillon	« bâti 1 »	utiliser la porte-échantillon tournant et refroidissable avec de l'azote liquide
2	remplir le piège à azote liquide	« bâti 1 »	attendre un vide de l'ordre de 10^{-6} mBars
3	refroidir l'échantillon avec de l'azote liquide	« bâti 1 »	attendre une température stabilisée à -120°C
4	dépôt d'aluminium	« bâti 1 »	25 nm (vit : 0.4 ± 0.2 nm.s^{-1}) avec un angle de 12° pour compenser le décalage du creuset
5	réchauffer le porte-échantillon	soufflet à air chaud	attention ne pas chauffer au delà de 30°C. Risque de recuire la résine
6	réchauffer le piège à azote	soufflet à air chaud	
7	faire une entrée d'oxygène pur	« bâti 1 »	200 mBars (quelques heures)

TABLE 2.3 *Recette pour réaliser un dépôt d'aluminium permettant de définir une grille en Al/Al_2O_3 de bonne qualité. Le « bâti 1 » est un évaporateur à effet Joule ou thermique de marque Edwards.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

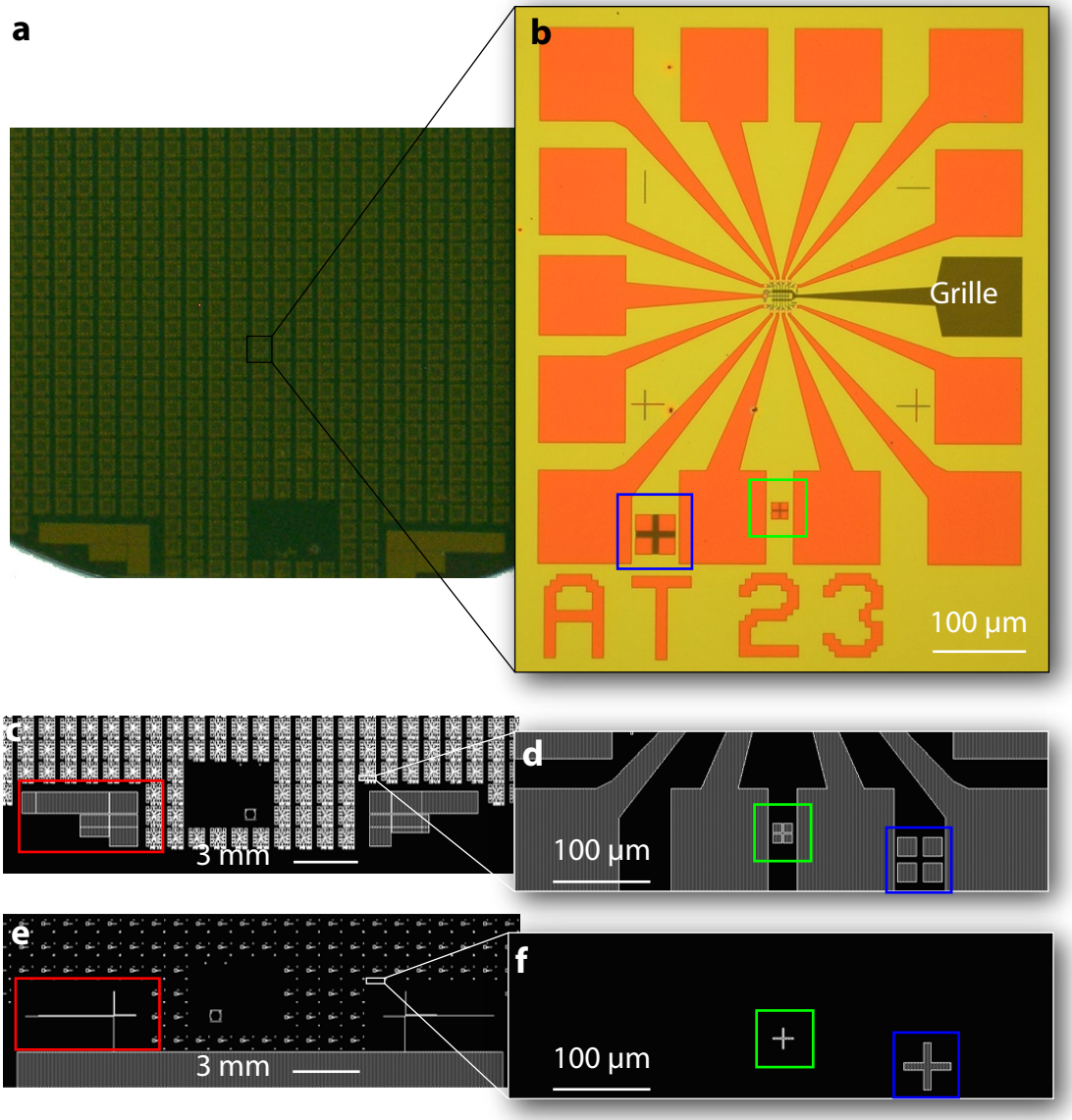


FIGURE 2.2 ***a*** *Les deux étapes de lithographie optique permettent de définir les lignes d'amenées et les plots de soudure en or, ainsi que la grille en* Al/Al_2O_3 *;* ***b*** *Zoom au centre du panneau a, on distingue bien la grille en vert foncé et les 13 lignes d'amenées en or ;* ***c*** ***e*** *Extraits du masque servant pour la première lithographie optique, dans les rectangles de couleur on distingue des marques sur lesquelles on viendra aligner le masque suivant ;* ***d*** ***f*** *Extraits du masque servant pour la deuxième lithographie optique. Pour réaliser un alignement correct avec le masque précédent, il suffit de faire correspondre d'abord les grandes croix (rectangle rouge), puis les croix moyennes (rectangle bleu) et enfin les petites croix (rectangle vert).*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

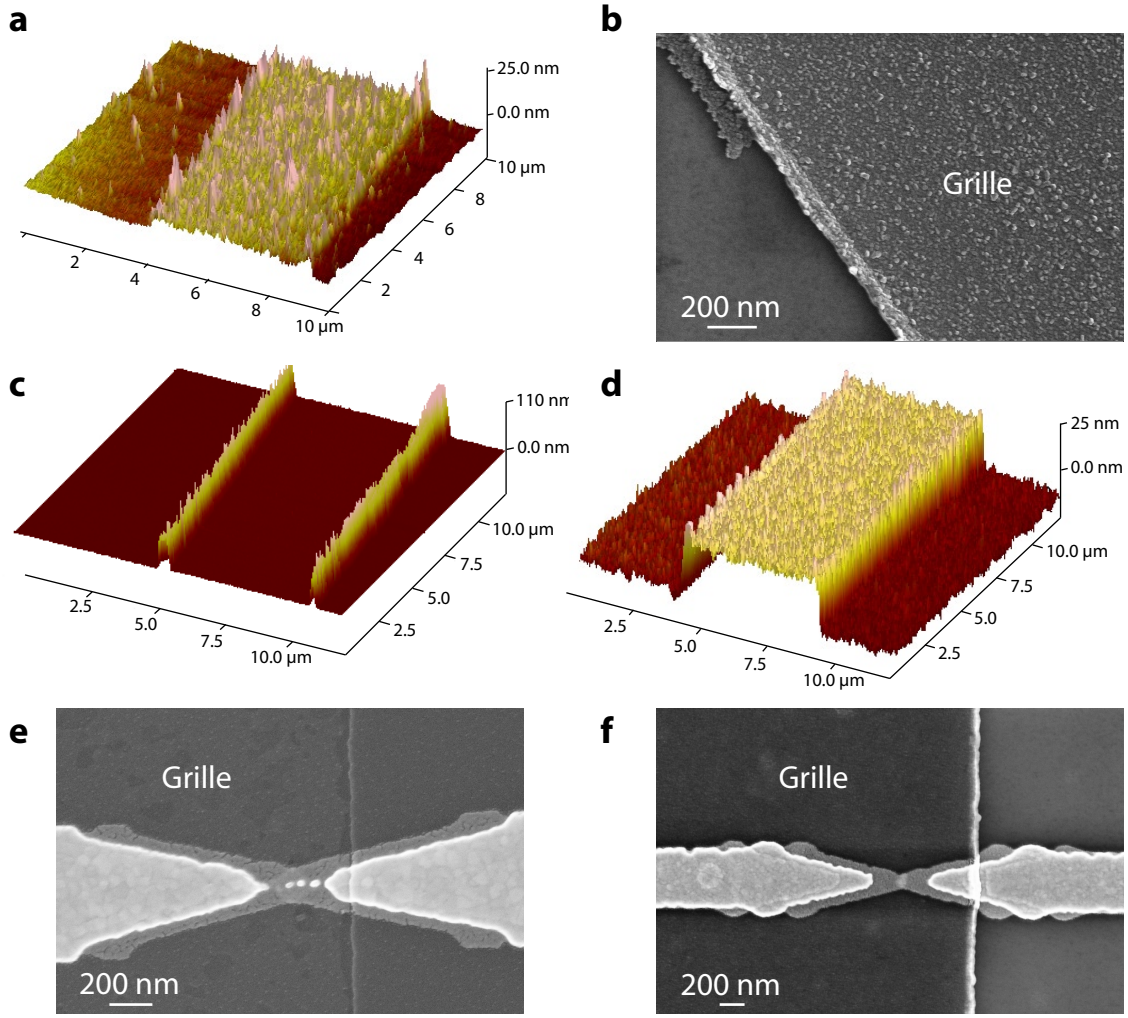


FIGURE 2.3 ***a b*** *Images AFM (MEB) d'une grille* Al/Al_2O_3 *dont la rugosité est trop élevée. C'est le résultat obtenu lorsque la température de dépôt de l'aluminium n'est pas suffisamment basse ;* ***c.*** *Image AFM d'une grille* Al/Al_2O_3 *sur laquelle on peut distinguer des bords qui se relèvent énormément (plus de* 100 *nm par rapport au centre de la grille) ;* ***d*** *Image AFM d'une grille* Al/Al_2O_3 *qui présente toutes les bonnes caractéristiques : rugosité identique à celle du* SiO_2 *adjacent et bords bien définis ;* ***e f*** *Si la deuxième étape de lithographie optique n'est pas bien alignée sur la première, on voit que les jonctions définies par lithographie électronique (troisième étape) ne sont pas bien centrées sur la grille.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Remarques : Je crois qu'il y a une chose qu'il faut toujours garder à l'esprit quand on fait de la lithographie optique, comme dirait Vincent : « *il faut plaquer fort* ». C'est-à-dire qu'il faut que le contact entre le masque en quartz et l'échantillon soit poussé au maximum. D'une part, cela permet d'avoir une meilleure résolution et cela améliore la qualité des bords. Quand on utilise l'*aligneur MJB3 lampe DUV*, il ne faut pas hésiter à faire un ou deux tours en plus sur la vis qui permet de remonter l'échantillon lorsqu'on est en position *contact* et aussi appuyer sur le bouton *contact vide* avant de lancer l'insolation.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

2.4 lithographie électronique

Maintenant que nous avons défini les plots de soudure, les lignes d'amenées et la grille, nous pouvons fabriquer le coeur du dispositif : une jonction en métal qui doit être la plus fine et la moins large possible pour permettre une électromigration optimale comme expliqué dans le chapitre 4. Pour obtenir celle-ci, nous utilisons une méthode de lithographie électronique avec deux couches de résine comme décrit dans le travail de Hongkun Park [32]. La lithographie électronique permet de définir des objets dont la taille peut avoisiner les 10 nm et cette recette dite « *bicouche* » permet d'obtenir un pont suspendu qui nous servira à réaliser des évaporations sous angles (voir le process décrit dans la tableau 2.5 et la figure 2.5). Cela permet d'obtenir à la fois une jonction très fine à l'endroit désiré et en même temps de reprendre un bon contact sur les fils d'amenés avec un dépôt plus épais.

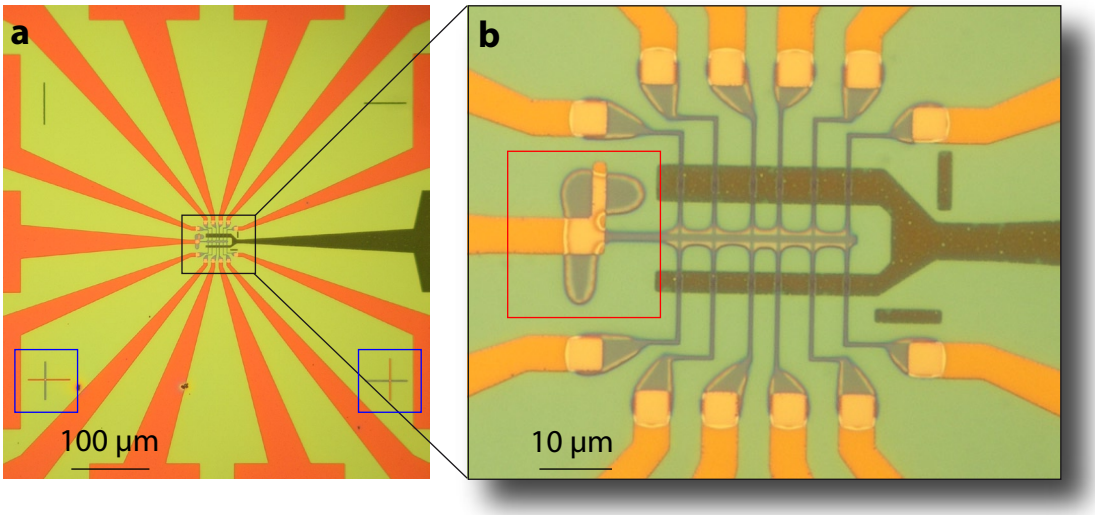


FIGURE 2.4 ***a*** *Photographie optique d'une puce après dépôt de résine bicouche, insolation électronique et développement. Au centre des carrés bleus, on distingue bien le passage du faisceau électronique qui a servi à repérer les marques d'alignement ;* ***b*** *Zoom au centre de la photographie précédente. Nous pouvons voir les marques d'alignement repérées avec le champ* $50*50$ *µm (carré rouge). Il est aussi possible de distinguer la différence de surdéveloppement entre les deux couches de résine.*

Pour continuer dans le même esprit que celui défini dans l'introduction de ce chapitre, à savoir produire un maximum d'échantillons en une seule fois, il faut que le faisceau électronique passe d'une puce à l'autre de manière automatique (en effet contrairement à la lithographie optique durant laquelle tout le wafer est insolé simultanément, le faisceau électronique dessine les motifs un par un). Pour réussir cela, lors des étapes précédentes, nous avons défini des marques que le MEB va détecter et grâce auxquelles il va pouvoir aligner les dessins électroniques avec les lithographies optiques. Il y a quand même deux petits obstacles à ce

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

étape	description	équipement utilisé	durée/remarques
1	dépôt de résine "PMMA/MAA" 2% en masse	tournette	30 s (vit : 6000 tr.min^{-1}, acc : 4000 tr.min^{-2})
2	recuit (softbake)	hotplate	5 min à 200°C
3	dépôt de résine "PMMA" 33% en masse	tournette	30 s (vit : 1400 tr.min^{-1}, acc : 2000 tr.min^{-2})
4	recuit (softbake)	hotplate	5 min à 180°C
5	insolation	MEB	dose : 350 μC.cm^{-2}
6	développement	bécher MBIK/IPA (1 :3)	30 s
7	rinçage	bécher IPA	2 s
8	surdéveloppement	bécher IPA	1 min
9	rinçage	bécher eau désionisée	1 min
10	dépôt Ti	évaporateur PLASSYS	3 nm (vit : 0,05 nm.s^{-1})
11	dépôt Au	évaporateur PLASSYS	10 nm et angle -30°(vit : 0.5 Å/s)
12	dépôt Au	évaporateur PLASSYS	10 nm et angle +30°(vit : 0.5 Å/s)
13	dépôt Au	évaporateur PLASSYS	100 nm et angle 0°(vit : 1.5 Å/s)
14	lift-off	bécher acétone	minimum 1 heure
15	rinçage	acétone puis ethanol puis isopropanol	surtout ne pas laisser le solvant s'évaporer
16	séchage	pistolet azote	souffler de l'échantillon vers la pince
17	nettoyage du wafer	plasma oxygène	3 mn

TABLE 2.4 *Recette pour obtenir un pont suspendu à l'aide du procédé « bicouche ». Le système de lithographie est un MEB Léo 1530 piloté par un système RAITH Elphy plus. L'évaporateur PLASSYS fonctionne avec un canon à électrons.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

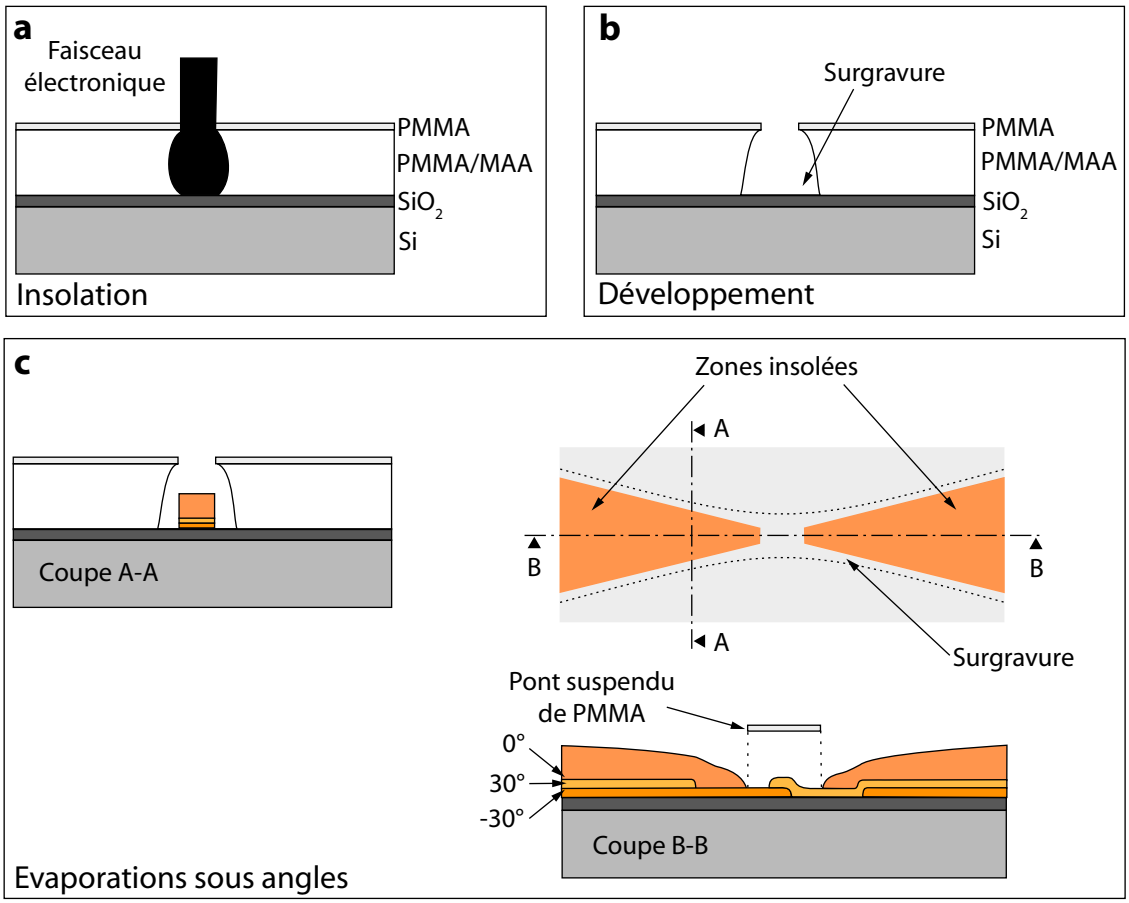


FIGURE 2.5 *Attention les épaisseurs relatives des différentes couches ne sont pas respectées, ce ne sont que des schémas explicatifs.* ***a*** *Insolation électronique de la bicouche de résine. Dès cette étape, la couche la plus basse (PMMA/MAA) va être plus insolée car elle est plus sensible aux électrons et bénéficie de plus, des électrons rétrodiffusés ;* ***b*** *Développement de la lithographie. Grâce à une deuxième étape de développement (étape 8 du tableau 2.5), la surgravure de la couche PMMA/MAA est accentuée ;* ***c*** *Evaporations sous angles pour former la jonction. Les trois couleurs différentes représentent trois différents angles d'évaporation :* $-30°$, $+30°$ *et* $0°$.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

réalignement automatique. D'une part, la taille de la zone insolée est de l'ordre de $50 * 50$ μm alors que les puces définies par lithographie optique mesurent $800 * 720$ μm (voir figure 2.2). Ensuite, la platine du MEB possède un jeu qui peut atteindre une dizaine de microns. Il faut donc définir une procédure qui permet de palier à ce jeu et en même temps de garantir une précision suffisante lors de l'écriture des motifs au centre de la puce. Nous avons utilisé une procédure de réalignement automatique développée par Thierry Crozes de la plate-forme *NanoFab*. Elle se déroule en quatres étapes :

- le MEB se déplace à l'endroit où doit se trouver la puce au centre de laquelle il va dessiner le motif. Il faut noter que le MEB possède en mémoire une cartographie des puces et donc un repère virtuel "UVW" en opposition au repère réel "XYZ" du wafer lui même. Si on était dans un monde parfait (sans offsets de l'électronique, sans jeux mécaniques, sans dérives thermiques durant les heures d'insolation.....) les deux repères se correspondraient parfaitement.
- avec un grossissement lui permettant de visualiser un carré de $500 * 500$ μm, il insole un trait vertical (pour une correction de la position de l'axe horizontal "U") et un trait horizontal (pour une correction de la position de l'axe horizontal "U"). Ceci lui permet de repérer les marques encadrées de bleu sur la figure 2.4. Il corrige alors le repère "UVW" pour le faire correspondre au mieux au repère "XYZ".
- avec un grossissement dix fois plus important (zone de $50*50$ μm), il cherche maintenant les marques rouges (voir figure 2.4) et fait une correction plus fine des axes horizontaux et verticaux.
- l'insolation du motif est effectuée avec une dose prédéfinie d'électrons par centimètre carré.

Ces instructions sont ensuite répétées pour chacune des puces comme défini dans la *positionlist*. Avec cette procédure on peut obtenir entre 150 et 300 puces en une nuit.

Il faut alors développer la résine insolée, ce qui permet d'obtenir le pont suspendu désiré et de surgraver la couche inférieure de résine pour rendre l'étape de *lift-off* plus aisée (voir tableau 2.5 et figure 2.4 et 2.5). Quatre dépôts métalliques (un premier en titane comme couche d'accroche et trois autres pour définir la jonction elle-même) permettent d'obtenir la constriction recherchée. Suivant l'application désirée, on peut choisir différents métaux. Il faut seulement que ce métal possède une résistivité faible (de l'ordre de 10^{-8} $\Omega.m$) et ne s'oxyde pas trop pour permettre un bon contact avec la molécule. L'or est donc un bon candidat pour l'électromigration et c'est principalement ce métal que nous avons utilisé. Enfin, un lift-off à l'acétone permet de révéler la lithographie (voir figure 2.6).

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

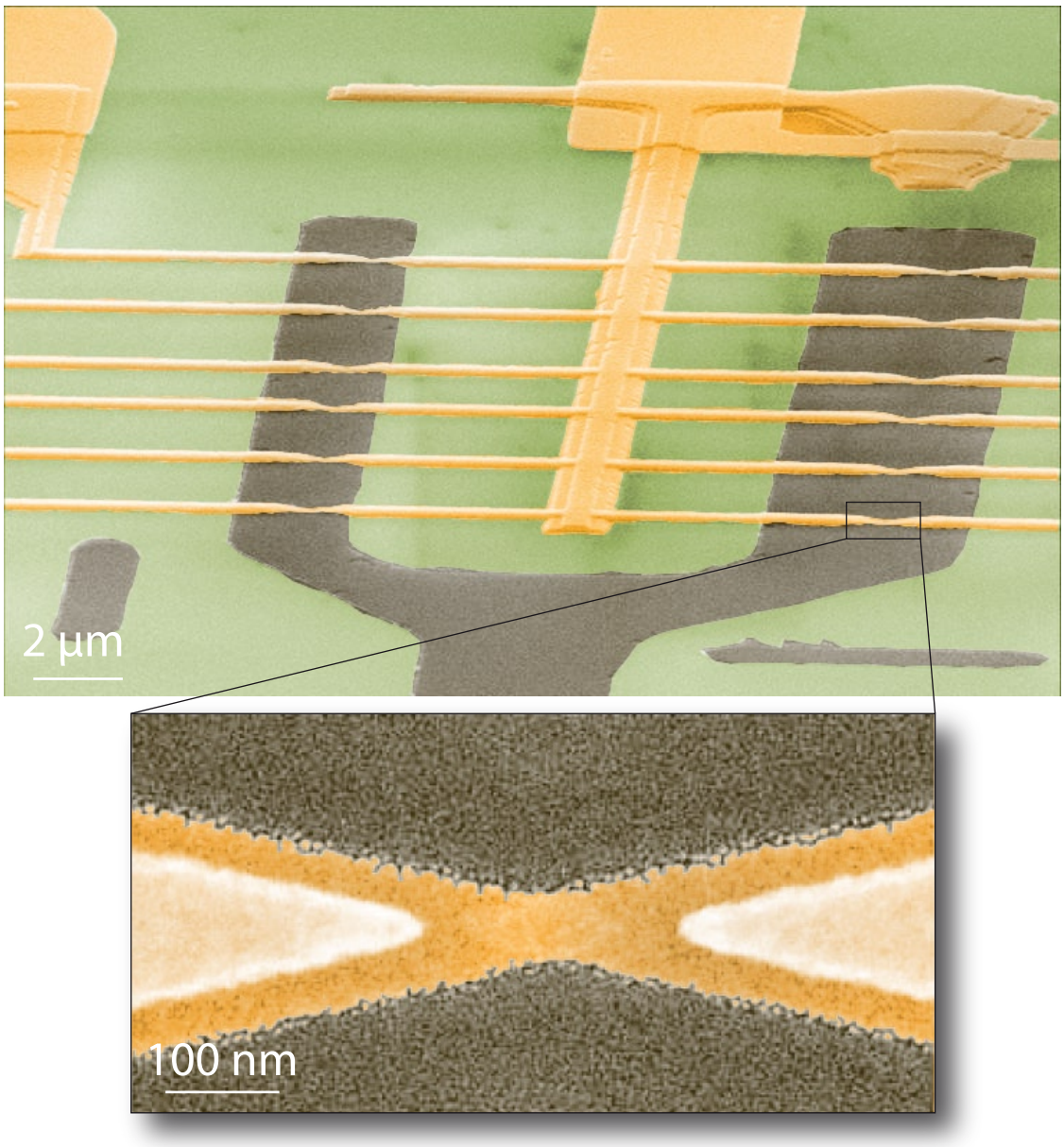


FIGURE 2.6 *Photographie au MEB, avec de fausses couleurs, illustrant le dispositif final. On peut distinguer la grille local en gris foncé et les électrodes en orange. Chaque électrode drain est reliée à une électrode source commune. Entre les électrodes drain et source se trouve une constriction métallique (en or dans ce cas) qui a été formée par un dépôt sous angles.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Chapitre 3

Chaîne de Mesure

3.1 Introduction

Dans cette partie je décrirai le dispositif expérimental que nous avons développé au cours de ma thèse. Même si les techniques utilisées sont relativement standards (mesure de faible courants, utilisation d'une détection synchrone pour obtenir directement la conductance différentielle, mesures en fonction de la température et du champ magnétique,...), je reviendrai quand même sur les points primordiaux afin de réaliser des mesures très bas bruit et à très basse température (quelques dizaines de mK), et ceci pour deux raisons.

Premièrement, à mon arrivée, l'équipe s'est dotée d'une électronique numérique *temps réel* appelée *ADwin*. Différents convertisseurs numérique/analogique et analogique/numérique, ainsi qu'un processeur faisant le lien entre ces différents organes sont regroupés dans un seul et même boîtier (voir figure 3.1 **a** et **b**). Avec l'aide d'Edgard Bonnet et de Christophe Thirion, j'ai réalisé la programmation et l'intégration dans la chaîne de mesure de ce système. Ainsi, je décrirai les différentes couches logiciels qui permettent de piloter le processeur et les différentes entrées/sorties analogiques embarqués dans *ADwin*. Je détaillerai aussi les avantages de l'utilisation d'une électronique *temps réel* qui pilote toute l'expérience.

Deuxièmement, même si l'équipe possède une grande expérience dans les mesures de transport à très basse température, elle était auparavant spécialisée dans la mesure de faibles tensions tout en polarisant les échantillons avec un courant (figure 3.2 **a**). Une tension $V_{\text{entrée}}$ est appliquée à une résistance de polarisation $R_{\text{polarisation}}$. Si cette résistance est choisie convenablement ($R_{\text{polarisation}} \gg R_{\text{échantillon}}$), c'est elle qui fixe le courant circulant dans le circuit et donc à travers l'échantillon. Il suffit alors de mesurer la différence de potentiel aux bornes de celui-ci avec un amplificateur différentiel de tension pour accéder à sa résistance. Il est bien évidemment nécessaire que $R_{\text{échantillon}} \ll R_{\text{ampli}}$ sinon une partie du courant va circuler par l'amplificateur lui même et il ne sera donc pas possible de connaître exactement le courant traversant l'échantillon et donc sa résistance. Les résistances d'entrée typiques des amplificateurs disponibles sur le marché dépassent rarement quelques dizaines de MΩ. Ainsi, avec une

polarisation en courant, il est délicat de mesurer des résistances supérieures à 1 $M\Omega$, alors que nos dispositifs peuvent facilement atteindre des résistances de l'ordre de 100 $M\Omega$.

Dans le cas d'une polarisation en tension (figure 3.2 **b**), une tension est appliquée aux bornes de l'échantillon alors que le courant est collecté par un amplificateur de courant et converti en une tension proportionnelle ($V_{\text{sortie}} \sim G_{\text{ampli}} * I$). Dans cette configuration, il faut au contraire que $R_{\text{ampli}} \ll R_{\text{échantillon}}$ puisque qu'il est nécessaire que le courant circule dans l'amplificateur. La résistance d'entrée d'un amplificateur de courant varie entre 50 Ω et 10 $k\Omega$ suivant la valeur de son gain. Dans tous les cas, la condition décrite précédemment est vérifiée puisque que la résistance de nos échantillons est toujours supérieure à $R_o = 12.9$ $k\Omega$. Une mesure de courant tout en polarisant en tension est donc bien mieux adaptée.

Je présenterai la mise en oeuvre de ce genre de mesures dans un testeur sous-pointes cryogénique et dans un réfrigérateur à dilution. Pour atteindre un niveau de bruit le plus bas possible dans la seconde configuration, nous avons apporté le plus grand soin au filtrage des lignes de mesure et développé des convertisseurs courant-tension spécifiques.

3.2 Une électronique de mesure temps réel : *ADwin*

Pour nos expériences, il est nécessaire de générer et mesurer une ou plusieurs tensions simultanément, mais aussi de détecter les signaux les plus faibles avec une détection synchrone. Généralement, différents appareils sont utilisés pour chaque tâche. De ces multiples appareils, qui sont tous reliés entre eux par la masse commune, proviennent souvent des « *boucles de masse* » (voir figure 3.2 **c**) et donc un bruit important sur la chaîne de mesure. En revanche, avec *ADwin*, un seul boîtier permet de faire l'interface entre l'ordinateur et la partie analogique de la chaîne de mesure (voir figure 3.2 **d**). Le nombre de boucles de masse est donc limité.

De plus, *ADwin* est un système électronique dit « *temps réel* » [1]. Il possède son propre processeur dont le rôle est de garantir qu'une suite d'instructions définie par l'utilisateur va être répétée toutes les $N * 3.3$ ns (voir figure 3.1 **a**). Ainsi, les instructions vont se dérouler à l'instant prévu à 3.3 ns près (cette unité de temps est définie par le processeur dont la fréquence d'horloge est de 300 MHz). En opposition, on trouve la plupart des ordinateurs et leur système d'exploitation associé (Windows, Mac Os, Linux pour les plus connus) qui eux fournissent une plate-forme dite « *multi-tâche* ». Ces derniers ont été développés non pas pour garantir une base de temps mais pour effectuer plusieurs tâches en parallèle (bureautique, internet, vidéo...). Ainsi, il est difficile de répéter une boucle avec une période inférieure à la dizaine de millisecondes à l'aide des logiciels comme *Labview* ou *Labwindows* qui fonctionnent sur une plate-forme multi-tâche.

1. D'après Wikipédia : « *les systèmes informatiques temps réel se différencient des autres systèmes informatiques par la prise en compte de contraintes temporelles dont le respect est aussi important que l'exactitude du résultat, autrement dit le système ne doit pas simplement délivrer des résultats exacts, il doit les délivrer dans des délais imposés.* »

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

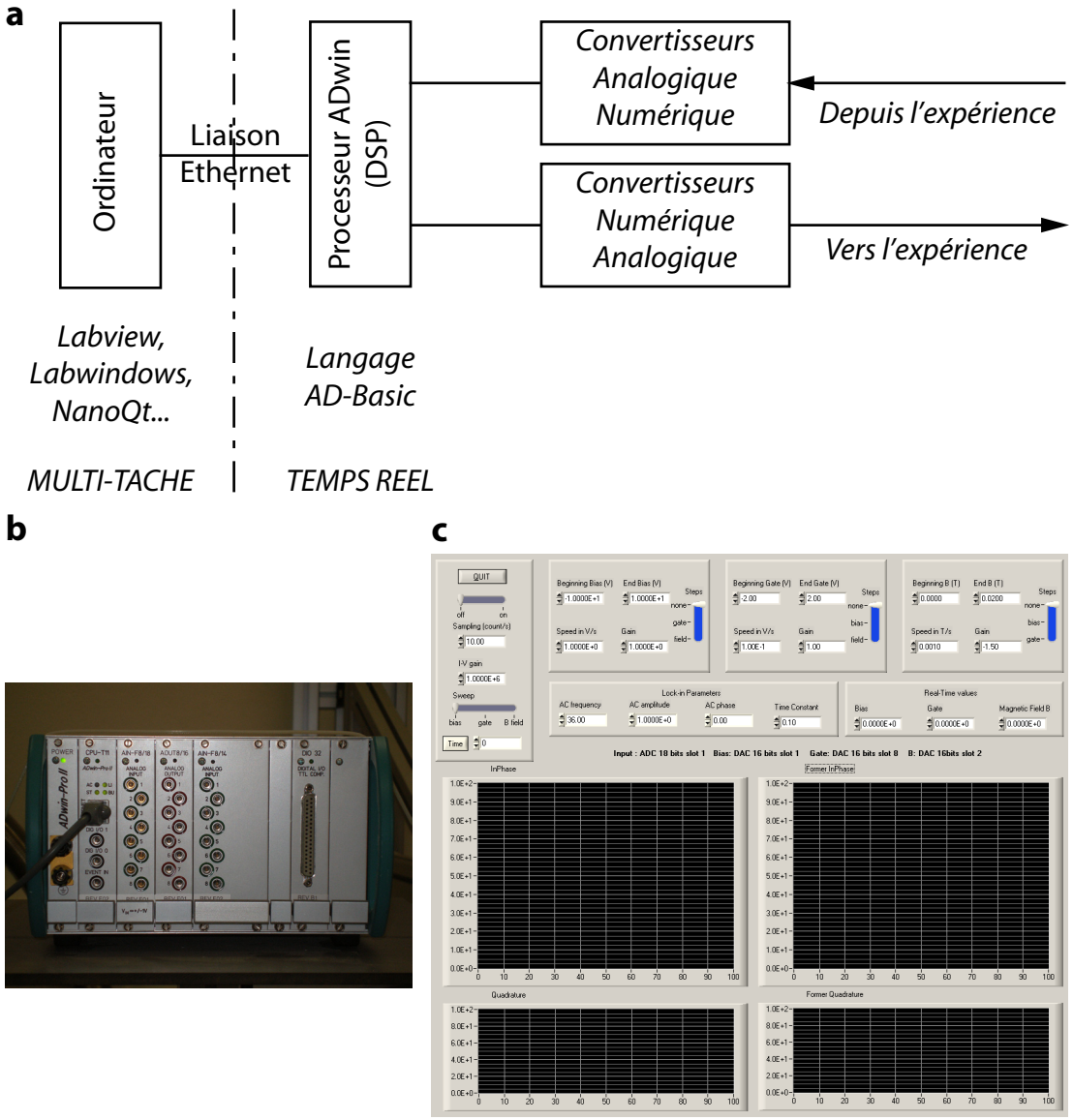


FIGURE 3.1 ***a*** *Schéma représentant les différents organes de la chaîne de mesure. L'ordinateur fournit une interface graphique à l'utilisateur et permet le stockage des données. Le processeur d'ADwin (qui est un DSP ou Digital Signal Processor, c'est-à-dire un processeur optimisé pour le calcul et donc le traitement numérique du signal) garantit la fonction temps réel. Enfin, les convertisseurs numérique/analogique (CNA) et analogique/numérique (CAN) permettent respectivement de générer et recevoir des signaux expérimentaux ;* ***b*** *Face avant du boîtier ADwin. Les entrées différentielles (CAN) sont cerclées de vert alors que les sorties (CNA) sont cerclées de rouge ;* ***c*** *Exemple d'interface graphique fournie par le logiciel Labwindows. Les différents paramètres de mesure sont recueillis puis envoyés au processeur par l'intermédiaire de la couche logiciel ADbasic.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

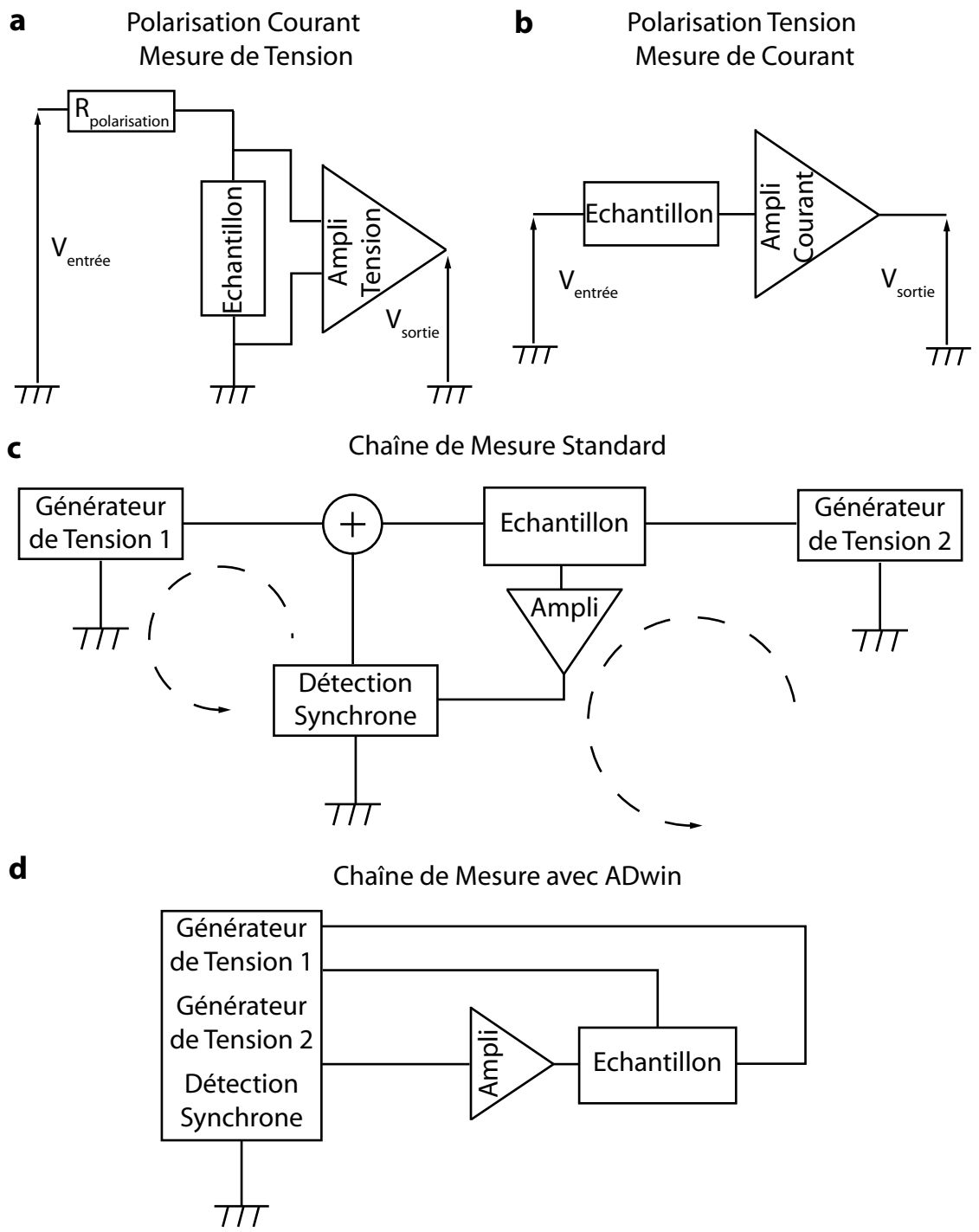


FIGURE 3.2 ***a*** *Schéma standard pour une mesure polarisée en courant ;* ***b*** *Schéma standard pour une mesure polarisée en tension. Le courant qui circule à travers l'échantillon est recueilli par un amplificateur de courant qui le transforme en tension ;* ***c*** *Chaîne de mesure standard incluant deux générateurs et une détection synchrone. Des boucles de masse représentées par les flèches en traits pointillés sont créées. Ces différents appareils sont tous reliés à la masse ;* ***d*** *En utilisant un appareil unique comme ADwin, ces boucles sont énormément diminuées et il en est de même pour le bruit lié à ce genre de problèmes.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Pour intégrer *ADwin* dans notre chaîne de mesure, tout en bénéficiant de la souplesse et de la convivialité d'un système d'exploitation conventionnel, deux couches logiciels successives ont été mises en oeuvre comme décrit sur la figure 3.1 **a**. La couche la plus bas niveau est basée sur le langage *ADbasic*. Il a été développé spécialement par les concepteurs d'*ADwin* et permet de programmer ce processeur pour qu'il effectue une suite d'instructions prédéfinies dans un temps contrôlé (voir par exemple l'annexe A). Grâce à une connection RJ45 (Ethernet) et aux bibliothèques fournies par *ADbasic*, il est très facile d'envoyer/recevoir des instructions à/de ce processeur depuis un ordinateur. Ensuite, j'ai utilisé le logiciel *Labwindows* développé par *National Instruments* comme seconde couche. A l'aide d'une interface graphique, il permet d'assurer la communication (envoie de commandes, réception et stockage de données) entre ce processeur et un ordinateur de type PC de manière conviviale (voir figure 3.1 **c**).

Dans notre cas, l'apport d'un système *temps réel* a été très intéressant pour plusieurs raisons. Premièrement, lors de l'électromigration, nous voulons pouvoir ramener très rapidement la tension aux bornes de la jonction à zéro (voir chapitre 4.2.3) quand la résistance de cette dernière dépasse une certaine valeur. Avec *ADwin*, j'ai pu mettre en place un asservissement dont le temps de réponse est de 1.5 μs. Ensuite, pour ramper un paramètre de mesure (tension, courant, champ magnétique,...) de manière numérique, il est préférable d'incrémenter cette grandeur « *bit par bit* » pour minimiser le bruit associé aux fronts montants (ou descendants) du CNA. Prenons l'exemple d'un CNA 16 bits, celui-ci possède $2^{16} = 65536$ pas de convertisseur. On voit donc aisément que si on veut effectuer une rampe avec ce CNA avec 10 ms (le temps « *garanti* » par un système multi-tâche) entre chaque pas de convertisseur, il faudra $65536 * 0.01\ s \approx 655\ s \approx 11\ min$ pour explorer toute la gamme disponible. Ceci n'est pas envisageable quand plusieurs paramètres doivent être scannés avec ce genre de rampes ou alors les temps de mesure deviendraient beaucoup trop longs. Avec *ADwin*, il est possible de diminuer le temps entre chaque pas de convertisseur de dix millisecondes à quelques microsecondes et donc d'atteindre des temps de mesure raisonnables. Le dernier avantage du temps réel est de pouvoir générer des signaux périodiques entre 10Hz et quelques 10kHz. Pour ceci, il suffit d'incrémenter une sinusoïde ou un signal créneau pas par pas puisque qu'il est aisé de garantir le temps entre chaque pas. Mettre en oeuvre une détection synchrone à l'aide d'*ADwin* est alors relativement aisé (voir le programme en annexe A) et permet encore une fois de réduire le nombre d'appareils de mesure et donc le nombre de boucles de masse (comparer les figures 3.2 **c** et **d**).

3.3 Testeur sous pointes cryogénique

Pour développer mes échantillons et mettre au point la procédure d'électromigration, j'ai eu la chance d'avoir à disposition un testeur sous pointes cryogénique [2] (voir figure 3.3). Ce

2. j'ai utilisé le modèle TTP de la marque *Desert Cryogenics*. Cette société a été rachetée par LakeShore et différents modèles sont présentés à l'adresse suivante : http ://www.lakeshore.com/sys/probestations/psm.html

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

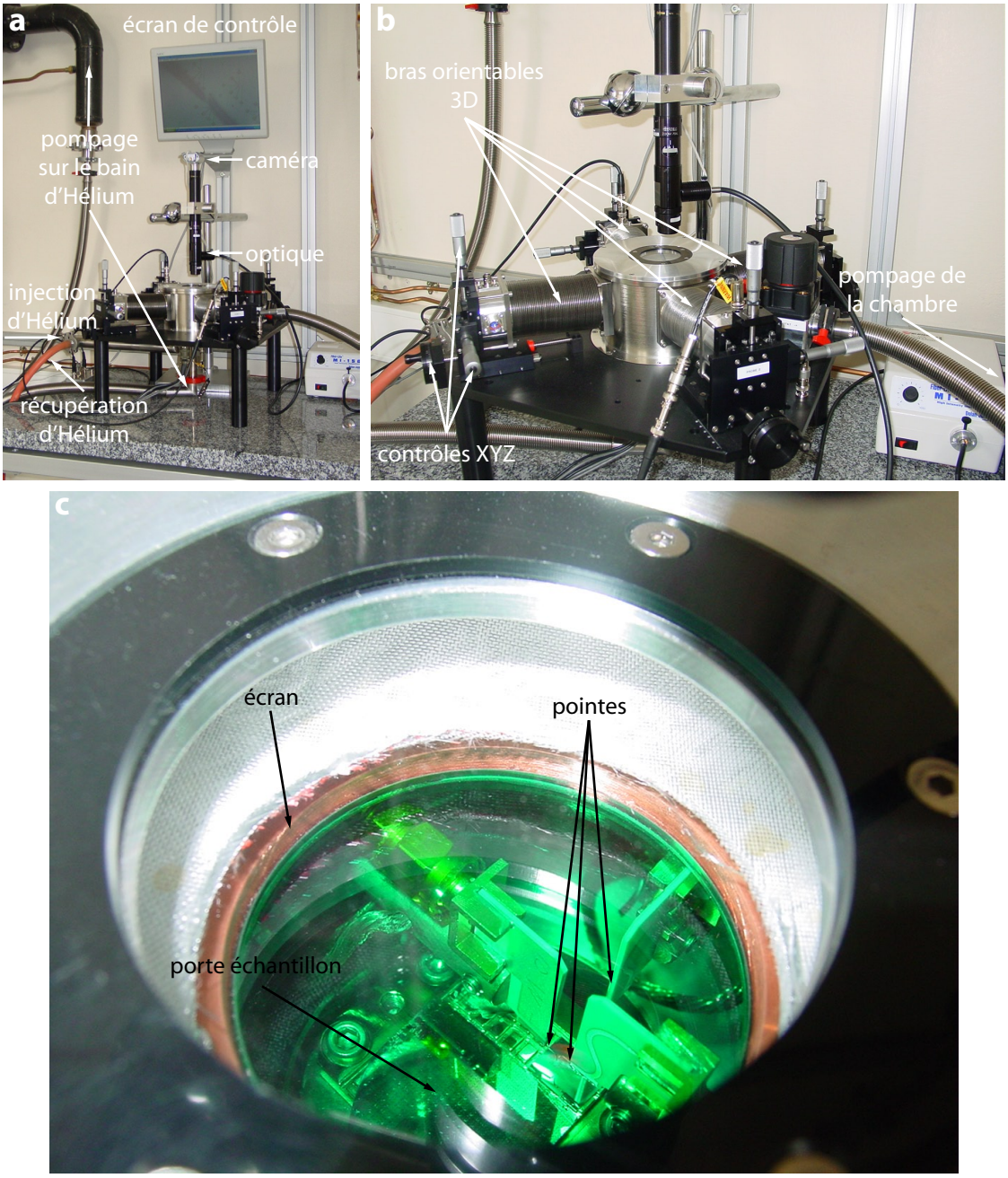


FIGURE 3.3 ***a*** *et* ***b*** *Vue d'ensemble du testeur sous pointes cryogenique ;* ***c*** *Intérieur de la chambre du cryostat observé depuis l'accès optique. Trois pointes et le porte-échantillon peuvent être observés.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

type d'instrument est très versatile avec ses quatres bras orientables qui supportent les pointes et permet de refroidir un grand nombre d'échantillons à 4.2 K (ou 1.5 K si le bain d'Hélium est pompé). Avec les pointes et l'accès optique (voir figure 3.3 **c**), il est aisé de connecter de nombreux échantillons en un minimum de temps, ce qui est extrêmement pratique pour développer une expérience d'électromigration. En revanche, bien que les thermomètres indiquent la température voulue (4.2 K ou 1.5 K suivant le mode d'opération), je ne suis pas sûr que l'échantillon soit effectivement à cette température à cause de l'accès optique et malgré les différents filtres optiques insérés. De plus, il est difficile de garantir un contact parfait pendant quelques heures (c'est le temps minimum pour obtenir un diagramme de stabilité d'un de nos échantillons) avec des pointes contrairement à un contact par micro-soudure.

3.4 Mesures dans un réfrigérateur à dilution

Pour les mesures plus fines et à plus basses températures, nous avons utilisé un réfrigérateur à dilution développé en collaboration avec la société *Concept Soudure*. Ce type de dilution, aussi appelée diluette en raison de sa petite taille, ne possède pas de pot à 1 K, mais plusieurs impédances pour faire subir des détentes de Joule-Thomson au mélange et refroidir celui-ci à 1 K. La puissance frigorifique à 100 mK n'est pas très élevée (entre 10 et 20 μW). En revanche, il faut moins de deux heures entre l'introduction de l'échantillon et le moment où l'ensemble se trouve à 4 K. Lorsque la condensation est lancée, en trois heures, la température de base de 30 mK est alors atteinte. Un tel réfrigérateur à dilution est donc très bien adapté à nos mesures qui impliquent de tester un grand nombre d'échantillons.

La mesure et la régulation de la température sont effectuées à l'aide d'un appareil développé au laboratoire : le *TRMC2*[3]. Une bobine supraconductrice couplée à une alimentation de puissance *Drusch* ± 100 A permet de générer des champs magnétiques jusqu'à 8 T.

Pour effectuer des mesures de transport à très basses températures, il ne suffit pas seulement d'atteindre la température de base au niveau de la boîte à mélange de son réfrigérateur à dilution préféré. Il faut que les électrons de l'échantillon atteignent aussi cette température. C'est pourquoi il faut faire la différence entre température de base T_{base} et température électronique $T_{\text{él}}$. Deux mécanismes principaux permettent de refroidir les électrons : l'émission de phonon d'une part et la diffusion des électrons « *chauds* » vers les fils de mesure[4] d'autre part [79]. Or le couplage entre électrons et phonons diminue fortement à très basses températures. Les deux processus décrits précédemment deviennent donc moins efficaces, soit de manière directe pour l'émission de phonon, soit parce que les électrons des fils de mesure sont eux-mêmes moins bien refroidis. Ainsi, dans la plupart des cas $T_{\text{él}} > T_{base}$.

Pour les systèmes que nous mesurons il faut prendre en compte un autre phénomène :

3. http ://neel.cnrs.fr/spip.php ?article149

4. Les fils de mesure sont suffisamment macroscopiques pour être considérés comme des bains thermiques dans lesquelles ces électrons « *chauds* » peuvent se thermaliser.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

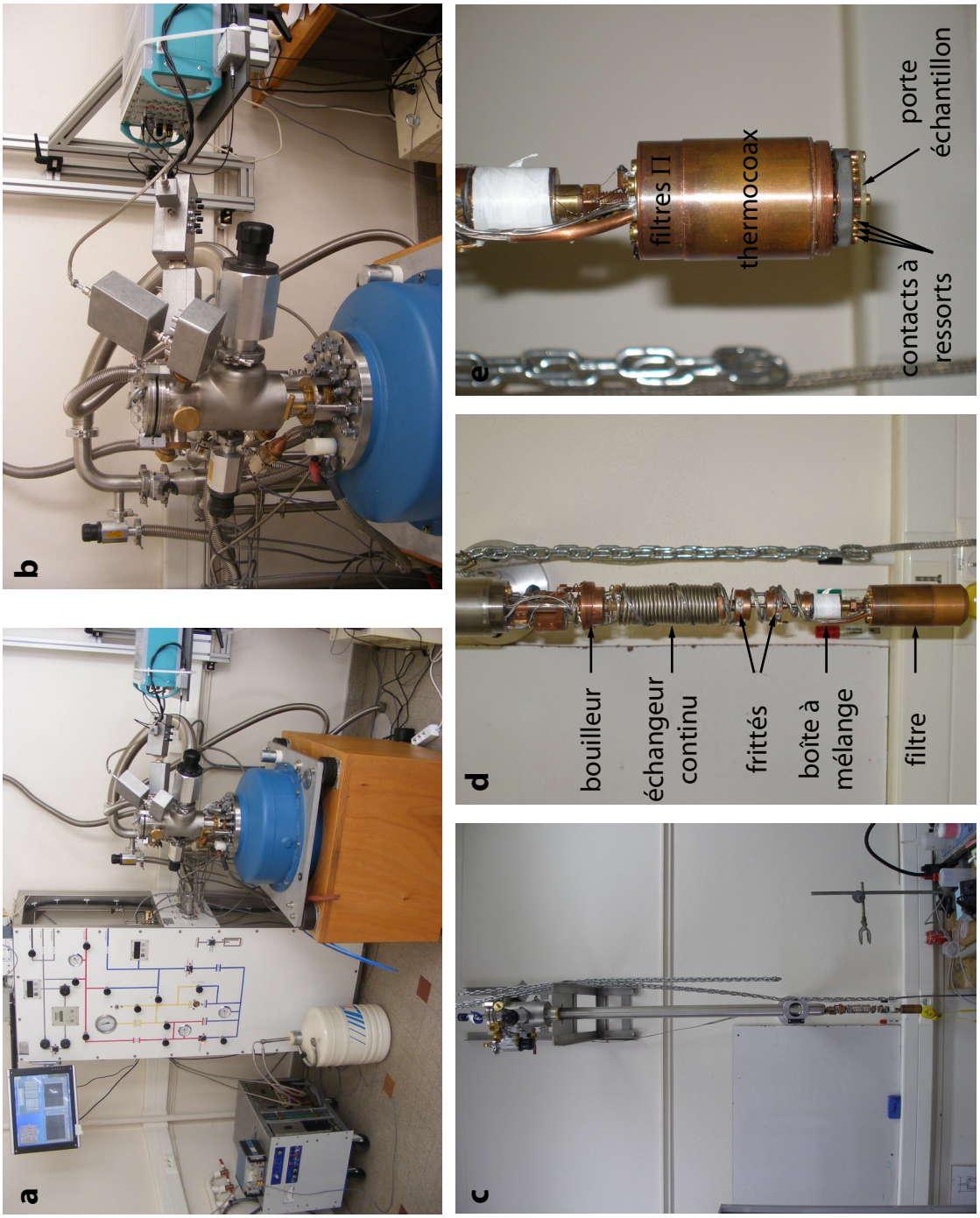


FIGURE 3.4 ***a*** *Vue d'ensemble du réfrigérateur à dilution avec l'alimentation* ± 100 *A pour la bobine supraconductrice en bas à gauche et le tableau de vannes ;* ***b*** *Haut de la canne du réfrigérateur à dilution. L'électronique ADwin est reliée aux différents boîtiers contenant les diviseurs de tension, les filtres et les amplificateurs décrits plus précisément sur la figure 3.5 ;* ***c*** *Canne du réfrigérateur à dilution posée sur son support mural ;* ***d*** *Nous pouvons observer les différents éléments de la dilution sur la partie basse de la canne ;* ***e*** *Zoom sur le filtre thermalisé sur la boîte à mélange.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

l'effet des photons. Comme décrit dans de nombreux articles scientifiques relatifs au transport électronique à l'échelle mésoscopique ou nanoscopique, il est très important de filtrer ces parasites électromagnétiques (qui sont appelés *bruit*) qui pourraient circuler à travers l'échantillon [80–82]. Ainsi, si notre expérience n'est pas assez filtrée, il ne sera pas possible d'accéder aux informations recherchées. La première raison, et la plus évidente, est liée au bruit qui sera récupéré à la fin de la chaîne de mesure (après les amplificateurs, de tension ou de courant). En effet, tout bruit injecté à travers l'échantillon sera tout simplement récupéré et amplifié par les instruments de mesure. Mais si les contraintes de temps ne sont pas trop drastiques, ce problème peut être éludé en moyennant plus longtemps le signal de sortie pour en extraire le signal utile. En revanche, le bruit entrant peut causer des problèmes beaucoup plus contraignants. Si celui-ci vient se coupler à des impuretés proches du dispositif étudié, il peut alors les faire osciller entre deux états énergétiques, ce qui aura pour conséquence directe de moduler la conductance de notre échantillon, autrement dit, de le rendre bruyant. Ce genre de couplage à des systèmes à deux niveaux se manifeste par un bruit en $1/f$ (bruit dont la densité spectrale suit la loi $|S_{\text{Bruit}}(f)|^2 = 1/f$) et/ou un bruit télégraphique (le signal oscille entre deux états métastables) [81]. Il est très difficile de se défaire de ce genre de bruit car un simple moyennage ne suffit pas pour s'en débarrasser. En effet, pour le bruit un 1/f, moyenner sur un temps long, rend la mesure plus sensible à des événements d'amplitude importante et donc annule l'effet du moyennage. En ce qui concerne le bruit télégraphique, comme le système oscille entre deux états, en moyennant, nous obtiendrons au mieux une valeur située entre ces deux positions avec une résolution correspondant à l'écart entre ces deux valeurs.

Pour mettre en place notre chaîne de mesure il fallait répondre à quelques contraintes : minimiser la résistance des fils de mesure pour obtenir une électromigration convenable (voir chapitre 4.2), thermaliser de manière optimale les fils de mesure, filtrer au maximum le bruit entrant pour minimiser les problèmes décrits précédemment tout en disposant d'une bande-passante d'environ 1 MHz pour pouvoir utiliser le potentiel d'ADwin quant à la boucle d'asservissement (1.5 μs de temps de réponse). Nous avons donc retenu le schéma expérimental décrit aux figures 3.4 et 3.5. Pour filtrer les fréquences élevées (au delà de 100 MHz), nous avons fabriqué un filtre à trois étages qui est fixé sur la boîte à mélange de la dilution et qui se situe donc entièrement à très basses températures. Chaque étage est séparé du précédent par des cloisons de cuivre pour empêcher le rayonnement électromagnétique de « court-circuiter » le filtre. Le premier étage est constitué par un filtre Π [5] présent pour chacun des douze fils de mesure. Ensuite, chaque ligne est raccordée à 1.5 m de thermocoax [6]. Enfin, l'étage qui contient le porte échantillon est formé par une petite cavité fermée par un capuchon vissé pour permettre un montage/démontage facile et une isolation optimale vis-à-vis du rayonnement électromagnétique. Chacune des lignes de mesure est terminée par un contact à ressort pour permettre un contact optimum du porte-échantillon même à très basses températures.

5. Référence 4201-502 chez Tusonix
6. modèle bifilaire dont le diélectrique est l'alumine chez le fabricant : http ://www.thermocoax.com/

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

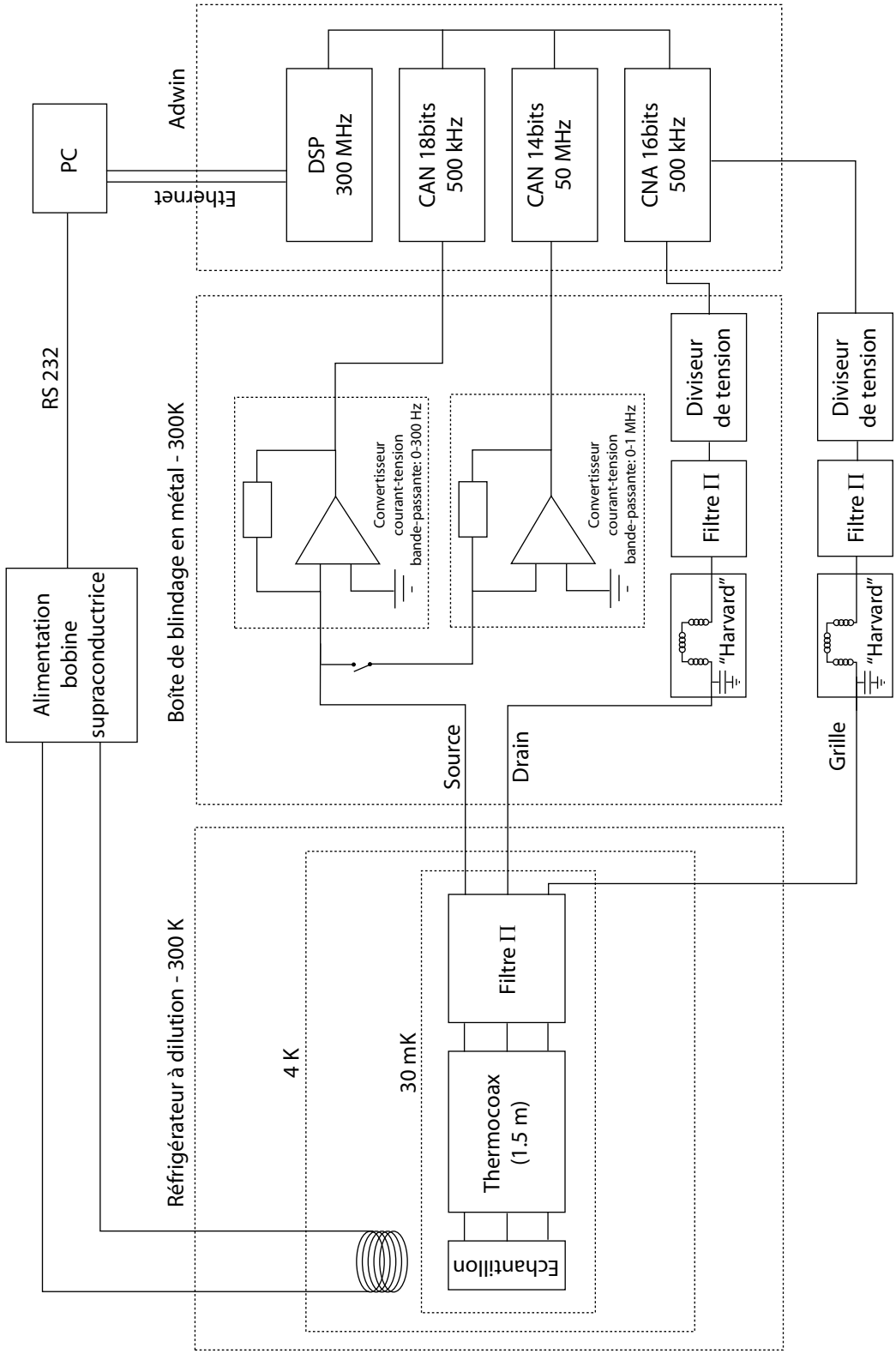


FIGURE 3.5 *Schéma représentant l'ensemble de la chaîne de mesure*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

A température ambiante, nous avons essayé de grouper au maximum toute l'électronique analogique à l'intérieur d'une seule et unique boîte pour minimiser le nombre de connexions et optimiser le niveau de bruit. Cette boîte est connectée directement au cryostat par un connecteur Jaeger douze broches [7]. A l'intérieur, on peut trouver deux convertisseurs courant-tension. Le premier, qui peut être branché/débranché grâce à un interrupteur, possède un gain de 1000 et une bande-passante de 1 MHz. Il sert lors de l'électromigration car nous avons besoin dans ce cas de mesurer des courants allant jusqu'à 5 mA avec une boucle de rétroaction qui possède un temps de réponse de 1.5 μs. Le second convertisseur est utilisé pour effectuer les mesures de faibles courants (à partir de 10 fA et au delà). Pour minimiser les connections et donc le bruit, cette amplificateur est toujours branché à la chaîne de mesure. Pour parfaire le filtrage nous avons ajouté des filtres Π et des filtres dit « *Harvard* » [8]. Des diviseurs de tension permettent d'adapter les sorties +/- 10V d'*ADwin* à la gamme de tension recherchée pour les mesures.

Nos échantillons ne nous permettent pas de mesurer la température électronique. Pour s'assurer que notre chaîne de mesure a les performances espérées, nous avons utiliser des jonctions SNS (Supraconducteur-métal Normal-Supraconducteur) fournie par Sukumar Rajauria pour estimer cette température. D'après ces mesures : $T_{\text{él}} < 80\ mK$.

3.5 Convertisseurs courant-tension

Un des points cruciaux afin de réaliser des mesures ultra bas bruit est bien sûr l'amplificateur analogique situé à la sortie de la chaîne de mesure. Nous avons choisi de polariser nos échantillons avec une tension et donc de mesurer un courant. La plupart des amplificateurs de courant sont basés sur le principe décrit dans la figure 3.6.a. Un amplificateur opérationnel est utilisé pour transformer le courant entrant en une tension, par l'intermédiaire de la résistance R. Les performances des composants électroniques actuels sont telles que la source principale de bruit en courant de ce genre d'amplificateurs est tout simplement le bruit thermique (ou Johnson-Nyquist) de la résistance R :

$$S_{I,Johnson-Nyquist} = \sqrt{\frac{4k_BT}{R}}\ (en\ A.\sqrt{Hz}) \tag{3.1}$$

Pour mes mesures de faibles courants j'ai utilisé trois amplificateurs différents (voir photos dans l'annexe C). Un amplificateur commercial de la marque *Femto* (modèle DLPCA-200, http ://www.femto.de/) et deux amplificateurs fabriqués avec l'aide de Daniel Lepoittevin. L'un des deux présente une architecture classique (figure 3.6 **a**) alors que le second met en oeuvre une polarisation dite différentielle (figure 3.6 **b**).

7. série "standard" : (http ://www.jaegerconnecteurs.com/

8. leur recette est disponible sur le site du groupe de C.M. Marcus : *http* : *//marcuslab.harvard.edu/how$_t$o/Ferrite$_B$ead$_F$ilter.pdf*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

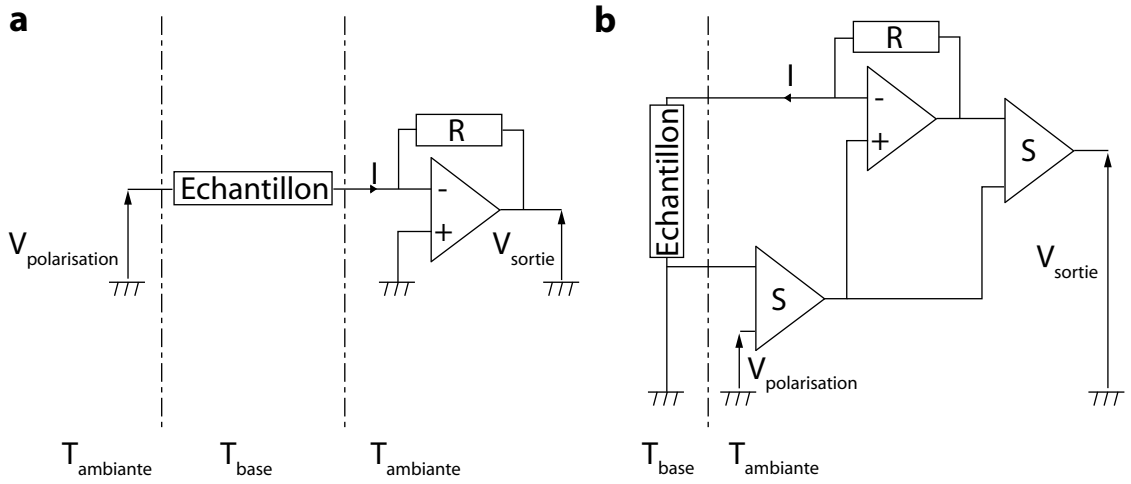


FIGURE 3.6 ***a*** *Schéma de base, utilisé pour la plupart des convertisseurs courant-tension. Une résistance de conversion R fixe le gain de l'amplificateur. Alors que l'échantillon se trouve à la température de base du cryostat (*35 *mK dans notre cas), la référence de tension et l'amplificateur sont à température ambiante ;* ***b*** *Schéma de principe du montage dit à polarisation différentielle inspiré par le travail d'Hélène le Sueur et Philippe Joyez [83] (Voir l'annexe B pour un schéma détaillé). Un des avantages de cette géométrie est la possibilité de définir la masse du circuit à* T_{base}*. Les composants marqués par un S sont des soustracteurs.*

Comme décrit précédemment, pour les trois amplificateurs, les tests effectués à température ambiante montrent que la limitation principale est bel et bien le bruit produit par la résistance R qui permet la conversion courant-tension. La densité spectrale de bruit mesurée pour les trois amplificateurs et pour le même gain, est sensiblement le même jusqu'à 100 Hz (voir figure 3.7**a**). La différence observée à fréquence plus élevée est liée à la différence de bande-passante des amplificateurs. La fréquence de coupure des deux amplificateurs que nous avons mis en oeuvre se situe autour de 100 Hz et leur densité spectrale de bruit en courant chute donc à partir de cette fréquence. Nous n'observons pas ce phénomène pour l'amplificateur Femto puisque sa fréquence de coupure ne se situe pas dans la fenêtre de fréquences mesurées (elle vaut 7 kHz d'après le constructeur).

Ensuite, j'ai mesuré la densité spectrale de bruit à la fréquence de 80 Hz pour différents gain (c'est-à-dire différentes valeurs de R) avec l'entrée flottante. Je retrouve bien une augmentation du bruit en courant quand je diminue le gain, en accord avec la valeur donnée par l'équation 3.1 (figure 3.7 **b**). Donc, à priori, tous les amplificateurs sont équivalents et le seul moyen de réduire de manière significative le bruit à la sortie de la chaîne de mesure serait de positionner la résistance R à plus basse température comme suggéré par de nombreux groupes [84, 85].

Malheureusement, ces considérations sont valables pour un amplificateur placé dans un « environnement optimal » (figure 3.7 **a**). Elles ne le sont plus si le convertisseur se situe en

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

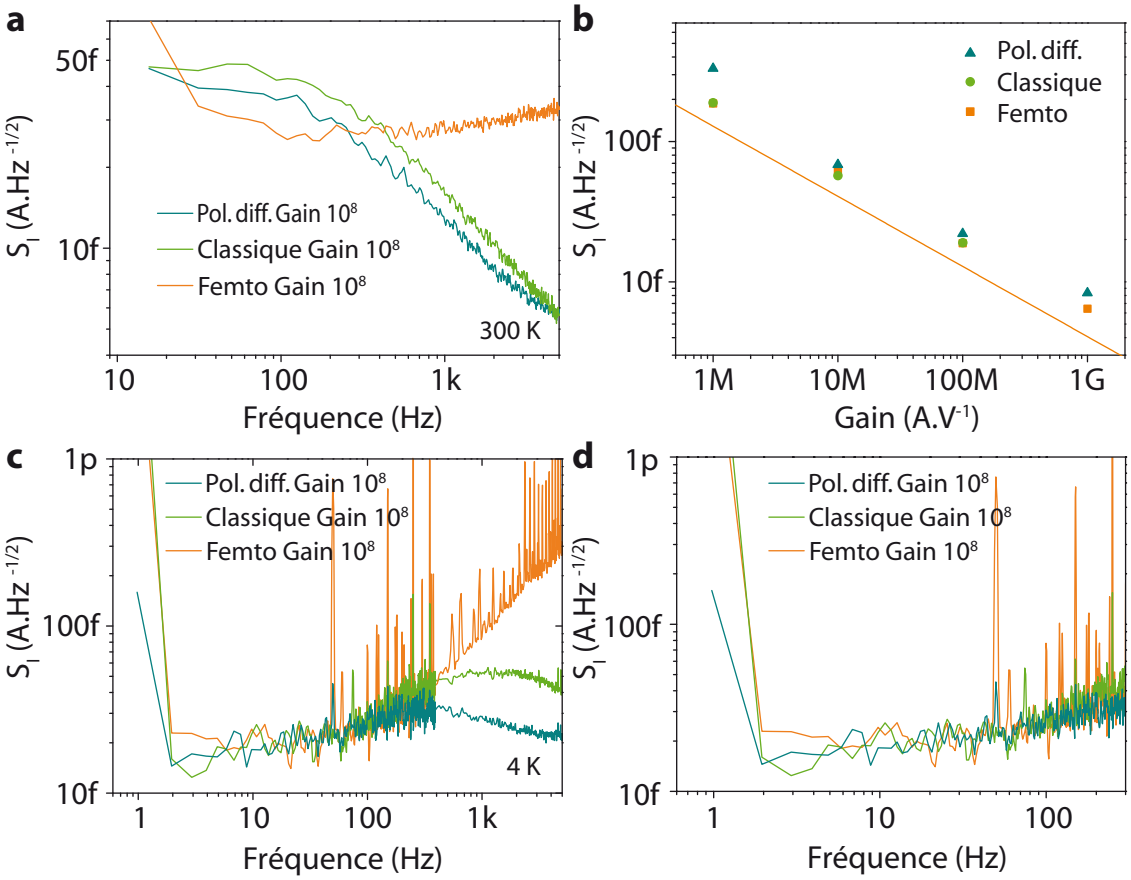


FIGURE 3.7 *Toute les mesures de densité spectrale de bruit ont été effectuées avec un analyseur de spectre Stanford SR760 placé à la sortie des amplificateurs. Le bruit de tension en sortie ainsi mesuré a été converti en bruit en courant en utilisant le valeur de la transimpédance (résistance R) ;* ***a*** *Densité spectrale de bruit en courant mesurée pour les trois différents amplificateurs. Pour cette mesure une résistance de* 100 $M\Omega$ *reliait l'entrée de l'amplificateur à la masse. Ces mesures ont été effectuées à température ambiante et la résistance se trouvait dans une boîte blindée mais pas à l'intérieur du cryostat ;* ***b*** *Densité spectrale de bruit en courant mesurée pour les trois amplificateurs avec différents gains à une fréquence de* 80 Hz. *Contrairement à* ***a****, l'entrée des amplificateurs était flottante. On voit clairement une augmentation du bruit en courant quand on diminue la valeur du gain en accord qualitatif avec le bruit théorique donné par la formule 3.1 (courbe orange) ;* ***c*** *Densité spectrale de bruit en courant mesurée pour les trois différents amplificateurs. Pour cette mesure, une résistance de* 100 $M\Omega$ *reliait l'entrée de l'amplificateur à la masse. Ces mesures ont été effectuées avec l'amplificateur situé à température ambiante et la résistance à l'intérieur du cryostat à* $4K$ *;* ***d*** *Identique à* ***c.*** *mais sur une échelle horizontale plus réduite*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tête d'un cryostat à dilution qui possède un filtrage important et pour lequel il y a environ deux mètres entre la position de l'amplificateur et l'échantillon. En effet, dans ce cas, nous serons beaucoup plus sensible aux boucles de masse (longueur des fils) et les amplificateurs opérationnels utilisés sont très sensibles à l'environnement capacitif défini par les filtres. Les performances des trois amplificateurs qui étaient identiques pour une mesure effectuée sur une résistance de 100 $M\Omega$ placée dans une boîte à température ambiante (figure 3.7 **a** et **b**), sont bien différentes lorsqu'une même résistance se trouve à 4 K dans le réfrigérateur à dilution (figure 3.7 **c** et **d**). De nombreux pics apparaissent dans le spectre de l'amplificateur *Femto* et le fond augmente énormément avec la fréquence (plus d'un ordre de grandeur et demi). Les mêmes problèmes sont présents pour les deux autres convertisseurs mais avec des amplitudes très réduites. Pour l'amplificateur *classique*, qui possède la même architecture que l'amplificateur *Femto*, avec Daniel nous avons pris le plus grand soin pour optimiser la connectique et nous avons rajouté une capacité de quelques pF en parallèle avec la résistance R pour stabiliser l'amplificateur. En revanche, pour l'amplificateur à *polarisation différentielle*, une architecture fondamentalement différente a été adoptée comme décrit dans la figure 3.6 **b**. L'avantage de ce montage est de permettre une polarisation en tension beaucoup plus stable au niveau de l'échantillon [83] car une boucle de rétroaction mesure la tension au niveau de la masse de l'échantillon et réinjecte la différence entre cette mesure et la consigne. De plus, avec cet amplificateur, la masse peut être définie à T_{base}, ce qui permet de définir une référence stable et unique proche de l'échantillon contrairement au montage *classique* pour lequel la masse est définie loin de l'échantillon ce qui rend la chaîne de mesure plus sensible aux problèmes de boucles de masse. Ainsi, on obtient des performances très intéressantes : un seul pic présent à 50 Hz mais d'amplitude très faible et une petite bosse au niveau de la fréquence de coupure dont l'amplitude reste acceptable. Pour conclure, je voudrais insister sur le fait qu'il est très important de caractériser une chaîne de mesure dans son ensemble et que pour atteindre des niveaux de bruit le plus bas possible, il est souvent rentable d'investir un peu de temps pour optimiser cette dernière.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Chapitre 4

Mise en oeuvre expérimentale

4.1 Introduction

Comme je l'ai expliqué dans le chapitre introductif de ce manuscrit, nous avons choisi d'utiliser l'électromigration pour réaliser des transistors moléculaires. Même si à l'origine c'était un phénomène limitant pour l'industrie de la micro-électronique, H. Park a réussi à le maîtriser pour réaliser les premiers transistors moléculaires [32]. L'idée est simple : un fil très fin en métal (aussi appelé jonction ou constriction métallique) est fabriqué grâce à des techniques de micro-fabrication standard, puis une rampe de tension est appliquée à ses bornes. Les électrons qui circulent dans ce fil vont entrer en collision avec les ions du métal et les faire diffuser, créant ainsi un interstice de quelques nanomètres dans la jonction quand la tension atteint un certain seuil. Depuis, de nombreux groupes ont repris et amélioré cette technique [74, 86–93]. Dans une première partie je détaillerai donc quels sont les paramètres importants pour réaliser une électromigration contrôlée, puis les solutions envisagées par ces différentes équipes, et enfin je présenterai quelle direction nous avons adopté pour ma thèse.

Si l'électromigration permet de créer un interstice de quelques nanomètres, avoisinant la taille d'une molécule, la question de l'incorporation de celle-ci reste encore un point faible de cette technique. Malgré cela, nous avons utilisé la méthode usuelle qui consiste à déposer beaucoup de molécules sur les jonctions métalliques avant le processus d'électromigration [31]. Je présenterai brièvement la manière dont ces dépôts sont réalisés.

Comme la technique d'électromigration implique de tester un grand nombre d'échantillons, il faut essayer de trouver une procédure de caractérisation qui permet de trouver rapidement lesquels sont intéressants. De plus, plusieurs groupes ont démontré que des grains d'or pouvaient se former dans l'interstice lors de l'électromigration, et montrer des signes de blocage de Coulomb ou d'effet Kondo [94–97]. Il faut donc trouver des critères pour discriminer le cas d'un transistor à molécule unique de celui d'un transistor formé par un grain d'or. Dans cette dernière partie, je présenterai donc les mesures systématiques qui sont effectuées sur chaque transistor pour estimer si celui-ci doit être exploré plus finement ou pas, ainsi que les diffé-

rentes statistiques portant sur des expériences d'électromigration menées avec des molécules de C_{60}.

4.2 Electromigration

4.2.1 Paramètres importants

Une définition possible de l'électromigration est : *mise en mouvement des atomes d'un métal causée par l'application d'un champ électrique.* Ce phénomène peut être décrit par le formalisme de la diffusion sous l'effet d'une force de transport. Si on néglige les différences de potentiel chimique qui peuvent être causées par une déformation par exemple, les équations couplées régissant les flux d'ions et d'électrons dans un métal sont [98, 99] :

$$\mathbf{J}_i = -L_{ii}\nabla\left(\frac{\mu_{ec}^i}{T}\right) - L_{ie}\nabla\left(\frac{\mu_{ec}^e}{T}\right) \tag{4.1a}$$

$$\mathbf{J}_e = -L_{ei}\nabla\left(\frac{\mu_{ec}^i}{T}\right) - L_{ee}\nabla\left(\frac{\mu_{ec}^e}{T}\right) \tag{4.1b}$$

L'indice i représente les ions alors que l'indice e représente les électrons. μ_{ec} est le potentiel électrochimique des ions et des électrons qui est défini par $\mu_{ec} = \mu + Ze\phi$ avec μ le potentiel chimique, ϕ le potentiel électrostatique et Z la valence de l'espèce considérée ($Z = -1$ pour les électrons). Les coefficients L sont phénoménologiques : L_{ee} est la conductivité du métal sans contrainte, L_{ii} régit la diffusion des ions sous l'effet d'une contrainte et les termes croisés L_{ie} et L_{ei} sont responsables de l'électromigration d'une part et d'un potentiel créé par une déformation d'autre part (l'effet piézo-électrique en est un exemple). Dans les matériaux possédant une bonne conductivité nous pouvons négliger le potentiel chimique μ^e devant le potentiel électrostatique ϕ^e. De plus, s'il n'y a pas de contraintes dans le matériau, on peut aussi négliger μ^i et L_{ei}. Ainsi la force de transport qui cause $\mathbf{J}_e$ est $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$. Pour $\mathbf{J}_i$, si on regroupe les termes qui contiennent $\nabla\phi$, on peut écrire cette force sous la forme $\mathbf{F} = eZ^*\mathbf{E}$. Le terme Z^* représente la valence effective d'un ion soumis à l'électromigration et peut être divisée en deux composantes :

$$Z^* = Z_{electrostatique} + Z_{vent} \tag{4.2}$$

$Z_{electrostatique}$ est la valence nominal des ions du métal alors que Z_{vent} modélise l'échange de quantité de mouvement entre les électrons et les ions, la force associée $\mathbf{F}_{vent} = eZ_{vent}\mathbf{E}$ est appelée *le vent d'électrons.* Dans les métaux, c'est l'échange de quantité de mouvement entre les ions et les électrons qui est responsable de l'électromigration et pas l'effet du champ électrostatique [99]. *Alors, à cause de cet effet, la diffusion des ions se fait dans le sens de circulation des électrons.*

Le phénomène d'électromigration, utilisé pour former des jonctions moléculaires, a lieu dans des films métalliques très fins. Il faut donc apporter quelques précisions relatives à cette

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

géométrie. Tout d'abord, les densités de courant sont généralement beaucoup plus importantes dans les films minces (10^8 A/m^2 dans le matériau massif et jusqu'à 10^{11} A/m^2 pour les films minces). De plus, les phénomènes thermiques deviennent très importants à cette échelle. Certes, la miniaturisation fait que la chaleur à dissiper est moins importante en absolue, c'est ce qui permet d'augmenter la densité de courant sans atteindre le point de fusion du metal, mais la densité de puissance produite par effet Joule vaut toujours $j^2\rho$. Inévitablement, le film chauffe et le risque de le faire fondre est toujours bien présent. Finalement, dans les films minces, l'électromigration a lieu de préférence au niveau des joints de grain d'après Ho et Kwok [98] (le rapport entre la densité de courant d'ions au niveau des joints de grain et la densité de courant d'ions dans le réseau vaut environ 10^4).

En conclusion, les paramètres importants sont la densité de courant et la température. La densité de courant, car c'est bien le vent d'électrons qui crée le déplacement des ions, et la température, car c'est elle qu'il faut limiter pour ne pas faire fondre le fil. Il faut donc trouver un compromis entre les deux effets pour que la création de l'interstice soit causée au maximum par l'électromigration et au minimum par un *« effet fusible »* relié à l'effet Joule. Ce compromis est d'autant plus délicat que pour que l'électromigration se déroule, il faut chauffer la jonction pour que le coefficient L_{ie} devienne suffisamment grand et permette un flux J_i non négligeable [87, 91, 99–101].

4.2.2 Les techniques de contrôle

Comme nous venons de le voir, l'électromigration est un déplacement de matière causé majoritairement par un vent d'électrons. Mais à l'échelle microscopique, l'effet Joule peut devenir très important, et il est possible de refondre entièrement la jonction (voir figure 4.1 **c**). Dans cette partie, j'exposerai donc les différentes techniques utilisées pour contrôler ce processus. Dans chacun des cas, les échantillons utilisés sont similaires à ceux décrit par Park [32], à savoir une jonction métallique fine obtenue par des techniques de lithographie électronique (voir aussi le chapitre 2 pour plus de détails).

Une des premières façon de limiter le chauffage est de polariser en tension et non pas en courant, car la puissance associée à l'effet Joule évolue en U^2/R pour une polarisation en tension, et en RI^2 pour une polarisation en courant. Sachant que la résistance augmente lors de l'électromigration, il est préférable de voir cette puissance diminuer et donc de polariser en tension [93].

De plus, il a été démontré par plusieurs groupes qu'il fallait réduire au maximum la résistance en série avec la jonction [69, 91, 100]. Cela peut être expliqué par un modèle simple : la résistance totale de l'échantillon avant cassure est la somme de la résistance de la jonction $R_J(t) = \rho L/S(t)$ (ρ est la résistivité du métal et L est la longueur du fil ; cette résistance varie lors de l'électromigration car sa section $S(t)$ varie) et d'une résistance en série R_s. Si nous définissons la densité de puissance dissipée au niveau de la jonction par $p(t) = \rho j(t)^2$, alors

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

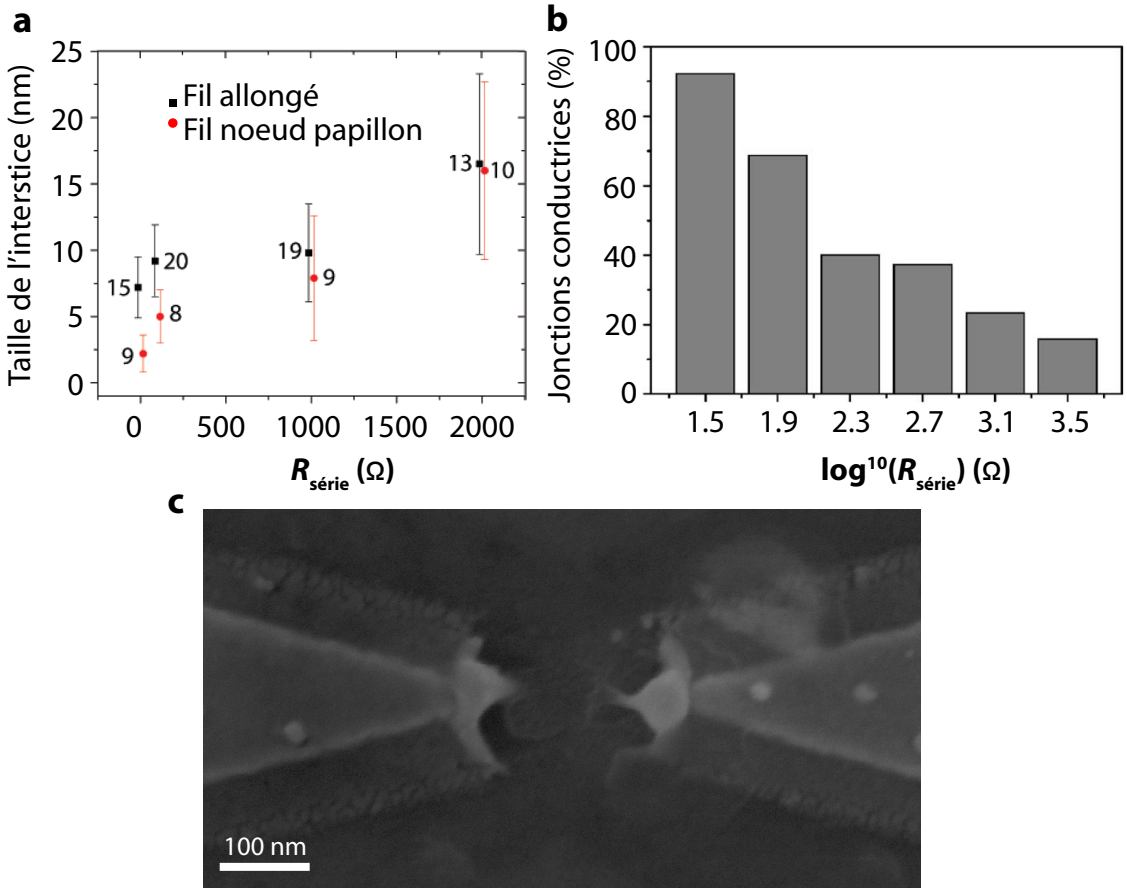


FIGURE 4.1 ***a*** *Taille moyenne des interstices créés par électromigration en fonction de la résistance en série ajoutée pour deux géométries (fil allongé ou fil noeud papillon). Les barres d'erreur représentent la déviation moyenne. Cette taille a été estimée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Pour chaque valeur de la résistance en série, le nombre d'échantillons mesurés est indiqué. Cette figure est extraite du travail de Taychatanapat et co. [100] ;* ***b*** *Pourcentage d'échantillons présentant une résistance tunnel plus faible que* 10^{12} *Ohms après l'électromigration en fonction de la résistance en série. Cette statistique est effectuée sur 142 échantillons. Le nombre d'échantillons par barre sont respectivement 13/16/5/59/30/19. Cette figure est extraite du travail de Trouwborst et co. [91] ;* ***c*** *Photographie d'un interstice obtenue avec un microscope électronique à balayage. Dans ce cas, l'électromigration s'est mal déroulée et il est clair que la jonction a refondu à cause d'une puissance causée par effet Joule trop importante.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

pour une tension V aux bornes de l'ensemble $R_s + R_J(t)$:

$$p(t) = \frac{V^2}{\rho L^2 (1 + [R_s/R_J(t)])^2} \tag{4.3}$$

Dans la section précédente, nous avons vu que température et électromigration étaient liées car le phénomène commençait à devenir important à partir d'une certaine température (pour $T > 430\ K$ d'après [86]). Ainsi, il existe une densité de courant critique j_c à partir de laquelle l'électromigration va se déclencher à cause d'une densité de puissance $p_c = p(t = 0)$. Si nous considérons cet instant comme étant atteint à $t = 0$ et que l'on maintient la tension constante aux bornes de la jonction, $p(t)$ peut être réécrit sous la forme :

$$p(t) = p_c \left(\frac{1 + [R_s/R_J(0)]}{1 + [R_s/R_J(t)]} \right)^2 \tag{4.4}$$

Cette équation illustre bien deux régimes. Si $R_s/R_J(0) \gg 1$, quand $R_J(t)$ va augmenter sous l'effet de l'électromigration, le dénominateur va diminuer, la puissance devenant ainsi beaucoup plus grande que p_c puisque le numérateur est dès le départ très grand devant un. En revanche si $R_s/R_J(0) \ll 1$ le numérateur vaut environ 1 et le dénominateur ne voit pas sa valeur changer beaucoup puisque que même si $R_J(t)$ augmente lors de l'électromigration le rapport $R_s/R_J(t)$ reste très petit devant 1. Au final, la puissance dissipée au niveau de la jonction est constante et vaut environ p_c. En résumé, réduire la résistance en série permet de réduire la puissance dissipée au niveau de la jonction et donc d'obtenir une électromigration plus contrôlée. Ce contrôle se manifeste notamment sur la taille des interstices créés. Ainsi, sur la figure 4.1.a qui représente la taille de l'interstice en fonction de la résistance en série, il est clair que cette distance augmente quand la résistance augmente [100]. A cet interstice peut être associée une résistance tunnel [86] qui peut être mesurée jusqu'à environ $10^{12}\ \Omega$. Sur la figure 4.1.b, un histogramme représente le pourcentage de jonctions mesurables en fonction de la résistance en série ajoutée [91]. Ce pourcentage peut varier énormément : de 15% à 90% suivant la résistance en série, en accord avec la figure 4.1.a.

La technique développée initialement par H.Park et collaborateurs consistait à appliquer une rampe de tension aux bornes de la jonction afin d'obtenir l'électromigration de cette dernière. Puis, lorsque la résistance de l'interstice ainsi créé dépassait un seuil (généralement le quantum de résistance $R_o = h/(2e^2)$), la tension était ramenée à zéro. Une procédure plus élaborée a été mise au point par *D. Strachan* : le courant I traversant le dispositif (jonction plus résistance en série) et la conductance G de ce dernier sont mesurés alors que la tension est augmentée à une vitesse de quelques mV/s. Si la variation relative de conductance est supérieure à un seuil fixé auparavant, la tension est diminuée rapidement (quelques dizaines de mV/s) jusqu'à 100 mV, ce qui permet de stopper l'électromigration. Cette procédure est répétée aussi longtemps qu'il le faut pour obtenir la résistance désirée (voir figure 4.2). L'électromigration se déroule alors de manière beaucoup plus douce (voir figure 4.2 **a**) et cette méthode permet un contrôle optimum de la puissance dissipée au niveau de la jonction [87]. Le

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

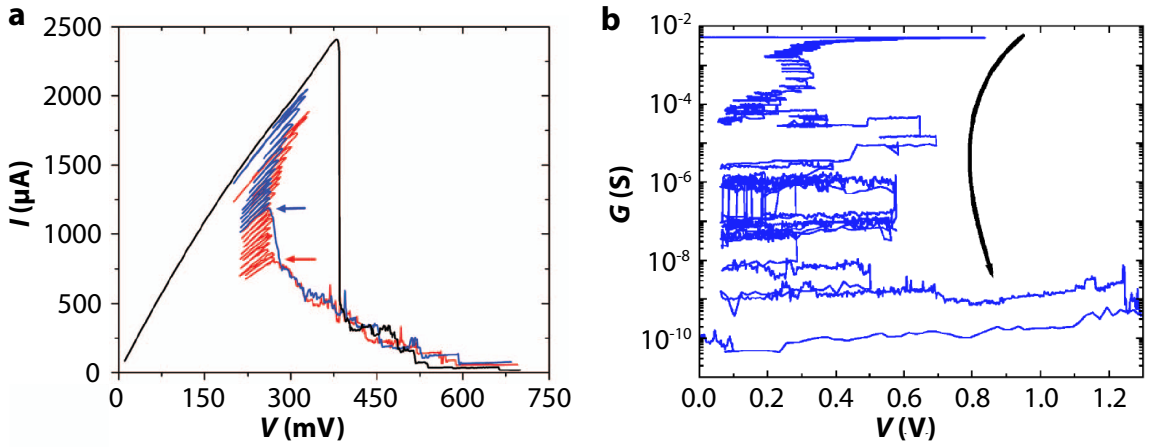


FIGURE 4.2 ***a*** *Courant en fonction de la tension appliquée, avec une technique de contrôle inspirée de celle développée par D. Strachan [90]. Après chaque cycle le courant diminue pour une tension donnée et donc la résistance augmente. Les flèches sur les courbes bleue et rouge correspondent à l'arrêt de la boucle de rétroaction, ensuite, la tension est simplement augmentée et le courant laissé libre d'évoluer. La courbe noire qui est enregistrée sans boucle de rétroaction, expose un changement de courant beaucoup plus abrupt et donc une électromigration plus « violente ». Cette figure est extraite du travail de Esen et Fuhrer [87]* ; ***b*** *Cette figure illustre aussi le contrôle de l'électromigration par une boucle de rétroaction. En revanche, elle décrit l'évolution de la conductance au cours des différents cycles et comment il est possible d'obtenir la valeur de conductance finale désirée. Elle est extraite du travail de Strachan et collaborateurs [90]*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

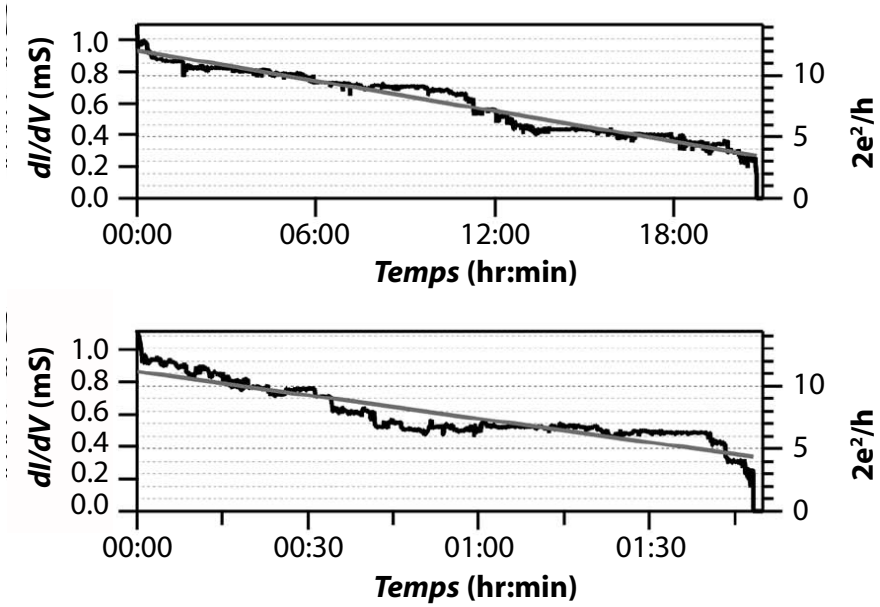


FIGURE 4.3 *Illustration de la technique de cassure spontanée de la jonction. Cette dernière est d'abord « affinée » par la technique d'électromigration contrôlée par une boucle de rétroaction (voir figure 4.2) puis quand sa résistance a atteint une valeur autour d'*1 $k\Omega$ *la tension est ramenée à zéro. Cette figure présente l'évolution de la conductance de deux jonctions affinées, on voit qu'elles finissent par se casser toutes seules au bout de quelques heures. Extrait du travail de O'Neil et collaborateurs [89]*

principal attrait de cette méthode est qu'il est possible de « choisir » la résistance de l'interstice ainsi créé à un facteur 3 près d'après les auteurs [90].

Un autre moyen de réguler l'électromigration a été développé à l'université de Delft aux Pays-Bas [89], elle met en jeu la cassure spontanée de la jonction. Tout d'abord la technique de contrôle avec une boucle de rétroaction décrite ci-dessus est utilisée pour amincir les jonctions jusqu'à ce qu'elles présentent une résistance aux alentours du $k\Omega$. La tension est alors ramenée à zéro et il suffit d'attendre pour que la jonction casse et présente ensuite une résistance plus élevée que R_o (voir figure 4.3). Ce régime de conduction tunnel est atteint même sans tension appliquée aux bornes de l'échantillon lors de la phase de relaxation. Ce phénomène est attribué par les auteurs à une mobilité importante de l'or à température ambiante [89] et doit donc être effectuée avant le refroidissement des échantillons. Sur la figure 4.3, on voit que la technique de cassure spontanée de la jonction peut prendre plus d'une demi-journée ce qui est gênant quand on doit mesurer de nombreux échantillons comme c'est le cas avec l'électromigration. En revanche il semblerait que la probabilité de former des agrégats d'or lors de cette procédure soit très faible [89].

Dans cette partie, j'ai exposé les techniques envisageables pour contrôler l'électromigration et permettre son utilisation pour former des interstices de taille nanométrique. Il faut préciser

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

que ces différentes approches peuvent être utilisées à température ambiante ou à 4 K (hormis la technique de cassure spontanée) mais surtout sous-vide et directement dans un cryostat. Ainsi l'échantillon peut être préservé des pollutions extérieures depuis l'électromigration jusqu'à la mesure fine du transistor moléculaire éventuellement créé. Ceci limite les risques de contamination du nanogap par d'autres molécules présentes dans l'air par exemple.

4.2.3 Notre technique d'électromigration

Il y a donc différentes méthodes pour effectuer une électromigration qui soit exploitable pour le transport moléculaire. En ce qui concerne l'expérience que j'ai mise au point pendant ma thèse, nous avons choisi un angle d'attaque sensiblement différent. La résistance en série est réduite au minimum dans le cas du testeur sous-pointe cryogénique mais le câblage d'un cryostat à dilution avec un filtrage important impose une valeur qui n'est pas négligeable (130 Ω aller plus 130 Ω retour). L'échantillon est tout d'abord refroidit à 4 K puis une rampe de tension est appliquée aux bornes de la jonction à une vitesse comprise entre 1 et 20 mV/s, sa conductance étant mesurée simultanément (voir figure 4.4 **c.**). Ceci est très proche de la méthode de H. Park [32]. En revanche, grâce à notre électronique *temps réel* ADwin, nous pouvons ramener la tension aux bornes de la jonction à zéro Volts en 1.5 μs après qu'il ait été détecté que $R_{jonction} > R_o$. Ceci est primordial car les temps caractéristiques sur lesquels s'effectue l'électromigration sont de l'ordre de 100 μs [89]. Nous pouvons ainsi contrôler et stopper, très précisément, ce phénomène de migration à l'échelle atomique.

Nous avons pris le plus grand soin lors de la fabrication des fils d'or très fins. Leur épaisseur varie entre 8 et 12 nm pour une largeur d'environ 100 nm. Réduire la section S du fil permet de réduire le rapport R_s/R_J dans les équations 4.3 et 4.4. Comme expliqué dans la section précédente diminuer ce rapport est crucial pour limiter la densité de puissance dissipée au niveau de la jonction et éviter un *effet fusible* causé par l'effet Joule.

Réduire la section S du fil présente un autre avantage qui n'est pas pris en compte dans les équations 4.3 et 4.4 puisqu'elles ne décrivent que la densité de puissance. En effet, la puissance totale dissipée au niveau de la jonction est proportionnelle à la section de celle-ci ($P_{tot} = pSL$). Or, la chaleur est évacuée majoritairement par les lignes d'amenées qui possèdent une section constante et donc une dissipation constante, il est donc nécessaire d'avoir un minimum de puissance à évacuer pour encore une fois limiter l'échauffement.

Enfin, limiter la section de notre fil lors de l'étape de fabrication est à la fin assez similaire à la technique de contrôle avec une boucle de rétroaction initiée par Strachan [90] et décrite précédemment. Elles visent toutes les deux à réduire la section du fil au minimum avant de le casser entièrement.

Ainsi, en combinant électronique rapide et échantillons optimisés, notre technique d'électromigration nous permet d'obtenir des résultats tout à fait similaires aux autres groupes qui utilisent cette technique. Sur les figures 4.4 **a** et **b** est représentée l'évolution de la conduc-

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

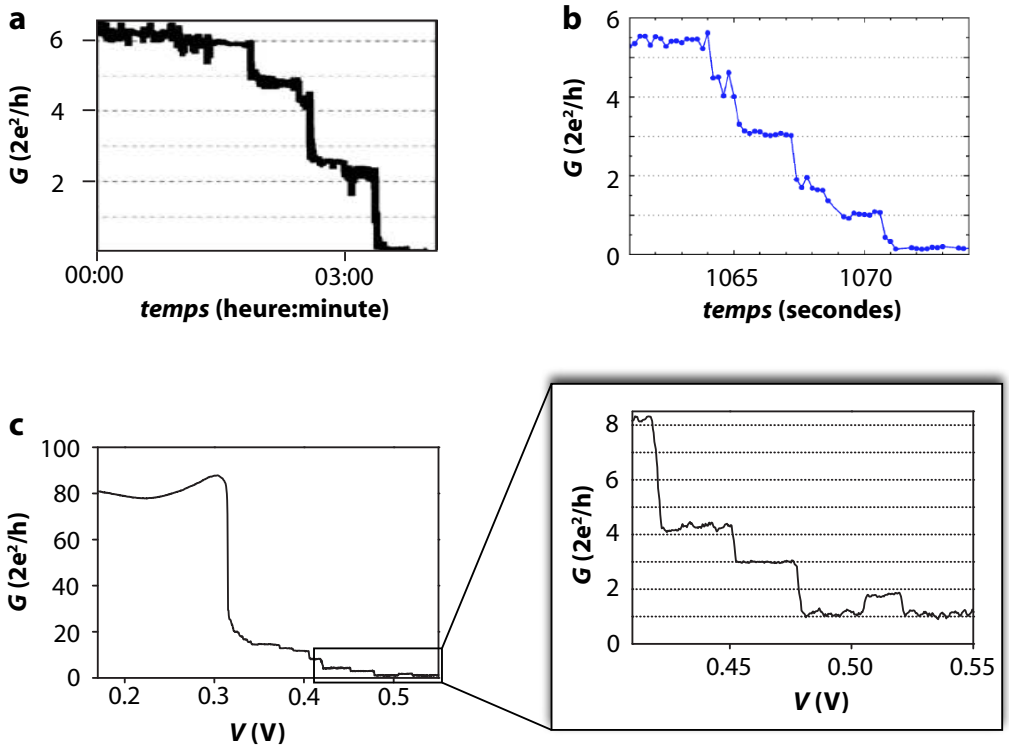


FIGURE 4.4 ***a*** *Lors d'une électromigration effectuée par la technique dite d'évolution lente, la diminution de la conductance en fonction du temps s'effectue par plateaux signe d'une cassure lente et bien contrôlée. Extrait du travail de O'Neil et collaborateurs [89] ;* ***b*** *On retrouve ce phénomène dans la technique mise au point par D. Strachan [90] ;* ***c*** *Evolution de la conductance d'une de nos jonctions en fonction de la tension appliquée à ses bornes. La mesure a été effectuée dans le testeur sous-pointe à 4 K. Dans l'insert, on distingue clairement des marches situées à des multiples du quantum de conductance ($G_o = 2e^2/h$).*

tance de fils d'or durant la procédure d'électromigration. Ces deux mesures ont été effectuées par deux groupes différents [89, 90] et présentent une caractéristique commune : la conductance passe par des plateaux qui correspondent à un multiple du quantum de conductance pour un canal dégénéré en spin ($G_o = 2e^2/h$). Ce phénomène, qui dépend des caractéristiques chimiques et géométriques des atomes formant la jonction, et qui a aussi été observé dans le cas de jonctions à cassure, est une preuve que l'électromigration est contrôlée au niveau atomique [22, 24, 102].

Sur la figure 4.4 **c**, j'ai représenté l'évolution de la conductance d'une de nos jonctions en fonction de la tension appliquée à ses bornes. Tout d'abord, celle-ci diminue à cause d'un échauffement par effet Joule. Un réarrangement de la jonction, à l'échelle microscopique, est alors à l'origine de l'augmentation de la conductance. Puis, pour une certaine valeur de V_J (qui correspond à la densité de puissance critique p_c décrite précédemment), la conductance

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

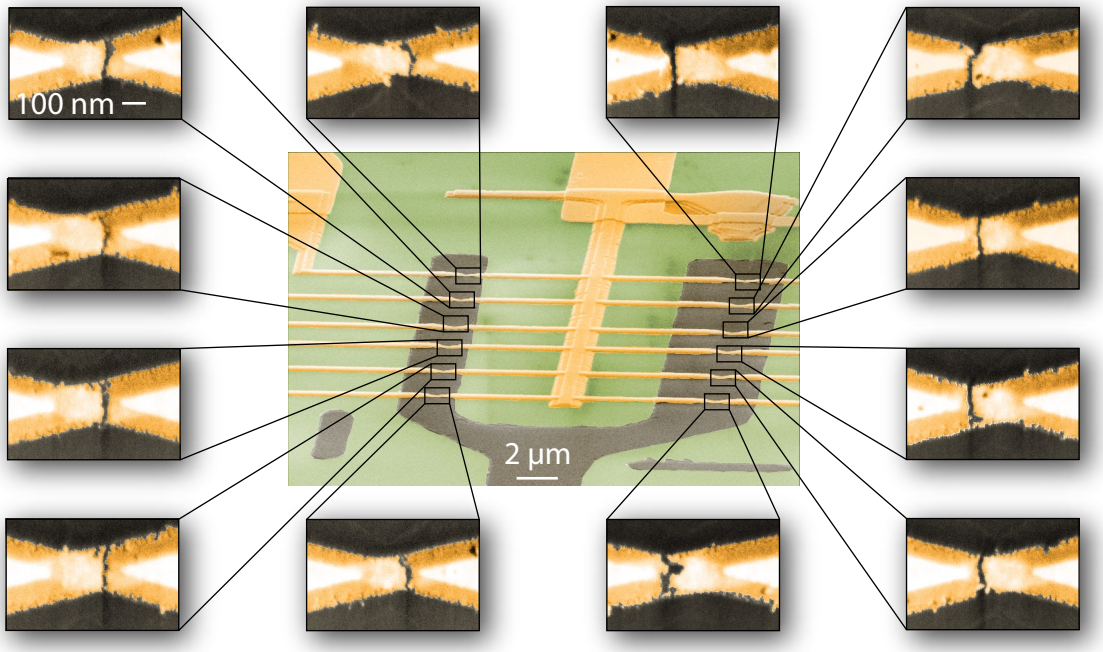


FIGURE 4.5 *Photographies au Microscope Electronique à Balayage en fausses couleurs d'une puce et de ses douze jonctions après l'électromigration. Toutes les cassures de ces jonctions se situent du côté de l'électrode centrale qui est la masse. La matière a été déplacée de la masse vers le drain c'est-à-dire dans le sens de circulation des électrons pour une tension appliquée positive.*

est divisée par un facteur 4 ou 5, c'est à ce moment que l'électromigration a lieu. Finalement, la conductance passe par les mêmes plateaux (voir l'insert de la figure 4.4 **c**) que ceux observés dans les autres groupes qui utilisent des techniques de contrôle différentes (figures 4.4 **a** et **b**). Ces marches ont été observées sur de nombreux échantillons mesurés dans le testeur sous-pointe cryogénique mais beaucoup moins souvent et de manière moins nette dans le cryostat à dilution. Ceci est probablement causé par la différence de résistance en série imposée par ces deux cryostats.

Pour conclure cette partie sur l'électromigration, je voudrais insister sur le fait que bien que l'électromigration soit thermiquement assistée (il faut atteindre p_c pour que les ions d'or aient suffisamment de mobilité) c'est quand même un déplacement de matière causé par les électrons qui forme l'interstice nanométrique. Une preuve de ceci est apportée par la figure 4.5. Elle représente les images des douze jonctions d'une même puce après l'électromigration. Chacune présente une cassure très fine mais pour les six situées à gauche de l'image, l'interstice se situe à droite de la jonction et le contraire est observé pour les jonctions situées à droite de l'image. En fait, les électrons se déplacent de la masse (qui est l'électrode centrale commune à toutes

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

les jonctions) vers le drain. Le déplacement de matière causé par les électrons se fait donc dans le même sens. C'est pourquoi toutes les jonctions présentent une cassure située du côté de la masse.

4.3 Dépôt des molécules

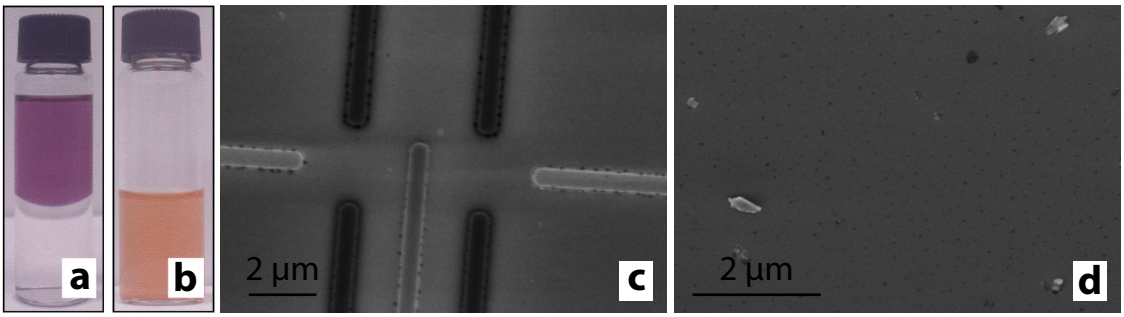


FIGURE 4.6 ***a*** *C_{60} dilués dans du toluène. Cette solution présente une couleur violette caractéristique ;* ***b*** *Solution aqueuse de C_{60}. La couleur jaune est caractéristique d'agrégats qui contiennent entre 100 et 1000 molécules de fullerène ;* ***c*** *(**d**) Images MEB d'un dépot de C_{60} sur un wafer de Si/SiO_2 avec (sans) motifs lithographiés. Les panneaux **a** et **b** sont tirés du travail de Colvin [103].*

Bien que cette partie arrive après celle dédiée à l'électromigration, dans la plupart des cas les molécules sont déposées sur les jonctions avant l'électromigration. Pour le dépôt lui-même, nous avons utilisé une technique classique [44], voici les différentes étapes utilisées :

- Les jonctions sont soigneusement nettoyées pour enlever tous les composés organiques présents après les étapes de lithographie. Nous utilisons d'abord et dans l'ordre l'acétone, l'éthanol puis l'isopropanol. Ensuite, les échantillons sont exposés à un plasma oxygène pendant trois minutes.
- A l'aide d'une micro-pipette, quelques gouttes de solution molécule+solvant sont déposées sur les échantillons. Nous attendons ensuite quelques dizaines de secondes avant de sécher le tout avec de l'azote. Les concentrations typiques que nous avons utilisées sont de quelques centaines de $\mu mol.L^{-1}$. Pour les trois molécules étudiées (C_{60}, $N@C_{60}$, $Tb@C_{82}$), le solvant utilisé est le toluène.

Pour être sûrs que nous déposons effectivement des molécules uniques, il faut vérifier quelques points. Tout d'abord, la solution de toluène+C_{60} doit être violette comme indiqué sur la figure 4.6 **a** [103]. Si elle contient plutôt des agrégats de molécule, elle vire au jaune (voir figure 4.6 **b**). Ensuite, nous avons effectué quelques photographies MEB pour vérifier la qualité du dépôt. Certes, il n'est pas possible de distinguer des molécules uniques avec cette technique, mais nous pouvons vérifier que les agrégats ne sont pas trop nombreux et trop

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

gros. Sur les figures 4.6 **c** et **d**, de petits agrégats sont répartis de manière homogène sur la surface sauf au niveau des éléments lithographiés où la densité d'agrégats est plus importante. Sachant que notre solution est violette et que la répartition des agrégats est satisfaisante, la répartition des molécules uniques sur les échantillons, est probablement elle aussi homogène.

4.4 Création du transistor

Dans cette partie, je vais décrire les différentes mesures à effectuer et les précautions à prendre après l'étape d'électromigration. J'ai testé de nombreux échantillons durant cette thèse, alors il est intéressant de reproduire toujours la même série de mesures pour pouvoir écarter les échantillons pour lesquels le transport a lieu à travers une bille d'or en utilisant des critères précis mais aussi pour construire une statistique que je présenterai à la fin de ce chapitre.

4.4.1 Caractérisation des échantillons

Avant de procéder à l'électromigration ou même de refroidir l'échantillon, il faut le contacter électriquement. Je ne vais pas décrire trop longuement cette étape mais elle a parfois été si douloureuse (jonction cassée, grille qui fuit, connection dont la résistance diverge à basse température ($T < 4\ K$), court-circuits,...) que je suis obligé d'en parler. Toutes les considérations suivantes sont empiriques et sont basées sur mon expérience et celle de l'équipe, notamment les personnes qui connectent des nanotubes de carbone.

L'étape de micro-soudure (pour effectuer les mesures dans la dilution) se fait toujours de manière à ne jamais fermer une boucle électrique. C'est-à-dire que les différents plots ne sont pas reliés entre eux et encore moins à la masse. Ainsi, même si l'échantillon est en contact avec des objets possédant un potentiel électrique très différent, comme la pointe de la micro-soudeuse par exemple, aucun courant ne pourra circuler à travers l'échantillon et donc l'endommager.

Au moment d'introduire le porte-échantillon, il faut bien entendu définir le potentiel de ce dernier à la masse. De plus, chacune des lignes de mesure qui seront en contact avec l'échantillon sont mises à la masse par une résistance de quelques centaines de kilo-Ohms. Ainsi, si l'échantillon est à un potentiel différent, le courant induit par cette différence de potentiel sera limité. Cette valeur de résistance semble être la mieux adaptée car une résistance plus faible ne limite pas suffisamment le courant alors qu'une résistance plus élevée ne permet pas au courant de s'amortir assez rapidement.

Au contraire, si nous voulons connecter ou déconnecter des appareils de mesure alors que l'échantillon est dans le cryostat avec un potentiel bien défini, il faut plutôt faire un pont entre chacune des lignes de mesure et la masse (avec un interrupteur par exemple). Ainsi, si l'appareil n'est pas au potentiel du cryostat, le courant induit au moment de la connection va

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

se décharger vers la masse et non pas vers l'échantillon. Une fois cette étape terminée, le pont est bien entendu retiré pour permettre la mesure.

L'étape suivante consiste à tester les jonctions puis la grille. Pour les jonctions, il suffit de vérifier que leur résistance n'a pas changé (entre 50 Ω et 150 Ω). Pour la grille, il suffit de mesurer le courant de fuite entre celle-ci et l'électrode commune. Une grille acceptable présente quelques pA de fuite à $\pm 2\ V$, mais certaines peuvent atteindre ce courant pour $\pm 5\ V$ augmentant ainsi d'autant la plage de potentiel électrostatique qui peut être balayée (voir figure 4.7 **a**).

Ensuite seulement, l'échantillon peut être refroidit à 4 K et la procédure d'électromigration décrite dans la partie 4.2.3 peut être appliquée à chaque jonction. Une fois qu'une jonction a été électromigrée, je mesure le courant qui circule à travers le dispositif nouvellement créé en fonction de la tension de grille tout en fixant la tension drain-source à quelques milliVolts. Le but de cette procédure est de repérer un pic de courant qui est caractéristique du blocage de Coulomb (voir figure 4.7 **b**). Je mesure ensuite le courant en fonction de la tension drain-source à tension de grille fixée. Ceci permet de caractériser un peu mieux la jonction cassée (voir la statistique dans la partie 4.4.3). Si l'échantillon présente seulement quelques pics bien définis dans la caractéristique $I_{sd} = f(V_g)$, aussi appelée réponse linéaire, une caractérisation plus approfondie est alors effectuée notamment en mesurant un diagramme de stabilité (voir figure 4.7 **c**) qui permet souvent de se faire une idée précise de la nature de l'objet mesuré comme décrit dans la partie suivante. Dans le cas où les expériences sont effectuées dans le cryostat à dilution, les mesures fines sont faites à $T_{base} = 35\ mK$.

4.4.2 Formation de grains d'or

Même s'il me semble que la technique d'électromigration est la mieux adaptée à l'heure actuelle pour former un transistor moléculaire, elle présente un inconvénient majeur : il est difficile de savoir exactement quelle est la nature de l'objet mesuré. En effet, les phénomènes de blocage de Coulomb et l'effet Kondo qui sont associés au transport électronique à travers un objet de basse dimensionnalité, ont été observés dans des interstices formés par électromigration sans qu'aucune molécule n'ait été incorporée au dispositif [69, 75, 94–97]. Ceci est probablement causé par la formation de billes d'or de taille nanométrique durant l'électromigration elle-même ou par un contaminant extérieur. Comme le décrit la figure 4.8, ces objets présentent des caractéristiques très proches de celles attendues pour un transistor moléculaire.

Heureusement, grâce à la présence d'une électrode de grille dans notre dispositif, il est possible d'obtenir de nombreuses caractéristiques de l'objet mesuré. Tout d'abord, il est très facile de savoir si le transport a lieu à travers un ou plusieurs objets. Il suffit de regarder le diagramme de stabilité du dispositif et de vérifier qu'il n'y a qu'un jeu de diamants de Coulomb présents dans l'intervalle de tension de grille considéré. Si ce n'est pas le cas, plusieurs diamants avec des pentes différentes seront visibles car il est statistiquement impossible que deux objets

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

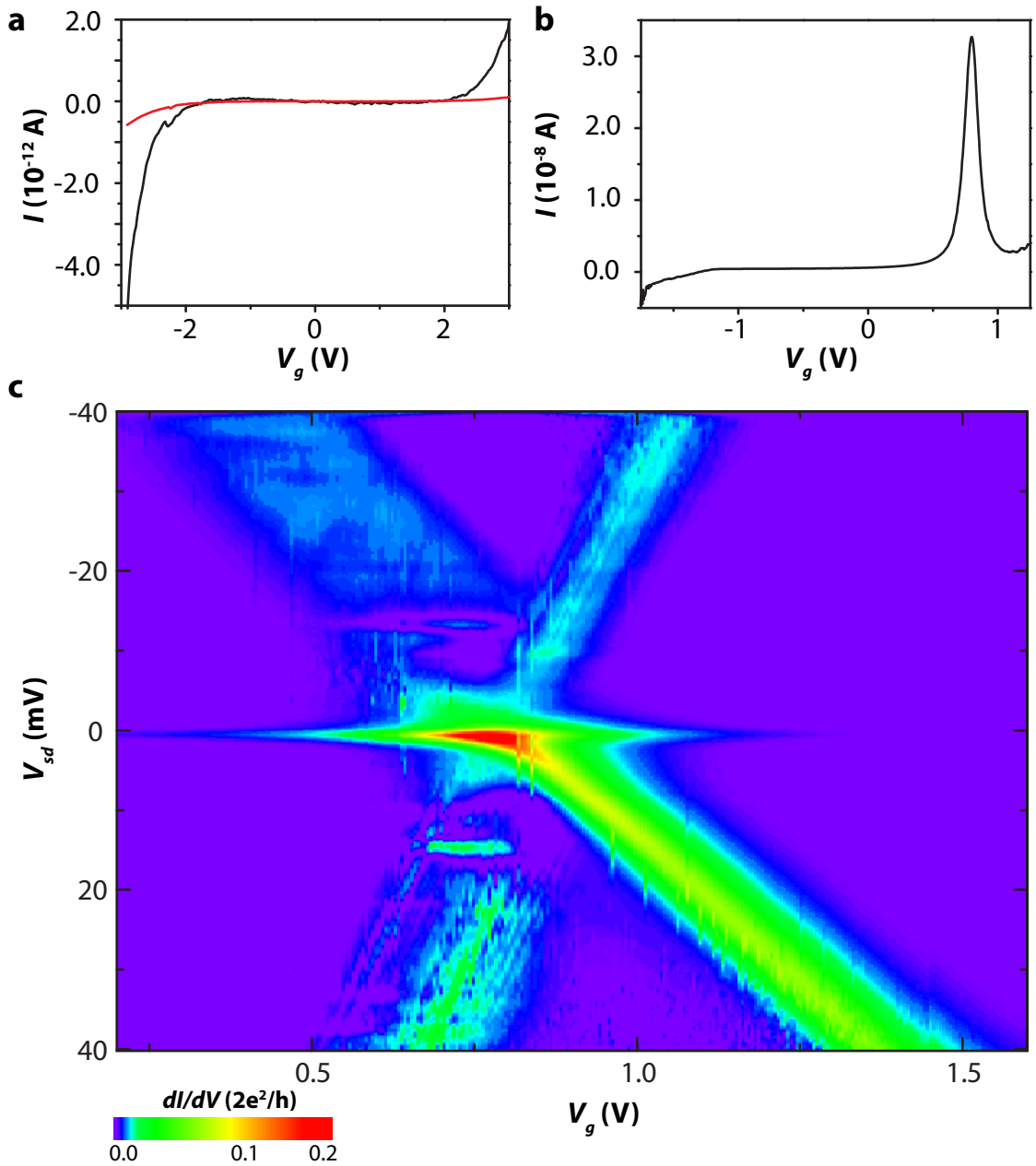


FIGURE 4.7 ***a*** *Courant de fuite mesuré entre la grille et l'électrode commune. La courbe noire est enregistrée à* 300 K *alors que la rouge est mesurée à* 4 K*. Ces mesures systématiques sont réalisées avant l'électromigration en laissant chacune des autres électrodes flottantes ;* ***b*** *Courbe* $I_{sd} = f(V_g)$ *présentant un pic bien défini mesuré à* 4 K*. Pour cette mesure* $V_{sd} = 2$ mV *;* ***c.*** *Diagramme de stabilité correspondant à la mesure précédente.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

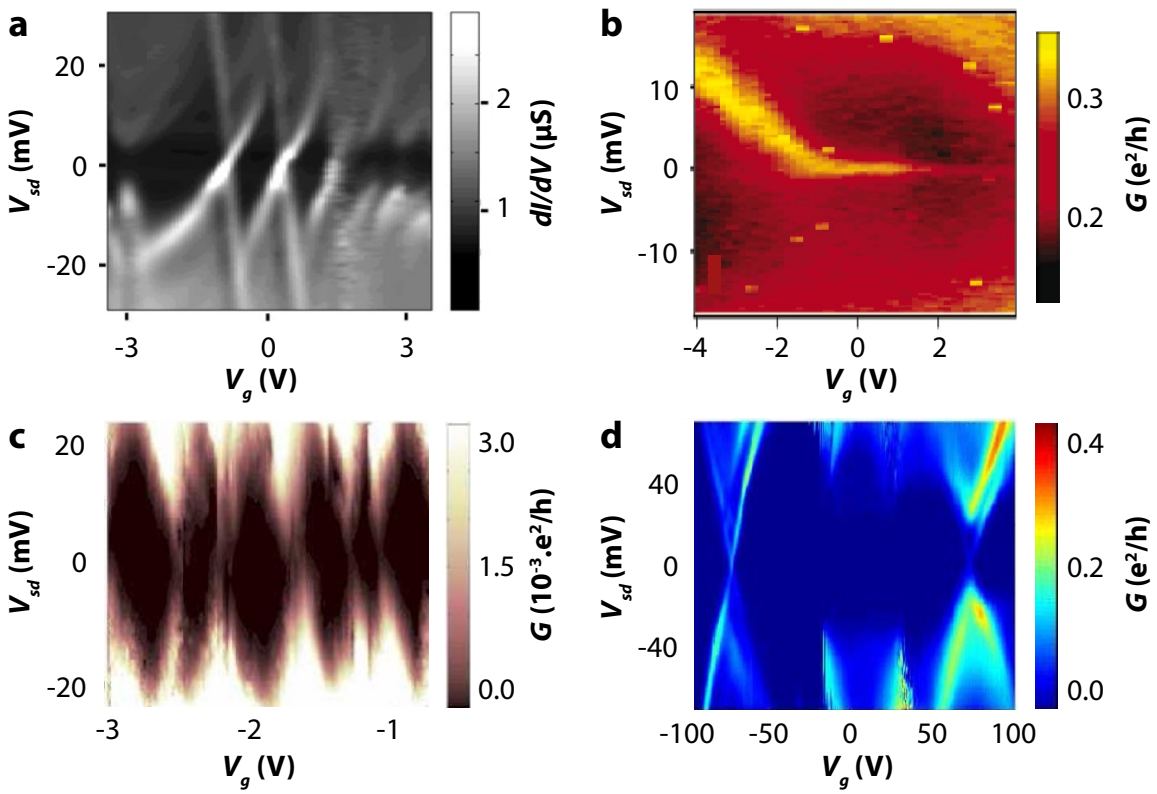


FIGURE 4.8 *Diagrammes de stabilité tirés de différents travaux :* ***a*** *Extrait du travail de van der Zant et co. [69] ;* ***b*** *Extrait du travail de Houck et collaborateurs [95] ;* ***c*** *et* ***d*** *Extrait du travail de Ward et collaborateurs [75]. D'après les auteurs de ces différents papiers* ***a****,* ***b*** *et* ***c*** *correspondent à une bille d'or alors que* ***d*** *peut être attribué à une molécule de* C_{60}

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

présents dans l'interstice présentent les mêmes couplages au drain, à la source et à la grille.

De plus, comme je l'ai expliqué dans le chapitre 1, la taille de ces diamants dépend de l'énergie de charge (E_c) et de la séparation entre les niveaux électroniques (ΔE) de l'objet considéré. Pour un grain d'or, l'énergie de charge est le paramètre dominant et ne varie pas ou très peu avec le nombre d'électrons présents dans l'objet. Dans ce cas, et comme décrit sur les figures 4.8 **a** et **c**, nous nous attendons à des diamants de même tailles et régulièrement espacés alors que pour une molécule, un comportement beaucoup moins régulier est attendu. La valeur de l'énergie d'addition nous renseigne aussi sur la nature de l'objet : de nombreux auteurs s'accordent pour dire que celle-ci doit être supérieure à 100 meV pour un transistor moléculaire [75, 89] comme cela a été vérifié par des techniques différentes d'électromigration [33]. Ainsi, dans le cas d'une molécule, nous ne nous attendons pas à observer beaucoup de diamants de Coulomb car l'amplitude sur laquelle on peut faire varier le potentiel électrostatique ne dépasse pas quelques centaines de meV (voir chapitre 2.2).

Le couplage de l'électrode de grille à l'objet mesuré est aussi un critère qui permet de discriminer une molécule d'un grain d'or. En effet, ce dernier se trouve directement sur la grille et présente donc un couplage important. En revanche, une molécule, comme elle est déposée avant l'électromigration, se trouvera plus vraisemblablement sur le dessus des électrodes et sera très écrantée par ces dernières. Dans ce cas, le couplage à la grille sera donc plus faible. Pour quantifier ce couplage on peut calculer le facteur α qui permet de convertir la tension de grille en électron-volts [3, 75] :

$$\alpha = \frac{C_g}{C_\Sigma} \sim \frac{1}{2}\frac{dV_{sd}}{dV_g} \tag{4.5}$$

La deuxième partie de cette formule est valable si $C_d \sim C_s$ et $C_g \ll C_s, C_d$. Elle est très utile pour obtenir une limite inférieure de l'énergie de charge quand il n'est pas possible d'observer plusieurs diamants de Coulomb sur toute la plage de tension de grille comme c'est souvent le cas pour un transistor moléculaire. Pour discriminer une molécule d'une bille d'or avec le facteur α, j'ai choisi un critère proposé par l'équipe de Herre van der Zant à Delft : si $\alpha > 0.2$ nous sommes en présence d'un transistor formé par une bille d'or [89]. Dans le cas d'une bille d'or α est de l'ordre de 0.25 alors qu'il est beaucoup plus faible ($\alpha < 0.15$) dans le cas d'une molécule. Cette technique est facile à mettre en oeuvre mais je dois avouer que pour moi, elle permet d'appuyer un argumentaire qui va dans un sens ou dans l'autre, mais ne peut pas être la seule preuve car on peut facilement imaginer un grain d'or très mal couplé qui viendrait remettre tout cela en question. Bien évidemment, dans le cas ou l'oxyde de grille n'est pas constitué d'alumine mais par exemple d'oxyde de silicium [31, 76, 104], ce critère ne s'applique plus.

Une autre approche consiste à utiliser la statistique comme preuve du transport à travers une molécule unique. Nous préparons un jeu d'échantillons qui ont été nettoyés puis recouvert uniquement du solvant qui sert à déposer les molécules avant l'électromigration et un autre jeu d'échantillons qui ont été recouverts avec les molécules à mesurer (voir partie 4.4.3). Ensuite, il

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

suffit de comparer le type de dispositifs créés lors de l'électromigration. Dans la plupart des cas, les auteurs concluent que les mesures qu'ils présentent sont celles de transistors moléculaires car ils n'ont pas obtenu les mêmes dans les échantillons de contrôle [31,69,76,104–108]. Là encore, ce genre de preuve doit être associée à d'autres vérifications pour obtenir une conclusion car comme il est possible de former des grains d'or, ce n'est pas parce qu'ils n'ont pas été observés dans les échantillons de test qu'ils ne sont pas présents lors des mesures effectuées avec un dépôt de molécules.

La méthode la plus valable pour vérifier que le transport électronique a lieu à travers une molécule unique, est de retrouver des caractéristiques propres à cette molécule. Comme je l'ai expliqué précédemment, il est possible d'accéder au spectre énergétique de l'objet mesuré en s'intéressant à sa conductance dans le régime d'effet tunnel séquentiel (partie 1.2.5) ou dans celui de cotunneling (partie 1.3). L'énergie de ces états excités peut alors être reliée à des valeurs connues pour des excitations électroniques, magnétiques ou encore vibrationnelles de la molécule. Par exemple, pour la molécule de C_{60}, il a été démontré que le mode de respiration radial (la molécule se déforme entre une sphère et une ellipse) pouvait être observé comme une ligne parallèle situé à 33 meV du bord du diamants des Coulomb [31, 76, 105]. Cette méthode a été réutilisée avec succès pour d'autres molécules comme le C_{140} [106], la terpyridine de Cobalt [104, 107] ou la molécule $OPV-5$ [108]. Mais comme démontré dans l'équipe de Dan Ralph [28,30] l'observation ou pas de ces modes de vibration dépend fortement du couplage aux électrodes. Donc leurs présences sont une preuve forte en faveur d'un transistor moléculaire mais le fait qu'il n'y ait pas de mode de vibration à l'énergie attendue ne prouve pas le contraire.

Pour conclure cette partie, je propose d'appliquer ces différents critères à quelques exemples tirés de la littérature. Les dispositifs dont les diagrammes de stabilité sont présentés sur la figure 4.8 **a** et **c** sont clairement formés par une bille d'or car l'énergie de charge est très faible ($E_c \sim 20\ meV$) ; tous les diamants de Coulomb ont sensiblement la même taille et nous ne distinguons pas d'états excités qui pourraient être caractéristiques du spectre d'une molécule. En revanche, les mesures présentées à la figure 4.8 **d** peuvent être attribuées à un transistor formé par un C_{60}. D'après les auteurs $E_c > 300meV$ [75] et on ne distingue que deux points de dégénérescence (à $-75V$ et $+75V$). De plus, les lignes parallèles aux bords du diamants de Coulomb sont compatibles avec les états vibrationnels de la molécule. Finalement, le cas de la figure 4.8 **b** est beaucoup plus problématique. Aucun diamant complet ne peut être observé, il est donc très difficile d'estimer l'énergie de charge. D'un côté le couplage à la grille est très faible ($\alpha < 0.01$) mais d'un autre côté aucun état excité n'est observable. En fait les auteurs de ces mesures sont sûrs que ce diagramme de stabilité peut être attribué à une bille d'or car ils n'ont jamais déposé de molécules sur leur jonction [95]. Ceci illustre bien que dans de rares cas, il est très difficile de discriminer les deux situations mais bien souvent il est possible de trancher.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

4.4.3 Statistique

Dans la dernière partie de ce chapitre je vais présenter une étude qui ne comprend pas tous les échantillons qui ont été testés pendant cette thèse mais un nombre suffisant pour que la statistique soit représentative. Tous les échantillons ont été fabriqués en même temps puis nettoyés comme décrit dans la partie 4.3. Ils se répartissent en trois catégories :

- 32 ont été recouverts de toluène puis séché avec de l'azote. Ils ont été placés dans le testeur sous-pointes à 4 K où la procédure d'électromigration et les mesures ont été effectuées. Dans la suite cette série est appelée *Testeur toluène*.
- 33 ont été recouverts d'une solution de C_{60} et toluène puis séché avec de l'azote. Ils ont été placés dans le testeur sous-pointes à 4 K où la procédure d'électromigration et les mesures ont été effectuées. Dans la suite cette série est appelée *Testeur C_{60}+toluène*.
- 53 ont été recouverts d'une solution de C_{60} et toluène puis séché avec de l'azote. Ils ont été placés dans le cryostat à dilution où la procédure d'électromigration et les mesures ont été effectuées. Dans la suite cette série est appelée *Dilution C_{60}+toluène*.

Cette statistique porte sur trois critères. La résistance entre le drain et la source après l'électromigration. La forme de la courbe $I_{sd} = f(V_sd)$ (figure 4.9 **f**). La présence ou pas d'un ou plusieurs pics bien définis dans la réponse linéaire (figure 4.9 **g**).

Les résistances entre le drain et la source après l'électromigration sont reportées sur la figure 4.9 **e**. Pour les séries *Testeur C_{60}+toluène* et *Dilution C_{60}+toluène*, les résistances sont distribuées autour d'un maximum situé à 10^5 Ohms. En revanche, elles le sont de manière plus uniforme pour la série *Testeur toluène*. La conductance moyenne d'un C_{60} mesurée dans notre expérience d'électromigration, c'est-à-dire entre deux électrodes d'or, peut donc être estimée à $G = 1/(10^5\ \Omega) = 10^{-5}\ S \sim G_o/10$. En effet, deux expériences menées dans deux cryostats différents, mais sur des échantillons similaires s'accordent sur ce résultat. Il est en bon accord avec des mesures effectuées sur des jonctions à cassure qui reportent une conductance de l'ordre de G_o [27] ou des simulations DFT (Density Functional Theory) qui prédisent $G_o/10$ [109].

La forme des courbes $I_{sd} = f(V_{sd})$ est, elle aussi, intéressante et pas seulement la conductance associée. Nous pouvons distinguer plusieurs cas : un comportement bloquant à zéro biais (BZB), une courbe asymétrique entre tension positive et négative (*asym*), une dépendance linéaire (*linéaire*), une conductance augmentée à zéro biais (AZB) et parfois il n'est pas possible de mesurer un courant (*cassée*) car la jonction est trop large ($I < 1\ pA$ pour $V_{sd} = 100\ mV$). Ces différentes possibilités sont décrites sur les figures 4.9 **a**, **b**, **c** et **d** respectivement. La répartition de ces comportements pour les trois différentes séries est présentée par la figure 4.9 **f**. La différence majeure entre les deux expériences menées avec des C_{60} et celle effectuée uniquement avec le solvant est la présence de courbes *asymétriques* pour les deux premières contrairement au cas sans molécule. La signification physique de ce type de courbes n'est pas comprise et donc leur présence pour les expériences menées avec des molécules l'est encore moins. En revanche, un effet similaire a été observé dans l'équipe de Herre van der Zant et

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

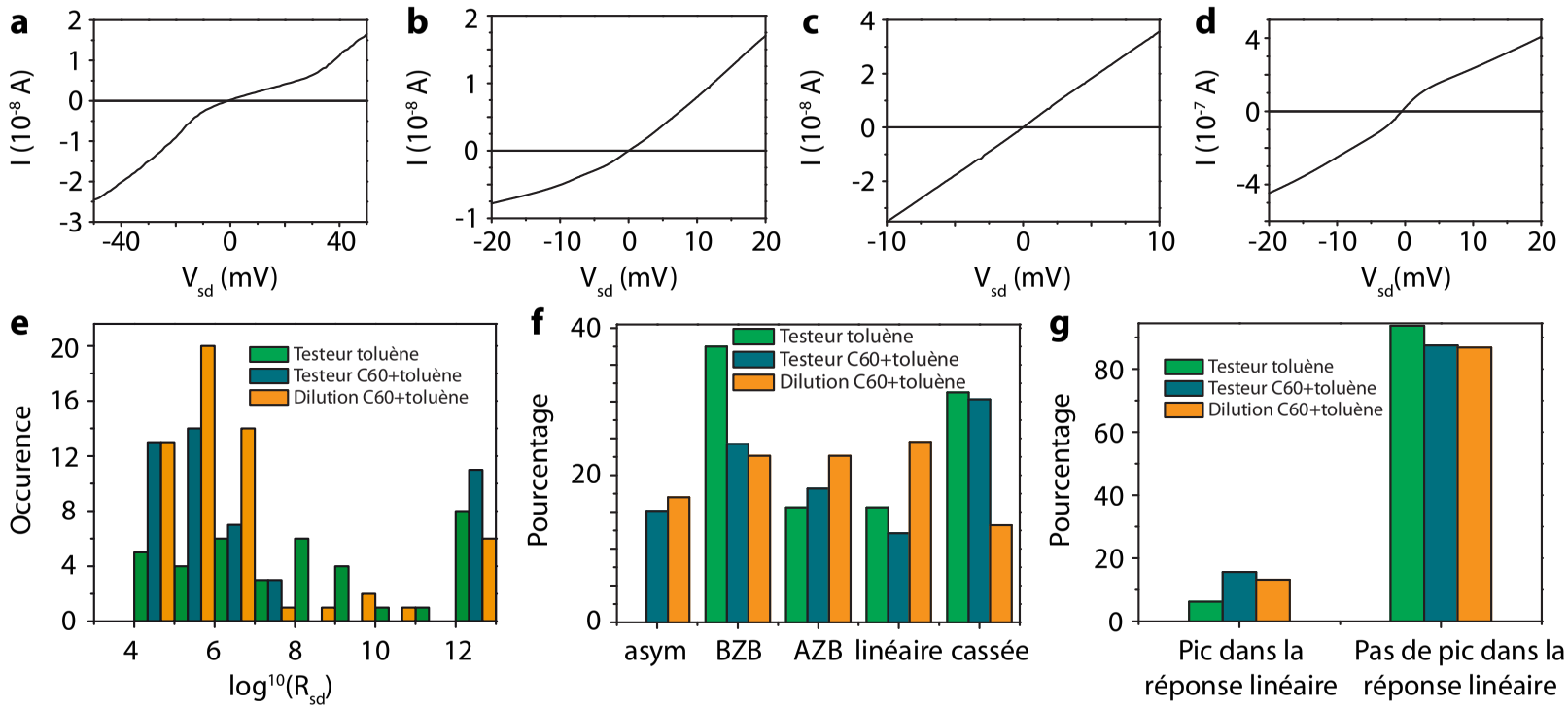


FIGURE 4.9 *Après l'électromigration des jonctions, différentes caractéristiques $I_{sd} = f(V_{sd})$ sont observées :* ***a*** *diminution de la conductance et donc jonction plus bloquante à zéro biais (BZB) ;* ***b*** *caractéristique asymétrique (asym) ;* ***c*** *dépendance linéaire du courant avec la tension de biais appliquée (linéaire) ;* ***d*** *augmentation de la conductance à zéro biais (AZB) ;* ***e*** *histogramme représentant le nombre d'échantillons possédant une résistance donnée pour les trois séries : Testeur toluène (32 échantillons au total), Testeur C_{60}+toluène (33 échantillons au total), Dilution C_{60}+toluène (53 échantillons au total) ;* ***f*** *pourcentage de jonctions présentant chacune des caractéristiques décrites en* ***a****,* ***b****,* ***c*** *et* ***d*** *plus celles qui possèdent une conductance trop élevée (cassée) ;* ***g*** *répartition des dispositifs présentant un pic dans la réponse linéaire pour les trois séries.*

pour des molécules *OPV3* [69]. Il est donc envisageable de considérer cet effet comme une signature du transport moléculaire même si une étude plus poussée est bien entendu requise.

La dernière statistique porte sur la présence ou pas d'au moins un pic bien défini dans la réponse linéaire (figure 4.7 **b**). Comme je l'ai présenté dans la partie précédente, ce n'est pas exclusivement une signature de transport moléculaire mais s'il est possible d'observer un diamant de Coulomb, nous pouvons alors acquérir beaucoup plus d'informations (énergie de charge, présence d'états excités, couplage à la grille,...) qui pourront appuyer tel ou tel scénario. Les trois séries comprennent des échantillons qui présentent de tels pics. En revanche, cette proportion est deux fois plus élevée quand des molécules ont été déposées avant l'électromigration comme le démontre la figure 4.9 **g**. Il est donc légitime de rechercher cette signature dans les nombreux échantillons mesurés.

Effectuer une statistique permet donc de démontrer que nous sommes capables des réaliser des transistors moléculaires avec la technique d'électromigration puisqu'à chaque fois il existe une différence notable entre les échantillons avec et ceux sans molécule. En revanche, avec ce genre d'études, il n'est pas possible de trancher pour chaque échantillon. Seule la présence de plusieurs preuves comme celles décrites dans la section 4.4.2 permet d'acquérir la certitude que nous sommes en présence d'un transistor formé par une molécule unique.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Chapitre 5

Effet Kondo et phénomènes critiques

Comme je l'ai expliqué dans le chapitre 1.4, l'effet Kondo est un des problèmes phares de la physique de la matière condensée. Même si les premières observations ont eu lieu dans les années 1930 [8] et les fondements théoriques ont été posés en 1964 [9], cette thématique reste d'actualité. Comme je l'expliquerai dans une première partie, l'observation de cet effet dans les boîtes quantiques il y a une dizaine d'années [10–12] a permis de comprendre en profondeur les mécanismes microscopiques impliqués et ainsi d'imaginer et d'observer d'autres effets Kondo que le maintenant usuel effet Kondo de spin $S = 1/2$. Grâce à ces avancées en terme de compréhension mais aussi de fabrication de dispositifs, les études peuvent maintenant se porter sur le domaine des phénomènes critiques (transitions de phase, points critiques, comportements non-liquide de Fermi, compétition entre l'effet Kondo et l'interaction RKKY...). Bien que de nombreuses études théoriques prédisent l'observation de tels phénomènes à l'aide de boîte quantiques (voir par exemple les références [110–114]), peu d'études expérimentales ont été menées jusqu'à maintenant. Je présenterai donc les quelques expériences qui ont été menées dans d'autres groupes et je finirai par les résultats que nous avons obtenus sur des transistors à molécule unique.

5.1 État de l'art

5.1.1 L'effet Kondo de spin $S = 1/2$ dans les boîtes quantiques

Sachant qu'il est possible d'ajouter les électrons un par un dans une boîte quantique [115] et que ses niveaux d'énergie sont bien séparés, le spin total d'un tel dispositif sera $S = 1/2$ s'il possède un nombre impair d'électrons. Comme décrit dans le chapitre 1.4, l'effet Kondo de spin $S = 1/2$ résulte d'une interaction antiferromagnétique entre une impureté magnétique (de spin $S = 1/2$ dans ce cas) et les électrons de conduction. Ceci se traduit par l'apparition d'une densité d'état supplémentaire au niveau de Fermi, appelée *résonance Kondo*. Deux des signatures de l'effet Kondo dans une boîte quantique sont l'augmentation de la conductance quand la température diminue (voir le chapitre 1.2.1 et comparer les figures 1.2 et 5.1 **a**) et

l'apparition d'un pic autour de $V_{ds} = 0$ dans la courbe $dI/dV_{ds} = f(V_{ds})$ (figure 5.1 **b**).

Résonance et crête Kondo

Cette résonance à polarisation nulle est une observation de la densité d'état supplémentaire qui apparaît au niveau de Fermi. Une façon simple d'expliquer ce pic est de faire l'analogie avec les mesures effectuées avec un *microscope à effet tunnel* ou *Scanning Tunneling Microscope (STM)*. Dans ce type d'expérience, la conductance différentielle dépend directement de la densité d'état de l'objet mesuré. Ainsi, une densité d'état supplémentaire va apparaître comme un pic supplémentaire dans la conductance différentielle [58, 59]. Pour effectuer ces mesures, un atome magnétique est déposé directement sur une surface métallique, les corrélations Kondo vont alors se développer entre ces deux objets. La pointe STM est quant à elle beaucoup moins couplée à cet atome magnétique, la résistance tunnel de l'ensemble pointe/atome magnétique/surface métallique est donc beaucoup plus grande que $R_o = h/2e^2$ (quelques centaines de $M\Omega$ pour ces références [58, 59]).

Dans le cas du STM, la densité d'état Kondo reste accrochée au niveau de Fermi de la surface métallique alors que la pointe STM agit uniquement comme une sonde. Pour une boîte quantique couplée de manière symétrique au drain et à la source, la situation est sensiblement différente : le pic se sépare en deux lorsqu'une différence de potentiel est appliquée comme décrit sur la figure 5.1 **c**. En effet, une résonance Kondo se développe au niveau de Fermi de chacune des électrodes qui sont maintenant séparés de eV_{sd}. La conductance différentielle qui, dans ce cas, doit plutôt être interprétée comme une convolution de ces deux pics, présente toujours une résonance à tension de polarisation nulle (voir figure 5.1 **b** et **d**). En revanche, même si elle est reliée à la formation du *nuage Kondo*, ce n'est pas une observation directe de cette densité d'état. C'est pourquoi la mi-largeur à mi-hauteur de ce pic ne donne qu'une valeur approchée de T_K [1]. De plus, dans la limite où la température tend vers zéro et où les couplages au drain et à la source sont symétriques, la conductance différentielle atteint la valeur unitaire de $G_o = 2e^2/h$.

La figure 5.1 **a** illustre très clairement cet effet. Quand la température diminue, la conductance augmente dans certaines vallées alors qu'elle diminue ailleurs. Cette augmentation correspond aux vallées possédant un nombre d'électrons impairs et donc un spin $S = 1/2$. Il y a donc apparition d'un canal mésoscopique dont la conductance est unitaire. Cette augmentation de la conductance a lieu sur toute la plage de grille définissant une vallée impaire, ainsi la valeur de G_o n'est plus atteinte seulement au niveau des pics de Coulomb, ces pics sont « *comme reliés* ». Il y a apparition de ce qui est appelé « *Kondo ridge* » ou « *crête Kondo* ». En revanche, si la boîte quantique possède un nombre pair d'électrons, ceux-ci vont s'apparier et le spin total sera $S = 0$. Il n'y a donc pas d'impureté magnétique et pas d'effet Kondo. Le

1. Dans la limite où T tend vers zéro, cette approximation reste correcte et est largement utilisée [10, 11, 54, 55]

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

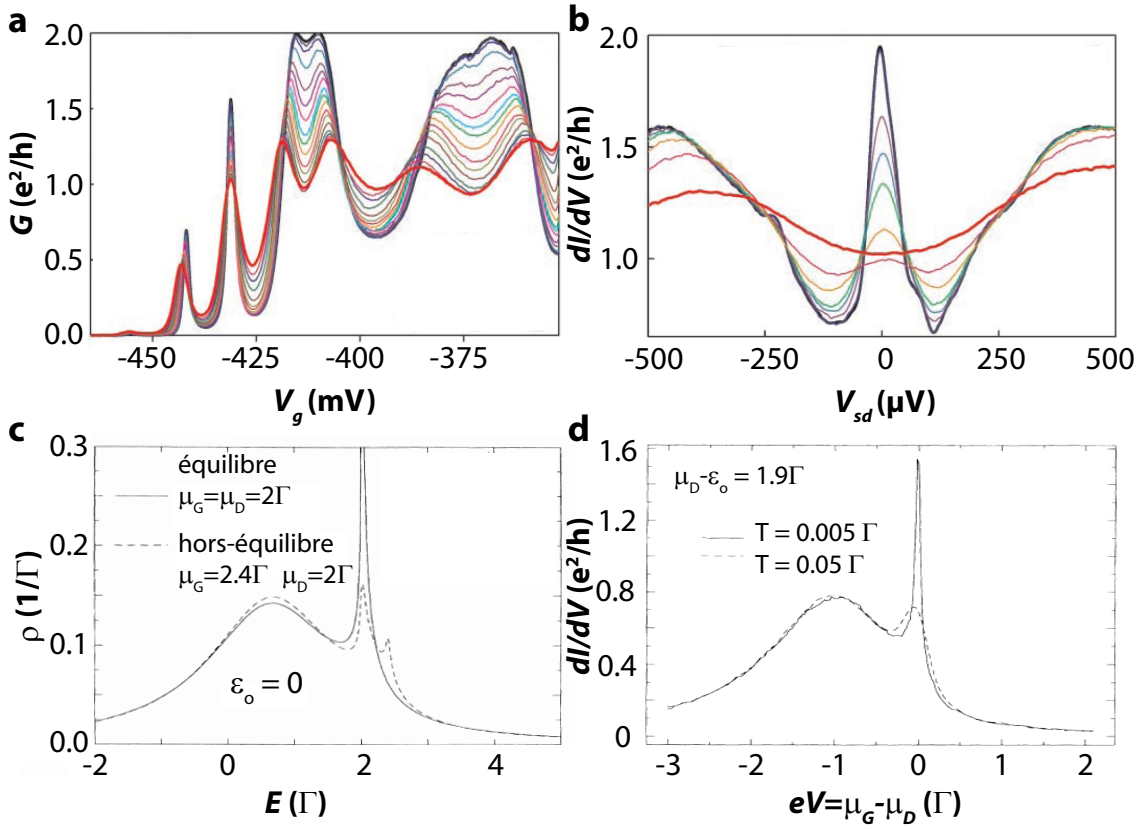


FIGURE 5.1 ***a*** *Evolution de la conductance d'une boîte quantique en fonction de la tension de grille. La température varie entre* 15 *mK (ligne noire) et* 800 *mK (ligne rouge) ;* ***b*** *Conductance différentielle en fonction de la tension de polarisation, enregistrée à* $V_g = -413$ *V. La température varie entre* 15 *mK (ligne noire) et* 800 *mK (ligne rouge) ;* ***c*** *Densité d'état d'une boîte quantique dans le régime Kondo en fonction de l'énergie, calculée dans l'approximation NCA [116]. Toutes les grandeurs sont exprimées en fonction de* $\Gamma = \Gamma_G + \Gamma_D$ *qui représente le couplage aux électrodes gauche et droite. Le niveau orbital qui contient l'électron non-apparié qui joue le rôle d'impureté magnétique se situe à* $\varepsilon_o = 0$*. Quand les potentiels chimiques des deux électrodes sont égaux, la densité d'état présente un seul pic alors que deux pics apparaissent quand* $\mu_G \neq \mu_D$ *;* ***d*** *Conductance différentielle calculée en fonction de la différence de potentiel appliquée entre les électrodes gauche et droite. Bien que la densité d'état hors équilibre présente deux pics, la conductance différentielle ne montre qu'une résonance située à polarisation nulle. La hauteur de celle-ci diminue quand la température augmente. Les figures* ***a*** *et* ***b*** *sont tirées du travail de van der Wiel et co. [55] et les figures* ***c*** *et* ***d*** *de celui de Wingreen et Meier [116].*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

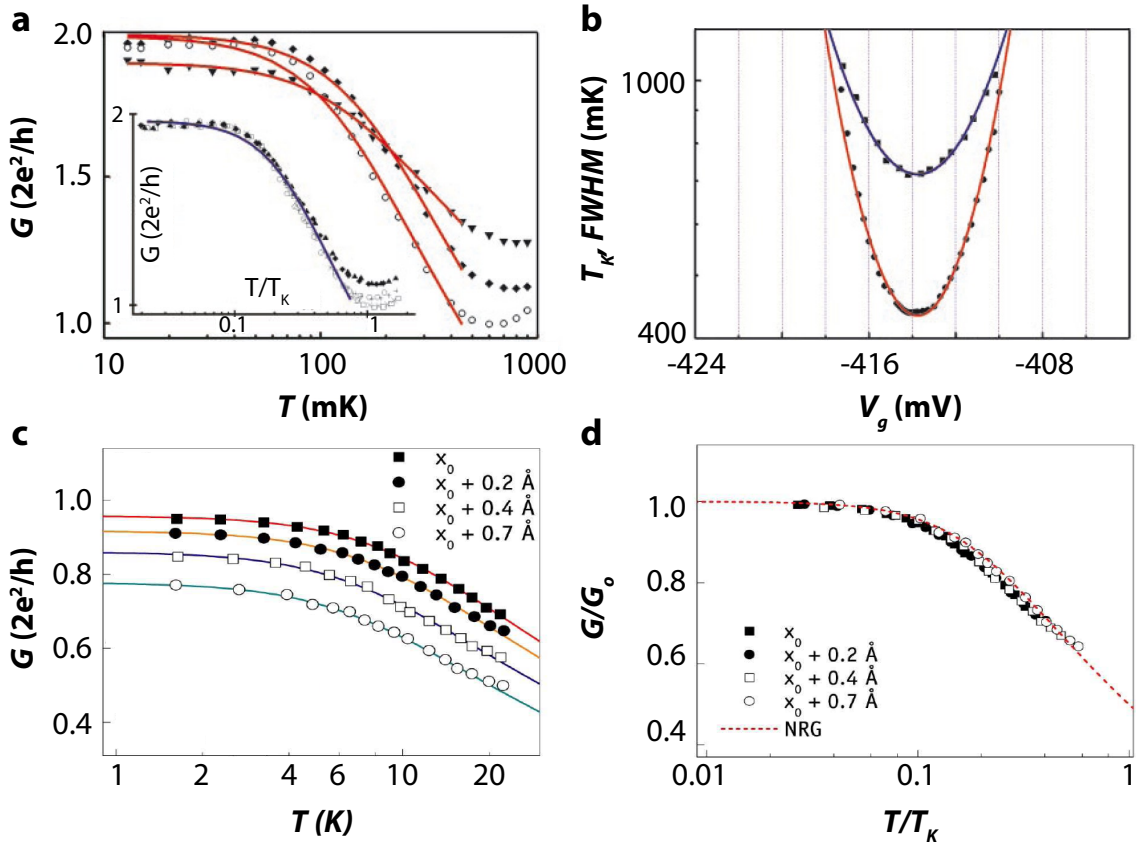


FIGURE 5.2 ***a*** *Evolution de la conductance d'une boîte quantique en fonction de la température pour différentes valeurs de la tension de grille.* $V_g = -411$ *mV (losanges),* -414 *mV (ronds) et* -418 *mV (triangles). Les courbes rouges sont des ajustements effectués avec la formule 5.1. Dans l'insert, l'axe des abscisses a été renormalisé en traçant* T/T_K *avec* T_K *extraite comme décrit ci-dessus et pour différentes valeurs de la tension de grille (*$V_g = -411, -412, -413, -414, -415, -416$ *mV) ;* ***b*** T_K *(ronds) et* $FWHM/k_B$ *(carrés) en fonction de la tension de grille.* T_K *est extraite comme décrit ci-dessus, la largeur à mi-hauteur est mesurée à la température de base. Ces deux séries de données sont ajustées à la prédiction théorique 5.2b ;* ***c*** *Conductance d'un transistor moléculaire en fonction de la température pour différentes valeurs de l'écart entre les électrodes. Ici encore les courbes de couleur sont des ajustements effectués avec la formule 5.1 ;* ***d*** *Les différentes séries de données de* ***c*** *sont renormalisées en utilisant la procédure décrite par 5.3, ce qui illustre bien le comportement universel de ces courbes. Les figures* ***a*** *et* ***b*** *sont tirées du travail de van der Wiel et co. [55] et les figures* ***c*** *et* ***d*** *de celui de Parks et co [30].*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

blocage de Coulomb est alors le seul mécanisme qui entre en jeu, c'est pourquoi la conductance diminue avec la température.

Evolution avec la température

La température joue un rôle central dans l'étude de l'effet Kondo puisque les effets des corrélations quantiques entre l'impureté magnétique et les électrons de conduction deviennent importants quand la température devient comparable à la *température Kondo* T_K (voir le chapitre 1.4 pour une définition plus précise de cette échelle d'énergie). De plus, la température est le seul paramètre en fonction duquel la conductance (à tension source-drain nulle) peut être calculée de manière exacte sur une gamme très large autour de T_K tout en décrivant précisément le passage par cette valeur (en utilisant le *groupe de renormalisation numérique* ou *numerical renormalization group* (*NRG*) [63]). Il n'existe pas à ma connaissance de description similaire pour la tension de polarisation et très peu d'études en ce qui concerne le champ magnétique (voir par exemple [117]). La plupart du temps ce sont des méthodes approchées (comme la méthode NCA décrite par les figures 5.1 **c** et **d**) qui ont été mises en oeuvre.

Ainsi, pour vérifier qu'une boîte quantique se trouve bien dans le régime Kondo, mesurer l'évolution de la conductance à polarisation nulle en fonction de la température puis comparer ces données aux valeurs prédites par la théorie NRG reste la méthode la plus sûre et la plus quantitative. Pour permettre des ajustements plus aisés, une formule analytique a été déduite de ces calculs NRG, de manière empirique, par *Goldhaber-Gordon et co.* [54] :

$$G(T) = G_o \left(\frac{T^2}{T_K^2} \left(2^{1/s} - 1 \right) + 1 \right)^{-s} + G_c \tag{5.1}$$

Le choix de cette formule permet de garantir que $G(T_K) = G_o/2$ et de décrire les régimes de liquide de Fermi et de remontée logarithmique de la conductance (voir le chapitre 1.4.3). Pour ajuster le mieux possible cette formule avec les prédictions NRG dans le régime Kondo, s prend la valeur 0.22. La constante G_c permet de soustraire une composante continue de la conductance, causée par les processus de cotunneling élastique non Kondo [2] (voir chapitre 1.3) mais n'est pas toujours nécessaire pour obtenir un ajustement de bonne qualité.

Il est donc possible de trouver T_K, G_o et G_c, soit en utilisant la formule décrite ci-dessus, soit en comparant la conductance $G(T)$ à la courbe universelle calculée par la méthode NRG. G_o et T_K sont définis respectivement par :

2. En théorie, cette composante continue doit s'annuler s'il est possible de se placer exactement au centre du diamant de Coulomb, c'est à dire $\varepsilon_o = -U/2$

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

$$G_o = \frac{2e^2}{h}\frac{4\Gamma_S\Gamma_D}{\Gamma_S^2+\Gamma_D^2} \tag{5.2a}$$

$$T_K \sim \frac{\sqrt{\Gamma U}}{2}\exp\left(\frac{\pi\varepsilon_o(\varepsilon_o+U)}{2\Gamma U}\right) \text{ avec } \Gamma = \Gamma_S+\Gamma_D \tag{5.2b}$$

$$T_K = 0.28\sqrt{\Gamma U}\exp\left(\frac{-\pi U}{8\Gamma}\right) \text{ si } \varepsilon_o = -\frac{U}{2} \text{ (centre du diamant)} \tag{5.2c}$$

où U représente l'énergie de charge, et ε_o est la position du niveau contenant le spin $S = 1/2$ par rapport aux potentiels chimiques des électrodes. Trouver la valeur de G_o et T_K permet de déduire des paramètres microscopique du système comme l'asymétrie entre le couplage au drain et à la source (Γ_S/Γ_D) par exemple [30].

Test de l'universalité de l'effet Kondo

Ceci permet surtout de mettre en évidence le caractère universel de l'effet Kondo : celui-ci ne fait intervenir que les électrons qui sont proches du niveau de Fermi, il dépend donc très peu du détail des électrodes. Pour illustrer cette propriété [55], on peut par exemple étudier l'évolution de la conductance en fonction de la température, pour plusieurs valeurs de la grille mais toujours dans la même vallée impaire (figure 5.2 **a**). Au départ, toutes les mesures sont différentes mais elles suivent bien la même loi universelle une fois qu'elles sont normalisées (insert de la figure 5.2 **a**) en traçant :

$$\frac{G(T)-G_c}{G_o} \sim F(T/k_BT_K) \tag{5.3}$$

Cette universalité a aussi été observée dans un transistor moléculaire par *Parks et co.* [30]. Dans cette expérience, des molécules de C_{60} sont mesurées à l'aide de jonctions à cassure, il est donc possible de faire varier la distance entre les électrodes ce qui agit sur le couplage Γ mais aussi sur ε_o puisque changer cette distance fait changer l'environnement électrostatique et donc agit comme un grille. Ils ont mesuré l'évolution de la conductance en fonction de la température pour plusieurs valeurs de la distance entre les électrodes (figure 5.2 **c**). En utilisant la même procédure que celle décrite sur la figure 5.2 **a**, l'universalité de l'effet Kondo est mise en évidence (figure 5.2 **d**).

L'équation 5.2b illustre la dépendance de T_K avec la tension de grille. Le coefficient de l'exponentielle est négatif donc plus il est faible, plus la température Kondo va être élevée. Cette augmentation est réalisée quand ε_o tend vers 0 (ou vers U par symétrie électron-trou). Se déplacer dans la vallée de Coulomb d'un côté ou de l'autre permet donc de faire varier T_K comme illustré par la figure 5.2 **b**. Mais il faut être prudent car le régime purement Kondo n'est atteint que lorsque les fluctuations de spin sont les seules mises en jeu (l'hamiltonien Kondo ne prend pas en compte les fluctuations de charge). Cette situation est réalisée quand la boîte quantique est étudiée au centre d'une vallée de Coulomb impaire. Si la valeur de la

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tension de grille est choisie trop proche des bords de la vallée, c'est le régime de *valence mixte* qui est étudié [54]. Dans ce cas, les fluctuations de charge deviennent elles aussi importantes, et l'évolution du pic de conductance n'est plus universelle.

Pour se situer vraiment dans le régime Kondo et ainsi tester pleinement son universalité, il ne suffit pas seulement de se placer au centre du diamant de Coulomb. Quelques conditions supplémentaires doivent être respectées. Premièrement, il faut que $U \geqslant 2\pi\Gamma$ pour garantir que seules les fluctuations de spin sont présentes. Même si c'est la limite basse qui est utilisée pour U, l'exponentielle de la formule 5.2c vaut au maximum $1/12$ et alors $T_K \leqslant U/60$. L'intérêt des molécules, et de leur grande énergie de charge, est donc de présenter une température Kondo élevée tout en se situant effectivement dans le régime universel. Deuxièmement, lorsque nous cherchons un ajustement entre la courbe $G(T)$ et les données NRG (ou la formule empirique), il faut avoir des point expérimentaux pour $T < T_K$ mais aussi pour $T > T_K$ [118]. En effet, il ne suffit pas d'observer une saturation aux plus basses températures pour garantir l'observation d'un effet Kondo. Il est très important de décrire les régimes logarithmique ET de liquide de Fermi. Dans le cas contraire, on peut être en présence d'une résonance qui décroît quand la température est augmentée et/ou qui sature à basse température mais qui n'est pas universelle.

5.1.2 Les effets Kondo *exotiques*

L'effet Kondo de spin $S = 1/2$ que je viens de présenter est réalisé quand un niveau localisé présentant une dégénérescence de spin est couplé aux électrons de conduction présents dans les électrodes. La dégénérescence de spin est probablement la plus facile à réaliser puisque celle-ci est présente de manière naturelle pour les niveaux d'une boîte quantique et il faut au contraire faire des efforts pour la lever (en appliquant un champ magnétique par exemple). Dans la suite, je présenterai des effets Kondo basés sur une autre dégénérescence que celle de spin $S = 1/2$. D'un point de vue théorique, c'est toujours le modèle d'Anderson qui est utilisé mais ce sont d'autres nombres quantiques, que celui de spin, qui sont utilisés. Expérimentalement, les signatures sont assez proches, à savoir : apparition d'un pic autour de la polarisation nulle dans la conductance différentielle et diminution logarithmique de la hauteur de celui-ci quand la température augmente.

Effet Kondo de charge

Voici un premier exemple : une dégénérescence de charge peut être réalisée dans un système de deux boîtes quantiques en parallèle. Si les deux boîtes sont fortement couplées électrostatiquement mais qu'aucun électron ne peut être transféré de l'une à l'autre, alors, avec des grilles correctement disposées, il est possible de créer une dégénérescence de charge entre ces deux boîtes qui va jouer le même rôle que la dégénérescence de spin de l'effet Kondo usuel. Pour une présentation plus détaillée je laisse le lecteur se référer aux articles originaux [119, 120] ou à l'article de revue de *Grobis et co.* [60].

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Effets Kondo orbital et $SU(4)$

Une dégénérescence plus courante dans les boîtes quantiques est la dégénérescence de deux ou plusieurs niveaux discrets appelée *dégénérescence orbitale*. Si ces niveaux sont nommées 1 et 2, alors ces nombres quantiques vont jouer le même rôle que $+1/2$ et $-1/2$ dans la cas de la dégénérescence de spin et donner naissance à l'*effet Kondo orbital*. Il a été observé dans une boîte quantique semi-conductrice verticale [121] et dans un nanotube de carbone [122]. Cette dégénérescence peut être intrinsèque comme dans un nanotube de carbone [123] ou être causée par un champ magnétique car les niveaux orbitaux y sont sensibles comme dans une boîte quantique à base de semiconducteurs [121].

Bien souvent, cette dégénérescence orbitale s'accompagne de l'usuelle dégénérescence de spin $S = 1/2$. La symétrie du problème n'est plus juste 2 mais 4. Ainsi, si les transitions entre les 4 niveaux dégénérés sont équivalentes, nous sommes en présence d'un hamiltonien de symétrie $SU(4)$. Cet effet Kondo est la réalisation dans les boîtes quantiques d'un effet encore plus général prédit pour des alliages à base de cérium [124]. Le cérium est un atome magnétique de la famille des terres rares. Il possède une structure magnétique plus compliquée qu'un simple spin $S = 1/2$. Dans ce cas, le bon nombre quantique n'est plus S mais j qui est le moment angulaire total (il contient le spin mais aussi le moment orbital). Pour décrire ce problème il faut utiliser un hamiltonien de symétrie $SU(2j+1)$. La température Kondo s'écrit sous la forme :

$$T_K \sim D \exp\left(\frac{-2}{(2j+1)|J|n(E_F)}\right) \tag{5.4}$$

où D, J, $n(E_F)$ représentent respectivement la bande d'énergie sur laquelle les électrons de conduction interagissent, l'interaction d'échange entre impureté magnétique et électrons de conduction et la densité d'état des électrodes au niveau de Fermi. Dans cette formule, le nombre $2j+1$ représente la dégénérescence totale du système. Pour $j = 1/2$, elle est équivalente à celle développée par Kondo pour un spin $S = 1/2$ (voir formule 1.14 dans le chapitre 1.4) et nous sommes en présence de l'usuel hamiltonien de symétrie $SU(2)$. En revanche, dans le cas général $j > 1/2$ et comme l'explique *Coqblin et Schieffer* [124], il existe $2j + 1$ canaux qui viennent écranter les différents degrés de liberté de l'impureté magnétique, et ces canaux s'additionnent de manière indépendante. La température Kondo est alors augmentée par rapport à $T_K^{SU(2)}$.

Pour que ces canaux d'écrantage indépendants apparaissent, il existe quand même un point important en plus d'une dégénérescence d'ordre $2j + 1$. Il faut que chacun des nombres quantiques associés à une dégénérescence soient conservés lors des processus tunnels entre les électrodes et la boîte quantique. Prenons un exemple pour illustrer cela : le nanotube de carbone et sa double dégénérescence, de spin ($S = \pm 1/2$) et orbitale ($m = 1$ ou 2). Quand un électron entre ou sort de la boîte quantique, il faut que S et m soient conservés. Pour le spin, il est évident qu'un électron de spin $S = +1/2$ qui traverse une barrière tunnel va arriver sur la boîte quantique avec le même spin $S = +1/2$. En revanche, pour la dégénérescence orbitale, ce raisonnement n'est pas toujours valable. Si les électrons qui sont dans les électrodes ne sont

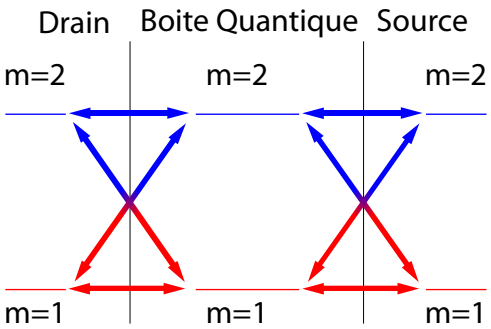


FIGURE 5.3 *Schéma représentant les processus tunnels dans le cas d'une dégénérescence orbitale présente dans la boîte quantique mais aussi dans les électrodes. La symétrie SU(4) est réalisée uniquement si les processus croisés (flèches dégradées) ne sont pas présents.*

pas sur des orbitales définies par m mais par un autre nombre quantique $m' = 1'$ ou $2'$ par exemple, et qu'il existe des recouvrements entre les fonctions d'onde m et m', un électron qui arrive avec le nombre $1'$ va alors pouvoir entrer dans la boîte quantique vers 1 ou 2. Il faut donc que $m' = m$, mais aussi que les orbitales ne soient pas mélangées lors des événements tunnel. Ces processus « croisés » sont représentés sur la figure 5.3. S'ils existent, nous ne sommes plus en présence d'un effet Kondo purement $SU(4)$ mais, comme discuté par *Choi et co.* [125, 126], d'un effet Kondo « *two-level SU(2)* ». Pour d'autres études théoriques, voir par exemple les travaux de *Eto* [127] ou de *Anders et co.* [128].

Cette condition supplémentaire pour obtenir un effet Kondo $SU(4)$ semble donc assez difficile à obtenir expérimentalement. Mais de nombreuses observations ont été réalisées dans les nanotubes de carbone [118, 122, 129, 130] ou les boîtes quantique semiconductrices verticales [121]. Pour le nanotube de carbone, c'est souvent une seule portion du tube qui joue le rôle de boîte quantique (par exemple celle qui n'est pas sous les contacts métalliques) et donc les « *électrodes* » sont aussi formées de nanotube (par exemple, les portions de nanotube qui se situent sous les contacts métalliques). Pour les boîtes quantiques semi-conductrices verticales, les électrodes et la boîte sont formées du même semi-conducteur ($GaAs$). La présence de cet effet Kondo SU(4) dans de tels systèmes est maintenant plus claire : le même matériau constitue boîte et électrodes et de part la géométrie il y a la même « *adaptation d'impédance* » pour chacun des modes. Ces deux éléments empêchent donc le mélange des degrés de liberté orbitaux.

Cette discussion concernant l'effet Kondo $SU(4)$ peut paraître trop spécifique dans une présentation sur l'effet Kondo mais en fait, les effets multi-orbitaux jouent un rôle de plus en plus important dans les systèmes étudiés de nos jours : les nanotubes de carbone, les boîtes quantiques semi-conductrices et bien sur les molécules présentent tous des dégénérescences orbitales. De plus, nous verrons dans la suite que la manière dont les processus tunnels ont lieu entre la boîte quantique et les électrodes joue un rôle primordial pour l'observation de la transition de phase quantique et de l'effet Kondo sous-écranté que je présenterai dans les parties 5.3 et 5.4. Enfin, bien que le nombre d'électrons mis en jeu soit différent, cet effet Kondo $SU(4)$ (1 électron) présente de nombreuses similitudes avec l'effet Kondo *singulet-triplet* (2 électrons) qui a lui aussi été énormément étudié [56, 131].

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

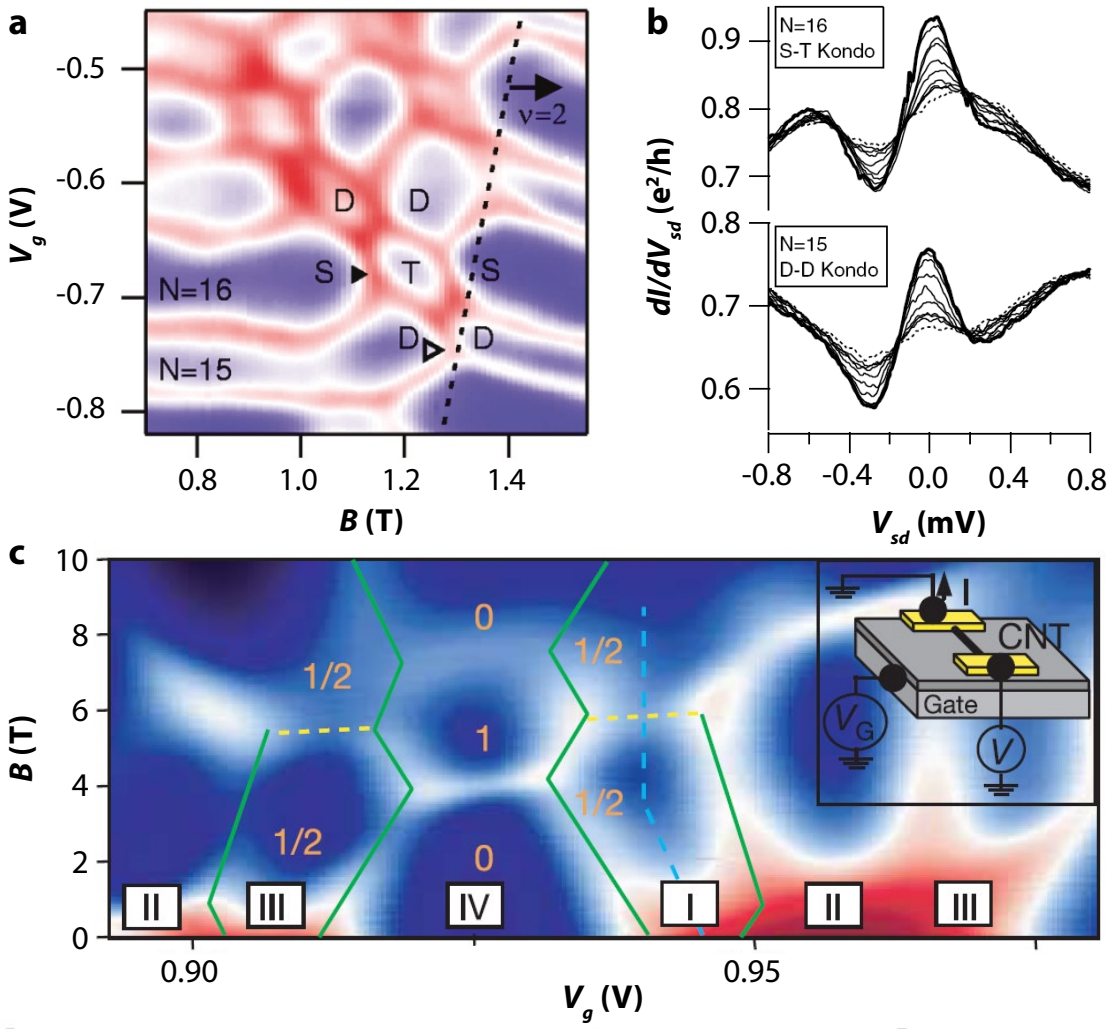


FIGURE 5.4 ***a*** *Conductance linéaire G d'une boîte quantique semi-conductrice verticale en fonction du champ magnétique et de la tension de grille, V_g. Le bleu représente $0\ \mu S$, le blanc $25\ \mu S$ et le rouge $50\ \mu S$. S signifie singulet, T triplet et D doublet ;* ***b*** *Conductance différentielle pour un effet Kondo SU(4) (vallée N=15) et singulet triplet (N=16). La température évolue de 60 mK (ligne noire épaisse) à 1.5 K (ligne noire pointillée) ;* ***c*** *Conductance linéaire G d'un nanotube de carbone en fonction du champ magnétique et de la tension de grille, V_g. Les lignes vertes représentent l'évolution des pics de Coulomb en fonction du champ magnétique. Les lignes pointillées jaunes mettent en avant l'augmentation de la conductance à cause de l'effet Kondo. Les chiffres romains représentent le nombre d'électrons présents dans le nanotube de carbone à $B = 0$ et les nombres oranges, le spin de l'état fondamental. Les figures* ***a*** *et* ***b*** *sont tirées du travail de Sasaki et co. [121]. La figure* ***c*** *est tirée du travail de Jarillo-Herrero et co. [122]*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

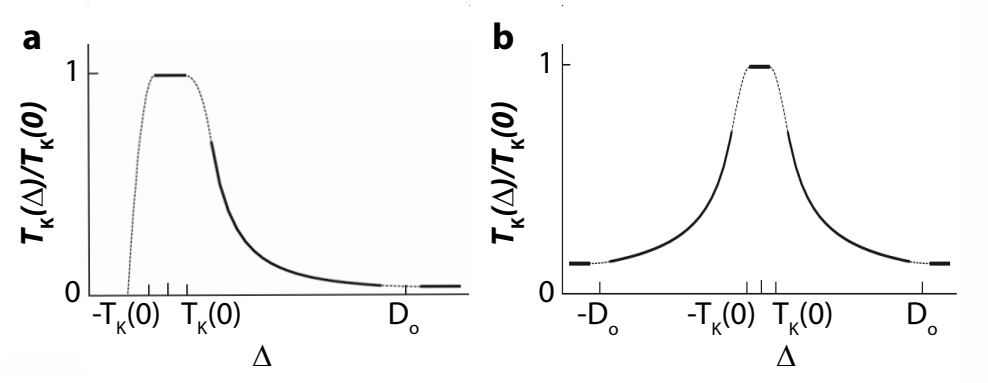


FIGURE 5.5 ***a*** *Evolution de la température Kondo singulet-triplet en fonction de* Δ*, l'écart d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet.* $T_K(0)$ *est la température Kondo pour* $\Delta = 0$ *et* D_o *représente la bande-passante des électrons de conduction ;* ***b*** *Evolution de la température Kondo SU(4) en fonction de* Δ *qui représente l'écart d'énergie entre les niveaux orbitaux. Les conventions sont identiques à celle définie pour* ***a****. Cette figure est tirée du travail de Eto [127]*

Effet Kondo singulet-triplet

En effet, quand une boîte quantique contient deux électrons et présente une dégénérescence orbitale, son état magnétique peut être soit un singulet $S = 0$ soit un triplet ($S = 1$). Suivant l'écart énergétique δE entre les orbitales (dégénérescence parfaite ou pas) et la valeur de l'interaction d'échange J_H entre les deux spins, causée par la règle de Hund (généralement ferromagnétique et donc $J_H < 0$), c'est l'état singulet ou l'état triplet qui va être favorisé. Dans le cas du singulet, aucun effet Kondo ne va naïvement se développer car la boîte quantique ne forme pas d'impureté magnétique. Pour le triplet, un effet Kondo de spin $S = 1$ peut se développer mais généralement la température Kondo associée est faible [132, 133] car il existe une compétition entre l'interaction d'échange dûe à la règle de Hund et celle entre le spin de la boîte quantique et les électrons de conduction (typiquement $T_K^{S=1/2} = e^{-1/\rho J}$ et $T_K^{S=1} = e^{-2/\rho J} \ll T_K^{S=1/2}$).

Ainsi, il a été démontré expérimentalement [56, 131, 134, 135] et théoriquement [136–140] que lorsque l'écart d'énergie entre singulet et triplet Δ_{ST} s'annule, une résonance Kondo se développe et que sa température Kondo associée est plus grande que celle pour un spin $S = 1/2$. En effet, la dégénérescence total du système est augmentée et donc la température Kondo associée également, de manière similaire à l'effet Kondo $SU(4)$ [121, 122, 127]. Sur les figures 5.4 **a** et **c**, j'ai représenté l'évolution de la conductance différentielle en fonction de la tension de grille et du champ magnétique pour une boîte quantique semi-conductrice verticale et pour un nanotube de carbone respectivement. A champ magnétique nul, des suites de pics sont présentes sur les deux figures. Elles correspondent aux différents pics de Coulomb de ces boîtes quantiques. Pour certaines valeurs du champ magnétique, une crête Kondo apparaît entre certains de ces pics. Elle n'apparaît pas une vallée sur deux, contrairement aux résultats

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

présentés sur la figure 5.1 **a**, car cette fois, la structure magnétique de la boîte quantique n'est plus simplement régie par la parité du nombre d'électrons présents. Il faut prendre en compte les effets orbitaux du champ magnétique mais aussi l'interaction d'échange entre les électrons.

Pour les boîtes quantiques semi-conductrices verticales (figure 5.4 **a**), le champ magnétique modifie fortement les écarts d'énergie entre les niveaux orbitaux. Ainsi, pour certaines valeurs du champ, ceux-ci viennent s'entrecouper. Suivant le nombre d'électrons présents dans la boîte, un effet Kondo $SU(4)$ [3] (vallée de Coulomb $N = 15$) ou singulet-triplet (vallée de Coulomb $N = 16$) va se développer. Sur la figure 5.4 **b**, sont représentées les deux pics présents dans la conductance différentielle qui sont enregistrées en fixant le champ magnétique et la tension de grille au milieu d'une crête Kondo singulet-triplet (flèche noire pleine de la figure 5.4 **a** et panneau supérieur de la figure 5.4 **b**) ou d'une crête Kondo doublet-doublet (flèche noire évidée de la figure 5.4 **a** et panneau inférieur de la figure 5.4 **b**). Ces pics disparaissent quand la température augmente, ce qui est une des signatures de l'effet Kondo. Le même phénomène est observé avec un nanotube de carbone (figure 5.4 **c**) ce qui prouve que les effets multi-orbitaux jouent un rôle important et peuvent être généralisés à de nombreux systèmes. Pour les deux expériences (figures 5.4 **a** et **c**), les crêtes Kondo singulet-triplet et $SU(4)$ n'apparaissent pas pour la même valeur du champ magnétique alors que l'écart entre les niveaux orbitaux s'annule pour un champ donné dans un cas comme dans l'autre. En effet, comme décrit sur la figure 5.5, l'écart Δ qui doit être minimisé pour avoir une dégénérescence maximale, correspond simplement à l'écart entre les niveaux orbitaux dans le cas $SU(4)$ (figure 5.5 **b**) mais correspond à l'écart d'énergie entre le singulet et le triplet dans l'autre cas (figure 5.5 **a**). Or cet écart ne dépend pas seulement de δE mais aussi de l'interaction d'échange J_H comme décrit précédemment.

Ces deux effets Kondo sont donc très proches mais il existe quand même quelques différences notables :

- la dépendance de T_K en fonction de Δ n'est pas la même. Elle est bien symétrique dans le cas $SU(4)$ (figure 5.5 **b**). Pour l'effet Kondo singulet-triplet, il n'y a pas de symétrie : T_K chute de manière très abrupte du côté singulet (ce qui est logique puisque c'est un état non magnétique et qu'il ne doit donc pas développer d'effet Kondo) et de manière plus douce du côté triplet. Cette asymétrie est aussi observée expérimentalement sur la figure 5.4 **a** ou dans cette autre référence [141].
- La diminution de T_K avec Δ n'est pas la même pour le triplet ($S = 1$) du cas singulet-triplet ou pour les deux doublets ($S = 1/2$) du cas $SU(4)$. Elle est beaucoup plus franche dans le premier cas. Ceci confirme bien que la température Kondo pour un spin $S = 1$ est généralement plus faible que pour un spin $S = 1/2$ comme expliqué précédemment.
- La conductance dans le cas $SU(4)$ (1 électron) atteint $G_o = 2e^2/h$ mais elle atteint

3. les auteurs de cet article [121] l'appellent aussi effet Kondo doubet-doublet car lorsque les niveaux orbitaux se croisent il y a dégénérescence entre deux niveaux qui peuvent porter un spin $S = \pm 1/2$ qui sont donc des doublets de spin.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

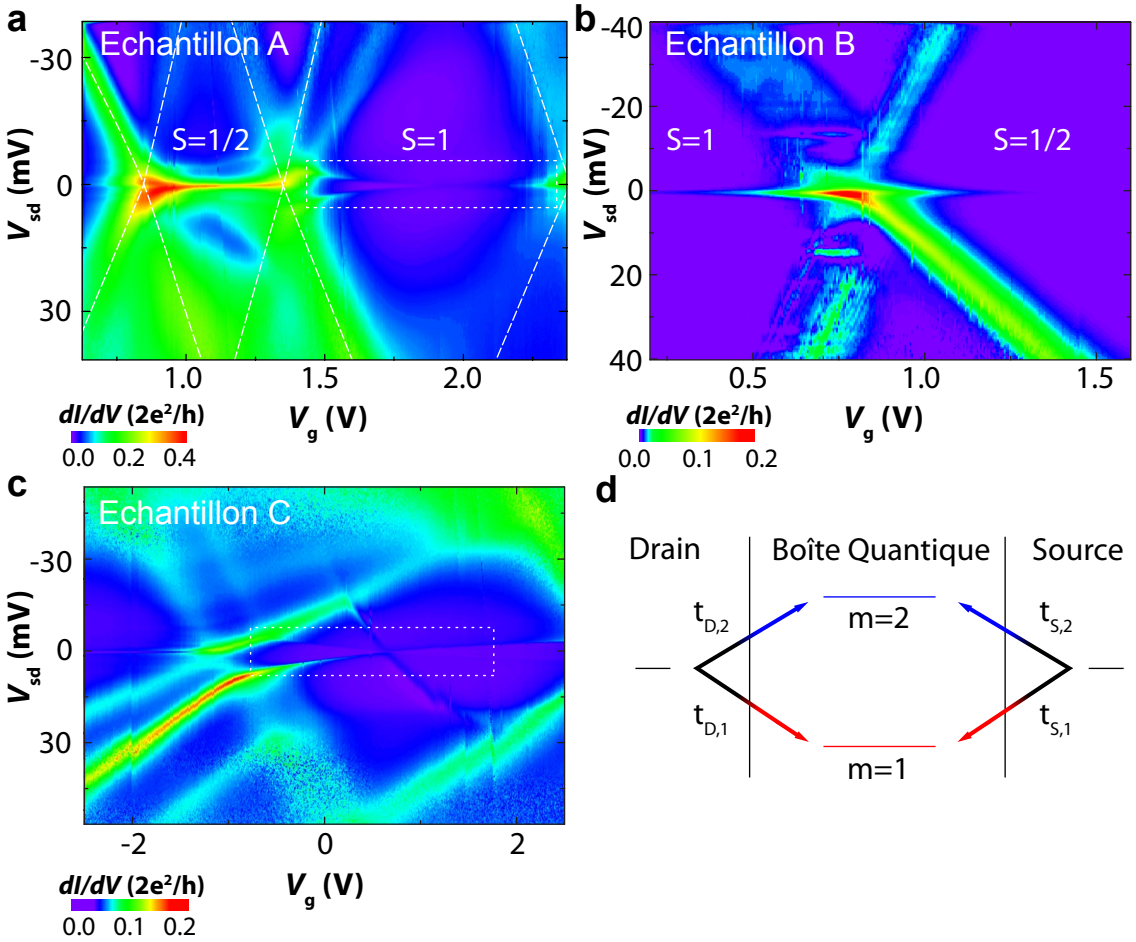


FIGURE 5.6 ***a***, ***b***, ***c*** *Diagrammes de stabilité de trois échantillons qui ont été mesurés à* $T_{base} = 35\ mK$ *;* ***d*** *Schéma représentant le couplage le plus probable entre une molécule possédant deux orbitales associées aux nombres quantiques* $m = 1$ *et* $m = 2$*, et deux électrodes métalliques Drain et Source.*

$2G_o = 4e^2/h$ pour l'effet Kondo singulet-triplet (2 électrons) [127]

5.2 Effet Kondo de spin $S = 1/2$

5.2.1 Nos échantillons et leur spécificités

Je présenterai dans la suite de ce chapitre les études que nous avons menées sur des transistors moléculaires à base de fullerène ou C_{60}. Elles portent sur 53 échantillons étudiés dans un cryostat à dilution et sur 75 échantillons mesurés dans un testeur sous-pointes cryogénique (tous ces échantillons n'ont pas été pris en compte dans la statistique présentée dans la partie 4.4.3). Je ne présenterai que les trois échantillons les plus intéressants (voir figure 5.6). Avant de rentrer dans une étude détaillée, il faut vérifier le caractère moléculaire de nos transistors

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

en utilisant, par exemple, les critères proposés dans le chapitre 4.4.2. Ceux-ci sont récapitulés dans le tableau 5.1. Pour les trois échantillons, le facteur α et le facteur de Landé sont en très bon accord avec les valeurs attendues pour une molécule. De plus, pour l'échantillon C, nous avons observé un état excité situé à $\sim 30\ meV$ qui semble correspondre à un état de vibration de la cage de C_{60} [31]. En revanche, l'énergie d'addition des échantillons A et C se situe en dessous de 100 meV, il est donc difficile de conclure de manière certaine que nous mesurons une molécule unique de C_{60} pour ceux-ci. Pour l'échantillon B, les trois critères sont vérifiés, il y a donc peu de doute. Je tiens quand même à préciser que toutes les expériences présentées dans ce chapitre restent valables quelque soit le caractère de la boîte quantique mesurée, moléculaire ou pas.

Échantillon	Énergie d'addition	Couplage à la grille	Facteur de Landé
A	$60\ meV < E_{Add} < 80\ meV$	$0.08 < \alpha < 0.12$	$g \sim 2$
B	$220\ meV < E_{Add}$	$0.04 < \alpha < 0.08$	$g \sim 2$
C	$45\ meV < E_{Add} < 60\ meV$	$0.008 < \alpha < 0.03$	$g \sim 2$

TABLE 5.1 *Tableau résumant les différents critères permettant de vérifier le caractère moléculaire des transistors mesurés.*

Dans ce paragraphe je ne vais traiter que l'effet Kondo de spin $S = 1/2$. Ainsi je comparerai nos résultats avec ceux obtenus dans les boîtes quantiques semi-conductrices, les nanotubes de carbone mais aussi les molécules uniques. Tout ce que je viens de décrire dans la partie précédente (effet Kondo de spin $S = 1/2$, effets Kondo exotiques) reste valable pour les transistors moléculaires et a été observé dans de tels systèmes. Par exemple, l'effet Kondo de spin $S = 1/2$ a été étudié pour différentes molécules [57, 76, 104, 105, 142]. L'influence des dégénérescences orbitales [143] et l'universalité de l'effet Kondo [30] ont elles aussi été reportées.

Il existe quand même deux caractéristiques qui différencient les transistors moléculaires des autres systèmes : une température Kondo généralement plus élevée et un couplage bien particulier entre la molécule et les électrodes. Tout d'abord, les molécules possèdent des énergies de charge très grandes par rapport aux autres systèmes (U varie de plusieurs dizaines de meV à plusieurs centaines de meV) et donc les températures Kondo observées varie de quelques Kelvin à quelques dizaines de Kelvin [30, 57, 76, 104, 142, 143]. Comme expliqué précédemment, plus l'énergie de charge est grande pour un rapport U/Γ fixé, plus la température Kondo devient grande. Cette propriété permet de faire des études à températures plus élevées et donc d'utiliser des cryostats plus facile d'utilisation qu'une dilution ; ou alors d'effectuer des études dans des régimes qu'il est difficile d'atteindre pour d'autres systèmes comme les boîtes quantiques semi-conductrices (par exemple $T < T_K/10$ qui correspond au régime liquide de

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Fermi).

Ensuite le couplage entre une molécule et ses électrodes métalliques est de tout autre nature que les couplages décrits précédemment pour un nanotube de carbone ou une boîte quantique semi-conductrice verticale. Tout d'abord, la technique d'électromigration décrite dans le chapitre 4, favorise le couplage de la molécule à un seul mode électronique alors que sur la figure 5.3 **a**, par exemple, deux modes sont couplés. Comme décrit par la figure 4.4, des marches de conductance correspondant à un multiple de G_o sont observées lors de l'électromigration. Ceci est très similaire à l'évolution de la conductance d'un *Contact Quantique Ponctuel* (*Quantum Point Contact* ou *QPC*) pour lequel les modes électroniques sont réduits un par un avant d'entrer dans un régime de conduction purement tunnel. C'est cette technique de *QPC* [144] qui est utilisée pour définir les boîtes quantiques latérales : celle-ci est isolée des électrodes par un *QPC*, et donc un contact tunnel, de chaque côté de la boîte [3].

En plus du nombre de modes qui se couplent à la boîte quantique, le fait de retrouver dans les électrodes les nombres quantiques orbitaux caractérisant la boîte, joue un rôle très important, comme nous l'avons vu pour les nanotubes de carbone et les boîtes quantiques semi-conductrices verticales. En revanche, quand un C_{60} est contacté avec des électrodes d'or il n'y a aucune raison pour que cette situation arrive, puisque les « *matériaux* » ne sont pas les mêmes.

En résumé, le couplage de notre molécule aux électrodes se fait par l'intermédiaire d'un seul mode électronique et celui-ci a très peu de chance de présenter les mêmes symétries que les orbitales de la molécule comme décrit sur la figure 5.6 **d**. Cette situation est très différente de celle rencontrée pour les boîtes quantiques semi-conductrices verticales et les nanotubes de carbone. Les situations les plus proches sont celles des boîtes quantiques semi-conductrices latérales ou de systèmes possédant la même géométrie hybride que la notre comme des cristaux semi-conducteurs contactés par des électrodes métalliques [134].

Comme le montre la figure 5.6, les signatures de l'effet Kondo de spin $S = 1/2$ sont assez similaires à celles décrites dans la partie précédente. A l'intérieur de certains diamants de Coulomb, des crêtes de Kondo sont observées (voir par exemple la plage de tension de grille $[0.5V, 1.3V]$ pour l'*échantillon A* ou encore les crêtes de Kondo présentes de chaque côté du point de dégénérescence de charge sur l'*échantillon B*). Dans la partie suivante, je présenterai une étude plus quantitative de l'effet Kondo de spin $S = 1/2$, notamment en fonction de la température et du champ magnétique.

5.2.2 Etude en fonction de la température et du champ magnétique

Comme je l'ai expliqué précédemment, une des grandes spécificités de l'effet Kondo est l'universalité de ce phénomène. Une des méthodes pour tester cette universalité, est d'étudier l'évolution de la conductance linéaire G en fonction de la température et de vérifier qu'elle suit bien la loi universelle prédite par les calculs NRG [63] sur toute la gamme de température

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

de $T \ll T_K$ à $T \gg T_K$ [54, 55]. Sur la figure 5.7 **a**, j'ai représenté la conductance en fonction de la température, mesurée sur l'échantillon A. La grille est fixée à $V_g = 1.2\ V$ (milieu de la crête Kondo) pour être dans le régime Kondo et pas dans celui de valence mixte. Les valeurs de G ont été mesurées à polarisation nulle c'est-à-dire au sommet des pics de conductance différentielle présentés dans l'insert de la même figure. Les données NRG pour un modèle de spin $S = 1/2$ *entièrement écranté*[4] sont représentées par la courbe rouge[5]. L'ajustement a été effectué par la méthode décrite précédemment (voir la formule 5.3 et la discussion associée), il donne une température Kondo $T_K = 4.8\ K$, $G_o = 0.37\ 2e^2/h$ et $G_c = 0.04\ 2e^2/h$. La qualité de l'ajustement est très satisfaisante et ceci sur une large gamme de température, ce qui appuie fortement l'hypothèse d'un effet Kondo de spin $S = 1/2$ pour cette valeur de tension de grille. Alors le nombre d'électrons dans le diamant de Coulomb associé est impair.

Une autre possibilité pour tester la théorie de l'effet Kondo de spin $S = 1/2$ est de s'intéresser à la dépendance en champ magnétique de la résonance Kondo. L'apparition d'un pic au niveau de Fermi est liée à une dégénérescence qui peut être de différente nature comme nous l'avons déjà vu et à la formation d'un état singulet entre la boite quantique et les électrodes. Appliquer un champ magnétique supérieur à T_K brise ce singulet et nous retrouvons alors la séparation d'un spin 1/2 par effet Zeeman. Cet effet a déjà été étudié dans les boîtes quantiques semi-conductrices [11, 54, 55, 145, 146] ou encore les nanotubes de carbone [56, 130, 147]. Tous ces auteurs ont observé que le pic Kondo présent dans la conductance différentielle se séparait en deux satellites se situant non plus à polarisation nulle mais environ à $\pm g\mu_B B$, où g est le *facteur de Landé* et μ_B le *magnéton de Bohr*. L'explication de ce phénomène est assez simple : puisque la séparation entre les états $+1/2$ et $-1/2$ augmente, il faut compenser le champ magnétique en appliquant au système une autre perturbation. Dans ce cas, la perturbation est la tension de polarisation. Si V_b permet de combler la différence d'énergie entre $S = +1/2$ et $S = -1/2$ alors la dégénérescence est de nouveau présente et l'effet Kondo réapparaît. C'est pour cela qu'un pic Kondo apparaît à polarisation finie, à une valeur correspondant à l'écart d'énergie entre les deux états de spin ($eV_b = g\mu_B B$), quand un champ magnétique est appliqué (cet effet est très proche du cotunneling inélastique décrit dans le chapitre 1.3, sauf que dans ce cas c'est une marche qui apparaît et non pas un pic). Nous observons deux pics car une polarisation positive et négative a le même effet, celui de « *repeupler* » l'état excité ($S = -1/2$ dans ce cas).

Cette séparation en deux de la résonance Kondo en fonction du champ magnétique est présentée pour les échantillons A et B, sur les figures 5.7 **c** et **d**. La position des pics, extraite pour les différentes valeurs de B (croix et points rouges), suit bien le comportement linéaire attendu pour un effet Zeeman (lignes blanches sur les figures 5.7 **c** et **d**). La pente de ces différentes droites nous permet d'extraire un facteur de Landé $g = 2 \pm 0.1$ comme attendu pour une molécule de C_{60}. Cette séparation linéaire a été observée dans les autres systèmes [11, 54–

4. je reviendrai sur la signification du terme « entièrement écranté » dans les parties suivantes de ce chapitre.
5. elles m'ont été fournies par Théo Costi que je remercie vivement.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

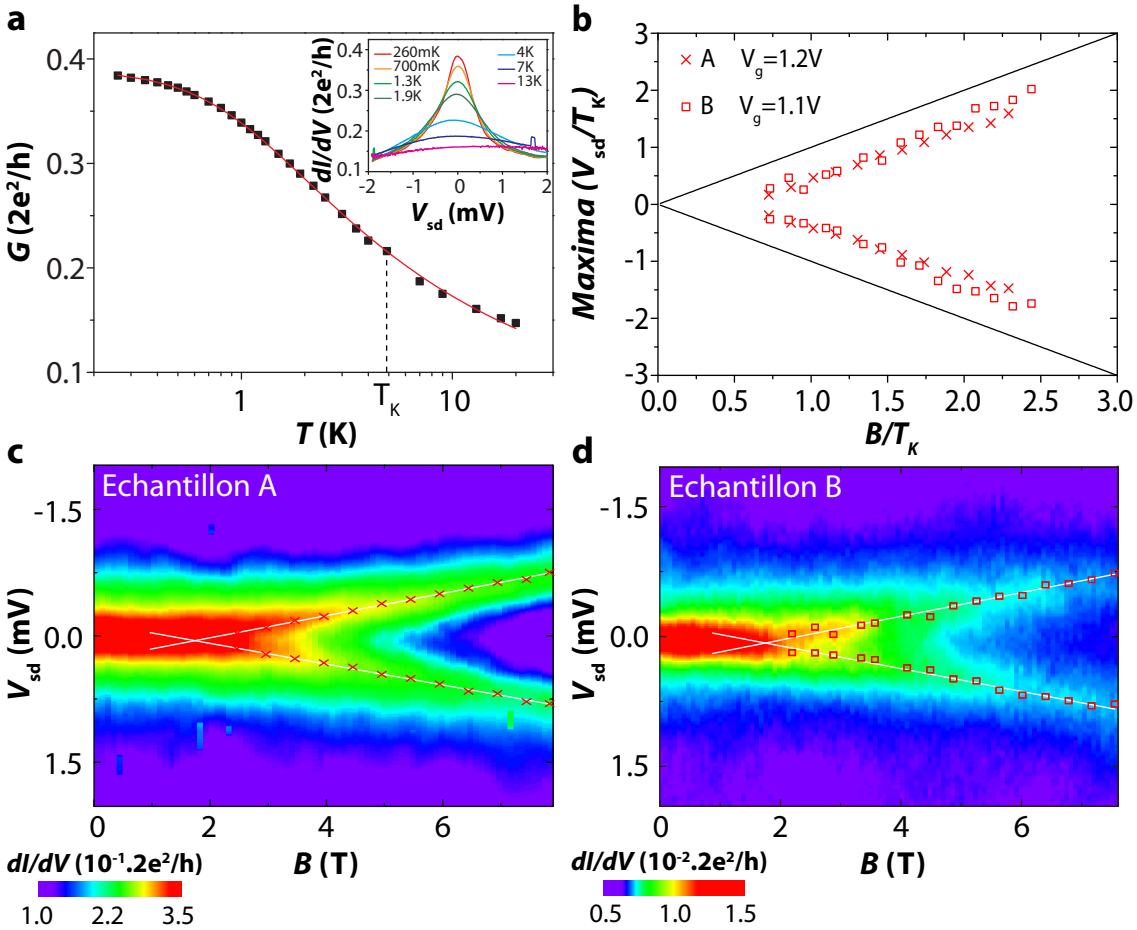


FIGURE 5.7 ***a*** *Evolution de la conductance linéaire G en fonction de la température pour l'échantillon A et $V_g = 1.2\ V$. Insert : conductance différentielle en fonction de la tension de polarisation. Les points de la figure correspondent au maxima de chacunes des courbes de l'insert (elles n'y sont pas toutes représentées pour des raisons de clarté) ;* ***b*** *Séparation de la résonance Kondo en fonction du champ magnétique appliqué, correspondant aux panneaux* ***c*** *et* ***d*** *. Les deux axes sont renormalisés par la température Kondo extraite de la mi-largeur à mi-hauteur du pic Kondo présent pour $B = 0\ T$;* ***c*** *et* ***d*** *Conductance différentielle en fonction de la tension de polarisation et du champ magnétique pour les échantillons A et B respectivement. La séparation linéaire de la résonance Kondo à cause de l'effet Zeeman apparaît à un champ magnétique critique B_c définis par le croisement des droites blanches. Les points reportés sur la figure* ***b*** *correspondent aux croix et au carrés rouges (les données sont plus denses mais toutes ne sont pas reportées pour ne pas surcharger la figure).*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

56, 130, 145–147] avec chacun leur facteur de Landé associé ($g < 1$ pour une boîte quantique AlGaAs/GaAs ou encore $g = 2$ pour un nanotube de carbone). Nous avons pu tester une autre prédiction théorique : cette séparation du pic Kondo doit apparaître pour un champ critique B_c défini par $g\mu_B B_c = 0.5 k_B T_K$ [117]. Pour mettre en évidence cela, j'ai représenté les positions des pics Kondo extraites des figures 5.7 **c** et **d** en fonction du champ magnétique (voir la figure 5.7 **b**). Les axes horizontaux et verticaux ont été renormalisés par la température Kondo propre à chacun des échantillons A et B pour illustrer le caractère universel de cette prédiction. Il est clair sur cette figure que les deux pics Kondo se séparent au champ critique prévu et surtout que les deux séries de données correspondant aux échantillons A et B se superposent, illustrant une nouvelle fois l'universalité de l'effet Kondo.

Ces deux études, en fonction de la température et du champ magnétique, confirment que les résonances observées sur certaines plages de tension de grille dans les échantillons A et B, sont très bien décrites par un modèle Kondo de spin $S = 1/2$.

5.3 Transition de phase quantique

Dans la partie précédente, je me suis attaché à reproduire, dans un transistor moléculaire à base de C_{60}, ce qui avait déjà été observé dans d'autres systèmes, en redémontrant certaines caractéristiques de l'effet Kondo de spin $S = 1/2$ par exemple. Dans la suite, je présenterai les nouveaux phénomènes que nous avons pu observer grâce aux spécificités de nos échantillons : une température Kondo élevée et un couplage aux électrodes particulier comme discuté précédemment et illustré par la figure 5.6 **d**.

5.3.1 Contrôle de l'état de spin avec la tension de grille

Comme illustré par les figures 5.6 **c**, 5.8 **a** et 5.9 **a**, des lignes de cotunneling qui varient fortement avec la tension de grille sont reportées sur deux des trois échantillons présentés. Ces lignes finissent même par se croiser à l'intérieur des diamants de Coulomb. Cette observation contraste assez fortement avec celles généralement faites dans les autres systèmes : les lignes de cotunneling sont parallèles à l'axe correspondant à la tension de grille, voir par exemple la figure 1.7 dans le chapitre 1.3 ou encore les références [45, 148, 149]. A ma connaissance seulement quelques expériences ont rapporté des lignes de cotunneling variant fortement avec la tension de grille V_g, voir se croisant [135, 147, 150]. Les auteurs de la première référence [135] attribue cette variation à un changement du potentiel de confinement, ce qui est largement envisageable puisque leur système est constitué d'une boîte quantique semi-conductrice latérale dont le potentiel de confinement est justement défini par des grilles qui servent à dépleter le gaz d'électrons bidimensionnel. Certes, ces grilles sont généralement différentes de celle qui sert à faire varier le potentiel électrostatique (celle que je nomme électrode de grille dans toute cette thèse et sur laquelle est appliquée la tension V_g), mais nous pouvons imaginer qu'appliquer une tension V_g sur la grille a une influence sur le potentiel de confinement créé par ces « *autres*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

grilles » [6]. La deuxième et la troisième étude sont réalisées dans un transistor à base de nanotube de carbone. Dans ces systèmes, le potentiel de confinement est intrinsèque et il est défini par le diamètre et la longueur du tube. L'hypothèse précédente n'est donc pas envisageable. Les auteurs du second papier [147] ne donne qu'une piste pour expliquer ce comportement : les interactions électrons-électrons pourraient causer cette transition [152]. En revanche, dans le dernier papier [150], même si les lignes de cotunneling ne se croisent pas à l'intérieur des diamants de Coulomb, une explication quantitative basée sur un couplage asymétrique des niveaux est donnée. Cette explication pourrait rester valable dans le cas de nos transistors moléculaires. Avant de détailler les mécanismes microscopiques expliquant nos observations, il faut trouver quels états excités sont impliqués dans ces lignes de cotunneling inélastique. Dans la suite, je présenterai donc une étude détaillée en fonction du champ magnétique qui nous permet de répondre à cette question.

Intéressons-nous tout d'abord à l'échantillon A. Dans l'étude de la partie précédente, nous avons vu que la crête Kondo observée dans le diamant de Coulomb compris entre $V_g = 0.5\ V$ et $V_g = 1.3\ V$ était très bien décrite par un modèle Kondo de spin $S = 1/2$. Ainsi, nous pouvons affirmer que ce diamant contient un nombre impair d'électrons. Dans un souci de simplicité [7], je ferai dans la suite l'approximation qui consiste à négliger les autres électrons présents sur la molécule et à considérer que sur cette plage de grille $N = 1$ (voir par exemple la figure de l'Annexe D qui montre d'autres diamants de Coulomb prouvant que d'autres électrons ont été ajoutés à la molécule).

Ainsi, le diamant de Coulomb suivant possède $N = 2$ électrons. La molécule peut alors présenter deux états fondamentaux : un singulet ($S = 0$) ou un triplet ($S = 1$). Généralement, l'état fondamental est un singulet car il faut payer l'écart d'énergie δE entre deux niveaux orbitaux pour former un triplet (voir figure 5.8 **a**). En revanche l'interaction d'échange J_E et la règle de Hund associée peut favoriser la formation d'un triplet puisqu'elle favorise l'alignement des spins. Il en est de même pour δU, qui permet de rendre compte de la répulsion coulombienne à courte portée (« *ou sur-site* ») et donc de l'excès d'énergie à payer quand deux électrons se trouvent sur le même niveau orbital. Le résultat de la compétition entre δE d'une part, et J_E et δU d'autre part, n'est pas toujours aussi évident comme le montre par exemple le travail de *Liang et co.* [45] sur un nanotube de carbone. Ainsi, suivant les valeurs relatives de ces différents paramètres, un singulet ou un triplet peut être favorisé.

Sur la figure 5.8 **a**, nous avons fait l'hypothèse que sur la partie gauche du diagramme, l'état fondamental est un singulet, alors que c'est un triplet sur la partie droite. En effet, il est naturel de penser à deux états fondamentaux différents puisque deux zones bien distinctes sont

6. Une étude de *Granger et co.* a démontré que la position des lignes de cotunneling peut être modifiée en jouant sur la valeur de la tension appliquée à ces grilles de confinement [151].

7. Pour prendre en compte les autres électrons sachant que N est impair (ce qui est, en revanche, bien justifié par l'étude de l'effet Kondo de spin $S = 1/2$), il faudrait considérer l'état de spin $S = 3/2$ qui est beaucoup plus élevé en énergie ($\Delta E = 30\ eV$ d'après [64]) et qui présenterait une température Kondo très faible car $S > 1/2$ comme expliqué précédemment [132, 133].

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

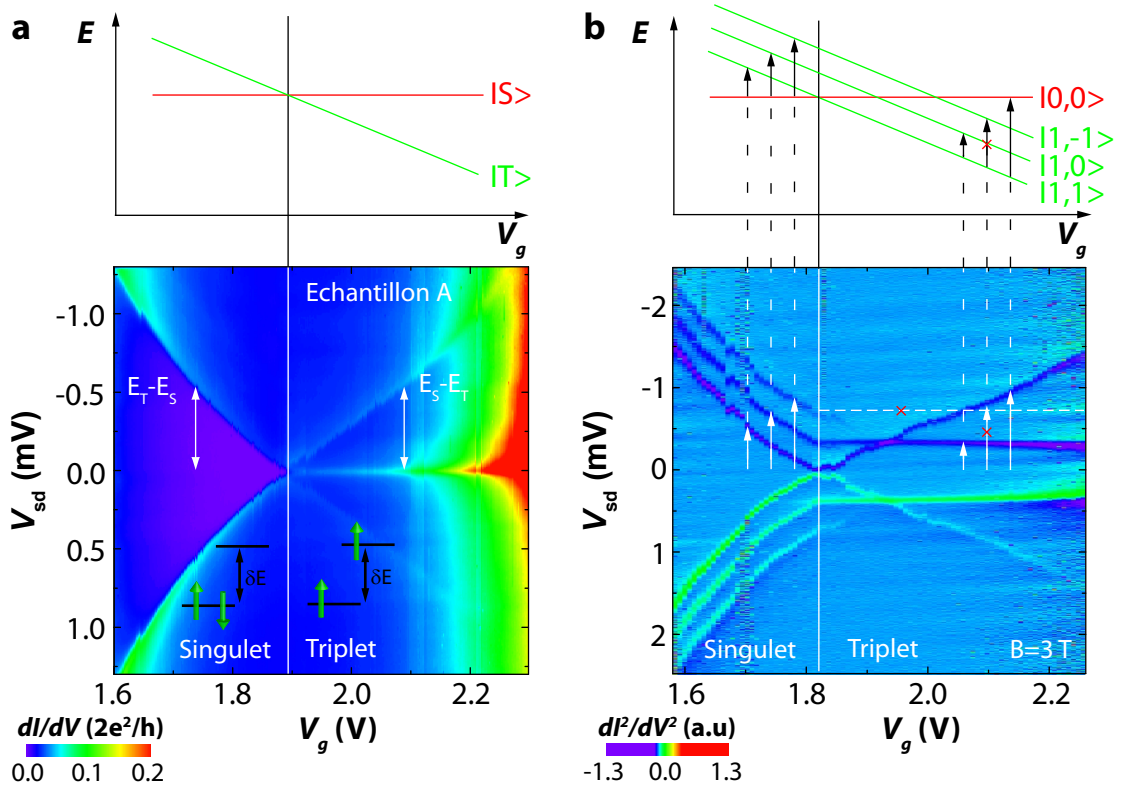


FIGURE 5.8 ***a*** *Conductance différentielle de l'échantillon A, en fonction des tensions de polarisation et de grille mesurée pour $B = 0\ T$ et $T = 35\ mK$. Cette zone correspond à un zoom délimité par le rectangle blanc pointillé sur la figure 5.6* ***a****. Les différents pics de conductance différentielle s'expliquent par le cotunneling inélastique entre les états singulet et triplet (lignes à polarisation finie) et un effet Kondo de spin $S = 1$ ou triplet (ligne à polarisation nulle à droite du diagramme). Comme le suggère le schéma sur la partie supérieure de la figure, l'état fondamental passe d'un état singulet (gauche de la figure) à un état triplet (droite de la figure). Cette transition peut donc être contrôlée par la tension de grille V_g ;* ***b*** *Dérivée numérique de la conductance différentielle enregistrée sur la même plage que le panneau* ***a*** *mais pour une valeur de $B = 3\ T$. J'ai tracé la dérivée numérique uniquement pour faire ressortir les différentes lignes de cotunneling. Les trois lignes sur la gauche du diagramme (zone « singulet » car c'est l'état fondamental) et les deux lignes sur la droite sont facilement expliquées par le diagramme Zeeman qui se situe au dessus. Il faut noter qu'une transition n'est pas visible car elle est interdite par une règle de sélection qui impose $\Delta m = 1$ (croix rouges sur la figure) puisque chaque événement de cotunneling ne change l'état que d'un électron sur les deux présents dans la molécule.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

visibles à l'intérieur de ce diamant de Coulomb. Ensuite, un pic à polarisation nulle apparaît sur la partie de droite, signature d'un probable effet Kondo et donc d'un état fondamental magnétique qui serait donc l'état triplet. Le diagramme énergétique en fonction de la tension de grille serait donc celui présenté sur la figure 5.8 **a**. Nous avons vérifié ces hypothèses à posteriori, en appliquant un champ magnétique de 3 T (voir figure 5.8 **b**). Par effet Zeeman, les trois composantes du triplet vont se séparer alors que l'état singulet, non magnétique, n'évolue pas. Toutes les transitions marquées par des flèches dans le diagramme énergétique de la figure 5.8 **b** sont observables comme autant de lignes de cotunneling dans le diagramme de stabilité de notre transistor. Il faut noter la disparition de la transition $|0,0\rangle \rightarrow |1,1\rangle$ après le changement d'état fondamental. La transition vers l'état $|1,1\rangle$ devient interdite à ce moment là puisque cela impliquerait un écart de spin $\Delta m = 2$ par rapport à l'état fondamental $|1,-1\rangle$. Cette spectroscopie des états magnétiques de la molécule permet de vérifier l'hypothèse de départ et d'affirmer que nous sommes capables de changer l'état fondamental de notre système d'un singulet vers un triplet en faisant varier la tension de grille.

Le même comportement général est observé pour l'échantillon C : à $B = 0\,T$, deux lignes de cotunneling se croisent à l'intérieur d'un diamant de Coulomb comme décrit sur la figure 5.9 **a**. Quand un champ magnétique est appliqué, les trois composantes du triplet sont observées sur la gauche du diagramme de stabilité et les transitions $|1,1\rangle \rightarrow |1,0\rangle$ et $|1,1\rangle \rightarrow |0,0\rangle$ sont elles aussi présentes sur la droite. En revanche, il existe deux différences importantes : une ligne traverse le diagramme de stabilité de la gauche vers la droite et coupe les autres au niveau de la transition singulet-triplet. De plus, là où se trouvait une crête Kondo pour l'échantillon A (dans la « partie triplet » du diagramme), nous pouvons distinguer deux lignes de cotunneling. Nous ne savons pas encore expliquer ces différences, mais le fait de pouvoir reproduire dans les grandes lignes les résultats observés sur l'échantillon A, prouve la robustesse de ce phénomène.

Pour ajouter un dernier argument, nous avons mesuré l'évolution de la conductance différentielle en fonction de la tension de polarisation et du champ magnétique, en fixant la tension de grille pour se situer à gauche du point de transition entre singulet et triplet (zone où le singulet est l'état fondamental). Comme présenté sur la figure 5.9 **c**, nous observons d'abord la séparation des trois états du triplet, puis une transition entre l'état fondamental $|0,0\rangle$ et l'état fondamental $|1,1\rangle$ induite par le champ magnétique. Encore une fois, toutes les lignes de cotunneling sont très bien expliquées par le diagramme Zeeman présenté sur le haut de cette figure.

5.3.2 Le rôle important du couplage

Maintenant que nous savons quels états fondamentaux et excités sont mis en jeu dans l'observation de ces lignes de cotunneling qui dépendent fortement de la tension de grille, nous pouvons nous intéresser aux causes microscopiques de ce phénomène. Comme je l'ai mentionné précédemment, j'ai trouvé une explication convaincante dans un papier de *Holm et co.* [150].

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

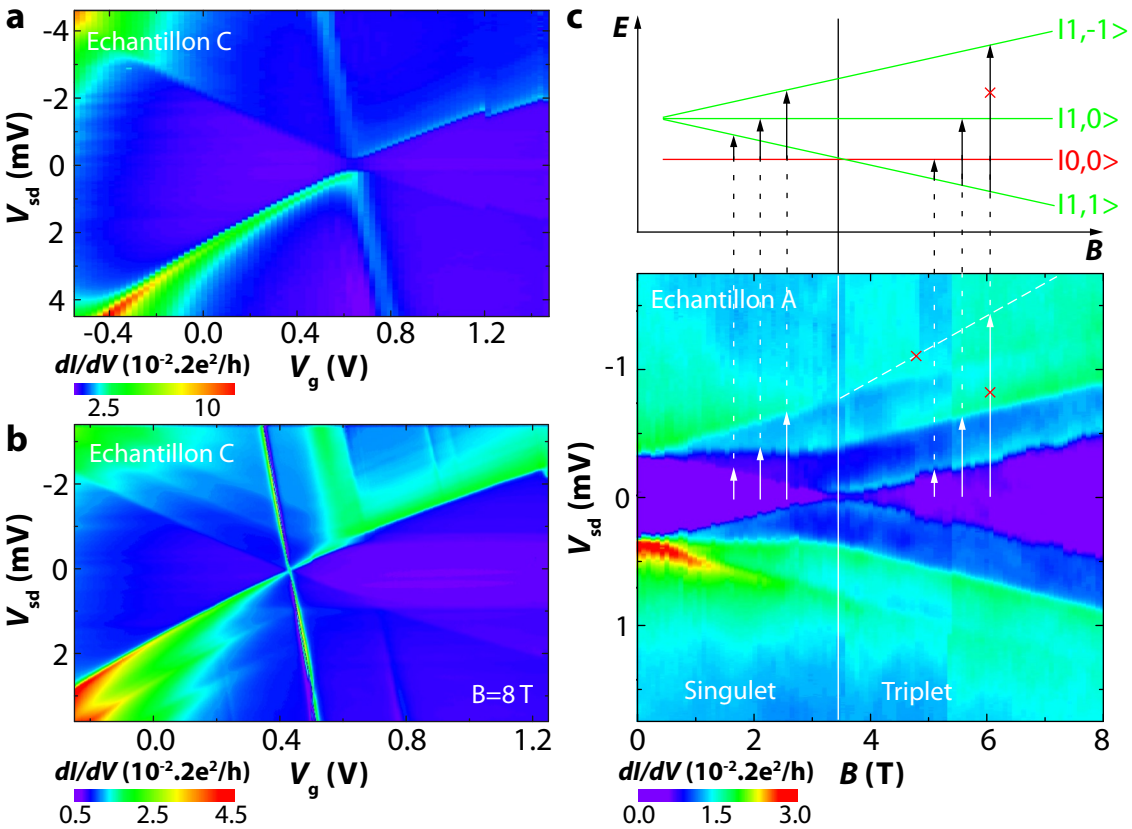


FIGURE 5.9 ***a*** *Conductance différentielle de l'échantillon C, en fonction des tensions de polarisation et de grille, mesurée pour* $B = 0\ T$ *et* $T = 35\ mK$*. Cette zone correspond à un zoom délimité par le rectangle blanc pointillé sur la figure 5.6* ***c****;* ***b*** *Conductance différentielle enregistrée sur la même plage que le panneau* ***a*** *mais pour une valeur de* $B = 8\ T$ *; Les différentes lignes des figures* ***a*** *et* ***b*** *peuvent être expliquées par les diagrammes énergétiques présentés sur la figure 5.8;* ***c*** *Conductance différentielle de l'échantillon A, en fonction des tensions de polarisation et du champ magnétique, mesurée pour* $V_g = 1.85\ V$ *et* $T = 35\ mK$*. Une transition entre les états fondamentaux* $|0,0\rangle$ *et* $|1,1\rangle$ *est induite par le champ magnétique. Le diagramme Zeeman de la partie supérieure permet de retrouver toutes les transitions observées sous forme de lignes de cotunneling inélastique. Les transitions qui impliquent* $\Delta m > 1$ *sont interdites.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

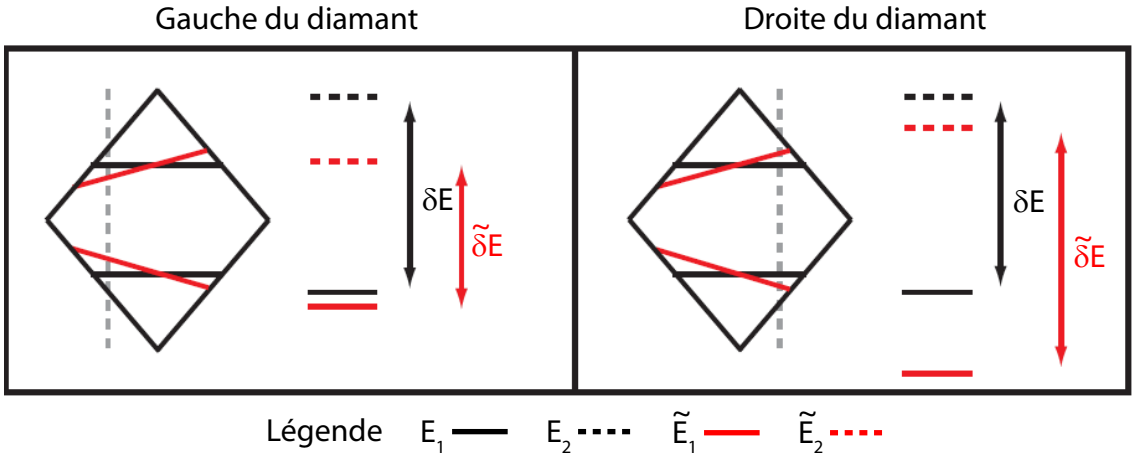


FIGURE 5.10 *Renormalisation des niveaux orbitaux par des fluctuations virtuelles de charge. Les niveaux (E) et les écarts entre niveaux (δE) renormalisés sont marqués par le symbole $\sim$. Dans cet exemple $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$, alors c'est E_2 qui est le plus renormalisé sur la gauche du diamant et E_1 sur la droite. Ceci explique que l'écart δE entre les lignes de cotunneling varie avec la tension de grille. Cette figure est tirée du travail de Holm et co. [150]*

Elle est basée sur un couplage aux électrodes qui diffère d'un niveau orbital à l'autre.

Modélisons les contacts entre notre molécule et ses électrodes métalliques (comme décrit par la figure 5.6 **d**) par des éléments tunnels $t_{\alpha,m}$ avec $\alpha = D$ ou S pour Drain ou Source et $m = 1$ ou 2 correspondant aux différentes orbitales. L'élargissement des niveaux à cause des événements tunnel, $\Gamma_{\alpha,m}$, est défini par :

$$\Gamma_{\alpha,m} = \pi\rho\,|t_{\alpha,m}|^2 \tag{5.5}$$

où ρ représente la densité d'état des électrodes. Pour un couplage symétrique entre le drain et la source, nous pouvons définir $\Gamma_m = \Gamma_{D,m} + \Gamma_{S,m}$. *Holm et co.* [150] ont effectué des calculs perturbatifs au second ordre pour prendre en compte la renormalisation de la position des niveaux orbitaux causée par les fluctuations virtuelles de charge (les mêmes que celles à l'origine des cotunnelings élastique et inélastique ou de l'effet Kondo). Je ne rentrerai pas dans le détail des calculs mais pour un niveau m donné, la renormalisation δE_m est proportionnelle à Γ_m. Ainsi, si le couplage des deux niveaux est différent, la renormalisation va être différente. Les auteurs de cet article décrivent le mécanisme pour un électron sur le nanotube de carbone et $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$, mais il reste valable pour toute valeur de N.

Sur le panneau de gauche de la figure 5.10, nous nous trouvons sur la gauche du diamant de Coulomb, c'est-à-dire proche de la transition $N = 0 \leftrightarrow N = 1$. Comme $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$, la renormalisation est plus forte pour $m = 2$ que pour $m = 1$ d'où $\delta E_1 \ll \delta E_2$. Au contraire, de l'autre côté du diamant de Coulomb (panneau de droite), nous sommes proches de la transition $N = 1 \leftrightarrow N = 2$. Dans ce cas, c'est le niveau le moins couplé qui est le plus renormalisé et

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

alors $\delta E_1 \gg \delta E_2$. L'écart entre les niveaux renormalisés est défini par :

$$\delta\tilde{E} = (E_2 - \delta E_2) - (E_1 - \delta E_1) = \delta - (\delta E_2 - \delta E_1) \tag{5.6}$$

Celui-ci va être soit augmenté, soit diminué comme illustré sur la figure 5.10, les lignes de cotunneling suivant alors la même tendance.

Donc, de manière générale, quand nous nous déplaçons vers un diamant de Coulomb plus à gauche (droite), c'est-à-dire quand nous « *vidons* » (« *remplissons* ») la boîte quantique, c'est le niveau le plus (moins) couplé qui est le plus renormalisé. Mon interprétation « *avec les mains* » de ce phénomène est la suivante : quand la tension de grille est changée de manière à vider la boîte, il est préférable de mettre l'électron sur le niveau qui permet un maximum de fluctuations de charge (c'est-à-dire celui qui a la plus grande valeur de Γ), pour que cette charge sorte plus facilement. Il faut donc diminuer l'énergie de ce niveau pour que l'électron se trouve dessus. En revanche quand il faut remplir la boîte, il est plus avantageux de faire le contraire pour garder la charge déjà présente et donc permettre à une charge extérieure de rentrer plus facilement.

Pour les échantillons A et C, supposons que nous sommes dans le cas $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$. Alors nous avons $\delta E_1 \gg \delta E_2$ sur la gauche du diamant et $\delta E_1 \ll \delta E_2$ sur la droite du diamant. Nous pouvons en déduire que $\delta\tilde{E}$ diminue quand V_g augmente. Ceci va donc favoriser un état singulet sur la gauche du diamant et un état triplet sur la droite du diamant. Une hypothèse simple comme un couplage asymétrique permet donc d'expliquer cette transition entre singulet et triplet pilotée par la tension de grille. Ceci explique aussi pourquoi la transition a lieu au milieu du diamant de Coulomb $N = 2$ pour l'échantillon A puisque c'est le point de symétrie entre particule et trou, c'est-à-dire le point de symétrie entre vider et remplir la boîte quantique [8]. Pour l'échantillon C, il est difficile de définir le milieu du diamant de Coulomb puisque les capacités C_S et C_D sont très différentes comme nous le voyons sur la figure 5.6 **c**.

L'asymétrie dans les couplages joue aussi un rôle important dans la manière dont le spin de l'impureté magnétique va être écranté par les électrons de conduction. Par exemple, pour avoir un effet Kondo $SU(4)$ il faut que les nombres quantiques orbitaux de la boîte quantique soient conservés lors des événements tunnels, comme décrit dans le chapitre 5.1.2 (voir figure 5.5 **a**). Dans notre cas c'est plutôt la situation opposée qui est réalisée : un seul mode est couplé à la molécule et il ne possède pas la symétrie de l'une ou l'autre orbitale (voir figure 5.6 **d**). Ce type de couplage est similaire à celui rencontré dans les boîtes quantiques semi-conductrices latérale. Il est bien décrit par la matrice de couplage $\mathbf{t}$ définie par :

$$\mathbf{t} = \begin{pmatrix} t_{D,2} & t_{S,2} \\ t_{D,1} & t_{S,1} \end{pmatrix} \tag{5.7}$$

Lorsque nous nous intéressons à l'écrantage d'une impureté magnétique de spin $S > 1/2$, il est très intéressant de décrire le système en terme de canaux d'écrantage, comme expliqué par

8. Pour que le croisement ait lieu exactement au milieu du diamant de Coulomb il faut qu'en l'absence de renormalisation $\delta E_{ST} = E_2 - E_1 + J_E \ll \Gamma$

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Comparaison canaux d'écrantage, valeur du spin	Dénomination	Comportement de l'état fondamental
$2S > n_{CE}$	Sous-écranté	Liquide de Fermi singulier
$2S = n_{CE}$	Entièrement écranté	Liquide de Fermi
$2S < n_{CE}$	Sur-écranté	Non-liquide de Fermi

TABLE 5.2 *Tableau résumant les différents effets Kondo qui peuvent être rencontrés suivant le spin S de l'impureté magnétique et le nombre de canaux d'écrantage n_{CE}.*

Nozières et Blandin [15]. Un canal d'écrantage correspond au recouvrement entre les fonctions d'ondes des électrons de conduction et celles des orbitales de l'impureté magnétique qui est la boîte quantique dans notre cas. Si nous reprenons les notations utilisées dans l'équation 5.7, un canal d'écrantage $\lambda = I$ ou II [9] est associé à chaque valeur propre t_λ de la matrice [153]. Il existe alors un couplage Kondo antiferromagnétique entre les orbitales localisées λ et les électrons de conduction, défini par $J_\lambda = 8\left|t_\lambda\right|^2/E_{add}$ où E_{add} représente l'énergie d'addition. Ainsi, une température Kondo peut être définie pour I et II de la manière suivante :

$$T_{K,\lambda} = \sqrt{DJ_\lambda}e^{-1/(\rho J_\lambda)} \tag{5.8}$$

Dans la partie précédente, j'évoquais un *spin $S = 1/2$ entièrement écranté*. Maintenant que j'ai défini le concept de canal d'écrantage, je peux revenir sur la signification de cette expression. Les électrons de conduction possède un spin 1/2 et nous avons vu dans le chapitre 1.4 qu'en raison de l'effet Kondo, ceux-ci pouvait écranter entièrement le spin 1/2 d'une impureté magnétique. Si bien que dans la limite $T \ll T_K$, l'ensemble « électrons de conduction + impureté » possède un spin nul. Dans cette situation il n'y avait qu'un seul couplage Kondo antiferromagnétique et donc qu'un seul canal d'écrantage impliqué. Il est possible d'envisager des situations plus complexes dans lesquelles le spin S de l'impureté n'est pas égal au nombre de canaux d'écrantage multiplié par $S = 1/2$ [15]. Le spin peut alors être *sur-écranté* ou *sous-écranté* comme le résume le tableau 5.2.

Dans notre cas, tout laisse penser qu'à cause du spin $S = 1$ de notre molécule dans la région triplet, nous allons nous trouver dans la situation d'une impureté entièrement écrantée. En effet, la matrice de couplage décrivant notre système possède deux valeurs propres et deux canaux d'écrantage vont se développer à basse température c'est-à-dire quand $T \ll T_{K,I}$ et $T \ll T_{K,II}$ [153, 154]. Mais comme nous l'avons vu pour l'explication des lignes de cotunneling qui dépendent de la tension de grille, les couplages de chacunes des orbitales sont probablement très différents. Il en va donc de même pour les interactions d'échange

9. il faut noter que dans la plupart des cas $I \neq 1$ et $II \neq 2$ puisque pour avoir égalité il faudrait que la matrice $\mathbf{t}$ soit diagonale dès le départ.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

J_λ. Or, les températures Kondo, définies par l'équation 5.8, dépendent exponentiellement de cette interaction d'échange. Ainsi, une différence de couplage même légère peut engendrer des températures Kondo de plusieurs ordres de grandeur différentes. Par exemple, *Holm et co.* rapportent que dans leur nanotube de carbone, $\Gamma_I \sim 0.08\ meV$ et $\Gamma_{II} \sim 0.46\ meV$ (soit $\Gamma_{II}/\Gamma_I \sim 5.8$) ce qui implique $T_{K,I} \sim 7\ \mu K$ et $T_{K,II} \sim 2\ K$ (soit $T_{K,II}/T_{K,I} \sim 285$) [150]. Il est donc totalement envisageable d'observer des comportements Kondo sous-écrantés sur plusieurs décades de température [155, 156]. Nous pensons que c'est ce scénario qui se produit dans l'échantillon A : la spectroscopie magnétique nous permet d'affirmer que nous avons un état fondamental triplet, et le couplage asymétrique des orbitales, confirmé par les variations des lignes de cotunneling, appuie l'hypothèse de deux canaux d'écrantage ayant des températures Kondo très différentes. Ainsi, le pic dans la conductance différentielle observé dans la zone où l'état fondamental est un triplet, est la signature d'un effet Kondo de spin $S = 1$ sous-écranté, et peut être étudié sans tenir compte du deuxième canal d'écrantage sur une large gamme de température puisque $T_{K,II} \ll T_{K,I}$ dans notre cas.

En faisant varier la tension de grille, nous pouvons donc passer continûment d'un état singulet à un état triplet sous-écranté. Ce passage d'un état fondamental à l'autre est une *transition de phase quantique* dans la mesure où ces deux états ont des symétries différentes [157–159]. Dans la suite, je détaillerai les autres preuves qui valident cette description et les phénomènes spécifiques qui sont associés à cette transition de phase comme par exemple, le « *rescaling* » associé au comportement universel de la conductance quand nous sommes très proche du *point critique*.

5.3.3 Comportements critiques

La transition entre un état singulet et un état triplet en présence de corrélations Kondo, a été étudié dans des boîtes quantiques semi-conductrice verticale [121, 131], latérale [135] ou des nanotubes de carbone [56, 122, 147]. Malheureusement, ce changement d'état n'est pas toujours associé à une vraie transition de phase quantique et le comportement critique qui fait la richesse de ce phénomène n'est alors pas présent. Si deux canaux d'écrantage sont présents, la transition sera évitée [153, 154, 160] puisqu'à basse température ($T \ll T_{K,I}$ et $T \ll T_{K,II}$) l'état triplet est entièrement écranté par les électrons de conduction et forme un état singulet avec ceux-ci. Nous passons donc d'un état singulet à un autre état singulet, ce qui ne constitue pas une transition de phase quantique puisque la symétrie des états fondamentaux est la même. C'est ce phénomène qui a été observé dans les travaux présentés sur la figure 5.4 : avec un champ magnétique qui agit sur les orbitales de la boîte quantique, les auteurs induisent un changement d'état fondamental entre un état singulet et un état triplet quasi-dégénéré (l'effet Zeeman du champ magnétique est très faible par rapport à son effet sur les niveaux orbitaux). A ce croisement, la température Kondo singulet-triplet $T_{K,S-T}$ associée devient très grande et ils observent un pic dans la conductance différentielle (voir les prédictions théoriques pour

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

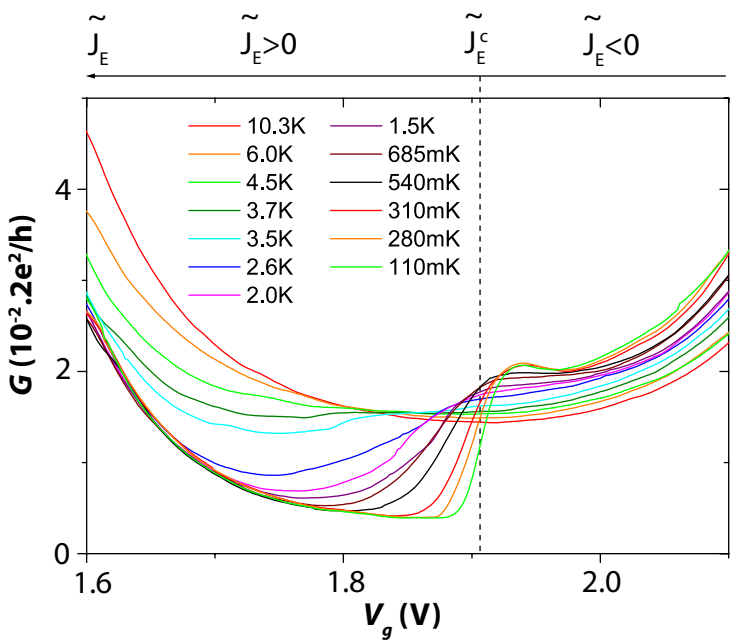


FIGURE 5.11 *Conductance linéaire G en fonction de la tension de grille pour différentes valeurs de la température et $V_{sd} = 0$ meV. Une marche de conductance apparaît lorsque nous faisons varier cette tension de grille, c'est-à-dire l'interaction d'échange effective entre les deux spins $\tilde{J}_E$. Ce comportement illustre une transition de phase quantique entre un état singulet et un état triplet quand $\tilde{J}_E = \tilde{J}_E{}^c = 0$.*

$T_{K,S-T}$, présentées sur la figure 5.5 **b**). Grâce à l'effet Zeeman cette fois (et non pas à un effet du champ magnétique sur les orbitales), *Nygard et co.* ont induit une transition entre les états $|1,1\rangle$ et $|0,0\rangle$ dans un nanotube de carbone [56]. Là encore, ils observent une augmentation de la conductance causée par un effet Kondo singulet-triplet. Mais dans un cas [139] comme dans l'autre [137], ceci implique un couplage équivalent des deux orbitales de la boîte quantique.

Dans notre cas, aucun des deux effets Kondo singulet-triplet n'est observé. La figure 5.9 **c** illustre la transition entre les états $|1,1\rangle$ et $|0,0\rangle$ comme dans le travail initial de *Nygard et co.*. Mais pour notre échantillon, aucune augmentation de la conductance n'est observée. Au contraire, nous observons un anti-croisement entre ces niveaux. L'effet Kondo qui a lieu lors de ce croisement d'état est associé à une interaction d'échange de la forme $J_{\text{eff}} \sim t_1 t_2 / E_{add}$. Si $t1 \gg t2$ alors J_{eff} est petite et la température Kondo associée tend donc vers zéro. De plus, lors de la transition entre l'état singulet et l'état triplet dégénéré (celle que nous induisons par la tension de grille), nous observons une marche dans la mesure de la conductance (voir figure 5.11). Au contraire, *Sasaki et co.* ont observé un pic de conductance situé au niveau de la transition [131]. L'absence de ces deux effets Kondo singulet-triplet apporte une nouvelle preuve en faveur d'un canal d'écrantage unique couplé à un seul des deux états de spin du transistor moléculaire, ce qui mène à une transition de phase quantique de type Kosterlitz-Thouless au niveau du croisement entre singulet et triplet comme prévu par la théorie [157–159]. Toute la discussion concernant cette transition de phase quantique est basée sur un point central : *l'état singulet et l'état triplet se dissocient en deux spins $S = 1/2$ indépendants au niveau de cette transition, et un seul de ces spins subit un effet Kondo entièrement écranté.*

Comme toutes les transitions de phase, celle que nous avons observée dans notre transistor moléculaire possède un diagramme de phase (voir la figure 5.12 **a**). Comme je l'expliquais, la

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

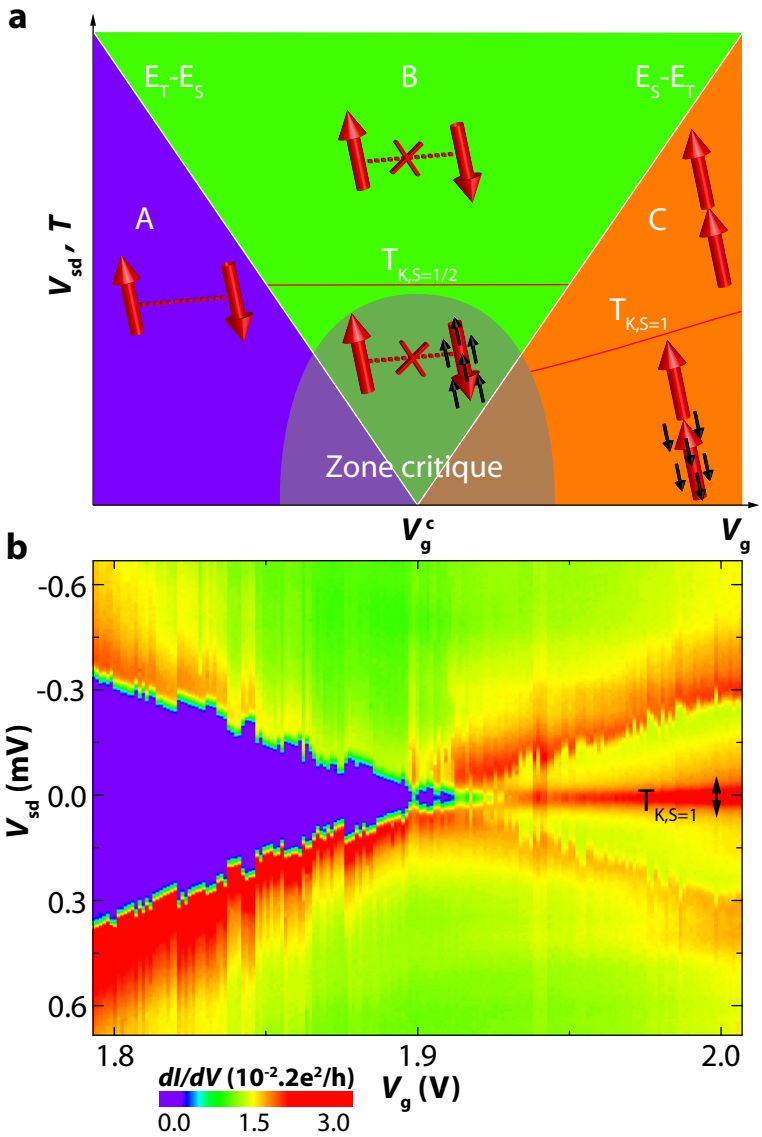


FIGURE 5.12 ***a*** *Diagramme de phase en fonction de V_g et V_{sd} (ou T) : nous avons identifié trois différentes régions suivant si V_{sd} (ou T) se trouve en dessus ou en dessous des lignes de séparation entre singulet et triplet $|E_T - E_S|$. Les états de spin effectifs (I et II) sont représentés par les flèches rouges alors que les électrons de conduction sont donnés par les petites flèches noires. Dans la region A, la ligne pointillée entre les deux spins indique la formation du singulet. Les deux spins sont découplés dans la zone B, comme indiqué par la croix. Le spin qui est couplé à l'unique canal d'écrantage subit un effet Kondo caractérisé par la température Kondo $T_{K,S=1/2}$. L'état fondamental dans la région C est un triplet qui est partiellement écranté en dessous de la température Kondo $T_{K,S=1}$;* ***b*** *Diagramme de stabilité de l'échantillon A (dI/dV en fonction de V_b et V_g) enregistré très proche du point de transition à $T =$ 35 mK et $B = 0$ T.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

formation d'un état singulet ou d'un état triplet dépend des valeurs relatives de l'interaction d'échange J_E, de l'écart entre les niveaux δE et de la répulsion coulombienne sur-site δU. Il est pratique de définir une interaction d'échange effective $\tilde{J}_E$ pour prendre en compte ces trois interactions (voir figure 5.11). Le diagramme de phase possède trois zones qui correspondent à différentes valeurs de $\tilde{J}_E$:

- La zone A, dans laquelle l'état fondamental est un singulet. L'interaction d'échange effective est anti-ferromagnétique et donc $\tilde{J}_E > 0$. Elle est caractérisée par une conductance très faible pour des tensions de polarisation $V_{sd} < E_T - E_S$ (voir figure 5.12 **b**), contrairement aux minima peu profonds qui ont été rapportés dans les autres études sur la transition entre singulet et triplet [134, 135, 141, 147, 151, 161]. Des lignes de cotunneling vers l'état excité triplet sont observées à la tension de polarisation $V_{sd} = \pm |E_T - E_S|$. En réalité, ce ne sont pas exactement des lignes de cotunneling puisque nous n'observons pas une marche de conductance comme ce devrait être le cas, mais plutôt un pic de conductance. D'après *Paaske et co.*, cet effet est la signature d'un effet Kondo singulet-triplet hors équilibre [162]. Cette distinction sort du cadre de l'étude de la transition de phase quantique. Je l'ai cependant détaillée dans l'annexe H.
- L'état fondamental de la zone C est un triplet qui est partiellement écranté en dessous d'une certaine température Kondo $T_{K,S=1}$. Le couplage d'échange effectif est ferromagnétique c'est-à-dire $\tilde{J}_E < 0$. Pour $T \ll T_{K,S=1}$, un pic de conductance à polarisation nulle apparaît dont la mi-largeur à mi-hauteur peut être grossièrement reliée à $T_{K,S=1}$. De plus, des lignes de cotunneling inélastique vers l'état excité singulet sont observées pour $V_{sd} = \pm |E_S - E_T|$.
- La zone B est un peu spéciale. Elle correspond au découplage des deux spins quand l'interaction d'échange effective s'annule. Comme décrit sur la figure 5.12 **b**, les lignes de cotunneling hors-équilibre se rejoignent autour de ce point et forment une résonance à polarisation nulle qui est beaucoup plus large que celle observée du côté triplet (caractérisée par $T_{K,S=1}$). Au moment de la transition les spins sont découplés ($\tilde{J}_E = 0$) et nous avons vu qu'il n'existait qu'un seul canal d'écrantage associé à un des deux spins. Il est donc prévu que le comportement du système est très bien décrit par un effet Kondo $S = 1/2$ associé à ce spin alors que l'autre spin est totalement découplé des électrons de conduction [157]. Ainsi, nous avons choisi de nommer la température Kondo associée à cette résonance $T_{K,S=1/2}$.

Dans la suite, je vais présenter des études en fonction de la température pour différentes zones du diagramme de phase. Ceci va nous permettre de caractériser encore plus finement cette transition de phase quantique. Commençons par la zone A. Elle comporte deux sous-parties. Quand V_g est fixée loin sur la gauche du point critique, c'est-à-dire quand $|E_T - E_S| \gg k_B T_{K,S=1/2}$, les deux spins forment un singulet robuste car $\tilde{J}_E > \Gamma$. La conductance différentielle en fonction de la tension V_{sd} présente alors une forme de « *gap* » comme le montre la courbe noire de la figure 5.13 **c**. La largeur de ce « *gap* » est une mesure directe

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

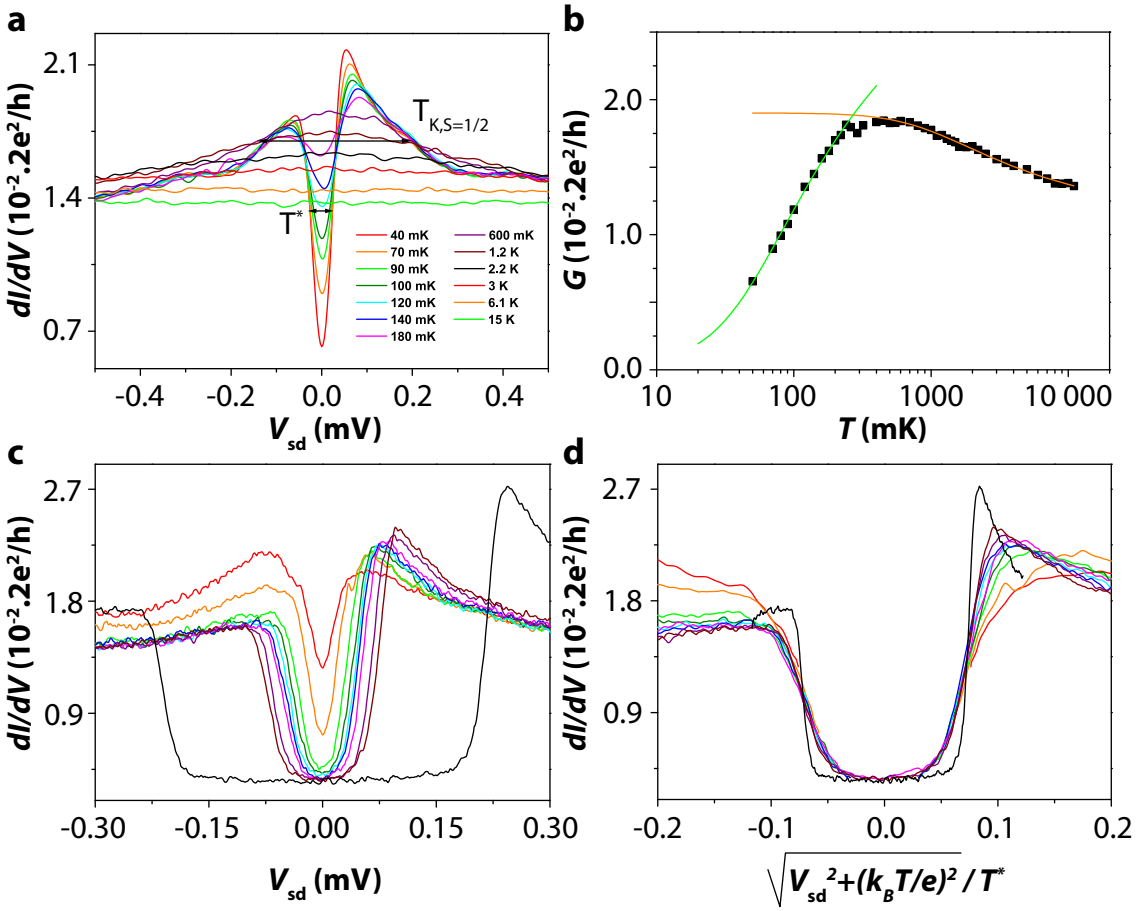


FIGURE 5.13 ***a*** *Conductance différentielle enregistrée près du point de dégénérescence du côté singulet et pour différentes températures. Nous observons d'abord une résonance large avec une température Kondo* $T_{K,S=1/2}$ *puis à l'intérieur de celle-ci un creux (effet Kondo inverse), associé à l'échelle d'énergie* T^* *;* ***b*** *Evolution en fonction de la température de la conductance à polarisation nulle* $G(T)$ *correspondant à* ***a****. La ligne orange est un ajustement à l'aide de l'équation 5.1 donnant* $T_{K,S=1/2} = 4.1 \pm 0.3\ K$*, et la ligne verte est un ajustement à l'aide de l'équation 5.9 donnant* $T^* = 187 \pm 21\ mK$ *;* ***c*** *Conductance différentielle pour différentes valeurs de* $V_g < V_g^c$ *près du (effet Kondo inverse présentant un creux) et loin du (courbe avec une forme en U) point de transition ;* ***d*** *Analyse des courbes présentées dans* ***c****. Chacune a été renormalisée par sa propre valeur de formation du singulet* $k_B T^*$*.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

de la séparation $E_T - E_S$.

Au contraire, quand $|E_T - E_S| < k_B T_{K,S=1/2}$, l'écrantage Kondo d'un des deux spins aura lieu avant la formation du singulet. Une résonance se développe alors dans la conductance différentielle (voir la figure 5.13 **a** pour la température $T = 600\ mK$) et la hauteur de ce pic augmente de façon logarithmique (voir la figure 5.13 **b**) comme attendu pour un effet Kondo de spin $S = 1/2$. Cette remontée logarithmique est très bien décrite par la formule 5.1. En fixant $s = 0.22$ pour être le plus proche des prédictions NRG, l'ajustement théorique donne $T_{K,S=1/2} = 4.1 \pm 0.3\ K$.

Si nous continuons de refroidir notre échantillon, les deux spins vont former un état singulet. Mais la nature de celui-ci est bien différente du singulet qui est créé simplement entre les deux spins à fort couplage antiferromagnétique (comme c'est le cas quand nous sommes loin du point critique c'est-à-dire $|E_T - E_S| > k_B T_{K,S=1/2}$). Dans cette nouvelle situation, un des deux spins est déjà hybridé avec les électrons de conduction par l'intermédiaire de l'effet Kondo car $T < T_{K,S=1/2}$. Cette formation du singulet doit donc plutôt être interprétée comme un deuxième effet Kondo qui se développe par l'intermédiaire du premier. Ainsi, en dessous de 600 mK, nous observons une diminution de la conductance à l'intérieur même de la première résonance Kondo comme décrit par la figure 5.13 **a**[10]. Cette diminution de la conductance à polarisation nulle est elle aussi caractérisée par une échelle de température universelle que nous nommons T^* en accord avec les prédictions théoriques de *Hofstetter et Schoeller* [157] et par un pic Kondo inversé donné par la formule :

$$G(T) = G_o \left(1 - \left(\frac{T^2}{T^{*2}}\left(2^{1/s} - 1\right) + 1\right)^{-s}\right) + G_c \tag{5.9}$$

Maintenant G_o est la valeur maximale de la conductance avant qu'elle diminue, et T^* est l'énergie de formation du singulet renormalisée ($T^* \ll J_E$). L'ajustement entre les points expérimentaux et cette formule donne $T^* = 187 \pm 21\ mK$ (voir figure 5.13 **b**).

Comme la formation du singulet proche de la transition singulet-triplet est associée à cet effet Kondo réentrant et à l'échelle d'énergie T^*, un comportement universel est attendu comme c'est le cas près des points critiques [14]. Sur la figure 5.13 **c**, à $T = 35\ mK$ et $V_g < V_g^c$, nous voyons que la conductance différentielle évolue d'une forme de gap à un comportement lorentzien quand nous nous rapprochons du point critique. Ces mêmes données sont présentées sur la figure 5.13 **d** après un rescaling de l'axe horizontal (tension V_{sd}) en fonction de

10. « *Un effet Kondo à deux étages* » a déjà été observé dans des boîtes quantiques semi-conductrice dans une géométrie latérale [134, 151], mais dans ce cas le deuxième étage est causé par l'ouverture d'un deuxième canal d'écrantage qui possède sa propre température Kondo. Dans notre cas il n'y a bien qu'un seul canal qui est en jeu. Le spin couplé aux électrons de conduction est écranté et donc absorbé par la mer de Fermi. Le couplage d'échange effectif résiduel entre les deux spins 1/2 est toujours antiferromagnétique. Le second spin se retrouve donc couplé antiferromagnétiquement aux électrons de conduction ce qui donne donc lieu à un effet Kondo. La largeur de bande D des électrons de conduction qui participent à l'écrantage est proportionnelle à T_{Fermi} pour le premier spin mais elle est seulement proportionnelle à $T_{K,S=1/2}$ pour le second [157]

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

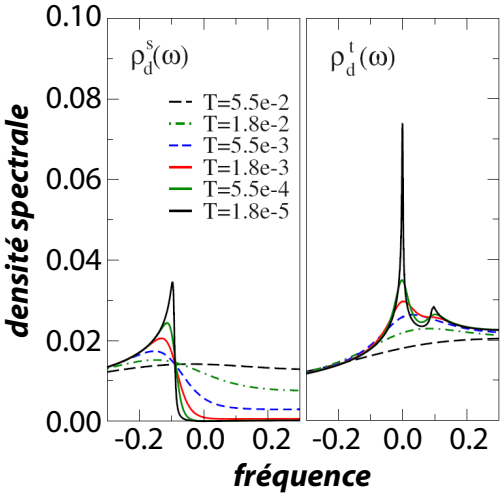


FIGURE 5.14 *Contribution du singulet (à gauche) et du triplet (à droite) à la densité spectrale pour* $E_S - E_T = 0.1$ *(zone C du diagramme de phase) et différentes températures.* Γ *est l'unité d'énergie. Cette figure est tirée du travail de Roura-bas et Aligia [159]*

$\sqrt{V_{sd}^2 + (k_B T/e)^2}/T^*$ [157]. Ainsi, toutes les courbes qui sont suffisamment proches du point critique coïncident, alors que ce rescaling se détériore quand $|E_T - E_S| > k_B T_{K,S=1/2}$ (c'est le cas de la courbe noire qui présente une forme en U). Cette étude de l'évolution de la conductance en fonction de la température et également de ce rescaling, menés l'un et l'autre dans la zone A, apportent une nouvelle preuve que le scénario de la transition de phase quantique de type Kosterlitz-Thouless décrit très bien nos résultats expérimentaux.

Intéressons nous maintenant à la région C. Loin du point de transition, l'état triplet est bien formé et l'état singulet est suffisamment bien séparé de celui-ci pour pouvoir observer un effet Kondo sous-écranté et les singularités logarithmique associées (voir par exemple le tableau 5.2). Cet effet prédit par *Nozières et Blandin* il y a près de trente ans [15], sera étudié plus en détail dans la partie suivante pour des raisons de clarté.

Plaçons nous plus proche du point critique, c'est-à-dire là où les fluctuations quantiques sont très importantes (c'est la partie appelée « *zone critique* » sur la figure 5.12 **a** qui est rencontrée quand la séparation entre singulet et triplet $|E_S - E_T|$ est de l'ordre de ou inférieure à $T_{K,S=1/2}$). Il faut alors prendre en compte les contributions de l'état singulet à la conductance. Une description précise de ce qui se déroule dans cette zone a été donnée récemment par *Roura-bas et Aligia* [159]. Ils ont calculé les densités spectrales du système associées au singulet $\rho_d^s(\omega)$ et au triplet $\rho_d^t(\omega)$ lorsque le triplet est l'état fondamental (c'est-à-dire dans la zone C). Comme décrit sur la figure 5.14, celle qui provient de l'état triplet est très piquée autour de la fréquence nulle, ce qui est une image directe de l'effet Kondo engendré par ce spin $S = 1$. En revanche, la densité d'état donnée par l'état singulet présente une résonance à fréquence négative à la valeur $-(E_S - E_T)$.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

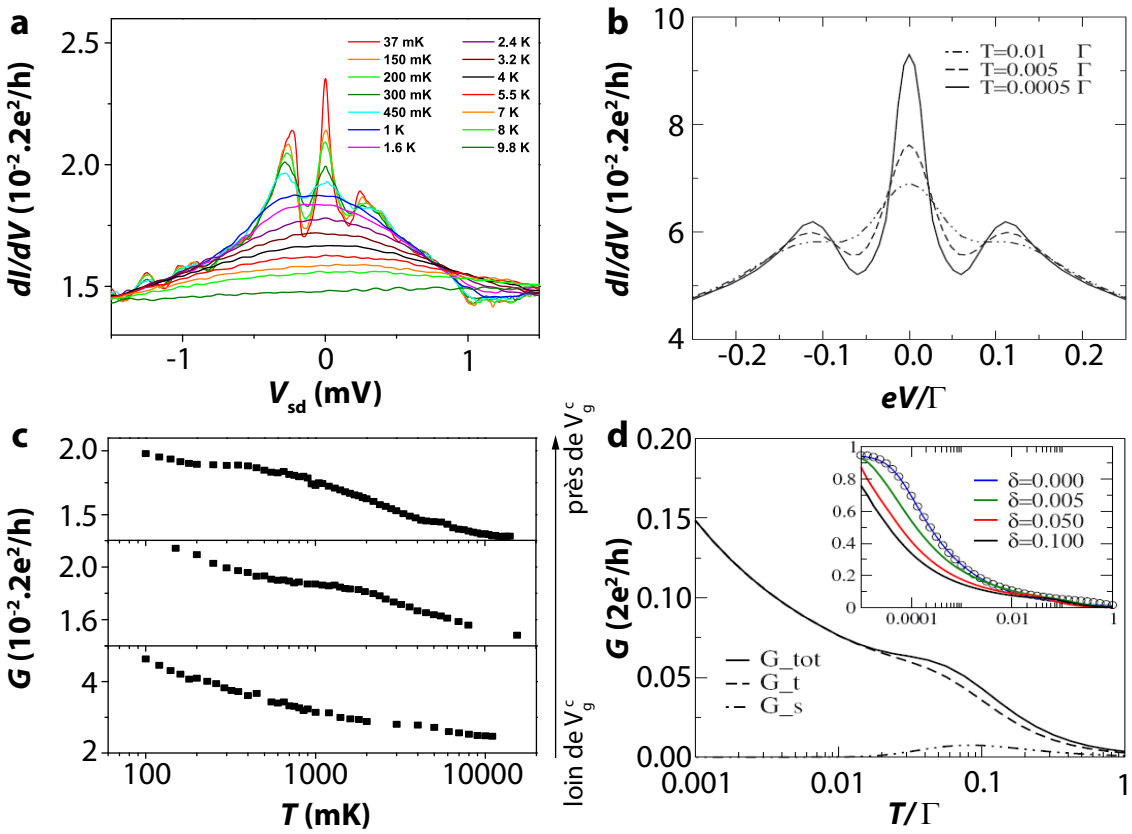


FIGURE 5.15 ***a*** *Conductance différentielle enregistrée dans la zone C proche du point critique et pour différentes températures. A $T = 37$ mK, nous observons un pic central qui reflète le spin $S = 1$ sous-écranté présent dans cette région et deux pics satellites qui se situent à $V_{sd} = \pm|E_S - E_T|$ qui sont reliés à la partie singulet de la densité spectrale $\rho_d^s(\omega)$ (voir figure 5.14) ;* ***b*** *Prédictions théoriques pour la conductance différentielle du côté triplet ($E_S - E_T = 0.1\Gamma$) à différentes températures ;* ***c*** *Conductance linéaire $G(T)$ dans la région triplet pour des valeurs de la tension de grille plus ou moins proches du point critique. Les données extraites de* ***a*** *correspondent à la courbe du milieu. Un plateau qui se déplace suivant la valeur de V_g est clairement visible ;* ***d*** *Conductance linéaire $G(T)$ (trait plein) et contributions du singulet (trait mixte) et du triplet (tirets) pour $E_S - E_T = 0.1\Gamma$. L'insert représente la même courbe pour différentes valeurs de $\delta = E_S - E_T$. Pour $\delta = 0$ (courbe bleue), c'est à dire au niveau de la transition, un ajustement avec la formule empirique 5.1 (ronds noirs) reproduit très bien ces prédictions théoriques. Les panneaux* ***b*** *et* ***d*** *sont tirés des travaux de Roura-bas et Aligia [159].*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

La première observation expérimentale pour laquelle nous pouvons nous rendre compte du rôle joué par cette densité d'état associée au singulet est présentée sur la figure 5.15 **a**. En plus du pic à polarisation nulle dans la conductance différentielle, causé par l'effet Kondo de spin $S = 1$ sous-écranté, deux satellites sont présents aux valeurs $eV_{sd} = \pm |E_S - E_T|$. Ils sont bien entendu reliés à la densité d'état $\rho_d^s(\omega)$. Quand la température augmente, les pics s'élargissent, si bien qu'un seul large pic est observé dans la conductance différentielle (puisque celle-ci est une convolution de $\rho_d^t(\omega)$ et $\rho_d^s(\omega)$), comme décrit par la prédiction théorique (figure 5.15 **b**) et la courbe expérimentale mesurée à $T = 1\ K$.

Le comportement de la conductance linéaire $G(T)$ dans cette zone est elle aussi bien décrite par ces prédictions. Elle est monotone mais présente une épaule (figure 5.15 **c**), ce qui n'est pas commun. La position de ce plateau T_P évolue lorsque la tension de grille est variée et elle correspond à la valeur $k_B T_P = (E_S - E_T)$. Cette épaule est donc dûe à la contribution singulet $\rho_d^s(\omega)$ de la densité d'état comme le décrit la théorie (figure 5.15 **d**). *Roura-bas et Aligia* ont calculé cette conductance $G(T)$ pour différentes valeurs de la séparation $(E_S - E_T)$ (voir insert de la figure 5.15 **d**), ils trouvent aussi que la position de ce plateau varie mais surtout ils démontrent que la conductance au point critique $((E_S - E_T) = 0)$ est bien décrite par la formule 5.1 et que nous sommes donc en présence d'un effet Kondo entièrement écranté. L'hypothèse de la transition de phase quantique de type Kosterlitz-Thouless, basée sur le découplage des deux spins et l'écrantage d'un seul de ces deux spins au point critique avec la température Kondo $T_{K,S=1/2}$, est donc une nouvelle fois validée. Malheureusement (et contrairement à ce que nous avions premièrement pensé lors de l'étude dans notre papier initial [77]), nous avons été incapables de nous placer exactement à ce point car l'échantillon n'était pas suffisamment stable. En revanche, toutes les démonstrations qui précèdent (du côté singulet avec l'effet Kondo inverse et le *rescaling*, ou du côté triplet avec les trois pics dans la conductance différentielle et l'épaule dans la conductance linéaire $G(T)$) fournissent une observation indirecte de cette échelle d'énergie $T_{K,S=1/2}$.

5.4 Effet Kondo sous-écranté

Dans la partie précédente, je me suis attaché à la présentation de la transition de phase quantique que nous avons observé dans l'échantillon A. Nous avons vu qu'un couplage asymétrique entre les orbitales $m = 1$ et $m = 2$, expliquait très bien le croisement de certaines lignes de cotunneling inélastique. De la même manière, cette asymétrie conduit à deux canaux d'écrantage qui possèdent des températures Kondo si différentes que dans la gamme de température qui est accessible expérimentalement (presque trois décades entre $T = 35\ mK$ et $T = 20\ K$), il est tout à fait correct de ne considérer qu'un seul des deux canaux. Le scénario de la transition de phase quantique de type Kosterlitz-Thouless, qui repose sur la présence d'un canal d'écrantage unique, a permis de décrire l'évolution complexe de la conductance aussi bien du côté singulet que du côté triplet de la transition. Les différentes études en fonc-

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tion du champ magnétique ont, elles aussi, abondés dans ce sens. Pour parfaire cette étude, mais aussi pour illustrer expérimentalement les prédictions de *Nozières et Blandin*, je présenterai deux nouvelles observations effectuées sur les échantillons A et B. Tout d'abord, nos données, concernant l'évolution avec la température d'une résonance Kondo sous-écrantée, permettent une comparaison quantitative avec des calculs NRG. Enfin nous avons pu observer que les impuretés Kondo sous-écrantées étaient extrêmement sensibles au champ magnétique : contrairement au cas entièrement écranté présenté sur la figure 5.7, la résonance Kondo est séparée par une énergie Zeeman beaucoup plus petite que la température Kondo. Cet effet inattendu a aussi pu être confirmé par des calculs théoriques.

5.4.1 Evolution avec la température

Dans le cas d'une impureté Kondo entièrement écrantée, il existe deux régimes quand nous comparons T (ou V_{sd}, ou B) à T_K (voir aussi le chapitre 1.4.3). Si $T \gg T_K$, nous sommes dans le régime de formation du nuage Kondo et la conductance suit la loi suivante : $G(T) \sim 1/\ln^2(T/k_BT_K)$. L'autre régime ($T \ll T_K$) est bien décrit par la théorie du liquide de Fermi [62]. La conductance prend la forme $G(T) \sim G_o(1 - C(T/k_BT_K)^2)$. Nous avons observé ces deux régimes lorsque la molécule possède un nombre impair d'électrons comme illustré sur la figure 5.7 **a**.

En revanche, dans le cas sous-écranté, les deux régimes sont tous les deux logarithmiques [155]. En dessous de la température Kondo (ou en dessous de la plus grande des deux températures Kondo, si deux canaux d'écrantage avec des T_K séparés par plusieurs ordres de grandeur sont présents), le spin $S = 1/2$ résiduel se couple ferromagnétiquement aux électrons de conduction et ce couplage tend vers zéro de manière logarithmique. Ce couplage résiduel génère alors une singularité logarithmique dans la conductance d'où le nom de « *Liquide de Fermi singulier* » donné à ce régime dans le tableau 5.2. Contrairement au cas entièrement écranté, la conductance atteint la limite unitaire avec une forme de « *cusp* ». Ainsi, pour $T \ll T_K$ [155] :

$$G(T) \sim \frac{e^2}{h}\left(1 - \frac{\pi^2}{16}\frac{1}{\ln^2\left(\frac{T_K}{T}\right)}\right) \tag{5.10}$$

Nous avons pu observer ces deux régimes logarithmiques comme présenté sur la figure 5.16 **c**, apportant ainsi une preuve que le spin $S = 1$ de l'échantillon A est bien sous-écranté. Une autre manière de discriminer les deux comportements est de comparer les données expérimentales aux prédictions NRG disponibles [163]. Comme suggéré par *Posazhennikova et co.* [155, 156], il est préférable de tracer la dérivée dG/dT en fonction de $1/T$. En effet, celle-ci présente une divergence en dessous de T_K pour le cas sous-écranté, alors que c'est un maximum qui apparaît dans le cas entièrement écranté. De plus, cette technique permet de s'affranchir de la composante continue de la conductance G_c (voir la partie 5.1.1) qui augmente les imprécisions lors des ajustements entre les données et les prédictions théoriques.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

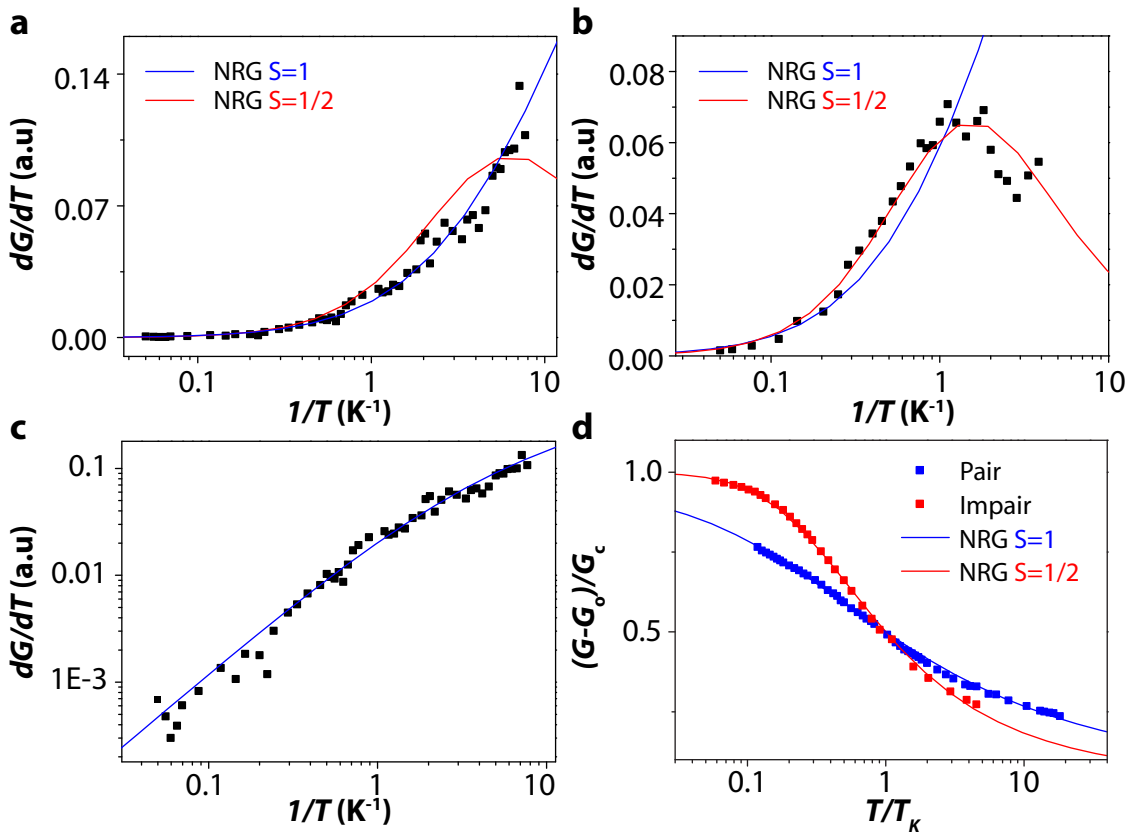


FIGURE 5.16 ***a*** *Dérivée numérique de la conductance différentielle en fonction de la température, enregistrée à* $V_g = 2.17\ V$ *et* $V_{sd} = 0\ mV$ *dans le diamant de Coulomb pair de l'échantillon A. Le meilleur ajustement est obtenu pour un modèle sous-écranté (courbe bleue) et donne* $T_K = 1.1\ K$ *et* $G_o = 0.14$ *en unité de* $2e^2/h$ *;* ***b*** *Dérivée numérique de la conductance différentielle en fonction de la température, enregistrée à* $V_g = 1.2\ V$ *et* $V_{sd} = 0\ mV$ *dans le diamant de Coulomb impair de l'échantillon A. Le meilleur ajustement est obtenu pour un modèle entièrement écranté (courbe rouge) et donne* $T_K = 4.8\ K$ *et* $G_o = 0.37$ *en unité de* $2e^2/h$ *;* ***c*** *Données identiques à* ***a*** *mais sur une échelle log/log permettant d'illustrer deux différents régimes logarithmiques de la conductance puisque* $dG(T)/dT$ *présente deux régimes distincts en* $1/T$ *;* ***d*** *Conductances des figures* ***a*** *et* ***b*** *représentées dans leur forme universelle. La composante continue* G_c *a été ajustée pour que* $G(T = T_K) = G_o/2$*. Nous trouvons* $G_c = 0.04$ *dans le cas entièrement écranté et* $G_c = 0.022$ *dans le cas sous-écranté.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Cette méthode a d'abord été mise en oeuvre pour le cas entièrement écranté de l'échantillon A (celui de la figure 5.7 **a**). Comme la figure 5.16 **b** le présente, nous observons un maximum comme attendu dans ce cas. En revanche, dG/dT ne sature pas dans le cas sous-écranté (figure 5.16 **a**). Pour effectuer ces mesures fines, je me suis limité à $T = 100\ mK$ pour écarter toute saturation causée par une température électronique de l'ordre de 80 mK, et bien sur, l'excitation de la détection synchrone est choisie dans la gamme $eV_{AC} \ll k_B T$. Cette comparaison quantitative entre nos données et la théorie nous permet d'extraire T_K et G_o dans les deux cas. Dans le cas sous-écranté, nous trouvons $T_K = 1.1\ K$ et $G_o = 0.14$ en unité de $2e^2/h$. Pour le cas entièrement écranté, $T_K = 4.8\ K$ et $G_o = 0.37$ comme décrit précédemment sur la figure 5.7 **a**. Maintenant que nous avons obtenu ces valeurs, nous pouvons ajuster la conductance avec les courbes universelles prédites par la théorie NRG. Pour ceci, il suffit d'ajuster la composante continue de la conductance G_c. La figure 5.16 **d** met bien en évidence ces deux différents comportements : une saturation dans le cas entièrement écranté et une lente remontée logarithmique sur plus de deux décades de température dans le cas sous-écranté.

L'échantillon B présente lui aussi une résonance Kondo sous-écranté [11], située à gauche du point de dégénérescence de charge sur la figure 5.6 **b**. De plus, l'autre résonance présente sur cet échantillon était bien décrite par un modèle entièrement écranté (figure 5.7 **b** et **d**). Malheureusement je n'ai pas pu effectuer d'étude en température précise sur cet échantillon mais une étude en fonction du champ magnétique est donnée par la suite.

5.4.2 Evolution avec la tension de polarisation

Même si aucune étude théorique complète n'existe pour l'évolution en fonction de la tension de polarisation, nous avons quand même représenté les deux cas (entièrement et sous-écranté) sur la même figure 5.17. Nous observons une saturation plus lente dans le cas $S = 1$. Cette étude nous permet surtout de déduire T_K par une méthode alternative à l'étude en fonction de la température. De manière identique au cas entièrement écranté, nous faisons l'approximation que T_K peut être définie par la mi-largeur à mi-hauteur du pic Kondo présent dans la conductance différentielle. Les valeurs déduites ainsi sont résumées dans le tableau 5.3 pour les échantillons A et B. Avec cette méthode, les barres d'erreur sont plus importantes car la valeur de T_K dépend fortement de la valeur de G_c choisie [12]. Malgré cela, nous trouvons un accord satisfaisant entre les deux méthodes, à la fois pour le cas entièrement écranté et pour le cas sous-écranté.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

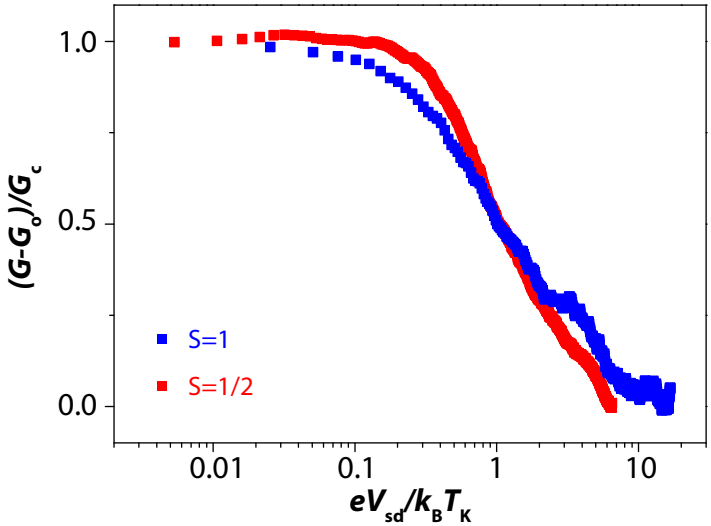


FIGURE 5.17 *Conductance différentielle de l'échantillon A à $T = 35\ mK$, renormalisée dans une forme universelle. La courbe bleue a été enregistrée dans un diamant de Coulomb pair (et donc un spin $S = 1$) et la rouge dans un diamant de Coulomb impair (et donc un spin $S = 1/2$).*

Echantillon (Nombre d'électrons)	Température	Tension de polarisation	Champ magnétique
A (Impair)	$4.8 \pm 0.3\ K$	$5.5 \pm 1.3\ K$	$4.8 \pm 0.3\ K$
A (Pair)	$1.1 \pm 0.1\ K$	$1.9 \pm 0.5\ K$	$0.6 \pm 0.4\ K$
B (Impair)	pas de donnée	$4.4 \pm 0.8\ K$	$5.4 \pm 0.3\ K$
B (Pair)	pas de donnée	$1.9 \pm 0.3\ K$	$0.2 \pm 0.1\ K$

TABLE 5.3 *Tableau résumant les différentes valeurs des températures Kondo déterminées par trois méthodes différentes pour les échantillons A et B dans les diamants de Coulomb correspondant à un nombre impair ou pair d'électrons.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

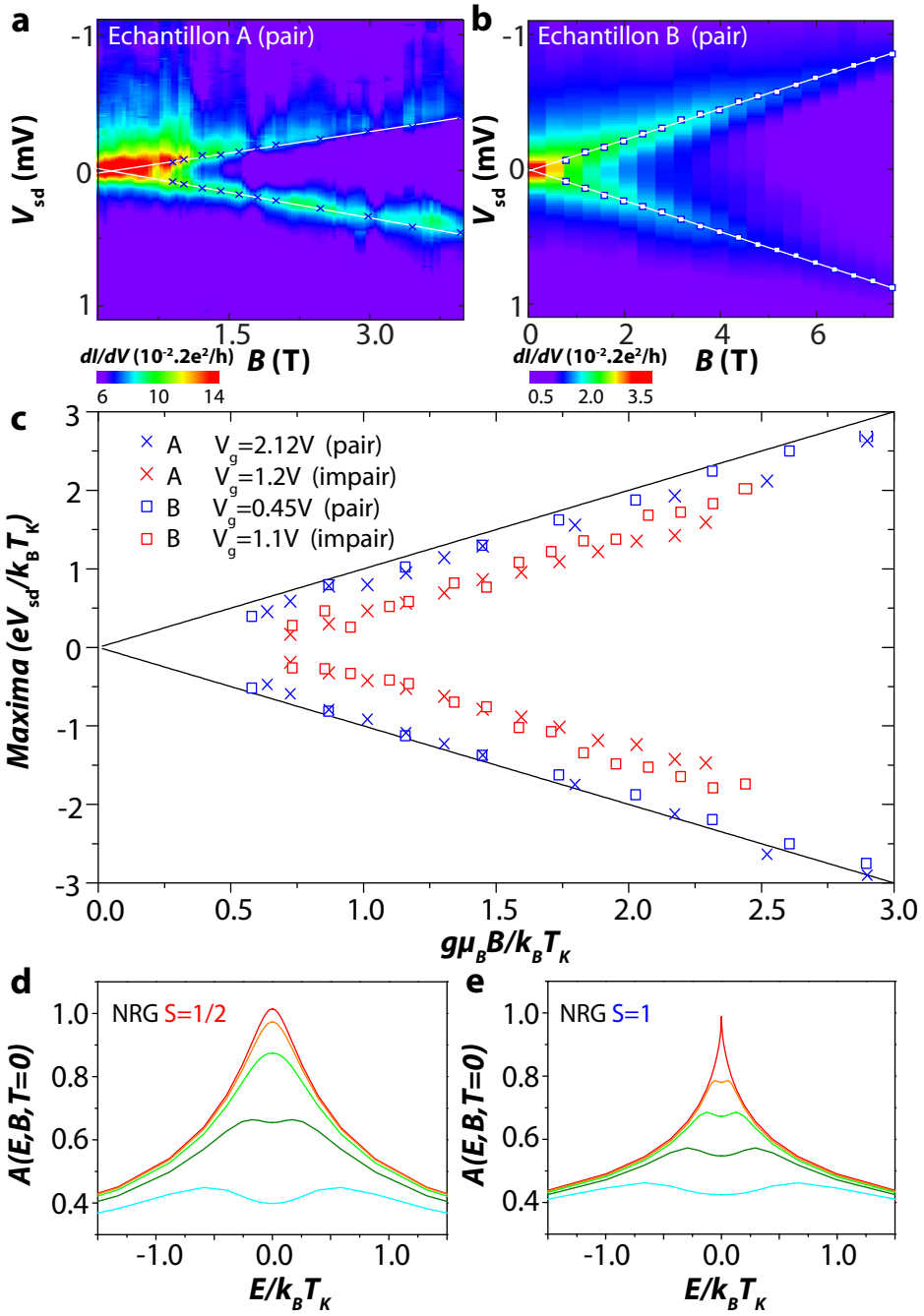


FIGURE 5.18 ***a*** *et* ***b*** *Conductance différentielle en fonction de la tension de polarisation et du champ magnétique pour les échantillons A et B dans des diamants de Coulomb pairs ;* ***c*** *Positions de la séparation Zeeman des pics extraites des figures ci-dessus et 5.7* ***c*** *et* ***d****. Les valeurs de la polarisation et du champ magnétique sont renormalisées par T_K extraite de la mi-largeur à mi-hauteur du pic présent à $B = 0\ T$ dans chacun des cas ;* ***d*** *et* ***e*** *Calculs NRG de la densité d'état locale à température nulle en fonction de l'énergie E/T_K, normalisée à sa valeur pour $E = B = 0$, pour des spins $S = 1/2$ et $S = 1$ couplés à un seul canal d'écrantage et pour des valeurs du champ magnétique $B/T_K = 0, 1/8, 1/4, 1/2, 1, 2, 4$ (du haut vers le bas)*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

5.4.3 Effet du champ magnétique

Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, la résonance Kondo pour un spin $S = 1/2$ se sépare en deux, reflétant ainsi la levée de dégénérescence entre les états $S = \pm 1/2$ causée par l'effet Zeeman. Comme nous l'avons vu dans la partie 5.2.2, cette séparation a lieu pour un champ critique B_c donné par $g\mu_B B_c = 0.5 k_B T_K$ [117]. Cette méthode, dans le cas entièrement écranté, est en bon accord avec les autres, et ceci pour les échantillons A et B (tableau 5.3).

En revanche, dans le cas sous-écranté, l'impureté Kondo est beaucoup plus sensible au champ magnétique. Si nous appliquons la même méthode ($g\mu_B B_c = 0.5 k_B T_K$), nous trouvons des températures Kondo beaucoup plus faibles comme illustré dans le tableau 5.3. Ceci peut être expliqué par la présence du spin résiduel non écranté : l'impureté a plutôt un comportement ferromagnétique. Dans le cas entièrement écranté, impureté et électrons de conduction forment un singulet magnétique, le comportement est donc plutôt paramagnétique. Une autre explication (qui n'est pas incompatible avec la première) réside dans la forme de la résonance elle-même. Le pic associé à un effet Kondo entièrement écranté a une forme lorentzienne. Dans le cas sous-écranté, la forme est beaucoup plus pointue (cusp), la rendant donc plus sensible à une séparation par le champ magnétique. Ces observations expérimentales ont été confirmées par des prédictions théoriques NRG de *Serge Florens* et *Théo Costi*, présentées sur les figures 5.18 **d** et **e**. Elles confirment que la séparation Zeeman de la résonance Kondo peut intervenir pour des champs aussi faibles que $T_K/16$. C'est cet effet qui empêche l'estimation de T_K par la méthode Zeeman dans les cas $S = 1$. On peut retourner l'argument, et conclure que cet effet Zeeman anormal pour un spin $S = 1$ est la signature directe du sous-écrantage Kondo.

L'universalité est une caractéristique centrale de l'effet Kondo. Pour la mettre en évidence, j'ai représenté la séparation Zeeman des différentes résonances en fonction du champ magnétique. Pour tenir compte des effets propres à chaque pic, j'ai divisé la valeur de cette séparation et de B par la température Kondo de chacune des résonances, déduite par la méthode de la tension de polarisation. Le résultat est présenté sur la figure 5.18 **c**. Il est clair que la séparation apparaît à partir d'un certain seuil dans le cas entièrement écranté alors qu'elle est présente presque tout de suite pour le cas sous-écranté. Ce qui est encore plus remarquable, c'est que les séries de points correspondant à un effet ou à l'autre se superposent très bien, mettant encore une fois en avant le caractère universel de l'effet Kondo.

11. avant d'effectuer une étude plus précise, nous pouvons déjà remarquer que la séparation entre singulet et triplet est visible, voir figure 5.6 **b**.

12. De plus, cette composante continue n'est pas la même quand nous nous intéressons à la dépendance en température ou à la dépendance en tension de polarisation puisque que dans ce dernier cas les effets de décohérence sont beaucoup plus importants.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Chapitre 6

$N@C_{60}$, vers une véritable spintronique moléculaire

L'étude concernant le régime Kondo et les comportements critiques dans un transistor moléculaire a été menée avec des molécules de fullerène ou C_{60}. La réponse de tels systèmes à un champ magnétique a été étudiée en détail, et nous avons vu que les corrélations entre la molécule et les électrons de conduction pouvaient favoriser la formation d'un état fondamental magnétique de spin $S = 1$. Mais nous n'avons pas tiré parti des propriétés magnétiques intrinsèques que présentent certaines molécules, dans l'optique de se diriger réellement vers la *spintronique moléculaire* comme définie dans l'introduction de cette thèse.

Le transport électronique à travers des molécules aimants a été reporté par plusieurs études expérimentales. Les premières d'entre elles ont été effectuées sur l'aimant moléculaire Mn_{12} [164, 166, 167]. Cette molécule possède huit atomes de manganèse dans un état d'oxydation Mn^{3+}, quatre dans un état d'oxydation Mn^{4+}, et différents ligands comme décrit sur la figure 6.1 **a**. L'arrangement des atomes et des différents ligands lui confère ainsi un spin géant $S = 10$ dans son état d'oxydation neutre. Cette molécule avait probablement été choisie car ses propriétés (magnétiques, chimiques, structurales...) ont été largement étudiées. Cependant, celles-ci dépendent fortement de l'arrangement des différents éléments et donc de l'environnement de la molécule. Alors, comme les auteurs de ces articles l'expliquent, il est difficile d'obtenir des comportements reproductibles. Malgré ces difficultés, ils ont pu observer des comportements non-linéaires de la conductance différentielle lorsqu'un champ magnétique est appliqué (voir figure 6.1 **d**) ou des états magnétiques non-dégénérés à champ magnétique nul, signe de la présence d'une anisotropie magnétique dans le système [164, 168, 169].

Plus récemment, une autre direction a été choisie par le groupe de *Dan Ralph* : utiliser une molécule plus simple dont les propriétés magnétiques sont mieux « *protégées* ». Ils se sont tournés vers la molécule de $N@C_{60}$ car elle possède un spin $S = 3/2$ dans son état de charge neutre et ne possède pas, à priori, d'anisotropie magnétique [165]. Le principal avantage de cette molécule réside dans le fait que ses propriétés magnétiques proviennent de l'atome d'azote

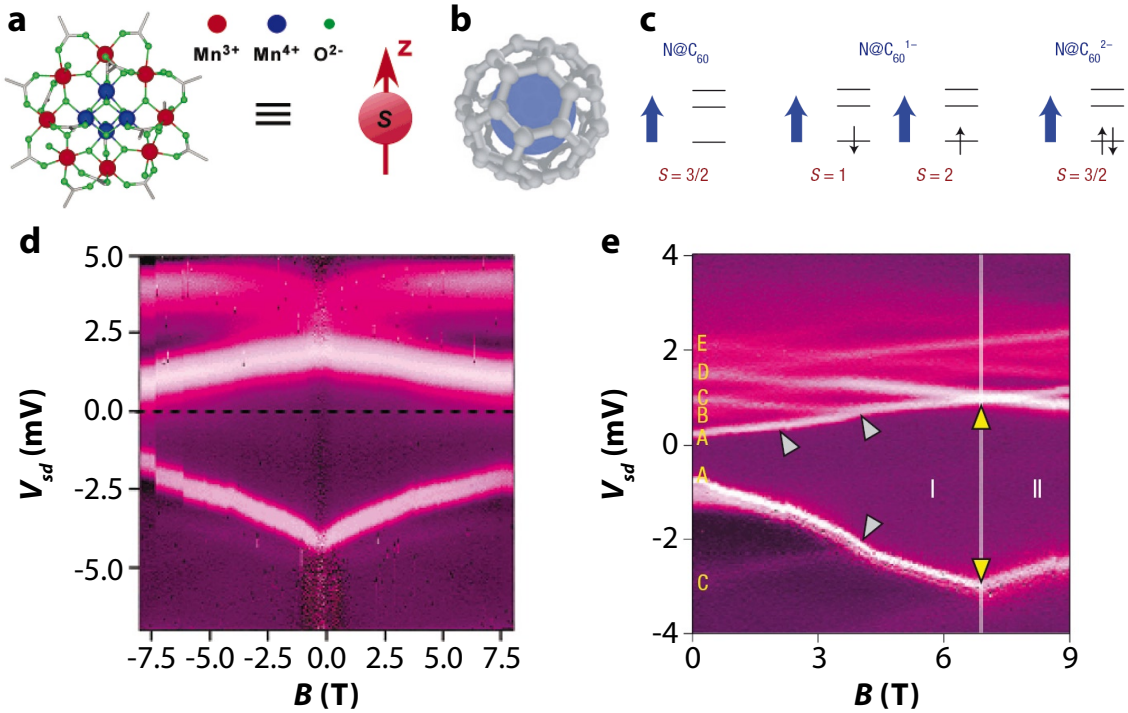


FIGURE 6.1 ***a*** *Molécule aimant de Mn_{12}. L'arrangement des différents atomes de manganèse lui confère un spin géant $S = 10$;* ***b*** *Molécule aimant $N@C_{60}$: un atome d'azote se trouve à l'intérieur d'une cage de fullerène ;* ***c*** *Suivant le nombre d'électrons ajoutés au $N@C_{60}$ ($N = 0, 1$ ou 2) et leur couplage à l'atome d'azote, la molécule peut posséder un spin total de $S = 1$, $S = 2$ ou $S = 3/2$;* ***d*** *Conductance différentielle en fonction de la tension de polarisation et du champ magnétique, pour une molécule de Mn_{12}. Les lignes présentes sur ce diagramme correspondent aux bords des diamants de Coulomb. Elles se déplacent sous l'effet du champ magnétique. Le fait qu'elles ne soient pas linéaires autour de $B = 0\ T$ provient de l'anisotropie magnétique de la molécule ;* ***e*** *Même étude pour une molécule de $N@C_{60}$. Dans ce cas, un changement du signe de la pente intervient autour de $B = 7\ T$, signe d'un changement du spin de l'état fondamental. Les panneaux* ***a*** *et* ***d*** *sont tirés des travaux de Jo et co. [164]. Les panneaux* ***b***, ***c*** *et* ***e*** *sont tirés des travaux de Grose et co. [165]*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

qui se situe à l'intérieur de la cage formée par le fullerène (voir figure 6.1 **b**). Ainsi, même si celui-ci est déformé ou perturbé par les électrodes, la molécule devrait rester magnétique contrairement à ce qui est rapporté dans le cas de Mn_{12} (dans leur article [164], *Jo et co.* rapportent que 12 des 16 transistors moléculaires qu'ils ont réussi à fabriquer avec des Mn_{12} ne présentaient pas de propriétés magnétiques, signe que les molécules ont été endommagées lors de la procédure d'électromigration).

L'atome d'azote au centre de la molécule possède un spin $S = 3/2$. Lorsqu'un électron est ajouté à la molécule (nombre d'électrons ajoutés $N = 1$), le spin $S = 1/2$ de celui-ci peut se coupler ferromagnétiquement ou anti-ferromagnétiquement avec celui de l'azote et former alors un spin total $S = 1$ ou $S = 2$ comme illustré sur la figure 6.1 **c**. Une des caractéristiques des transistors moléculaires à base de $N@C_{60}$, rapportée par *Grose et co.*, est un changement de l'état magnétique du niveau fondamental sous l'effet d'un champ appliqué. Celui-ci va passer de $|S, S_z\rangle = |1, 1\rangle$ à $|S, S_z\rangle = |2, 2\rangle$ où S représente le spin total de la molécule et S_z la projection de celui-ci sur un axe arbitraire. Cette transition se traduit par un changement du signe de la pente dans la réponse magnétique de la conductance différentielle, comme présenté sur la figure 6.1 **e**.

Pour notre première étude concernant un aimant moléculaire, c'est cette molécule de $N@C_{60}$ que nous avons choisi. Tout d'abord pour les raisons évoquées ci-dessus, mais également afin de vérifier cette signature qu'est le changement de pente à champ magnétique fini. Ces molécules nous ont été fournies par *Wolfgang Harneit* de *Freie Universität Berlin*. Elles sont fabriquées en implantant des ions d'azote dans des fullerènes [170]. Ce processus a un faible rendement (proportion $N@C_{60} : C_{60} = 10^{-4}$) et il est donc nécessaire de purifier le produit de cette opération. Avec plusieurs étapes de purification, ces deux types de molécules peuvent être séparée et le taux de pureté des $N@C_{60}$ atteint 99% .

Romain Vincent (que j'ai encadré durant son stage de Master 2) et moi-même avons testé 260 échantillons à base de $N@C_{60}$ dans le réfrigérateur à dilution. Je présenterai l'étude détaillée d'un de ces dispositifs dans lequel nous avons observé les mêmes signatures expérimentales que celles rapportées par *Grose et co.*. De plus, cet échantillon se trouvait dans un régime de couplage qui nous a permis d'effectuer des mesures fines de cotunneling inélastique.

Ainsi, nous possédons pour cet échantillon deux types de spectroscopie magnétique (pour l'effet tunnel séquentiel et pour le cotunneling). Ceci peut être déterminant car la cassure de pente, associée au changement de l'état de spin du niveau fondamental, peut être expliquée par deux scénarios différents :

- Scénario A : celui proposé par l'équipe de *Dan Ralph* qui est basé sur le magnétisme de la molécule de $N@C_{60}$ et qui voit l'état fondamental passer de $|S, S_z\rangle = |1, 1\rangle$ à $|S, S_z\rangle = |2, 2\rangle$.
- Scénario B : il serait basé sur le magnétisme de la cage de C_{60} uniquement (la présence de l'atome d'azote donnant des effets beaucoup plus faibles). Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'état fondamental de la cage peut passer d'un état singulet

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

à un état triplet (c'est-à-dire de $|S, S_z\rangle = |0, 0\rangle$ à $|S, S_z\rangle = |1, 1\rangle$) et donc donner des caractéristiques très similaires.

Dans une dernière partie, je montrerai que cette étude dans le régime de cotunneling devrait nous permettre de conclure même si à l'heure actuelle nous devons encore mener des calculs plus quantitatifs pour discriminer les deux scénarios envisageables.

6.1 Présentation de l'échantillon étudié

Le diagramme de stabilité de l'échantillon mesuré est présenté sur la figure 6.2 **a**. Le point de dégénérescence entre les états de charge N et $N+1$ se situe à $V_g^D \sim -1.326\ V$. Dans leur travail, *Grose et co.* ont identifié l'état de charge N comme étant $N@C_{60}^{1-}$ et l'état de charge $N+1$ comme étant $N@C_{60}^{2-}$. Leur argumentation est basé sur une étude en fonction du champ magnétique et des considérations sur l'affinité électronique de la molécule $N@C_{60}$. Je reviendrai sur ce point plus tard. Dans un premier temps, je vais utiliser ce diagramme pour déduire les paramètres de notre transistor moléculaire : capacités équivalentes (C_s, C_d, C_g), couplage aux électrodes drain et source (Γ_d et Γ_s) et évaluation de l'énergie d'addition.

Pour cet échantillon, le rapport des capacités, calculé en fonction des pentes ascendantes et descendantes du diagramme de stabilité (figure 6.2 **a**), est $C_g : C_s : C_d = 1 : 3.9 : 2.5$. Nous en déduisons ainsi le facteur alpha, permettant de convertir la tension de grille en énergie :

$$\alpha = \frac{C_g}{C_s + C_d + C_g} = \frac{1}{3.9 + 2.5 + 1} = 0.135 \tag{6.1}$$

Nous pouvons maintenant estimer l'énergie d'addition. En effet, cette dernière peut être extraite du diagramme de stabilité en mesurant l'écart qu'il existe entre différents points de dégénérescence de charge. Cela est impossible dans notre cas, car un unique point de dégénérescence est présent pour $-3\ V \leqslant V_g \leqslant 3\ V$ (figure 6.2 **c**). Nous ne pouvons donc déterminer qu'une borne inférieure pour cette énergie d'addition. En mesurant la plage de tension de grille pour laquelle nous sommes certains qu'aucun autre point de dégénérescence n'est présent, nous trouvons :

$$E_{add} > \alpha * \Delta V_g = 0.135 * 1.7\ V \sim 230\ meV \tag{6.2}$$

De plus, afin de déterminer l'asymétrie source-drain présente, il est nécessaire de calculer les taux de transfert Γ_s et Γ_d. Dans la limite où la séparation entre les états énergétiques discrets du *SET* est grande devant $k_B T$ et où ces états sont dégénérés en spin, *Bonet et co.* ont déterminé des expressions simples qui relient la hauteur des marches de courant à tension $V_{sd} > 0$ (I_+) et $V_{sd} < 0$ (I_-) à ces valeurs Γ_s et Γ_d [171] :

$$I_+ = 2\,|e|\,\frac{\Gamma_d \Gamma_s}{2\Gamma_d + \Gamma_s} \tag{6.3a}$$

$$I_- = -2\,|e|\,\frac{\Gamma_d \Gamma_s}{\Gamma_d + 2\Gamma_s} \tag{6.3b}$$

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

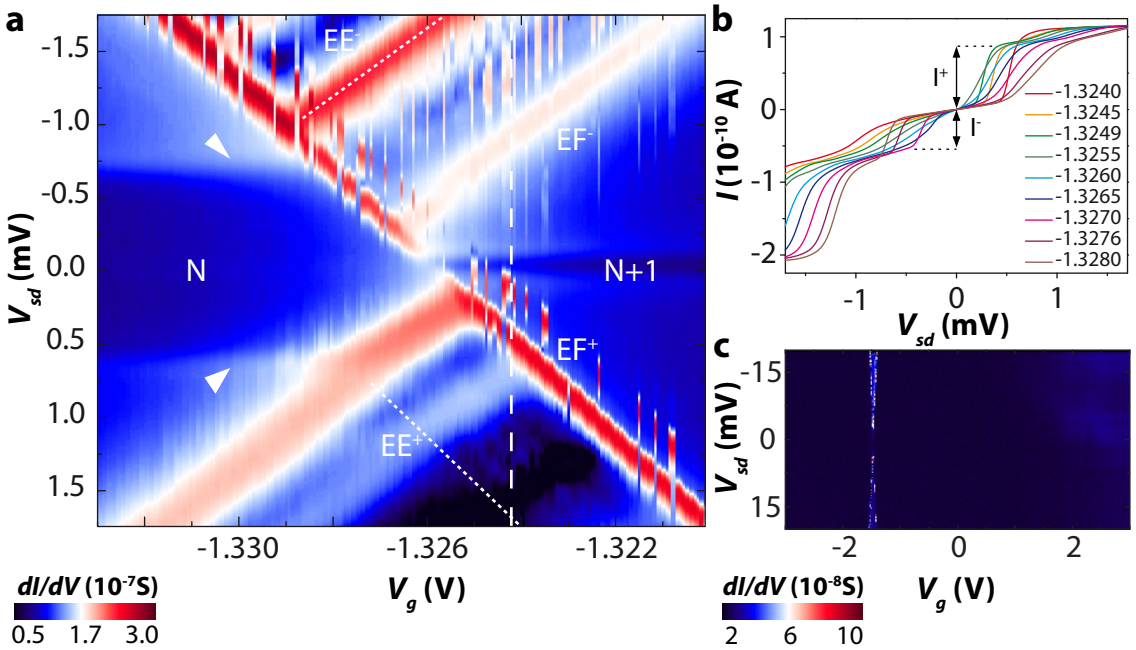


FIGURE 6.2 ***a*** *Conductance différentielle d'un transistor moléculaire à base de* $N@C_{60}$*, en fonction des tensions source-drain et de grille. Deux zones non-conductrices, correspondant à des états de charge différents, se situent de chaque côté du point de dégénérescence. Le courant peut circuler quand les transitions entre états fondamentaux (marquées par les symboles* $EF^{\pm}$*) sont autorisées. La transition impliquant un état excité, représentée par un trait pointillé blanc, n'est visible que pour* $V_{sd} < 0$ *(symbole* EE^{-}*). Sa position supposée pour* $V_{sd} > 0$*, est donnée par la ligne pointillée blanche marquée du symbole* EE^{+}*. Les lignes de cotunneling associées à cet état excité (marquées par des flèches blanches), sont observées à* V_{sd} *positive et négative.* ***b*** *Courant, correspondant au diagramme précédent, en fonction de la tension source-drain pour différentes valeurs de la tension de grille ;* ***c*** *Diagramme identique au panneau* ***a*** *mais sur des plages de tension* V_{sd} *et* V_g *beaucoup plus larges. Sur toute la gamme de mesure accessible, il n'existe qu'un point de dégénérescence de charge.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Ces marches de courant, représentées sur la figure 6.2 **b**, nous mènent aux valeurs $\Gamma_d = 0.37\ GHz$ et $\Gamma_s = 2.1\ GHz$.

Cet échantillon présente donc une asymétrie drain-source en ce qui concerne les couplages capacitifs mais aussi les taux de transfert. C'est pour cela que nous pouvons distinguer certaines transitions impliquant des états excités uniquement à polarisation négative ou positive [1] : par exemple, celle marquée par un trait pointillé blanc sur la figure 6.2 **a** n'est visible que pour $V_{sd} < 0$. En revanche, les lignes de cotunneling (marquées par des flèches blanches), qui prolongent cette transition à l'intérieur du diamant de Coulomb, sont visibles à V_{sd} positive et négative. Il faut aussi noter que le diamant de Coulomb ne se referme pas complètement au niveau du point de dégénérescence. Ceci est probablement causé par cette asymétrie drain-source.

Pour conclure, nous pouvons affirmer que ce dispositif est un transistor moléculaire d'après les critères présentés dans le chapitre 4.4.2 : il possède une énergie de charge bien supérieure à 100 meV et son facteur α de conversion de la tension de grille est inférieur à $0,2$. De plus *Wolfgang Harneit*, qui nous a fourni les $N@C_{60}$, peut garantir que la pureté de ces molécules est supérieure à 99%. Nous sommes donc très probablement en présence d'un transistor à base d'aimant moléculaire unique. Cependant, l'élévation locale de la température, inhérente à la technique de l'électromigration, peut engendrer l'expulsion de l'azote de sa cage de fullerène. D'après *Lips et co.* [172], la molécule perd sa stabilité à partir de 500 K. Il est donc important de vérifier par des mesures de transport que nous retrouvons les propriétés associées à la présence de l'azote et que nous pouvons donc écarter, sans aucun doute, le scénario B.

6.2 Spectroscopie magnétique

6.2.1 Détermination de la parité de chacun des diamants de Coulomb

Parité de N et $N+1$

Dans un premier temps, nous allons voir si à l'aide d'une spectroscopie magnétique nous pouvons retrouver la parité de N et de $N+1$ pour le scénario A. Pour retrouver l'état magnétique des niveaux fondamentaux d'une boîte quantique, nous pouvons mesurer l'évolution des pics dans la conductance différentielle en fonction de V_{sd} et B. Les pics mesurés sur cette figure correspondent à l'alignement du potentiel chimique de la molécule avec le potentiel chimique de l'électrode drain pour $V_{sd} < 0$ ou source pour $V_{sd} > 0$ (voir par exemple les configurations correspondant aux lignes situées à droite d'un point de dégénérescence sur la figure 1.4 dans le chapitre 1.2.4). Comme la tension V_g est fixée à droite du point de dégénérescence de charge (voir figure 6.3), ce potentiel chimique correspond à la différence entre l'énergie de la molécule

1. Ceci implique que l'asymétrie drain-source est aussi présente pour ces états excités, ce qui est raisonnable puisque cette asymétrie provient probablement du fait que la molécule est plus proche de l'électrode source.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

avec $N+1$ électrons et l'énergie de la molécule avec N électrons. Lorsque nous allons ajouter le $N+1^{\text{ième}}$ électrons sur la molécule, la projection S_z du spin total va varier de $+1/2$ (ajout d'un spin vers le haut) ou de $-1/2$ (ajout d'un spin vers le bas). La variation du potentiel chimique sera donc [5] :

$$\Delta\mu = -g\mu_B B\left(S_z(N+1) - S_z(N)\right) = \pm g\mu_B B * 1/2 \tag{6.4}$$

De plus, il faut tenir compte de l'asymétrie des couplages capacitifs entre le drain et la source. Selon la formule 1.5 (chapitre 1.2.3) et si nous considérons toujours que $\mu_d = 0$ et $\mu_s = -eV_{sd}$, la position des pics en fonction de la tension V_{sd} va donc varier de la manière suivante :

$$e\Delta V_{sd} = -g\mu_B B\frac{C_\Sigma}{C_s}\left(S_z(N+1) - S_z(N)\right) \text{ pour les pics situés à } V_{sd} < 0 \tag{6.5a}$$

$$e\Delta V_{sd} = g\mu_B B\frac{C_\Sigma}{C_d + C_g}\left(S_z(N+1) - S_z(N)\right) \text{ pour les pics situés à } V_{sd} > 0 \tag{6.5b}$$

Au départ, les pics (notés $EF^{\pm}$ sur la figure 6.3) qui correspondent à la transition entre les deux états fondamentaux, s'éloignent. Cela veut dire qu'à champ magnétique faible : $S_z(N+1) > S_z(N)$, d'après les équations ci-dessus. Après le changement de l'état de spin d'un des deux niveaux fondamentaux ($S_z(N+1)$ ou $S_z(N)$, à déterminer), nous avons $S_z(N+1) < S_z(N)$ car les pics (notés états excités $EE^{\pm}$ pour être cohérent avec la figure 6.2), qui correspondent à la transition entre les nouveaux états fondamentaux, se rapprochent.

Appliquer un champ magnétique favorise les états de spin élevé, donc, à fort champ, c'est $S_z = 2$ qui est l'état fondamental de $N@C_{60}^{1-}$ et non $S_z = 1$. Sachant que $S_z(N) = 3/2$ pour $N@C_{60}$ et $N@C_{60}^{2-}$, et que $S_z(N+1) < S_z(N)$ à fort champ magnétique, nous pouvons déduire de ces mesures en champ magnétique que $N+1 = 2$ et $N = 1$.

Calcul du facteur de Landé g

Les pentes des droites $\Delta V_{sd} = f(B)$, mesurées sur notre échantillon, sont reportées sur la figure 6.3. Je les ai converties en eV en utilisant les formules ci-dessus et en considérant $S_z(N+1) - S_z(N) = \pm 1/2$. J'en déduis que le facteur de Landé vaut $g = 1.9 \pm 0.1$, en bon accord avec ce qui attendu pour une molécule de $N@C_{60}$ ($g = 2$).

Comparaison avec les mesures de *Grose et co.*

Une des signatures du transport à travers une molécule de $N@C_{60}$ est le changement du signe de la pente de la droite $dI/dV = f(B)$, comme illustré sur la figure 6.1 **e** [165]. L'échantillon que nous avons mesuré présente aussi cette caractéristique (voir figure 6.3) lorsque nous nous plaçons dans la région de charge $N+1$, c'est-à-dire au même endroit que *Grose et co.*.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

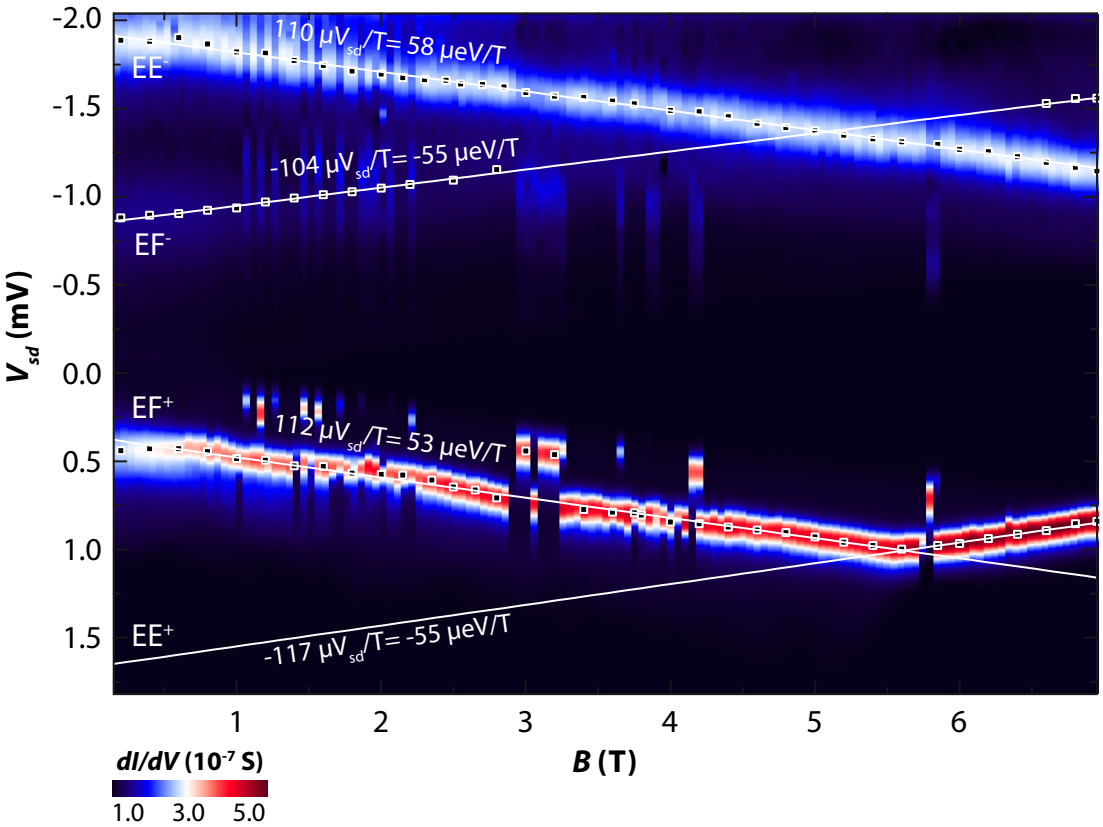


FIGURE 6.3 *Conductance différentielle en fonction de la tension source-drain et du champ magnétique. La tension de grille est fixée à droite du point de dégénérescence de charge (ligne pointillée verticale blanche sur la figure 6.2* **a***). Les quatre transitions (marquées $EF^{\pm}$ et $EE^{\pm}$), dont l'évolution est représentée sur ce diagramme, sont nommées de manière identique à la figure 6.2* **a***. Les carrés représentent la position des différents pics présents et les traits pleins sont des ajustements linéaires effectués à partir de ces marques. Les pentes de ces droites prennent en compte les rapports des capacités C_s, C_d, C_g.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Pour appuyer le fait que ce changement de pente est caractéristique de la molécule de $N@C_{60}$, il faut noter que cette expérience a été réalisée avec des électrodes en platine à Cornell alors que nous avons effectué nos mesures avec des électrodes en or.

6.2.2 Détermination de la configuration électronique des états impliqués

Retrouver les potentiels chimiques

Pour vérifier que cette configuration permet d'expliquer non seulement les changements de pente observés pour les transitions entre les états fondamentaux mais aussi le comportement des transitions impliquant des états excités, je vais utiliser la méthode présentée dans le chapitre 1.2.5. Elle est basée sur le calcul des différents potentiels chimiques [5]. Sur les figures 6.4 **a** et **b**, j'ai représenté les deux états de charge et les différents multiplets magnétiques présents : $S = 3/2$ pour $N = 2$ et $S = 1$ ou 2 pour $N = 1$. A champ magnétique nul, les différentes composantes de chaque multiplet sont dégénérées. Les multiplets $S = 1$ et $S = 2$ sont séparés par $\sim J$ qui est la valeur du couplage d'échange entre le spin de l'azote $S_N = 3/2$ et le spin de l'électron ajouté $S_{C_{60}} = 1/2$. En présence d'un champ magnétique, chaque multiplet se sépare à cause de l'effet Zeeman. Une énergie Zeeman $\Delta E_Z = g\mu_B B$ sépare chacune des composantes d'un multiplet donné. Alors, au delà d'un champ critique B_c, c'est l'état $|2, 2\rangle$ qui devient état fondamental de l'état de charge $N = 1$, comme présenté à la figure 6.4 **a**.

En ne considérant que les transitions respectant $|S_z(N + 1) - S_z(N)| = 1/2$ (transitions autorisées), nous obtenons la figure 6.4 **c**. Nous en déduisons alors les quatre potentiels chimiques impliqués dans les transitions de N à $N + 1$ charges (figure 6.4 **d**).

Transition d'état et changement de pente

Il ne reste plus qu'à reporter ces potentiels chimiques sur un diagramme qui représente le plan (V_{sd}, V_g) (figure 6.4 **e**). Les différentes lignes de couleur correspondent à des pics de conductance différentielle. Ils sont causées par l'arrivée dans la fenêtre de polarisation définies par $-eV_{sd}$ d'un des potentiels chimiques définis sur la figure 6.4 **d**. Quand le champ magnétique varie, ces lignes de couleur se déplacent en accord avec le potentiel chimique qu'elles représentent, c'est-à-dire selon la formule 6.4. Cette représentation permet d'expliquer graphiquement le changement de pente reporté précédemment. Les lignes vertes, qui correspondent aux transitions du type $|1, 1\rangle \leftrightarrow |3/2, 3/2\rangle$, se déplacent vers la gauche du diagramme alors que celles du type $|2, 2\rangle \leftrightarrow |3/2, 3/2\rangle$, représentées en orange, vont vers la droite. A partir du champ magnétique B_c, l'état $|2, 2\rangle$ devient état fondamental à cause de l'effet Zeeman (figure 6.4 **a**), ce sont les transitions de couleur orange qui définissent alors les bords du diamant de Coulomb. Comme celles-ci se déplacent en sens opposé aux lignes vertes, le sens de déplacement des pics de conductance différentielle en fonction du champ magnétique va s'inverser.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

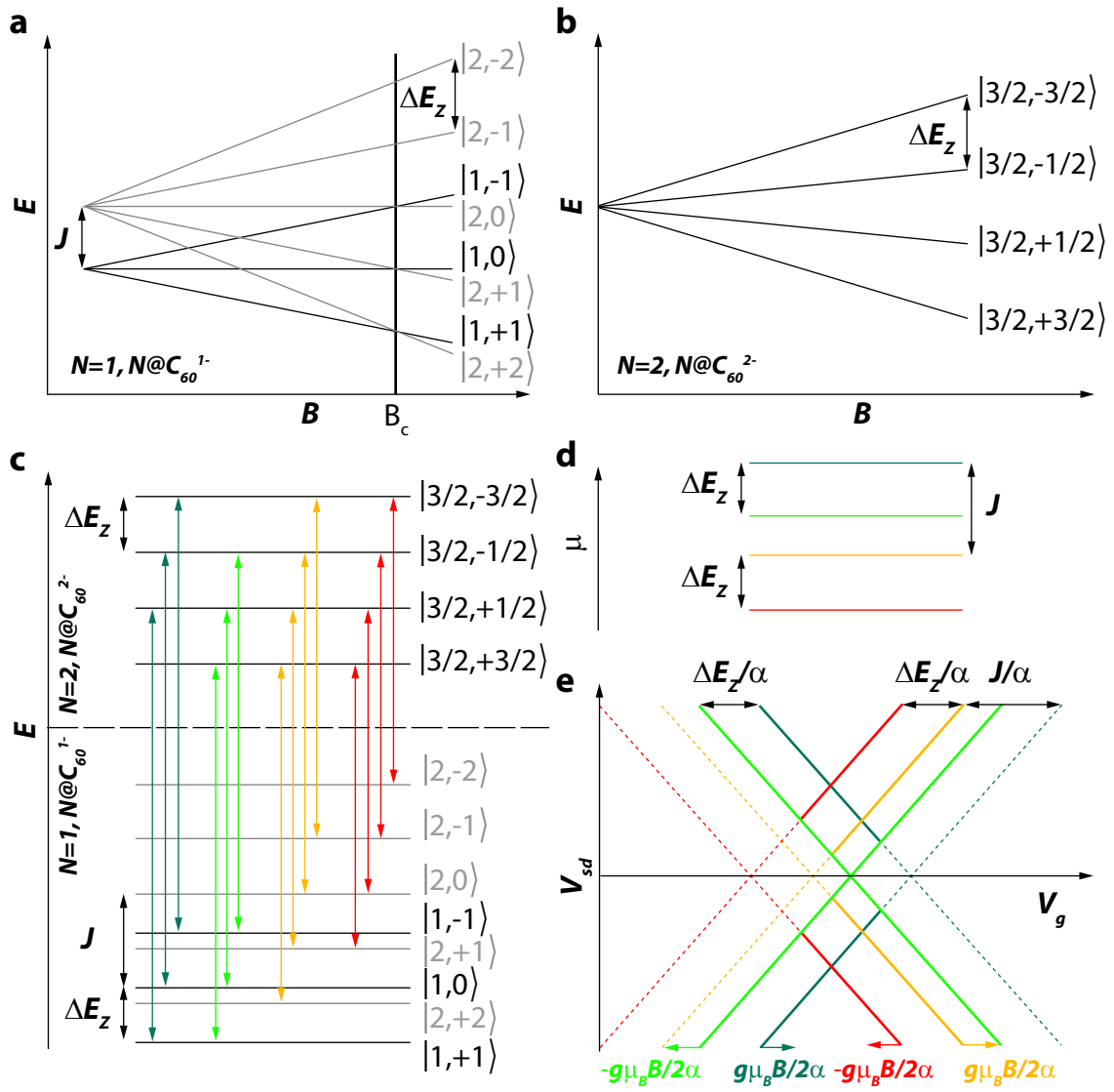


FIGURE 6.4 ***a*** *(**b**) Energie en fonction du champ magnétique des différents niveaux magnétiques S_z pour les multiplets $S = 1$ et 2 (respectivement $S = 3/2$) de l'état de charge $N = 1$ (respectivement $N = 2$) pour une molécule de $N@C_{60}$;* ***c*** *Transitions autorisées entre les états de charge $N = 1$ et $N = 2$ pour un champ magnétique constant ;* ***d*** *Potentiels chimiques calculés d'après le diagramme de la figure* ***c*** *;* ***e*** *Diagramme de stabilité (conductance différentielle en fonction des tensions V_{sd} et V_g) déduit du calcul des potentiels chimiques. Il faut noter que les lignes vertes et rouges se déplacent vers la gauche du diagramme à $g\mu_B/2\alpha$ par Tesla et les lignes vertes foncées et orange à $g\mu_B/2\alpha$ par Tesla vers la droite. Le coefficient α, défini par la formule 6.1, permet de convertir la tension de grille en énergie.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

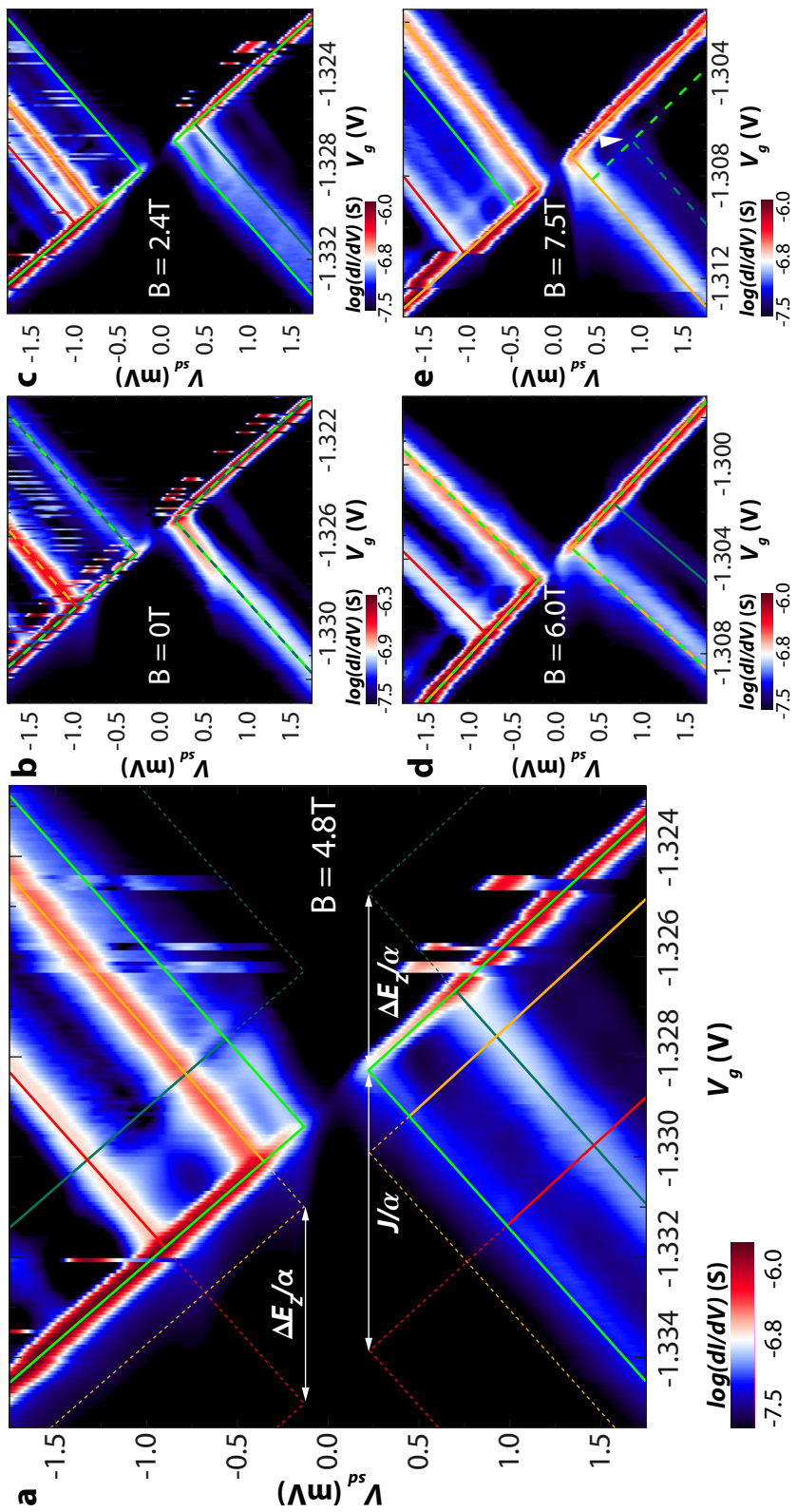


FIGURE 6.5 *Conductance différentielle de notre échantillon en fonction des tensions V_{sd} et V_g, pour différentes valeurs du champ magnétique. Les lignes de couleur représentent les différents potentiels chimiques calculés sur la figure 6.4 en supposant que nous mesurons une molécule de $N@C_{60}$ dans son état de charge $N = 1$ à gauche du point de dégénérescence et $N = 2$ à droite. Les pointillés sur le panneau* **a** *représentent les transitions qui ne sont pas visibles car elles ne sont pas encore présentes dans la fenêtre de polarisation. Les pointillés bicolores sur le panneau* **b** *(respectivement* **d***) font référence à la dégénérescence entre les états S_z à champ magnétique nul (à la quasi-dégénérescence des états $|1,1\rangle$ et $|2,2\rangle$ quand $B = 6\ T \sim B_c$).*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Evolution du diagramme de stabilité avec le champ magnétique

La même méthode a été appliquée pour expliquer l'évolution des transitions impliquant des états excités. La figure 6.5 représente le diagramme de stabilité de notre échantillon enregistré pour différentes valeurs du champ magnétique. Plusieurs lignes du diagramme se séparent en deux sous l'effet de ce champ, ce qui est en parfait accord avec le modèle décrit ci-avant. Il faut noter que les transitions excitées sont visibles uniquement quand elles rentrent dans la fenêtre de polarisation du côté de l'électrode source, en accord avec le rapport $\Gamma_s/\Gamma_d = 5.7$ déterminé précédemment (voir la figure 1.6 dans le chapitre 1.2.5). A champ faible (figure 6.5 **a**, **b** et **c**), ce sont les lignes vertes qui définissent les bords du diamant de Coulomb, alors qu'à partir de $B_c = 6\ T$ (figure 6.5 **d** et **e**) ce sont les lignes oranges. Notre supposition, basée sur la présence d'un électron en addition sur la gauche du diamant de Coulomb ($N@C_{60}^{-1}$) et de deux sur la droite ($N@C_{60}^{-2}$), nous permet donc d'expliquer le comportement de la conductance différentielle de notre échantillon quand un champ magnétique est appliqué et ceci pour le scénario A.

Transitions états excités ↔ états excités

La ligne verte foncée, correspondant aux transitions du type $|1,1\rangle \leftrightarrow |3/2,1/2\rangle$, ne rejoint plus exactement le bord du diamant de Coulomb après le champ critique B_c comme illustré par la flèche blanche sur la figure 6.5 **e**. Pour étudier ceci plus en profondeur, nous avons mesuré les variations de la conductance différentielle dans le plan (V_g, B) et non plus dans le plan (V_{sd}, B) comme sur la figure 6.3. Même si les informations accessibles sont identiques, le fait de fixer la tension V_{sd} et donc de restreindre la fenêtre de polarisation accessible, permet de rendre les mesures plus faciles à interpréter [115, 173, 174].

Elles sont présentées sur la figure 6.6 en fixant la tension source-drain positive (panneau **a**) et négative (panneau **b**). Le même code couleur que celui utilisé pour expliquer les mesures de la figure 6.5, reproduit très bien les déplacements relatifs des pics dans la conductance différentielle. De la même manière, nous retrouvons que les pics correspondant à des transitions impliquant des états excités, qui rentrent dans la fenêtre de polarisation du côté drain, ne sont pas visibles en raison de l'asymétrie du couplage (ceci concerne les lignes pleines orange et verte sur les panneau **a** et la ligne verte foncée sur le panneau **b**). En revanche, la transition représentée par une ligne verte foncée sur le panneau **a**, ne disparaît pas entièrement mais devient beaucoup moins visible après le champ B_c. En effet, cette transition est du type $|1,1\rangle \leftrightarrow |3/2,1/2\rangle$, c'est-à-dire uniquement entre des états excités. Ces transitions sont beaucoup moins probables que celles impliquant au moins un état fondamental et leur visibilité dépend des temps de vie de ces différents niveaux excités et de leur couplage Γ_s et Γ_d [5,175]. Elles peuvent être considérées comme preuve additionnelle du transport à travers une molécule de $N@C_{60}$ d'après *Grose et co.* [165].

Pour cette transition donnée, le mécanisme est le suivant. Considérons tout d'abord les

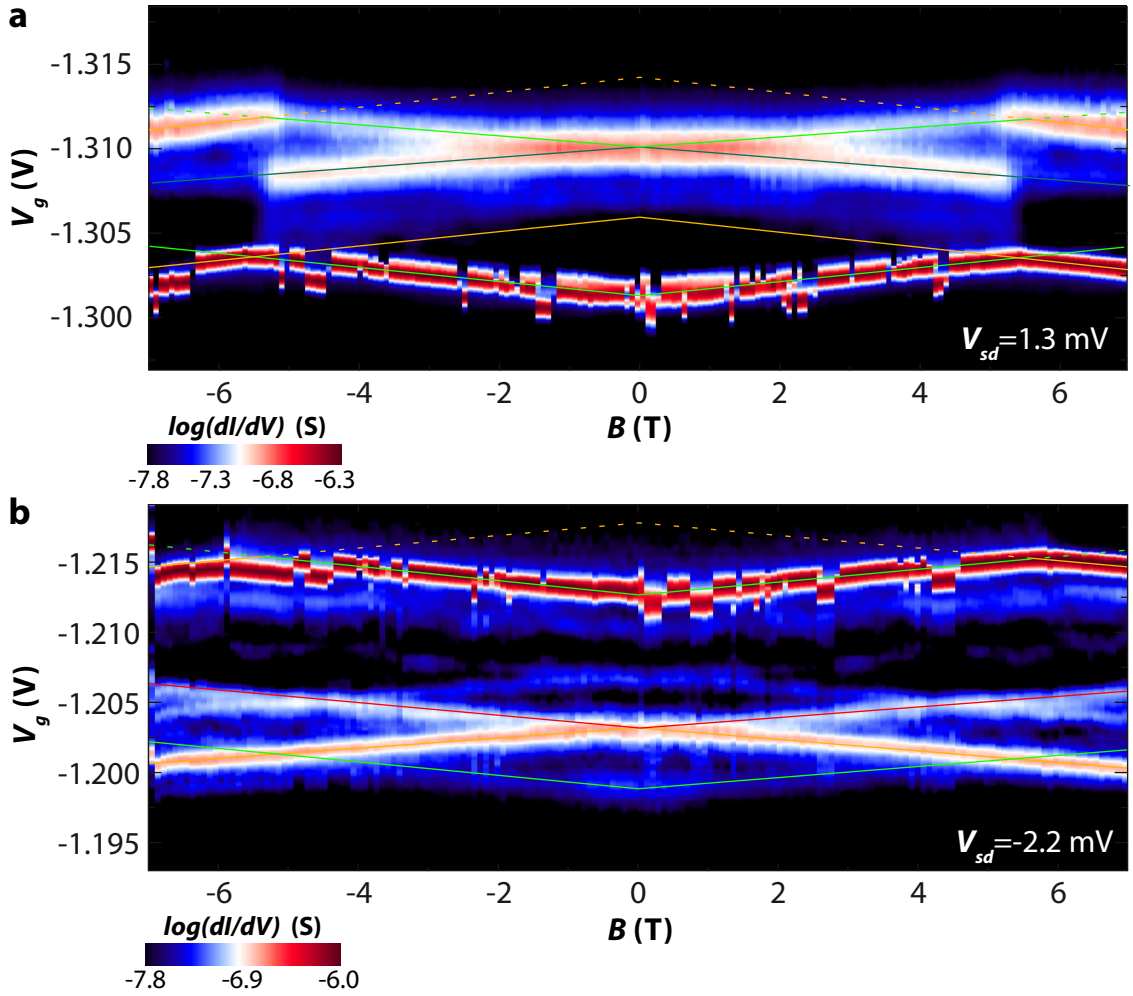


FIGURE 6.6 *Conductance différentielle, en fonction de la tension V_g et du champ magnétique B, enregistrée en fixant $V_{sd} = 1.3\ mV$ pour le panneau* ***a*** *et $V_{sd} = -2.2\ mV$ pour le panneau* ***b****. Les lignes colorées correspondent aux différentes transitions décrites sur la figure 6.4. Les pointillés représentent les transitions qui ne sont pas dans la fenêtre de polarisation.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

transitions entre états fondamentaux, c'est-à-dire celles de couleur orange puisque nous sommes après le champ critique B_c (voir figure 6.4). Pour des faibles tensions V_{sd}, il n'y a que cette transition dans la fenêtre de polarisation, le système fluctue donc de la manière suivante : $|2,2\rangle \leftrightarrow |3/2,3/2\rangle$. Quand la tension est suffisamment augmentée pour permettre les transitions vertes, l'état $|1,1\rangle$ peut alors participer au transport. Si son temps de vie est assez grand [2], l'électron entrant pourra aller soit vers l'état $|3/2,3/2\rangle$ (transition orange) soit vers l'état $|3/2,1/2\rangle$ (transition verte foncée). Il faut donc d'abord que la transition verte soit autorisée pour que la verte foncée le devienne à son tour. C'est pour cela que sur la figure 6.5 **e**, la ligne verte foncée n'atteint pas le bord du diamant de Coulomb mais s'arrête au niveau de la ligne verte (voir la flèche blanche). Ceci explique aussi pourquoi l'intensité associée à cette transition diminue après le champ critique (voir figure 6.6 **a**).

Conclusion et autre scénario

Tous les résultats présentés jusqu'à maintenant appuient donc fortement l'hypothèse du transport à travers une molécule de $N@C_{60}$ (scénario A) :

- énergie d'addition élevée ($E_{add} > 230\ meV$).
- couplage à la grille faible ($\alpha = 0.135 < 0.2$), en accord avec les critères donnés par *O'Neil et co.* [89].
- facteur de Landé $g = 1.9 \pm 0.1$ conforme à la valeur attendue pour une molécule. Par exemple, pour une bille d'or en couplage faible avec les électrodes, $g \sim 1.0$ [176].
- observation d'un changement de signe de la pente des pics de conductance différentielle dans la plan (V_{sd},B), conformément aux observations de *Grose et co.*.
- étude détaillée de l'évolution des différentes transitions avec le champ magnétique très bien expliquée par l'hypothèse suivante : il y a un électron ajouté à la molécule ($N@C_{60}^{1-}$) pour des valeurs de grille à gauche du point de dégénérescence, et deux électrons ajoutés ($N@C_{60}^{2-}$) pour des valeurs de grille situées à droite du point de dégénérescence.
- observation de transitions du type états excités $\leftrightarrow$ états excités en accord avec le travail de *Grose et co.*.

Si les trois premiers critères apportent la quasi-certitude que l'objet que nous mesurons est bien d'origine moléculaire, les trois derniers, qui sont censés prouver que les données de transport sont caractéristiques de la molécule étudiée ($N@C_{60}$), peuvent aussi être expliqués par le scénario B présenté dans l'introduction. En effet, si nous considérons un système moléculaire comme le C_{60}, qui possède deux électrons ajoutés sur la gauche du point de dégénérescence de charge (C_{60}^{2-}) et trois électrons sur la droite de ce point (C_{60}^{3-}), nous pouvons retrouver le même diagramme que celui proposé pour $N@C_{60}$ sur la figure 6.4. En effet, quand deux électrons supplémentaires sont présents sur la molécule, nous pouvons avoir un état triplet ($S = 1$) ou un état singulet ($S = 0$). Quand trois électrons sont ajoutés, l'état magnétique le

2. c'est-à-dire que le système ne relaxe pas dans l'état fondamental $|2,2\rangle$ avant que l'électron suivant rentre dans la système.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

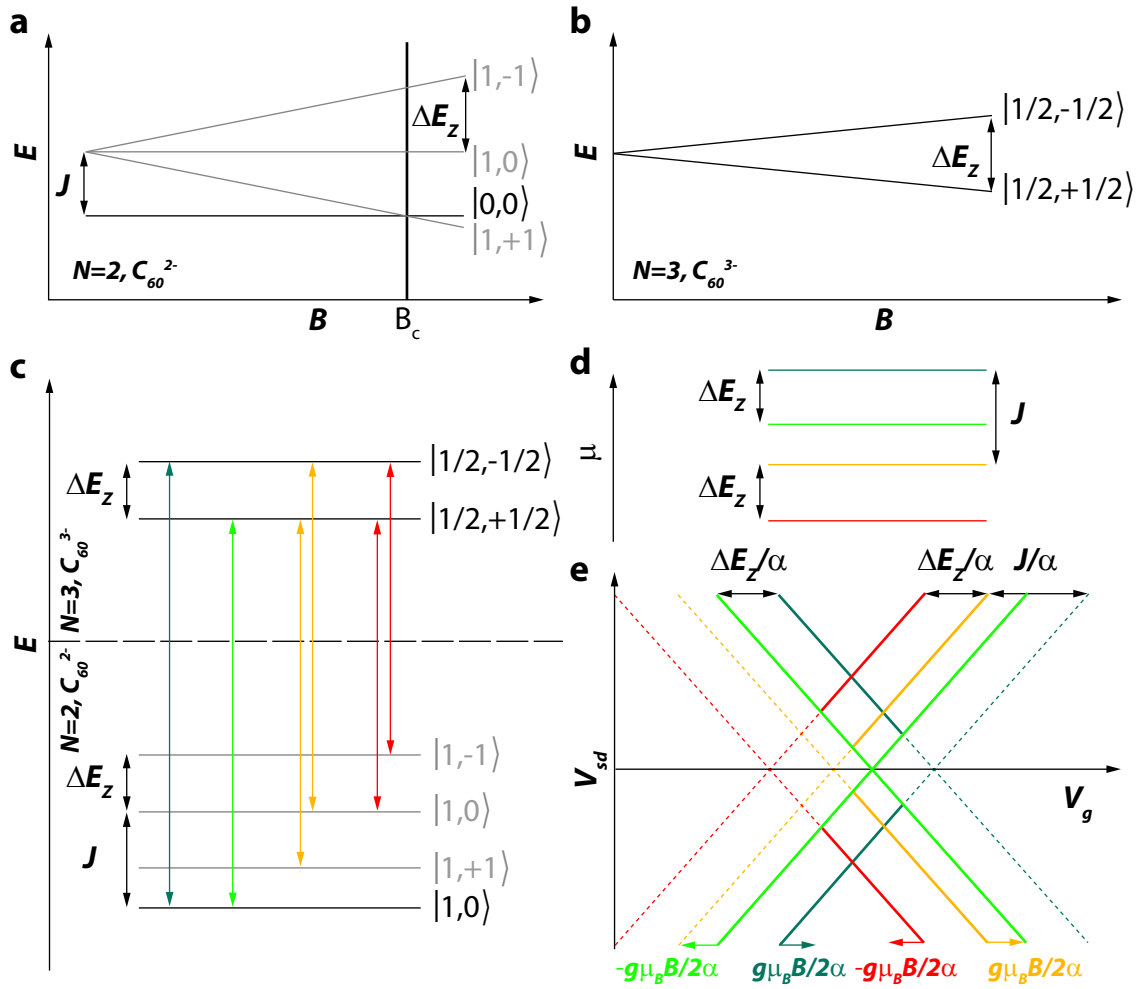


FIGURE 6.7 ***a*** *(**b**) Energie en fonction du champ magnétique des différents niveaux magnétiques S_z pour le triplet $S = 1$ et le singulet $S = 0$ (respectivement $S = 1/2$) de l'état de charge $N = 2$ (respectivement $N = 3$) pour une molécule de C_{60} ;* ***c*** *Transitions autorisées entre les états de charge $N = 2$ et $N = 3$ pour un champ magnétique constant ;* ***d*** *Potentiels chimiques calculés d'après le diagramme de la figure* ***c*** *;* ***e*** *Diagramme de stabilité (conductance différentielle en fonction des tensions V_{sd} et V_g) déduit du calcul des potentiels chimiques. Il faut noter que les lignes vertes et rouges se déplacent vers la gauche du diagramme à $g\mu_B/2\alpha$ par Tesla et les lignes vertes foncées et orange à $g\mu_B/2\alpha$ par Tesla vers la droite. Le coefficient α, défini par la formule 6.1, permet de convertir la tension de grille en énergie.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

plus probable est $S = 1/2$ car l'état dans lequel les trois spins seraient alignés ferromagnétiquement ($S = 3/2$) se trouve à une énergie qui est plus élevée de 150 meV [177]. La figure 6.7 présente le calcul des potentiels chimiques en utilisant ce scénario B. Il apparaît clairement que les potentiels chimiques issus de cette étude (figure 6.7 **d**) sont identiques à ceux trouvés pour le scénario A. Toutes les caractéristiques observées dans le transport (changement de pente, évolution des pics avec le champ magnétique, transitions états excités $\leftrightarrow$ états excités) seront donc aussi présentes.

Grose et co. ont avancé plusieurs arguments pour repousser l'hypothèse d'une transition singulet-triplet :

- Le premier repose sur des considérations d'affinité électronique : pour que cette transition explique les données, il faudrait qu'à $V_g = 0\ V$, la molécule de C_{60} possède trois électrons supplémentaires comme décrit sur la figure 6.7, ce qui est difficilement envisageable d'après eux [165].
- Ils disent n'avoir jamais observé un tel changement de pente pour des dispositifs "tests" réalisés avec des molécules de C_{60} seul.
- Il faudrait que les effets de la règle de Hund (qui favorise un couplage ferromagnétique et donc l'état triplet) et de la distorsion Jahn-Teller (qui favorise un couplage anti-ferromagnétique et donc l'état singulet) se compensent quasiment pour donner une séparation entre singulet et triplet de quelques centaines de μeV

Pour essayer d'apporter une preuve basée sur des mesures, nous avons effectué une étude détaillée de l'évolution des lignes de cotunneling aussi bien à gauche qu'à droite du point de dégénérescence de charge, afin de valider notre hypothèse de la présence d'un $N@C_{60}$.

6.3 Cotunneling et champ magnétique

Contrairement à la spectroscopie magnétique effectuée à partir de l'effet tunnel séquentiel, la spectroscopie magnétique basée sur les lignes de cotunneling implique l'étude des niveaux d'énergie à l'intérieur d'un état de charge donné. La position de ces lignes de cotunneling correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et les niveaux excités. Sur les figures 6.8 et 6.9, j'ai représenté les différents niveaux mis en jeu et les lignes de cotunneling associées pour les deux hypothèses envisagées précédemment, à savoir le couple $N@C_{60}^{1-}/N@C_{60}^{2-}$ (scénario A) ou le couple C_{60}^{2-}/C_{60}^{3-} (scénario B). Cette fois encore, les deux diagrammes sont assez proches. Premièrement, les deux configurations mettent en jeux une interaction d'échange J entre deux multiplets pour un état de charge donné :

- $S = 1$ et $S = 2$ pour le scénario A
- $S = 0$ et $S = 1$ pour pour le scénario B

Deuxièmement, la règle de sélection $|\Delta S_z| \leqslant 1$ pour les transitions entre niveaux reste valable dans les deux cas. Les deux problèmes possèdent donc quasiment la même « *symétrie* ». La seule différence provient de la transition D (qui correspond aux événements $|1,1\rangle \leftrightarrow |1,0\rangle$),

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

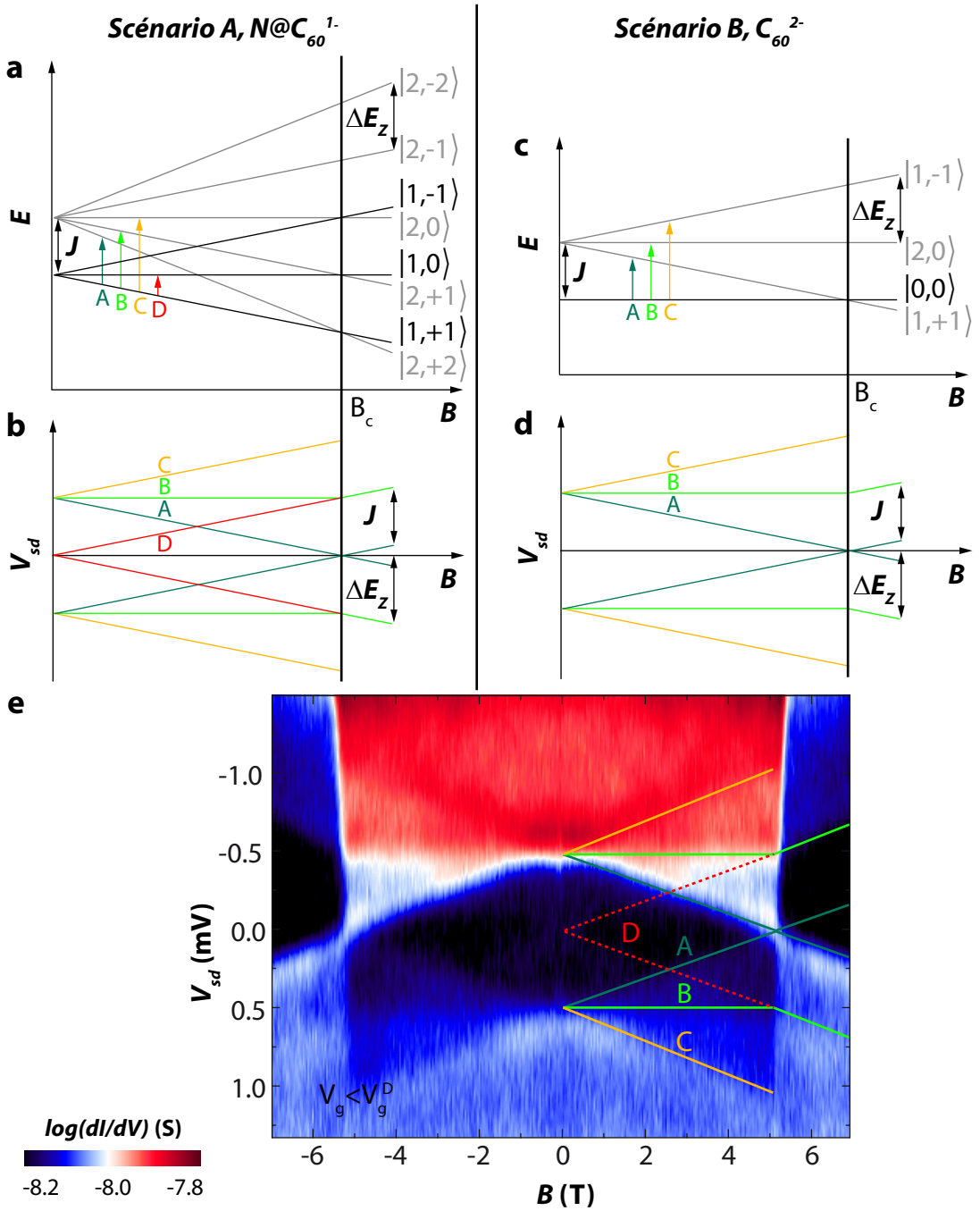


FIGURE 6.8 ***a*** *et* ***c*** *Niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique, pour la molécule de* $N@C_{60}$ *possédant un électron supplémentaire (scénario A) et pour la molécule de* C_{60} *possédant deux électrons supplémentaire (scénario B). Les flèches de couleur représentent les transitions autorisées par la règle de sélection* $|\Delta S_z| \leqslant 1$ *;* ***b*** *et* ***d*** *Diagramme représentant la conductance différentielle en fonction du champ magnétique, déduit des transitions représentées ci-avant ;* ***e*** *Conductance différentielle, enregistrée pour* $V_g < V_g^D$*, en fonction de la tension source-drain et du champ magnétique. Les traits de couleur représentent les transitions attendues pour chacun des scénarios.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

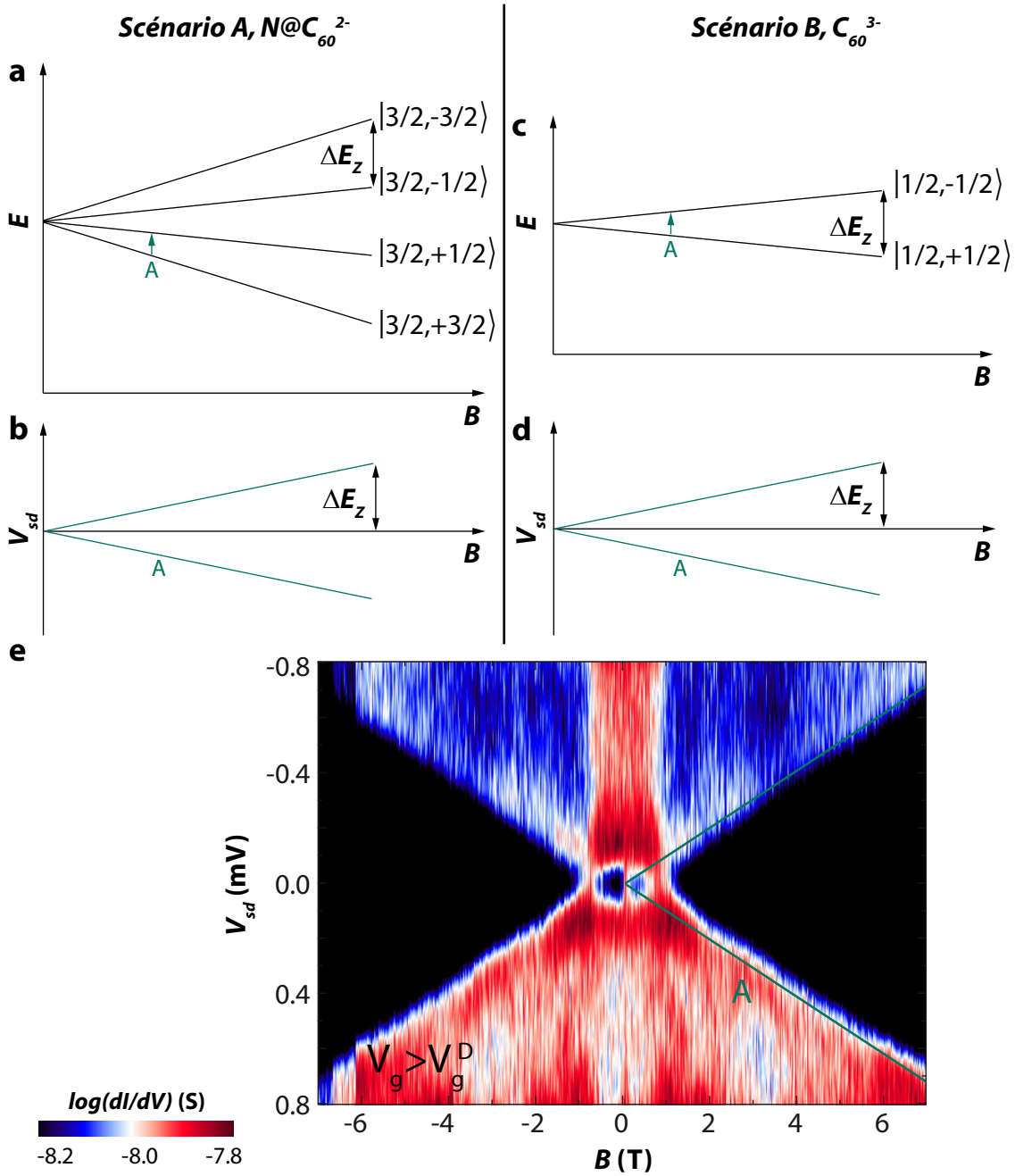


FIGURE 6.9 ***a*** *et* ***c*** *Niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique, pour la molécule de* $N@C_{60}$ *possédant deux électrons supplémentaires (scénario A) et pour la molécule de* C_{60} *possédant trois électrons supplémentaire (scénario B). Les flèches de couleur représentent les transitions autorisées par la règle de sélection* $|\Delta S_z| \leqslant 1$ *;* ***b*** *et* ***d*** *Diagramme représentant la conductance différentielle en fonction du champ magnétique, déduit des transitions représentées ci-avant ;* ***e*** *Conductance différentielle, enregistrée pour* $V_g > V_g^D$*, en fonction de la tension source-drain et du champ magnétique. Les traits de couleur représentent les transitions attendues pour chacun des scénarios.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

qui doit être observée pour le couple $N@C_{60}^{1-}/N@C_{60}^{2-}$.

Les données expérimentales enregistrées à gauche ($V_g < V_g^D$) du point de dégénérescence de charge sont présentées sur la figure 6.8. Les transitions A, B et C sont clairement observées. En revanche, les lignes correspondant à la transition D sont visibles mais moins intenses. Il faut noter qu'à cet endroit la conductance est extrêmement faible ($G < 10^{-8}\ \Omega$). Cette étude des lignes de cotunneling, effectuée à gauche du point de dégénérescence de charge, semble donc confirmer le scénario A.

Intéressons-nous maintenant à ce qui se passe de l'autre côté du point de dégénérescence (voir figure 6.9). Que nous soyons en présence d'un spin $S = 3/2$ ($N@C_{60}^{2-}$, scénario A) ou $S = 1/2$ (C_{60}^{3-}, scénario B), les diagrammes devraient présenter les mêmes caractéristiques : une seule transition doit être visible (transition notée A sur la figure 6.9). C'est bien ce que nous observons à fort champ magnétique (voir figure 6.9 **e**). En revanche, aucun des deux modèles ne permet d'expliquer la présence de l'anomalie observée pour des champs magnétiques compris entre $-1\ T$ et $+1\ T$ (voir la figure 6.10 pour un zoom sur cette région). Au contraire, les lignes de cotunneling sont séparées à champ nul et se comportent de façon non-linéaire à champ faible.

6.4 Anomalie de cotunneling à champ nul

Dans cette partie, je présenterai une piste pour chacun des scénarios A et B pour expliquer cette anomalie.

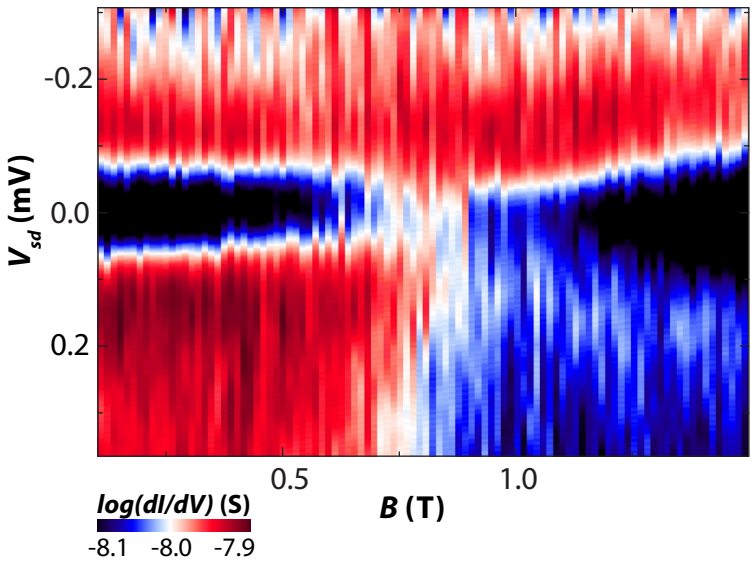


FIGURE 6.10 *Conductance différentielle, enregistrée pour $V_g > V_g^D$, en fonction de la tension source-drain et du champ magnétique.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

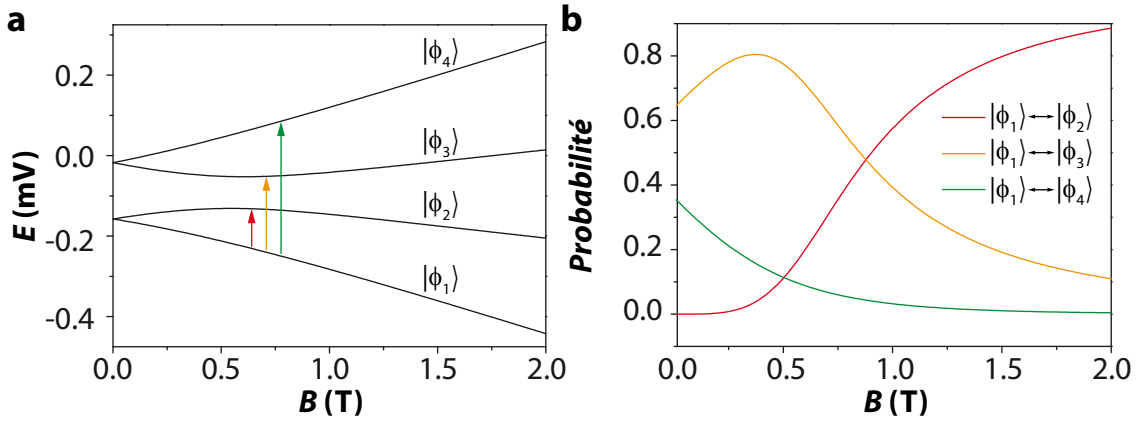


FIGURE 6.11 ***a*** *Valeurs propres de l'hamiltonien défini par l'équation 6.6 en fonction du champ magnétique. Les paramètres de cette simulation sont :* $D = -70\ \mu V$ *et* $\theta = 60°$ *;* ***b*** *Probabilités de transition entre les différents vecteurs propres associés aux valeurs propres de* ***a****.*

6.4.1 Scénario A : anisotropie

Comme je l'ai expliqué précédemment, des non-linéarités à faible champ magnétique sont généralement caractéristiques d'une anisotropie magnétique [164, 166, 168, 169]. Voyons si une telle hypothèse pourrait expliquer nos observations.

L'hamiltonien le plus simple pour décrire l'anisotropie associée à un spin $\mathbf{S} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$ est le suivant :

$$\hat{H} = -D(\hat{S}_z^2) - g\mu_B \mathbf{B}.\mathbf{S} \tag{6.6}$$

où D représente l'énergie d'anisotropie et $\mathbf{B}$ le champ magnétique appliqué. Suivant le signe de D, ce sont les grandes ou les petites valeurs de S_z qui vont être favorisées. En revanche, aucune anisotropie ne peut exister pour un spin $S = 1/2$ car dans ce cas, $+1/2$ et $-1/2$ sont décalés de la même énergie. En revanche, le $N@C_{60}$ et son spin $S = 3/2$ pourrait quant à lui présenter une anisotropie.

En diagonalisant l'hamiltonien 6.6, j'ai obtenu les vecteurs et valeurs propres de ce système dont l'évolution en fonction du champ magnétique, pour $D = -70\ \mu V$ et $\theta = 60°$, est présentée sur la figure 6.11 **a**. A fort champ ($B > D$), nous retrouvons bien le comportement linéaire attendu. En revanche, à faible champ ($B < D$), les différents états sont « mélangés » par l'anisotropie et le comportement des valeurs propres n'est pas linéaire.

Les différentes transitions, pour donner des lignes de cotunneling, doivent respecter la règle de sélection $|\Delta S_z| \leqslant 1$. Or, les vecteurs propres ne peuvent plus s'exprimer simplement dans la base $|S, S_z\rangle$. Il faut donc utiliser la règle d'or de Fermi pour généraliser cette règle de

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

sélection [178–180] :

$$P_{1\to i} = \left|\left\langle \phi_i \left| \hat{S}_x \right| \phi_1 \right\rangle\right|^2 + \left|\left\langle \phi_i \left| \hat{S}_y \right| \phi_1 \right\rangle\right|^2 + \left|\left\langle \phi_i \left| \hat{S}_z \right| \phi_1 \right\rangle\right|^2 \tag{6.7a}$$

$$= 1/2 \left(\left|\left\langle \phi_i \left| \hat{S}_+ \right| \phi_1 \right\rangle\right|^2 + \left|\left\langle \phi_i \left| \hat{S}_- \right| \phi_1 \right\rangle\right|^2 + 2\left|\left\langle \phi_i \left| \hat{S}_z \right| \phi_1 \right\rangle\right|^2 \right) \tag{6.7b}$$

En exprimant la règle d'or de Fermi en fonction des matrices $\hat{S}_+$, $\hat{S}_-$ et $\hat{S}_z$, nous retrouvons bien la règle de sélection décrite précédemment puisque $\hat{S}_+$ augmente le nombre quantique S_z de 1, $\hat{S}_-$ le diminue de 1 et $\hat{S}_z$ le garde constant. Ces probabilités pour les différentes transitions entre l'état fondamental $|\phi_1\rangle$ et les états $|\phi_i\rangle$ sont représentées sur la figure 6.11 **b**.

Pour retrouver le comportement des lignes de cotunneling il faut prendre en compte deux paramètres :

- l'écart entre les niveaux, qui va correspondre à la tension de polarisation à laquelle est observée la ligne de cotunneling.
- la probabilité associée à chacune des transitions, ce qui va donner la « *visibilité* » de la ligne de cotunneling.

A faible champ, les lignes de cotunneling seront ainsi données par la transition $|\phi_1\rangle \leftrightarrow |\phi_3\rangle$ (flèche orange sur la figure 6.11 **a**). Ceci expliquerait donc la séparation à champ nul et les non-linéarités observées. A champ plus élevé ($B > D$), c'est la transition $|\phi_1\rangle \leftrightarrow |\phi_2\rangle$ qui redevient autorisée et les lignes de cotunneling sont donc définies par cette transition (flèche rouge sur la figure 6.11 **a**), nous retrouvons alors le comportement linéaire observé.

Dans le scénario A, une anisotropie de l'atome d'azote explique donc bien cette anomalie à champ faible. Le seul bémol, c'est qu'aucune anisotropie n'est attendue dans ce système ou en tout cas pas une anisotropie dont les effets se prolongent presque jusqu'à 1 T. D'après les observations effectuées par d'autres méthodes, celle-ci n'excède pas quelques dizaines de mT [172, 181, 182].

6.4.2 Scénario B : importance du couplage entre la cage de C_{60} et l'atome d'azote

Jusqu'à présent, nous n'avons pas pris en compte la présence de l'atome d'azote dans le scénario B. Son influence étant jugée négligeable devant les autres énergies mises en jeu. Il est donc naturel de penser que cette anomalie, puisque observée à champ faible, pourrait être causée par l'influence de l'atome d'azote. Celui-ci agirait comme un champ magnétique effectif et son interaction avec le spin 1/2 de la cage de fullerène serait responsable de la séparation observée à champ nul.

La figure 6.12 illustre un mécanisme envisageable. Dans le cas d'un spin 1/2 seul, les événements de cotunneling avec spin-flip sont représentés sur le panneau **a**. Comme le niveau orbital possède une dégénérescence de spin, remplacer un spin up par un spin down ou un spin down par un spin up coûte la même énergie (qui est nulle à champ magnétique nul).

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

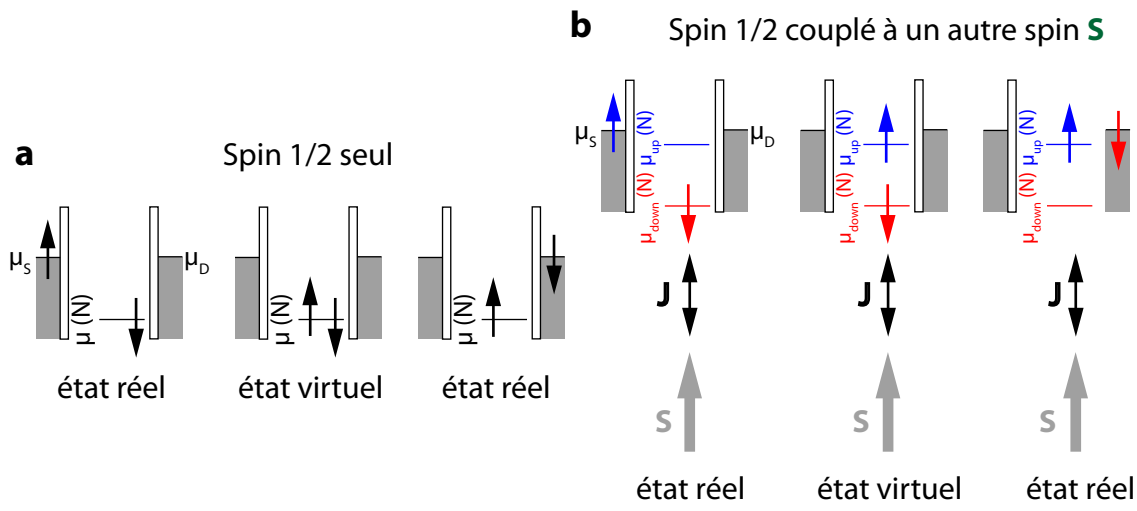


FIGURE 6.12 ***a*** *Illustration d'un mécanisme de cotunneling avec spin flip pour un spin* 1/2 *seul ;* ***b*** *Même mécanisme mais en présence d'un couplage d'échange* J *entre le spin* 1/2 *et un autre spin. Dans les deux cas, j'ai négligé l'énergie de charge pour permettre une représentation plus compréhensible : dans l'état virtuel, les deux spins sont séparés de* E_C*.*

En revanche, si ce même spin 1/2 est maintenant couplé par échange J avec un autre spin (qui serait le spin 3/2 de l'azote dans notre cas), ces deux événements deviennent différents. Le couplage à ce spin lève la dégénérescence up/down, même à champ magnétique nul (voir figure 6.12 **b**). De plus, suivant le signe de J (ferro ou anti-ferromagnétique), cette levée de dégénérescence va être compensée ou amplifiée par un champ magnétique extérieur. Ainsi un couplage anti-ferromagnétique pourrait expliquer nos observations : à champ magnétique nul, la séparation des lignes de cotunneling est donnée par l'interaction d'échange J, un champ magnétique fini permet ensuite de compenser cette interaction (autour de $B = 0.8\ T$ d'après la figure 6.10), pour des champs plus élevés nous retrouvons le comportement du spin 1/2 seul puisque $B \gg J$.

Dans le scénario B, c'est donc la présence de l'atome d'azote qui pourrait expliquer la séparation des lignes de cotunneling à champ magnétique nul. Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait faire des calculs complets de cotunneling, l'explication qualitative donnée par la figure 6.12 n'étant pas suffisante. Malheureusement, ces calculs sont loin d'être évidents, d'autant plus qu'il faut prendre en compte le fait que seul le spin 1/2 de la cage de fullerène couple au transport. Enfin, ce scénario ne peut pas rendre compte des non-linéarités observées puisqu'un tel couplage d'échange ne permet pas de mélanger les différents états $|S, S_z\rangle$ de notre molécule

Enfin, nous avons vu que le diamant de Coulomb ne se refermait pas entièrement au point

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

de dégénérescence de charge (figure 6.2 **a**). Une cause probable est l'asymétrie du couplage aux électrodes drain et source. Nous aurions pu imaginer que cette séparation à champ nul des lignes de cotuneling puisse être causée par cette asymétrie. Des mesures supplémentaires effectuées après un changement inexpliqué de l'échantillon prouvent que ce n'est pas le cas. Sur la figure D.2 de l'annexe D, nous voyons que le diamant est refermé mais que la séparation à champ nul demeure.

6.5 Conclusion

Avec cette étude de transistors à molécule unique basé sur le $N@C_{60}$, nous avons confirmé les observations expérimentales effectuées dans le groupe de *Dan Ralph* sur cette même molécule (à savoir l'observation d'un changement d'état fondamental sous l'effet d'un champ magnétique, qui se manifeste par un changement du sens de variation des pics de conductance différentielle avec le champ magnétique appliqué). Malheureusement, cette observation seule ne permet pas de conclure sans ambiguïté quant à la présence de l'atome d'azote dans la cage de fullerène. En effet, un autre scénario (appelé scénario B), basé sur une transition singulet-triplet au niveau des électrons de la cage seulement, permettrait aussi d'expliquer une telle observation.

En revanche, nous avons pu effectuer des mesures dans le régime de cotunneling. Dans ce régime, les deux scénarios ne devraient pas donner les mêmes caractéristiques expérimentales. Ainsi, nos observations semblent confirmer le scénario A (c'est-à-dire celui pour lequel les caractéristiques de transport sont dominées par la présence de l'atome d'azote et non pas par une transition singulet-triplet au niveau de la cage seule).

Enfin, aucun des deux scénarios ne permet d'expliquer simplement une séparation des lignes de cotunneling à champ nul, observée à droite du point de dégénérescence. Il faut, dans les deux cas, un ingrédient supplémentaire : une anisotropie magnétique du spin 3/2 de l'azote pour le scénario A ou prendre en compte l'interaction d'échange entre l'atome d'azote et les électrons de la cage de C_{60} pour le scénario B.

Pour conclure, j'ai résumé les observations expérimentales qui peuvent ou ne peuvent pas être expliquées pour chacun des deux scénarios dans le tableau 6.1. Au regard de celui-ci, c'est le scénario A qui semble être le plus convaincant.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

	Scénario A	Scénario B
dépendance des lignes d'effet tunnel séquentiel avec le champ magnétique	oui	oui
dépendance des lignes de cotunneling avec le champ magnétique	oui	oui sauf les lignes associées à la transition nommée D
séparation des lignes de cotunneling à champ nul ($V_g > V_g^D$)	oui (anisotropie)	oui (couplage des électrons de la cage de C_{60} à l'atome d'azote)
comportement non-linéaire des lignes de cotunneling en fonction du champ magnétique ($V_g > V_g^D$)	oui (anisotropie)	non

TABLE 6.1 *Comparaison des deux scénarios*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Conclusion et Perspectives

Conclusion

Dans ce manuscrit de thèse, j'ai présenté de quelle manière j'ai mis en oeuvre la technique d'électromigration pour réaliser des transistors à molécule unique. Nous avons repris la technique développée par *H.Park* [32] à laquelle nous avons ajouté une procédure basée sur une boucle de rétroaction rapide. Ceci, combiné à des paramètres de lithographie des échantillons optimisés, nous permet de fabriquer et caractériser des transistors à molécules uniques à l'intérieur d'un cryostat à dilution.

En combinant les grandes échelles d'énergie des dispositifs moléculaires avec des mesures à très basses températures, j'ai pu étudier des effets dans le domaine de la physique des électrons fortement corrélés qui n'étaient pas, ou difficilement, accessibles avec d'autres systèmes comme les boîtes quantiques semi-conductrice. Nos études impliquant des molécules de C_{60} ont mis en évidence un effet prédit théoriquement par *Nozières* et *Blandin* il y a trente ans : l'*effet Kondo sous-écranté*. De plus, grâce à un couplage intrinsèquement asymétrique entre la molécule et les électrodes, un de nos transistors présente une transition de phase quantique entre deux états fondamentaux de symétrie différente : un état singulet et un état triplet sous-écranté. Ces transitions, largement étudiées dans les matériaux macroscopiques (supraconducteurs, composés à fermions lourds...), n'avaient été mises en évidence qu'une seule fois dans une boite quantique [14] mais au prix d'efforts expérimentaux très importants (les auteurs rapportent une température électronique mesurée à 12 mK). Un transistor moléculaire, même s'il est beaucoup plus délicat à fabriquer, permet de travailler dans des gammes de température beaucoup plus accessibles ($T_{\text{él}} \leqslant 100\ mK$ suffit car l'énergie de charge ou la séparation entre les niveaux sont au moins dix fois supérieures à celles présentes dans une boîte quantique).

Le deuxième axe de ma thèse a porté sur l'étude d'un aimant moléculaire : $N@C_{60}$. Dans ce cas, ce ne sont plus les propriétés liées aux grandes échelles d'énergie de la molécule dont on veut tirer parti. Ce sont ses propriétés magnétiques qui nous intéressent pour développer une spintronique moléculaire et plus particulièrement un « *transistor de spin moléculaire* » [2]. Nous avons démontré la réalisation d'un transistor à base de cette molécule, puis nous avons mis en oeuvre deux types de spectroscopie magnétique pour le caractériser, une basée sur l'effet tunnel séquentiel et une autre basée sur l'étude des lignes de cotunneling. Nous avons ainsi

pu confirmer les observations expérimentales faites par *Grose et co.* [165] pour l'effet tunnel séquentiel. En revanche, notre interprétation théorique diffère de la leur : il nous semble qu'un deuxième scénario pourrait lui aussi expliquer ces résultats. Mais heureusement, il devrait être possible de départager ces deux scénarios (que j'ai nommé A et B dans ce manuscrit) grâce à nos mesures de cotunneling. Nous sommes en train de mener des calculs plus complets dans ce régime. Ceux-ci devraient nous permettre de conclure ce travail de manière plus tranchée.

Que ce soit pour la thématique fortes corrélations électroniques ou celle traitant de la spintronique moléculaire, les phénomènes physiques étudiés sont fondamentalement très riches et très intéressants. Il subsiste cependant un doute sur la nature exacte de la boîte quantique mesurée. Il est impossible de répondre à coup sûr à la question : sommes-nous entrain d'étudier la molécule déposée ou une bille d'or, une molécule de solvant ou un polluant quelconque ? Je dirais que c'est LE point faible de la technique d'électromigration. Pour s'assurer de la présence de l'objet désiré à l'intérieur d'un nanogap, différentes techniques ont été mises en oeuvre pour « *observer* » ce qui se déroule au niveau de cet interstice [38,74,100,183,184]. Mais, à priori, il est impossible de les mettre en oeuvre dans un réfrigérateur à dilution puisqu'elles requièrent toutes l'utilisation d'un microscope électronique en transmission. Nous avons donc choisi deux autres directions durant cette thèse :

- effectuer un dépôt in-situ de la molécule après la formation du nanogap. Ceci permet de le caractériser au préalable et ainsi d'être sûr qu'il ne contient aucun élément susceptible d'être confondu avec la molécule.
- étudier des molécules qui présentent des propriétés uniques, comme présenté dans le chapitre précédent l'aimant moléculaire $N@C_{60}$. Malheureusement, les propriétés intrinsèques de cette molécule ne sont pas assez marquées comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent.

Dans la suite, je présenterai donc rapidement les résultats préliminaires que nous avons obtenus concernant ces deux aspects. Tout d'abord, la technique, dite du « *filament chaud* », devrait nous permettre de déposer des molécules sur un échantillon quelconque après l'électromigration, y compris dans un réfrigérateur à dilution. Ensuite, je présenterai des mesures effectuées sur la molécule de $TbSr_2N@C_{80}$ qui semblent indiquer des caractéristiques très proches de celles mesurées à l'aide d'un magnétomètre à micro-SQUID [185–187].

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

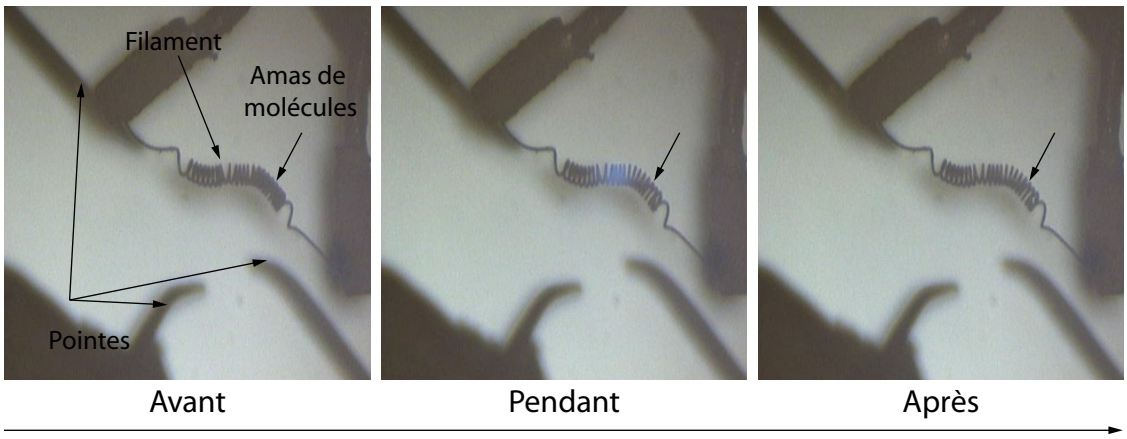


Figure 1 *Séquence d'images extraites d'une vidéo effectuée dans le testeur sous-pointes cryogénique, lorsqu'une impulsion est appliquée. On peut distinguer les trois pointes qui servent à la mesure du transistor ainsi que le filament. Avant l'impulsion, un amas de molécules est présent. A la fin de cette séquence, celui-ci n'est plus visible comme l'illustre l'image de droite.*

Technique du « filament chaud »

Plusieurs techniques de dépôt de molécules, compatibles avec l'utilisation d'un cryostat, ont déjà été rapportées [26,188]. Nous avons choisi une méthode beaucoup plus simple à mettre en oeuvre : un filament d'ampoule à incandescence est trempé pendant plusieurs dizaines de secondes dans une solution de $TTP\ Mn +$ toluène. Nous avons choisi un filament d'ampoule car le tungstène est un métal possédant une température de fusion très élevée, il y a donc peu de chance qu'il « pollue » le dépôt lorsqu'il est chauffé. Il faut de plus des molécules qui se déposent correctement sur le filament et qui, de préférence, résistent à des températures de plusieurs centaine de degrés Celsius. Le solvant, quant à lui, doit être suffisamment volatile pour s'évaporer, une fois les molécules sur le filament.

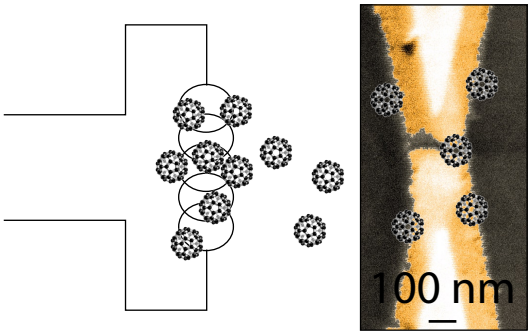


Figure 2 *Schéma de principe pour le dépôt de molécules en utilisant la méthode du filament chaud. Les échelles ne sont pas respectées.*

Le filament, connecté à un générateur de tension DC impulsionnel, est ensuite placé au-dessus (2-3 mm) de l'échantillon. La génération d'impulsion de quelques secondes ou millisecondes à ses bornes sublime ainsi les molécules présentes (voir figure 2). Cette technique de sublimation a déjà été mise en oeuvre pour étudier des films moléculaires ou réaliser des transistors à base de couche de molécules [189, 190]. Sur la figure 1, j'ai représenté une séquence d'images extraites d'une vidéo enregistrée dans le testeur sous-pointes cryo-

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

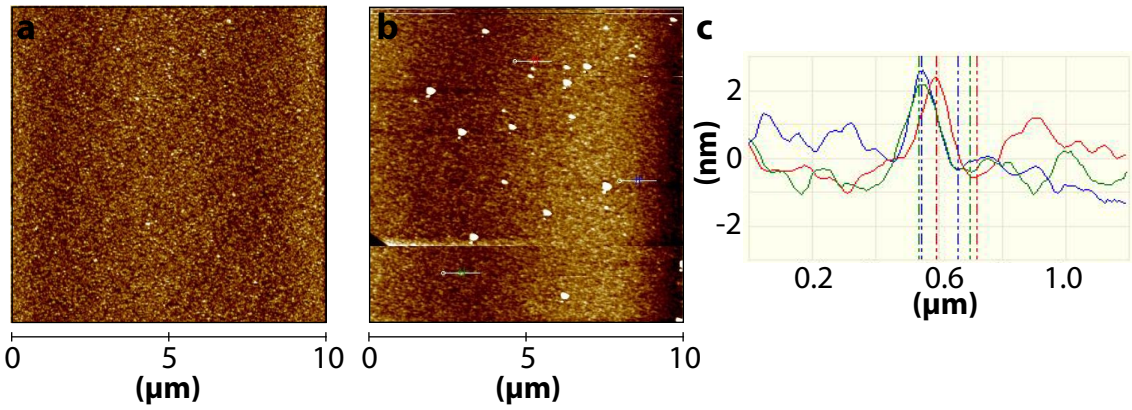


FIGURE 3 ***a*** *et* ***b*** *Images AFM d'une surface de wafer* Si/SiO_2 *avant et après cinq impulsions de tension d'amplitude* 5 V *aux bornes du filament. Le code couleur utilisé est de* 0 *nm (noir) pour* 5 *nm (blanc) ;* ***c*** *Coupes effectuées en différentes régions de la figure* ***b****.*

génique. Lorsqu'une impulsion d'une durée d'une seconde est appliquée, nous voyons que le dépôt de molécules, présent sur la première image, a disparu sur la dernière image, validant ainsi cette technique simple de sublimation in-situ.

Ceci n'est cependant pas suffisant pour garantir que le dépôt moléculaire est uniforme et surtout, sous la forme de molécules uniques et non d'agrégats. Pour vérifier cela, j'ai effectué des images AFM d'un substrat de Si/SiO_2 avant et après avoir appliqué des impulsions de tension aux bornes du filament (voir figure 3). La résolution latérale de cet instrument ne permet bien évidemment pas d'observer des molécules uniques, étant limitée par la convolution entre la taille de l'objet et le rayon de courbure de la pointe (qui peut facilement atteindre plusieurs dizaines de nanomètres). Néanmoins, nous pouvons remarquer de nombreux points présents sur la surface après le dépôt. Certains d'entre eux sont clairement des agrégats. En revanche, nous pouvons aussi distinguer des objets beaucoup plus petits. Les coupes, présentées sur la figure 3 **c**, montrent que ces « *petits objets* » ont tous la même hauteur (environ 2 *nm*). Sachant que l'utilisation de l'AFM permet d'obtenir une information précise sur la hauteur des objets mesurés, nous pouvons conclure que nous sommes très probablement en présence de molécules uniques, ou en tout cas, d'agrégats formés de seulement quelques molécules.

Malheureusement, ces dépôts n'étaient pas uniformes sur toute la surface de l'échantillon. Il n'était donc pas évident qu'une molécule se dépose au niveau d'une jonction. Pour vérifier que cette technique est applicable pour déposer une molécule unique dans un nanogap, j'ai réalisé des mesures de transport, à 4 K, pré et post sublimation, après la phase d'électromigration. Une séquence de mesures caractéristiques est présentée sur la figure 4. Après la réalisation du nanogap, celui-ci est caractérisé par les mesures de $I(V_{sd})$ et $I(V_g)$ (courbes rouges de la figure 4). Une impulsion DC est ensuite générée aux bornes du filament, sublimant ainsi les molécules. Les caractéristiques de transport de l'échantillon présentées sur la figure 4

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

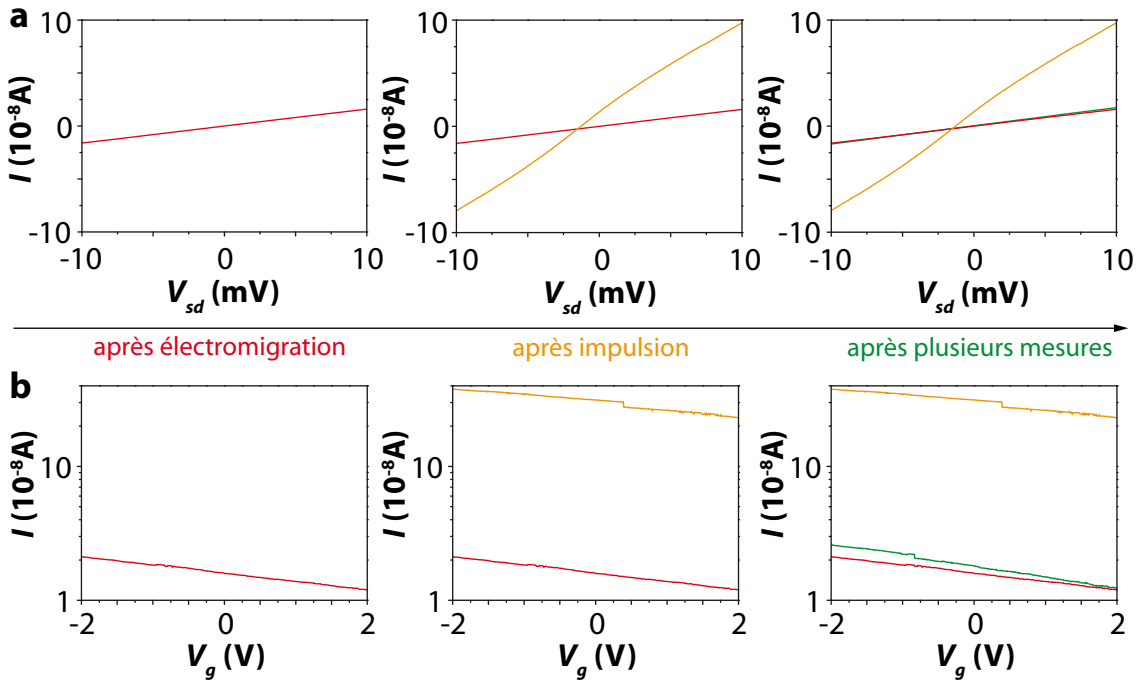


Figure 4 ***a*** *Courant en fonction de la tension source-drain ;* ***b*** *Courant en fonction de la tension de grille. Ces mesures ont été effectuées dans le testeur sous-pointe à 4K, juste après l'électromigration (courbes rouges), après avoir généré une impulsion sur le filament (courbes oranges) et après plusieurs mesures sur d'autres échantillons (courbes vertes).*

ont clairement évolué. L'amplitude du courant a augmenté d'un ordre de grandeur (courbe orange sur la figure 4 **b**) et une non linéarité est observée à faible tension de polarisation. J'ai ensuite enregistré les conductances de quinze autres nanogaps. Aucune modification notable des caractéristiques de transport n'est apparue. Quand j'ai voulu mesurer de nouveau le premier échantillon, la conductance de celui-ci était identique à celle mesurée avant l'impulsion. Ces mesures préliminaires semblent indiquer qu'une ou plusieurs molécules ont été déposées dans le nanogap, puis se sont échappées à cause des différentes manipulations.

Bien entendu, cette étude concernant le dépôt de molécules par la technique du *filament chaud* n'est pas suffisante pour valider rigoureusement ce procédé. En revanche, les pistes explorées semblent prometteuses. Pour effectuer une caractérisation plus poussée, il faudrait par exemple faire un dépôt de molécules sur une surface de saphir atomiquement plane et lithographiée. Ceci permettrait d'une part de s'affranchir de la rugosité de la silice pour avoir une meilleure résolution et d'autre part de pouvoir imager exactement la même région avant et après différentes impulsions. Il faut aussi envisager des mesures de transport plus nombreuses, plus systématiques et dans un environnement mieux filtré et moins sujet aux décharges électrostatiques que le testeur sous-pointes. Cela permettrait de démontrer qu'il est possible de fabriquer un transistor à molécule unique en utilisant le dépôt moléculaire post-électromigration

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

par une technique simple.

Etude de la molécule $TbSr_2N@C_{80}$

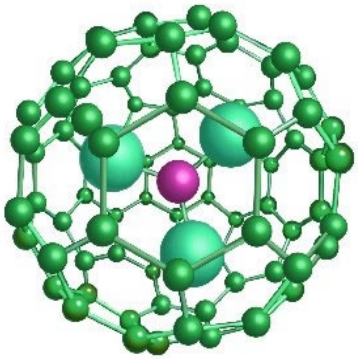


FIGURE 5 *Représentation de la molécule de $Tb@C_{80}$ utilisée. D'après Luna nanoWorks.*

Une deuxième piste, afin de s'affranchir de la question : est-ce bien une molécule ? mais surtout pour développer une véritable spintronique moléculaire, consiste à utiliser des molécules possédant des caractéristiques magnétiques uniques. Pour illustrer ceci, nous avons utilisé des molécules de $TbSr_2N@C_{80}$ qui appartiennent à la famille des endofullerènes comme le $N@C_{60}$. Elles ont été synthétisées par la compagnie *Luna nanoWorks*[3]. En réalité, cette molécule possède trois atomes métalliques (en vert clair sur la figure 5) reliés par un atome d'azote (en fuschia). Deux d'entre eux sont des atomes de strontium (Sr), le troisième est un atome de terbium (Tb). Les caractéristiques magnétiques de cette molécule sont fixées par l'atome de terbium. Il appartient à la famille des terres rares, possède un moment angulaire total J=6 (avec $\mathbf{J} = \mathbf{S} + \mathbf{L}$) et présente un couplage hyperfin très caractéristique entre le spin des électrons et les spins nucléaires [191]. Les caractéristiques magnétique de cette molécule sont présentées sur la figure 6 **a**. L'aimantation d'une poudre de $Tb@C_{80}$ a été mesuré dans l'équipe, en fonction du champ magnétique à l'aide d'un magnétomètre à micro-SQUID [185]. Voici comment interpréter ce type de mesures :

- augmentons la valeur du champ magnétique en partant de $B = -1.2\ T$.
- Au départ, toutes les molécules de la poudre se trouvent dans leur état magnétique fondamental, c'est-à-dire $J_z = -|J|$. L'aimantation totale est saturée à la valeur $-M_S$.
- Quand le champ magnétique atteint $0\ T$, nous nous trouvons au croisement entre les états $J_z = -|J|$ et $J_z = +|J|$ (figure 6 **b**). Une majorité des molécules transitent alors vers l'état $J_z = +|J|$ de part le retournement de l'aimantation par effet tunnel quantique [186, 187]. Ainsi, nous observons une augmentation de l'aimantation de la poudre. Elle n'est pas encore saturée à $+M_S$ car une partie des molécules n'a pas encore transité.
- Quand la valeur du champ magnétique a dépassé $0\ T$, l'aimantation ne peut plus se retourner par effet tunnel quantique. Elle le fait de manière directe (voir figure 6 **b**). Alors nous voyons que l'aimantation atteint doucement la valeur de $+M_S$, au fur et à mesure que les molécules restantes se retournent.

Le même raisonnement peut bien évidemment être appliqué si nous commençons par saturer l'échantillon à $B = +1.2\ T$. Ayant déterminé les caractéristiques de la molécule $TbSr_2N@C_{80}$,

3. http ://www.lunananoworks.com/

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

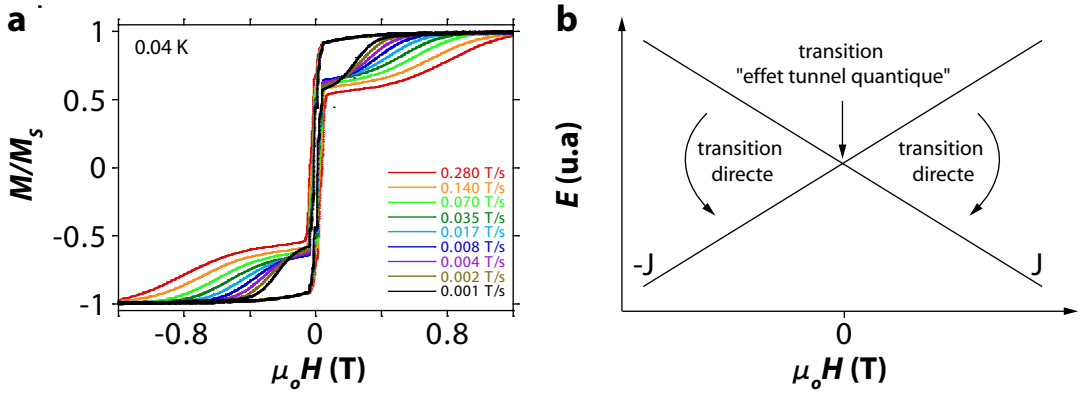


FIGURE 6 ***a*** *Aimantation d'une poudre de* $TbSr_2N@C_{80}$ *en fonction du champ magnétique. Ces mesures sont effectuées par Wolfgang Wernsdorfer avec un magnétomètre à micro-SQUID [185–187], à différentes vitesses de balayage et à* $T = 40\ mK$ *;* ***b*** *Diagramme Zeeman simplifié (sans prendre en compte l'effet des spins nucléaires et du couplage hyperfin, celui-ci divise chaque ligne en quatres lignes différentes et séparées d'une énergie d'environ* $200\ mK$*) de la molécule* $Tb@C_{80}$*. Il représente l'évolution de l'énergie des états* $J_z = +|J|$ *et* $J_z = -|J|$ *en fonction du champ magnétique. La transition entre ces états peut se faire par effet tunnel quantique ou de manière directe.*

nous avons ensuite essayé de les retrouver par des mesures de transport en l'introduisant dans un nanogap par la technique usuelle d'électromigration.

Sur la figure 7 **a**, j'ai représenté le diagramme de stabilité d'un transistor à base de $TbSr_2N@C_{80}$. Il a été fabriqué de manière identique aux autres échantillons que j'ai présenté dans ce manuscrit. L'énergie d'addition de ce dispositif vaut environ 100 meV et son facteur de couplage à la grille 0.03, il n'est donc pas possible de conclure de manière certaine quant à sa nature moléculaire. Sur la plage de tension de grille accessible, nous avons pu accéder à deux états de charge et donc deux diamants de Coulomb. Celui de droite possède une crête de Kondo à polarisation nulle. En balayant le champ magnétique, tout en fixant $V_{sd} \sim 0\ V$ et $V_g \sim 1\ V$, nous avons pu observer un important effet d'hystérésis comme décrit sur la figure 7 **b**. Les variations brutales de conductance (marquées par des flèches), ont lieu soit autour du champ nul, soit pour $|B| > 0.6\ T$. Elles semblent donc être reliées directement aux deux mécanismes présentés précédemment : retournement de l'aimantation par effet tunnel quantique ou retournement direct de l'aimantation. Cet hysteresis est donc une signature évidente du $TbSr_2N@C_{80}$.

En revanche le mécanisme physique qui relie la conductance à l'aimantation de la molécule n'est pas encore complètement clair. Il semblerait que la résonance Kondo présente dans le diamant de droite soit nécessaire à cette observation. Sur la figure 8 **a**, j'ai représenté la différence de conductance entre l'aller et le retour du champ magnétique (c'est-à-dire la différence

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

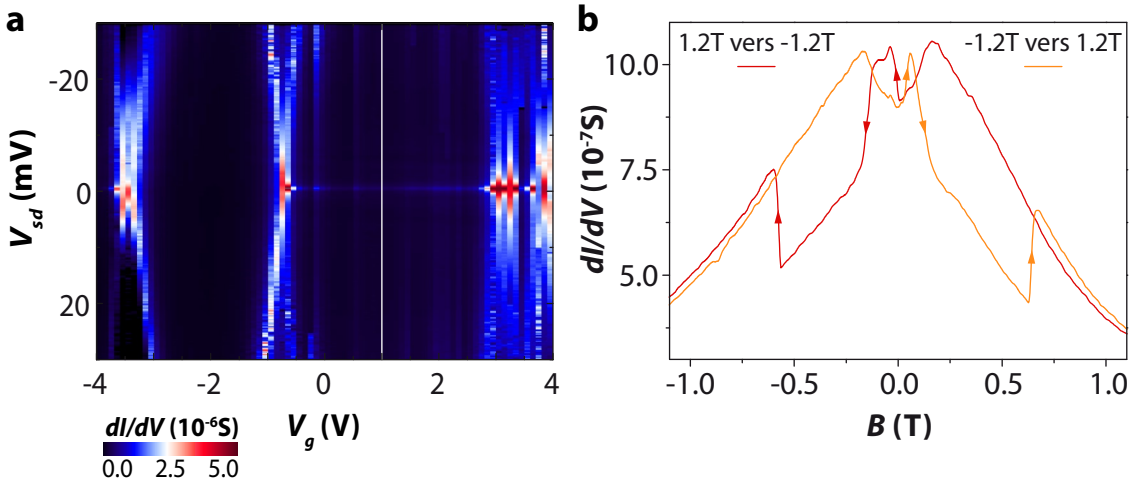


FIGURE 7 ***a*** *Conductance différentielle d'un échantillon à base de* $TbSr_2N@C_{80}$*, mesurée en fonction de* V_{sd} *et* V_g *;* ***b*** *Conductance différentielle en fonction du champ magnétique balayé des valeurs positives vers les valeurs négatives (courbe rouge) puis des valeurs négatives vers les valeurs positives (courbe orange). La tension de polarisation est fixée autour de* $0\ V$ *et la tension de grille au milieu de la crête Kondo (c'est-à-dire la position* $V_g \sim 1\ V$*, marquée par la ligne blanche du panneau* ***a****).*

entre les courbes rouge et orange de la figure 7 **b**) pour différentes valeurs de la tension V_g. Il apparaît clairement que cet hystérésis est beaucoup plus marqué lorsqu'une résonance Kondo est présente. La compétition entre l'effet Kondo et le retournement de l'aimantation par effet tunnel a été largement étudié de manière théorique [192–194]. Tous ces modèles prennent en compte une interaction « *directe* » entre le spin de la molécule et les électrons de conduction. Ils prédisent des comportements bien différents de l'effet Kondo de spin $S = 1/2$. Au contraire, si nous mesurons la conductance différentielle en fonction du champ magnétique et de la tension de polarisation (voir figure 8 **b**), nous retrouvons un diagramme très proche de ceux présentés dans le chapitre 5. La résonance Kondo se sépare en deux de manière quasi-linéaire, quand le champ magnétique est augmenté. Les pentes associées donnent un facteur $g = 2.6 \pm 0.2$. D'après ces mesures, la résonance Kondo semble jouer plutôt le rôle de détecteur : quand l'aimantation de la molécule change, elle agit comme un champ magnétique effectif qui agit sur la densité Kondo d'un autre objet qui pourrait être la cage de C_{80} ou une bille d'or...

Malheureusement cette étude n'a pas pu être terminée car l'échantillon n'a pas survécu à un quench d'une des bobines supraconductrices [4] causé par une coupure de courant. Mais l'observation d'un hystérésis magnétique dans un transistor à base de molécule n'avait jamais été réalisée. Cette direction semble ainsi très prometteuse pour le perfectionnement de

4. Toute cette étude a été réalisée dans un cryostat à dilution inversé (sionludi) possédant trois bobines supraconductrices, permettant de balayer le champ magnétique dans les trois directions de l'espace, à des vitesses pouvant atteindre plusieurs Tesla par seconde [185–187]

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

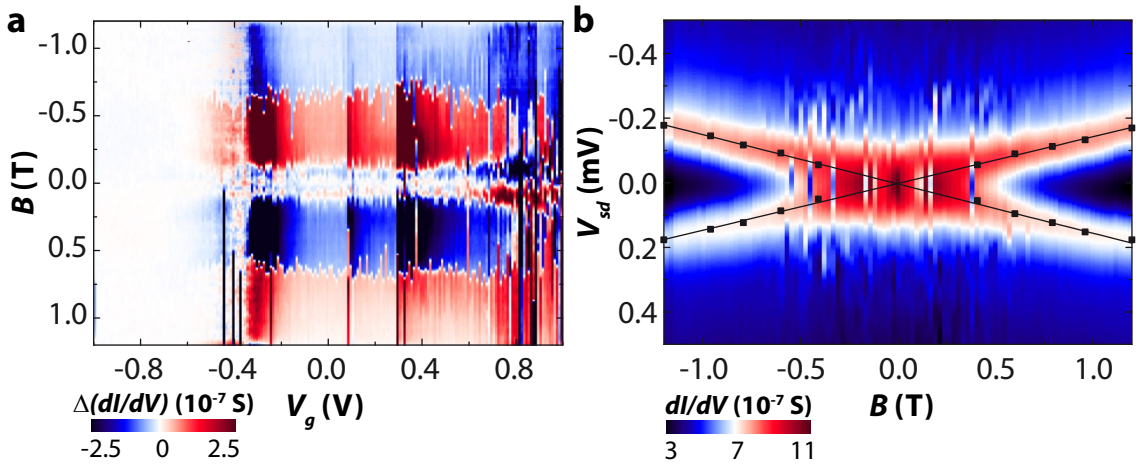


Figure 8 ***a*** *Différence des traces de champ magnétique aller et retour (identiques à celle présentée sur la figure 7* ***b****), pour différentes valeurs de la tension* V_g *;* ***b*** *Conductance différentielle en fonction du champ magnétique et de la tension* Vsd *et pour* $V_g = 1V$*. Les ajustements linéaires correspondent à un facteur de Landé* $g = 2.6 \pm 0.2$*.*

l'électromigration et le développement de la spintronique moléculaire. Son gros avantage par rapport à l'étude menée sur le $N@C_{60}$, est que le magnétisme de $TbSr_2N@C_{80}$ est beaucoup plus caractéristique (à cause notamment de l'influence des spins nucléaires). En revanche de nombreuses questions restent en suspens. Quelle est la relation exacte entre aimantation et conductance ? Si l'effet Kondo sert effectivement de détecteur, à quel objet est associé la résonance Kondo ? Quel est l'influence du transport d'électrons sur le magnétisme de la molécule ? De nombreuses réponses devraient pouvoir être apportées en menant une étude sur d'autres échantillons et surtout en balayant le champ magnétique dans les trois directions de l'espace. Mais au delà de toutes ces interrogations, le véritable challenge expérimental réside dans l'observation du couplage hyperfin entre les spins électroniques et les spins nucléaires. Ceci apporterait la preuve irréfutable que le transport a bien lieu à travers une molécule unique et démontrerait la possibilité de mesurer le retournement d'un spin unique...

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Annexe A

Détection synchrone avec ADwin

```
" Goal of the program : generating bit a bit voltage ramps and performing a lock-in detection at the same time with others fixed voltages

"input : ' ramp_speed,ramp_begin, ramp_end, timecste, freq, sampling, amplitude of reference

"output : 'in-phase component FIFO, quadrature component FIFO, voltage generated FIFO on P2_DAC(2,1), all FIFO errors and empty elements, flag to determine the end of the ramp

#include ADwinPRO_ALL.INC
#define PI 3.14159265359
#define 2_PI 6.28318530718
#define process_delay 2000

dim phi, in as float
dim c, c0, c1, c2, c3, c4, c5, c6, c7, c8, c9,c10 as float ' cos filter chain
dim s, s0, s1, s2, s3, s4, s5, s6, s7, s8, s9, s10 as float ' sin filter chain
dim data_1[100003] as float as fifo ' fifo to send in-phase component to computer, size must be of the form 4*a+3 (a>=0)
dim data_2[100003] as float as fifo ' fifo to send quadrature component to computer, size must be of the form 4*a+3 (a>=0)
dim data_3[100003] as float as fifo ' fifo to send voltage generated to computer, size must be of the form 4*a+3 (a>=0)
dim cos_tab [100000] as float
dim sin_tab [100000] as float
dim cos_tab_ref [100000] as long
dim step_oscil, step_const, step_ramp, cste, free_fifo_1, free_fifo_2, free_fifo_3, step_sampling as long 'only inside ADbasic program
dim i, j, k, l as long 'only inside ADbasic program
dim ramp_speed, ramp_beginning, ramp_end, timecste, freq, sampling, kappa, amplitude, voltage_1, voltage_2, voltage_3 as float 'external parameters
dim gene as float 'only inside ADbasic program
dim valtens, diff as float 'debugging value
```

```
"FUNCTION"

FUNCTION value(output) AS FLOAT

dim check as float

if (output = Par_1) then check=cste/32768*10-10 endif
if (output = Par_2) then check=voltage_1 endif
if (output = Par_3) then check=voltage_2 endif
if (output = Par_4) then check=voltage_3 endif

value=check

ENDFUNCTION

"PROGRAMM"

init :

Par_31=0 ' initialization of the end variable
PROCESSDELAY = process_delay
p2_start_convf(1, 1) ' initializing ADC
FIFO_CLEAR(1) 'clear fifo number 1
FIFO_CLEAR(2) 'clear fifo number 2
FIFO_CLEAR(3) 'clear fifo number 3
i=1 'initializing flag for oscillation
j=1 'initializing flag for number of process cycle per bias step
k=0 'initializing flag for number of bias step
l=1 'initializing flag for number of sampling step
par_21=0 'initializing flag for empty slots in FIFO(2)
par_22=0 'initializing flag for empty slots in FIFO(2)
par_23=0 'initializing flag for empty slots in FIFO(3)
par_24=0 'initializing flag for errors in FIFO(1)
par_25=0 'initializing flag for errors in FIFO(2)
par_26=0 'initializing flag for errors in FIFO(3)
ramp_beginning=FPar_1 'in V
ramp_end=FPar_2 'in V
ramp_speed=Fpar_3 'in V/s
timecste=Fpar_4 'in s
sampling=Fpar_5 'in count/s
freq=Fpar_6 'in HZ
cste=ramp_beginning 'initializing bias cste
amplitude=Fpar_7 'amplitude of reference in V
voltage_1=Fpar_8
voltage_2=Fpar_9
voltage_3=Fpar_10
```

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

```
c0 = 0 : c1 = 0 : c2 = 0 : c3 = 0 : c4 = 0 : c5=0 : c6=0 : c7=0 : c8=0 : c9=0 : c10=0 ' initializing numeric filter
s0 = 0 : s1 = 0 : s2 = 0 : s3 = 0 : s4 = 0 : s5=0 : s6=0 : s7=0 : s8=0 : s9=0 : s10=0
step_const=(0.00030517578125/ramp_speed)/(process_delay*3.3e-9) 'number of process cycle before changing bias cste value
step_oscil = 1/(process_delay*3.3e-9*freq) 'number of process cycle to generate a complete cos period
step_ramp =(ramp_end-ramp_beginning)/0.00030517578125 'number of bias step
step_sampling = (1/sampling)/(process_delay*3.3e-9) 'number of process cycle beetween each acquired point
par_27=step_const
par_28=step_oscil
par_29= step_ramp
par_30=step_sampling

event :

' Calculate reference

if (i > step_oscil) then
i = 1
endif
cos_tab[i]= cos(2_PI /step_oscil* i) 'generating cos
sin_tab[i]= sin(2_PI / step_oscil * i) 'generating sin
cos_tab_ref[i]=(cos_tab[i]/10*amplitude)*32768 'generating reference

' Calculate bias cste

if (j > step_const) then
j = 1
if ((ramp_end-ramp_beginning)>0) then k=k+1 else k=k-1 endif
endif
cste=(ramp_beginning/10*32768+32768)+k

' Check to see if the end of the ramp is achieved

if (ABS(k-step_ramp)=0) then
k=0
END
endif

' Output

gene=cos_tab_ref[i]+(32768*value(1)/10+32768)
P2_DAC(2,1,gene) 'generating voltage on output 1
P2_DAC(2,2,(value(2)/10*32768+32768)) 'generating voltage on output 2
P2_DAC(2,3,(value(3)/10*32768+32768)) 'generating voltage on output 3
```

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

```
P2_DAC(2,8,(value(8)/10*32768+32768)) 'generating voltage on output 8

'Display output

fpar_21=value(1)
fpar_22=value(2)
fpar_23=value(3)
fpar_24=value(8)

' Read analog signal

P2_wait_eocf(1, 1) ' wait for end of conversion
in = -(1 - 2*p2_read_ADCF_sconv24(1,1)/ 16777215) ' scale to [-1, 1] on 24 bits

' Multiply by cos and sin

c0 = in * cos_tab[i] : s0 = in * sin_tab[i]

' Fourth order low-pass filter

kappa=(PROCESSDELAY * 3.33333e-9/timecste)/(1+(PROCESSDELAY * 3.33333e-9/timecste))
'dt/tau/(1+dt/tau) necessary for numeric filters
c1 = kappa*c0 + (1-kappa)*c1 : s1 = kappa*s0 + (1-kappa)*s1
c2 = kappa*c1 + (1-kappa)*c2 : s2 = kappa*s1 + (1-kappa)*s2
c3 = kappa*c2 + (1-kappa)*c3 : s3 = kappa*s2 + (1-kappa)*s3
c4 = kappa*c3 + (1-kappa)*c4 : s4 = kappa*s3 + (1-kappa)*s4

' Output result

fpar_25 = 2*c4 : fpar_26 = 2*s4

'writing datas in fifos
if (l>=step_sampling) then
free_fifo_1 = FIFO_EMPTY(1) : par_21 = free_fifo_1 'check if there are empty slots in fifo1
free_fifo_2 = FIFO_EMPTY(2) : par_22= free_fifo_2 'check if there are empty slots in fifo2
free_fifo_3 = FIFO_EMPTY(3) : par_23= free_fifo_3 'check if there are empty slots in fifo3
if (free_fifo_1 >0) then
data_1 = (2*c4/(-Fpar_11))/(Fpar_7*Fpar_12)
else
par_24 = par_24 + 1
endif
if (free_fifo_2 >0) then
data_2 = (2*s4/(-Fpar_11))/(Fpar_7*Fpar_12)
else
par_25 = par_25 + 1
endif
if (free_fifo_3 >0) then
```

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

```
data_3 = (cste/32758*10-10)*Fpar_12
else
par_26 = par_26 + 1
endif
l=1
endif

'incrementing flags

inc (i)
inc (j)
inc (l)

finish :

i=1
k=1
Par_31=123456 ' end variable is set to 123456 to confirm the end of both ramps
```

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

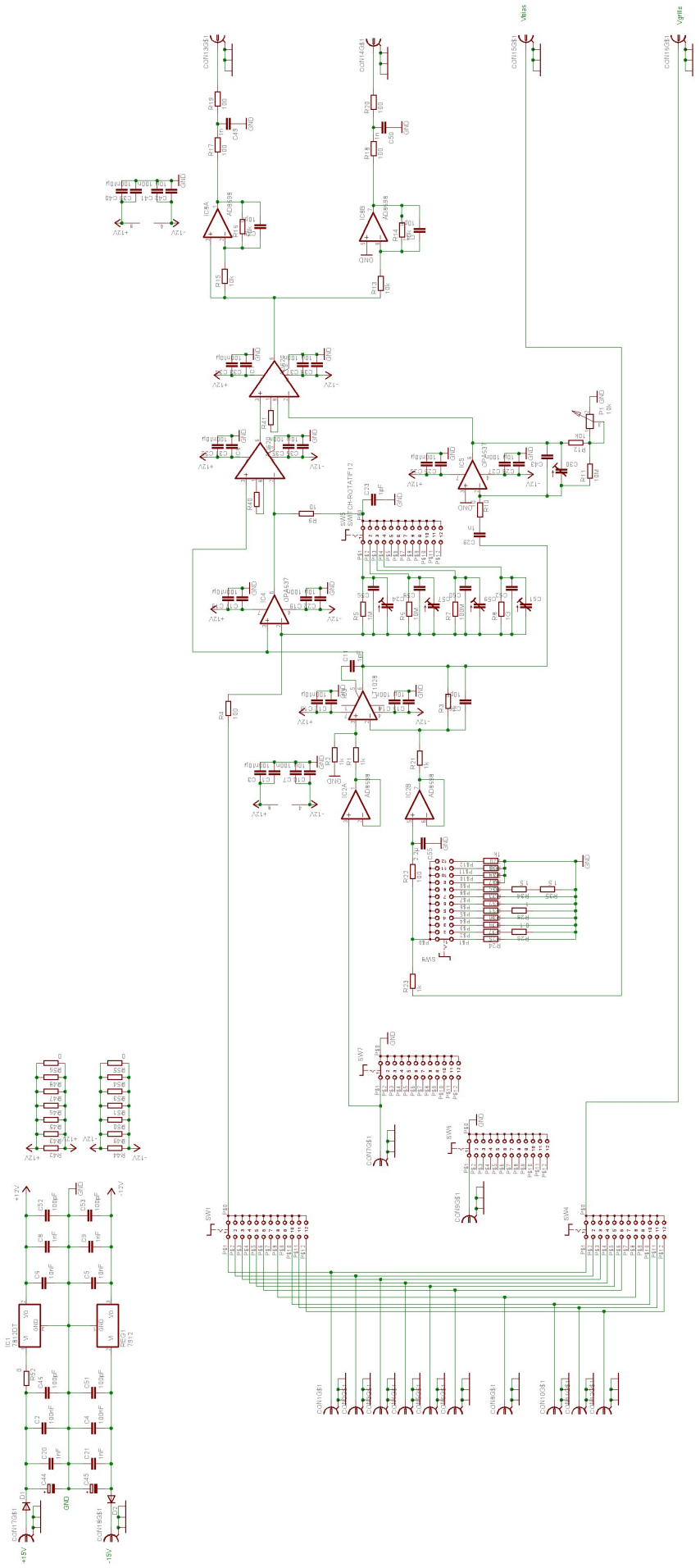
tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Annexe B

Schéma convertisseur I-V

Le schéma du convertisseur courant-tension à polarisation différentielle étudié dans le chapitre 3.5, est présenté à la page suivante.



tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Annexe C

Les amplificateurs de courant utilisés

Les photos des trois amplificateurs de courant présentés dans le chapitre 3.5 sont regroupées dans cette annexe

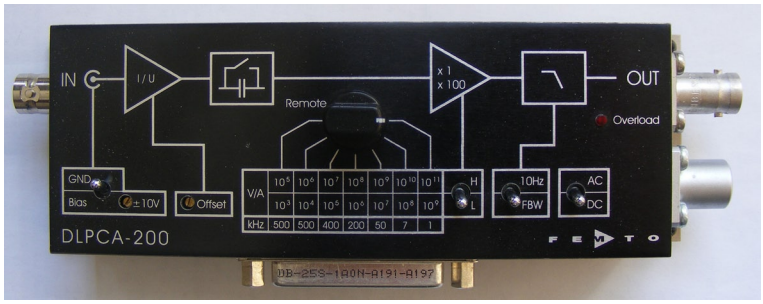


FIGURE C.1 *amplificateur modèle DLPCA-200 de la marque Femto*

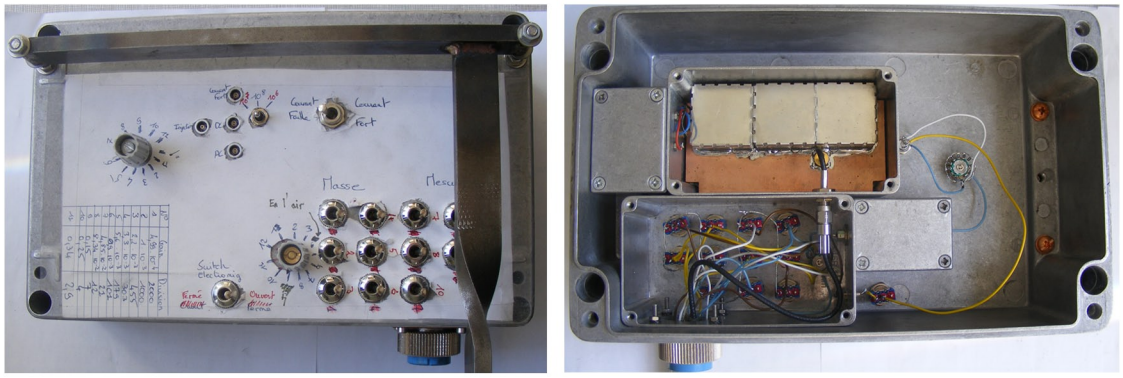


FIGURE C.2 *amplificateur développé à l'institut Néel avec une architecture classique*

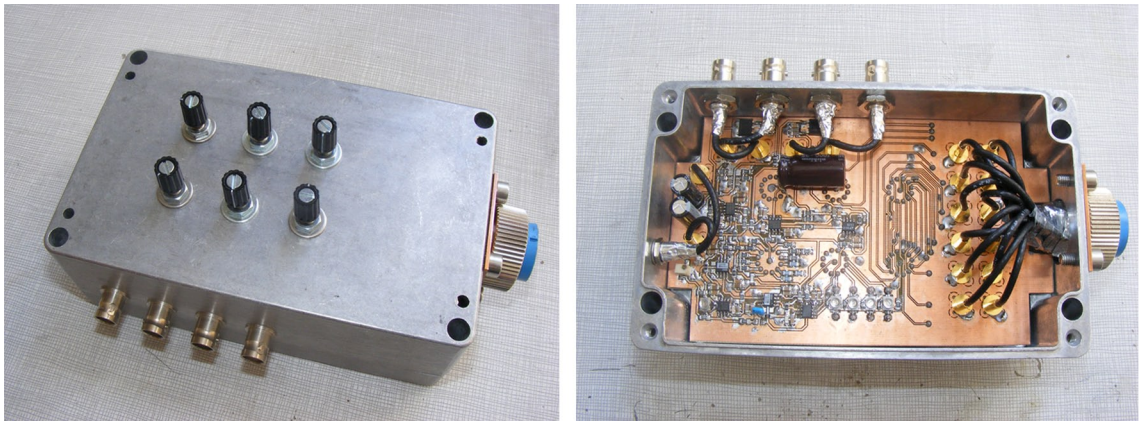


FIGURE C.3 *amplificateur développé à l'institut Néel avec une architecture à polarisation différentielle*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Annexe D

Mesures supplémentaires

D.1 chapitre 5

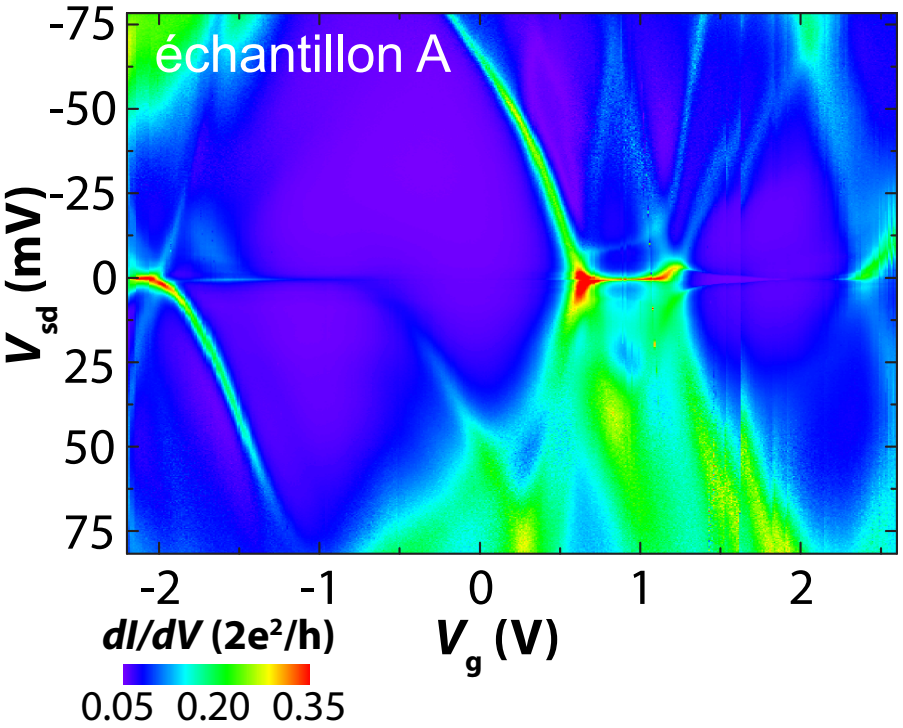


FIGURE D.1 *Diagramme de stabilité complet de l'échantillon A. Il a été mesuré à $T = 35\ mK$ et $B = 0\ T$.*

D.2 chapitre 6

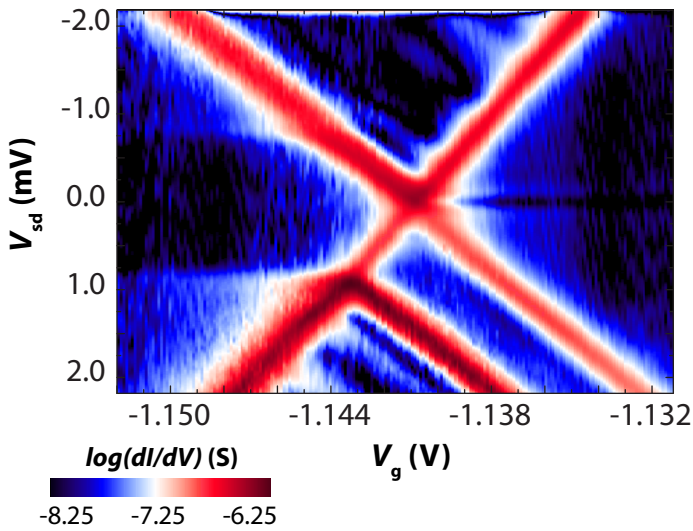


FIGURE D.2 *Diagramme de stabilité de l'échantillon à base de $N@C_{60}$. Il a été mesuré à $T = 35\ mK$ et $B = 0\ T$ après un changement inexpliqué de l'échantillon.*

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Vol 453|29 May 2008|doi:10.1038/nature06930

LETTERS

Quantum phase transition in a single-molecule quantum dot

Nicolas Roch[1], Serge Florens[1], Vincent Bouchiat[1], Wolfgang Wernsdorfer[1] & Franck Balestro[1]

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Quantum criticality is the intriguing possibility offered by the laws of quantum mechanics when the wave function of a many-particle physical system is forced to evolve continuously between two distinct, competing ground states[1]. This phenomenon, often related to a zero-temperature magnetic phase transition, is believed to govern many of the fascinating properties of strongly correlated systems such as heavy-fermion compounds or high-temperature superconductors[1]. In contrast to bulk materials with very complex electronic structures, artificial nanoscale devices could offer a new and simpler means of understanding quantum phase transitions[2,3]. Here we demonstrate this possibility in a single-molecule quantum dot, where a gate voltage induces a crossing of two different types of electron spin state (singlet and triplet) at zero magnetic field. The quantum dot is operated in the Kondo regime, where the electron spin on the quantum dot is partially screened by metallic electrodes. This strong electronic coupling between the quantum dot and the metallic contacts provides the strong electron correlations necessary to observe quantum critical behaviour. The quantum magnetic phase transition between two different Kondo regimes is achieved by tuning gate voltages and is fundamentally different from previously observed Kondo transitions in semiconductor and nanotube quantum dots[4,5]. Our work may offer new directions in terms of control and tunability for molecular spintronics[6].

Quantum dots seem to be ideal devices in which to observe quantum phase transitions. First, such gate-tuneable artificial atoms offer a high degree of control by means of simple gate electrostatics. Second, owing to the nanometric confinement of the electrons, they display relatively high energy scales that allow the observation of interesting quantum phenomena at accessible temperatures. Finally, the coupling between the quantum dot and the electronic reservoirs (transport probes) produces tunnelling events that can fundamentally alter the discrete energy levels of the dot, changing them into complicated many-body wave functions. One well-studied situation in nanoscale devices (although not classified as a quantum transition) in which the interplay of these three effects is clear occurs when a single unpaired spin with $S = 1/2$ characterizes the ground state of the quantum dot. When conducting electrons move to and from the nanostructure, causing the tiny magnetic moment of the dot to alternate, a progressive screening of the atomic spin occurs, in complete analogy to the well-known Kondo effect in solids containing magnetic impurities[7,8].The Kondo effect in quantum dots is then observed as zero-bias conductance resonance[9,10], associated with the entangled state of electrons in the electronic reservoirs and in the dot, and displays a high degree of universality.

For quantum dots with even occupancy it is possible to tune the magnetic ground state of the dot between a spin-0 singlet and spin-1 triplet. Electronic tunnelling can then subtly affect the fate of the magnetic state of the quantum dot: when the singlet–triplet splitting is eventually brought to zero, the simple level crossing of the two spin states becomes a true zero-temperature quantum phase transition. When only one electronic fluid participates in the Kondo effect[2,3], a spin-1 quantum dot will be partially compensated, so that the full many-body ground state evolves between different entropy states, presenting singularities at the quantum critical point (Fig. 1a). Conversely, the opening of a second screening channel[11,12] will quench the remaining entropy, and the absence of obvious symmetry breaking generically leads to a transition being avoided[13,14].

Single-molecule quantum dots inserted in a nanoscale constriction present three features key to the observation of such sharp quantum phase transitions. First, owing to their asymmetric tunnelling geometry, a predominant single screening channel should be expected. Second, previous investigations have demonstrated large Kondo temperatures[15]. Third, as we discuss below, a gate-voltage dependence of the singlet–triplet gap for zero magnetic field can be introduced by means of a local gate[15] underneath the nanogap, which allows precise tuning of the magnetic levels of the quantum dot. Combining these three crucial requirements in a single experiment opens new possibilities for the precise control of spin states in molecular nanostructures. Other than in the realization of interesting quantum many-body effects in quantum dots, our results may also be relevant in understanding quantum criticality in correlated bulk materials[1].

We used the electromigration technique[16] (see Methods) to construct a single-molecule transistor, shown in Fig. 1b. Here we report on a full experimental study of transport measurements in terms of bias voltage V_b, gate voltage V_g, temperature T ($35\,\mathrm{mK} < T < 20\,\mathrm{K}$) and magnetic field B up to 8 T. Statistical evidence that transport takes place when we use a C_{60} molecule is provided in the Supplementary Information, together with several conductance characteristics obtained for different samples.

The general features of the single-molecule quantum dot are presented in Fig. 1c, which shows a large-scale, two-dimensional map of the differential conductance $\partial I/\partial V$ as a function of V_b and V_g at $T = 35\,\mathrm{mK}$ and $B = 0$. The distinct conducting and non-conducting regions are typical signatures of a single-molecule transistor[17]. We present measurements over two distinct Coulomb diamonds indicated by 'odd' and 'even' charge states. The sharp high-conductance ridge in the odd charge state at zero bias is clearly associated with the usual spin-1/2 Kondo effect[9,10]; detailed studies are reported in the Supplementary Information.

Henceforth we focus on the even charge state. The two-electron states can be described by their total spin S and spin projection m, and are denoted $|S, m\rangle$. The ground state of the system can thus be either a spin singlet $|0, 0\rangle$, with energy E_S, or a spin triplet, with energy E_T, described by the three states $|1, 1\rangle$, $|1, 0\rangle$ and $|1, -1\rangle$. These triplet states are degenerate for $B = 0$ but are split by the Zeeman effect, with an energy shift of $\Delta E_T = mg\mu_B B$ for each state $|1, m\rangle$, where g is the

[1]Institut Néel, CNRS and Université Joseph Fourier, BP 166, 38042 Grenoble cedex 9, France.

©2008 Nature Publishing Group

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

g-factor and μ_B is the Bohr magneton. Figure 1d presents a precise low-bias $\partial I/\partial V$ map of the even region inside the dotted rectangle of Fig. 1c. This clearly displays two distinct regions, which (in anticipation of our results) we associate with the singlet and triplet ground states. The possibility of gate-tuning the singlet–triplet splitting $E_T - E_S$ was demonstrated previously both for lateral quantum dots[18] and carbon nanotubes[19], and may originate in an asymmetric coupling of the molecular levels to the electrodes[20]. The magnetic states cross sharply at a critical gate voltage $V_g^c \approx 1.9$ V.

In the singlet region, a finite-bias conductance anomaly appears when V_b coincides with $E_T - E_S$; this is due to a non-equilibrium Kondo effect involving excitations into the spin-degenerate triplet. This effect was recently studied in a carbon-nanotube quantum dot in the singlet state[21] (see Supplementary Information). In the triplet region, two kinds of resonance are observed: a finite-bias $\partial I/\partial V$ anomaly, which is interpreted as a singlet–triplet non-equilibrium Kondo effect that disperses like $E_S - E_T$ in the V_g–V_b plane, and a sharp, zero-bias $\partial I/\partial V$ peak, which is related to a partially screened spin-1 Kondo effect[22], as indicated by the narrowness of the conductance peak.

To precisely identify these spin states, and justify our analysis in the framework of quantum criticality near the singlet–triplet crossing point, we present a detailed magneto-transport investigation of the even region. Owing to the high g-factor ($g \approx 2$) of C_{60} molecules, it is easy to lift the degeneracy of the triplet state for a C_{60} quantum dot using the Zeeman effect (see Supplementary Information). Figure 2b, d displays the evolution of the different conductance anomalies in the even region.

Figure 2b shows $\partial I/\partial V$ as a function of B and V_b for a constant gate voltage V_g chosen in the singlet region. A Zeeman-induced transition from the singlet state $|0,0\rangle$ to the lowest-m triplet state $|1,-1\rangle$ occurs as the magnetic field is increased (Fig. 2a), and is demonstrated by the clear level crossing in the conductance map. The splitting of the triplet is also apparent, and the various spectroscopic lines are consistent with the spin selection rules at both low and high magnetic field, where $|0,0\rangle$ and $|1,-1\rangle$ are the respective ground states.

In Fig. 2d we investigate the gate-induced singlet–triplet crossing for constant magnetic field. In the singlet region, the Zeeman-split triplet states are clearly seen as three parallel lines, and the transition lines from the ground state $|1,-1\rangle$ at higher gate voltage are in agreement with the energy levels depicted in Fig. 2c, confirming the singlet to triplet crossing inside the even Coulomb diamond. We note the absence of a large enhancement of the zero-bias conductance at the singlet–triplet crossing in Figs 1d and 2b. Such features were, however, observed in previous experiments of vertical semiconductor quantum dots[4], where a field-induced orbital effect can be used to make the non-degenerate triplet coincide with the singlet state, leading to a large Kondo enhancement of the conductance that is intimately related to the existence of two screening channels[23]. In carbon nanotubes[5], the Zeeman effect dominates over the orbital effect, so the transition involves the lowest-m triplet state only and Kondo signatures arise from a single channel, as in the case of well-balanced couplings of the two orbital states in the quantum dot to the electrodes[24]. The lack of either type of singlet–triplet Kondo effect in our data indicates that the predominant coupling is between a single screening channel and one of the two spin states of the single-molecule quantum dot, leading to a Kosterlitz–Thouless quantum phase transition at the singlet–triplet crossing, as predicted by the theory[2,3]. Although the peculiar magnetic response associated with this transition is not directly accessible in our scheme, we demonstrate that very specific characteristics of the Kosterlitz–Thouless transition can be observed in transport. The basic factor in the

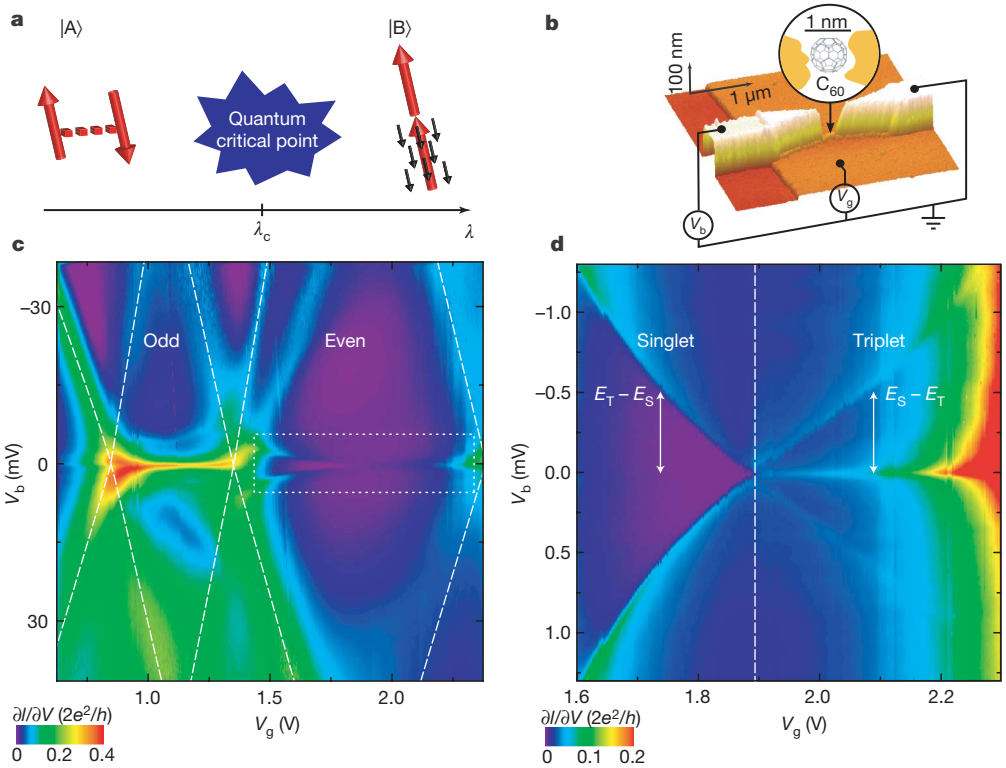


Figure 1 | Quantum phase transition, device and conductance characteristics. **a**, Quantum phase transition: a quantum state $|A\rangle$ can be driven by a non-thermal external parameter λ to another quantum state $|B\rangle$ with a different symmetry, passing through a critical point at $\lambda = \lambda_c$. In our single-molecule quantum dot device, $|A\rangle$ is a singlet state and $|B\rangle$ is a triplet state that is partially screened by one conduction electron channel, represented by black arrows. **b**, Atomic-force-microscope micrograph of the device: gold nanowire over an Al/Al_2O_3 gate, with a C_{60} molecule trapped in the nanogap formed during the electromigration. **c**, Colour map over two Coulomb diamonds of the differential conductance $\partial I/\partial V$ (in units of $2e^2/h$, where h denotes Planck's constant) as a function of bias voltage V_b and gate voltage V_g at $T = 35$ mK and $B = 0$. **d**, Detail of the differential conductance in the dotted white rectangle in **c**, showing the singlet to triplet spin transition.

©2008 Nature Publishing Group

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

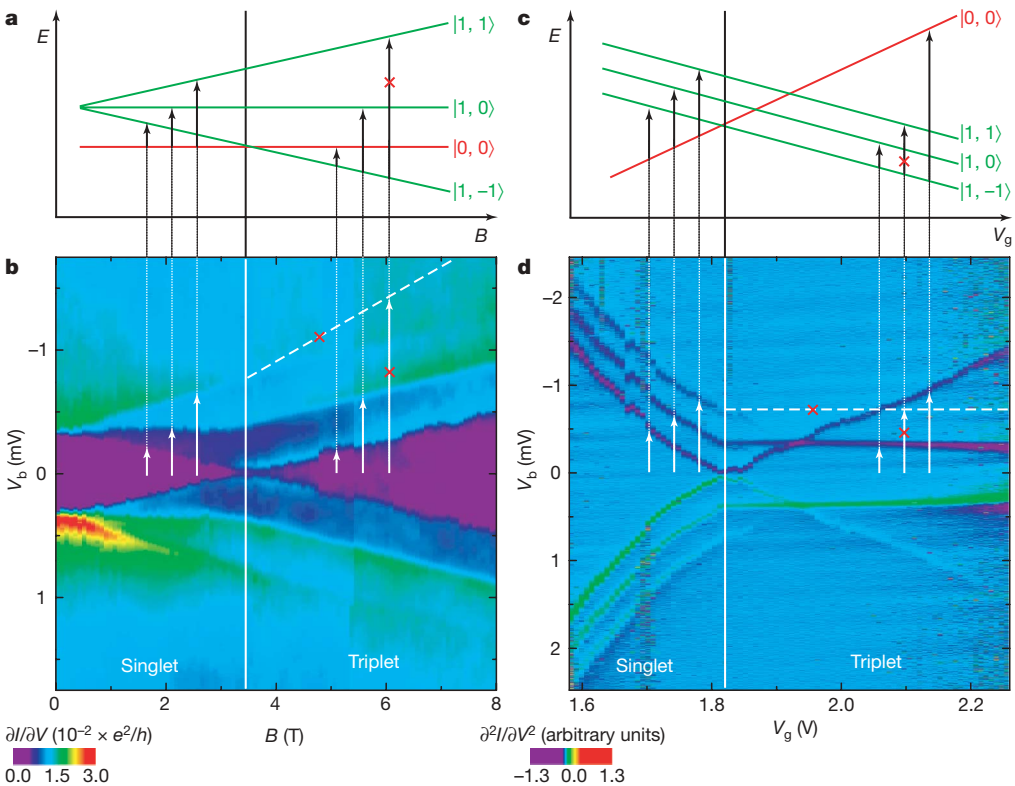


Figure 2 | Magnetic field and gate-induced singlet–triplet transition. **a**, Transition from singlet state $|0,0\rangle$ to lowest-m triplet state $|1,-1\rangle$ induced by the Zeeman effect. **b**, $\partial I/\partial V$ measurements as a function of B and V_b at fixed gate voltage and temperature $T = 35$ mK. The crossed-out dashed line and arrow indicate that second-order spin-flip processes with $\Delta m = 2$ are not observed; see also **a**. **c**, Transition from singlet state $|0,0\rangle$ to lowest-m triplet state $|1,-1\rangle$ induced by the gate voltage at constant magnetic field. **d**, $\partial^2 I/\partial V^2$ measurements as a function of V_g and V_b for fixed magnetic field $B = 3$ T and temperature $T = 35$ mK. The crossed-out line and arrow indicate the same thing as in **b**; see also **c**. Owing to lower contrast in the triplet region, we plot $\partial^2 I/\partial V^2$ here to improve the visibility of the data.

following discussion is that the singlet and triplet states fully dissociate into two independent spin-1/2 units near the Kosterlitz–Thouless transition, undergoing distinct Kondo screening processes.

Figure 3b shows the conductance map for gate voltages close to the critical value V_g^c, where singlet and triplet states are tuned to coincide for $B = 0$. We notice that a sharp conductance dip forms on the singlet side of the transition, in contrast to the shallow minima observed in previous experiments for two-level quantum dots in the singlet regime[18,19,25]. On the triplet side, we recognize the narrow zero-bias resonance of the spin-1 Kondo effect with a small Kondo temperature $T_{K,1}$. As the singlet–triplet splitting decreases on either side, the anomalous finite-bias features previously discussed

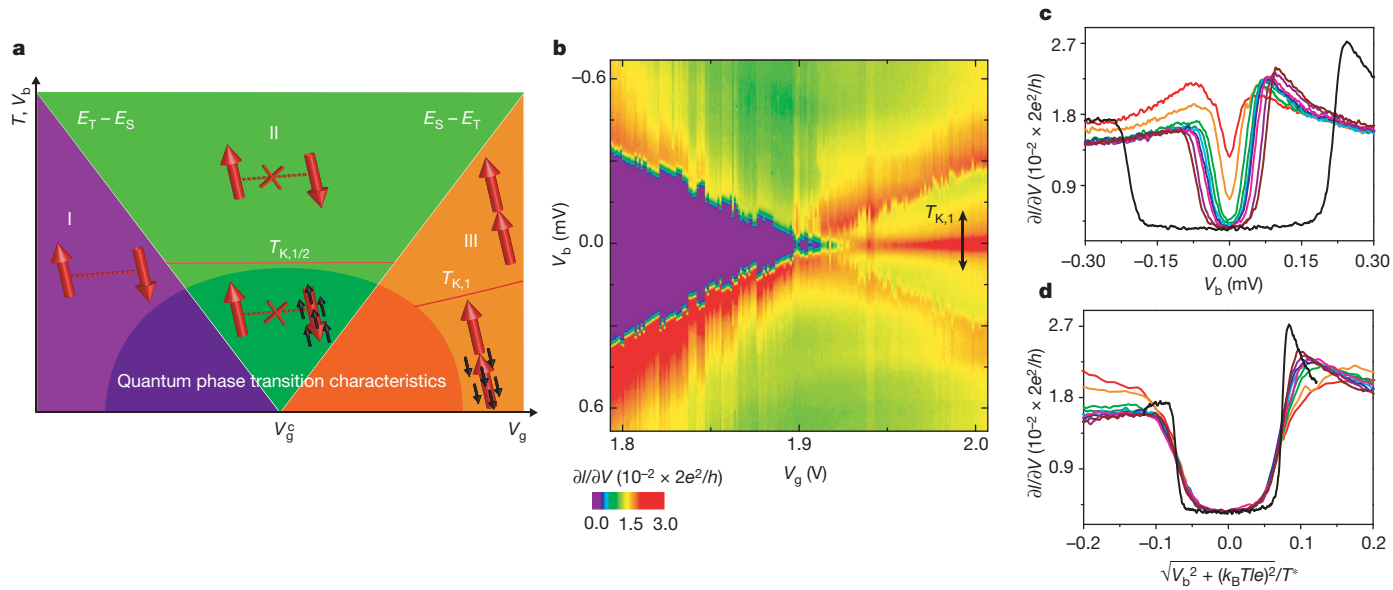


Figure 3 | Singlet–triplet quantum phase transition and universal scaling. **a**, Phase diagram as a function of V_g and V_b (or T): we identify regions according to whether V_b (or T) lies above the singlet–triplet splitting $|E_T - E_S|$. The effective spin states of the quantum dot are represented by large red arrows and screening electrons are represented by smaller, black arrows. The dotted line between the spins in region I indicates a strongly bound singlet state. In region II the two spin states decouple from each other (indicated by a crossed-out dotted line), and the spin that is more strongly coupled to the leads is fully screened by means of a spin-1/2 Kondo effect associated with the large Kondo temperature $T_{K,1/2}$. In region III the ground state of the quantum dot is a spin-1 triplet and experiences incomplete screening associated with the Kondo temperature $T_{K,1}$. **b**, Colour map of the differential conductance $\partial I/\partial V$ as a function of V_b and V_g for $T = 35$ mK and $B = 0$ T, close to the singlet–triplet transition. **c**, Differential conductance for different values of $V_g < V_g^c$, close to (inverse Kondo effect exhibiting a resonant dip) and far from (U-shaped curve) the transition point. **d**, Scaling analysis of the data in **c**, with respect to the singlet binding energy $k_B T^*$.

©2008 Nature Publishing Group

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

smoothly merge to form a broad resonance related to a second, much larger, Kondo temperature $T_{K,1/2}$. Theoretical calculations[2] indicate that the physics of the critical point can be described in terms of one molecular level undergoing a standard spin-1/2 Kondo effect while the remaining spin-1/2 unit in the dot remains decoupled from the electrodes (as long as a second screening channel can be neglected).

The phase diagram in Fig. 3a depicts the proposed model of the singlet–triplet phase transition. By examining the temperature dependence of the conductance in the different regions shown in this plot, we can gain valuable insights into the interpretation in terms of a Kosterlitz–Thouless transition. In region I of Fig. 3a we identify two different regimes. Far from the transition point, that is, when the splitting $E_T - E_S$ exceeds the Kondo energy $k_B T_{K,1/2}$, where $T_{K,1/2}$ is the spin-1/2 Kondo temperature and k_B denotes Boltzmann's constant, the two spins strongly bind into an interorbital singlet. The differential conductance thus exhibits a characteristic 'U'-shape as a function of source–drain voltage (which is associated with the singlet–triplet gap), as shown by the wide curve in Fig. 3c. Close to the transition point, $E_T - E_S$ becomes less than $k_B T_{K,1/2}$, so Kondo screening of one of the orbital levels occurs before the freezing of the interorbital singlet. This results in both a broad resonance in the associated differential conductance (Fig. 4c) and a logarithmic increase in temperature of the zero-bias data (Fig. 4d). This logarithmic increase can be accurately fitted to the empirical formula[26] extracted from the numerical-renormalization-group calculations[27]

$$G(T) = G_0\left(\frac{T^2}{T_{K,1/2}^2}\left(2^{1/s}-1\right)+1\right)^{-s} + G_c \qquad (1)$$

where G_0 is the conductance at $T = 0$, G_c is a fixed background conductance and $s = 0.22$, giving $T_{K,1/2} = 4.13 \pm 0.3$ K.

Following further cooling, an interorbital singlet forms between the remaining unpaired spin and the first orbital level, which now is part of the Fermi sea due to its hybridization with the conduction electrons during the first stage of Kondo screening. The decrease in the zero-bias conductance is thus associated with a second-stage Kondo effect between these new degrees of freedom, as shown (Fig. 4c) by the formation below 600 mK of a characteristic narrow Kondo dip inside the broad resonance of width $T_{K,1/2}$. This interpretation is supported by the decrease in the zero-bias conductance (Fig. 4d), which is described in terms of an inverted Kondo peak, as the second-stage Kondo effect upon further cooling is associated with a re-entrant Kondo effect, by the formula

$$G(T) = G_0\left(1-\left(\frac{T^2}{T^{*2}}\left(2^{1/s}-1\right)+1\right)^{-s}\right) + G_c \qquad (2)$$

where now G_0 is a typical conductance value, giving the renormalized singlet binding energy $k_B T^*$ with $T^* = 187 \pm 21$ mK.

Because the formation of the singlet state close to the transition point is associated with a re-entrant Kondo effect, we should expect universal behaviour of the conductance dip with a characteristic temperature T^*. Figure 3c shows that, at the base temperature $T = 35$ mK and for $V_g < V_g^c$, the differential conductance evolves from a Kondo-like lorentzian shape to a U shape. These data are shown rescaled[28] as a function of $\sqrt{V_b^2 + (k_B T/e)^2}/T^*$, where e is the electron charge, in Fig. 3d. This plot shows that the conductance curves coincide when studied close to the transition point, but that the scaling deteriorates as the singlet–triplet gap $E_T - E_S$ becomes

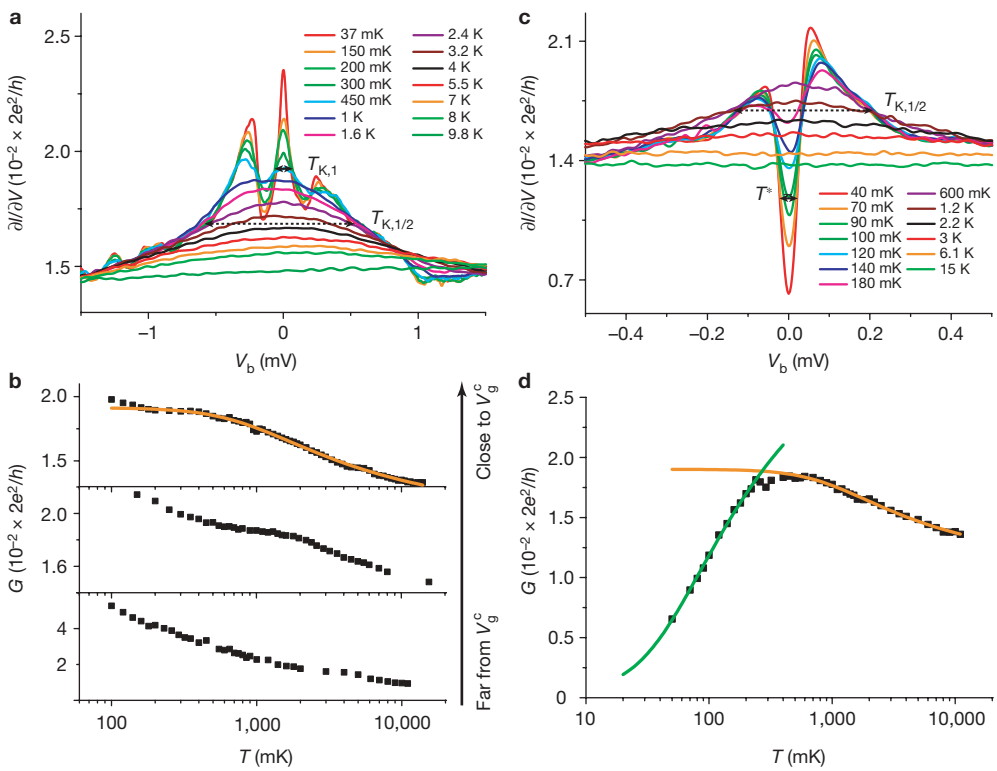


Figure 4 | Kondo effects in the singlet and triplet states. **a**, Differential conductance close to the transition point on the triplet side at different temperatures, showing a broad resonance with Kondo temperature $T_{K,1/2}$ and Kondo satellite peaks centred at $\pm|E_S - E_T|$. **b**, Temperature dependence of the zero-bias conductance $G(T)$ for three V_g values in the triplet region, the middle curve corresponding to **a**. We clearly measure a gate-dependent plateau, corresponding to the energy scale $|E_T - E_S|$. The solid line is a fit to equation (1), giving $T_{K,1/2} = 3.77 \pm 0.1$ K. The bottom panel, which does not show a clear plateau, corresponds to the temperature evolution of $G(T)$ in the underscreened spin-1 regime. **c**, Differential conductance close to the transition point on the singlet side at different temperatures, showing a broad resonance with Kondo temperature $T_{K,1/2}$ and a narrow dip (inverse Kondo effect) associated with a temperature scale T^*. **d**, Temperature dependence of the zero-bias conductance $G(T)$ corresponding to **c**. The orange line is a fit to equation (1), giving $T_{K,1/2} = 4.13 \pm 0.3$ K, and the green line is a fit to equation (2), giving $T^* = 187 \pm 21$ mK.

©2008 Nature Publishing Group

greater than $k_B T_{K,1/2}$. Our study of the temperature dependence of $G(T)$ and the scaling of $\partial I/\partial V$ with V_g, both on the singlet side of the transition, thus provides strong evidence for a Kosterlitz–Thouless-like transition.

We now turn to region III in Fig. 3a, where the triplet state is favoured over the singlet state. Far from the transition point, at large values of V_g, the spins are tightly bound into a triplet and we expect to observe an underscreened spin-1 Kondo effect. Estimates made from both the width of the zero-bias peak and its magnetic field splitting (not shown) converge to a Kondo scale $T_{K,1}$ of the order of 100 mK. This value is too low to allow quantitative comparison with theoretical predictions of the underscreened Kondo effect, but the conductance data plotted in the bottom panel in Fig. 4b do not show any sign of saturation down to our effective electronic temperature $T_{eff} = 50$ mK.

For lower gate voltages, a complex regime in which the singlet–triplet splitting $E_S - E_T$ is comparable to the high-energy, single-level Kondo scale $T_{K,1/2}$ exists. This is shown, for fixed V_g and a range of temperatures, by the differential conductance data plotted in Fig. 4a. Although a broad peak is again observed at high temperatures, a three-peak structure emerges at low temperatures. We interpret the three-peak structure in terms of a non-equilibrium Kondo effect that mixes singlet and triplet states by means of the voltage-bias window. We associate the broad peak with a spin-1/2 Kondo effect, similar to that which occurs on the singlet side, in agreement with the corresponding zero-bias conductance $G(T)$ for temperatures above the singlet–triplet splitting temperature, giving $T_{K,1/2} = 3.77 \pm 0.1$ K (top panel in Fig. 4b). This spin-1/2 Kondo behaviour remains similar down to the lowest temperatures by approaching the critical point, as $E_S - E_T$ becomes smaller than $k_B T_{K,1/2}$. The further increase of $G(T)$ below $T = 200$ mK is at present not fully understood, and may be related to the opening of a second screening channel, which might spoil the quantum critical point at $T = 0$ K[23,29]. However, this extra feature seems to be relevant only at a very small energy scale close to the crossing point, so the data in the accessible temperature range is consistent within the quantum critical point interpretation.

We finally note that our interpretation of the experimental data can be supported in a complementary way (see Supplementary Information), namely plotting the zero-bias conductance as a function of gate voltage for different temperatures. As the temperature decreases, we observe the clear sharpening of a conductance step when the system crosses from the singlet region to the triplet region, in agreement with the existence of a quantum critical point[3] and in contrast to the maximum predicted for an avoided transition[23,29].

METHODS SUMMARY

The single-molecule transistors were produced using standard electron-beam lithography to pattern a gold nanowire deposited on an Al/Al_2O_3 back gate; see Fig. 1b for an atomic-force-microscope micrograph with a diagram of the set-up. The nanowire junctions were cleaned with acetone, ethanol, isopropanol solution and oxygen plasma. Then a dilute toluene solution of C_{60} molecules was deposited on the junctions and blow-dried. The connected samples were placed in a copper shielded box that had high-frequency low-temperature filters. The box was anchored to the mixing chamber of the dilution fridge with a base temperature of 35 mK. The nanowire coated with molecules was then broken by electromigration[16] at 4 K, using fast real-time electronics to control the coupling of the single molecule to the electrodes.

Full Methods and any associated references are available in the online version of the paper at www.nature.com/nature.

Received 4 December 2007; accepted 18 March 2008.

1. Sachdev, S. Quantum magnetism and criticality. *Nature Phys.* **4,** 173–185 (2008).
2. Vojta, M., Bulla, R. & Hofstetter, W. Quantum phase transitions in models of coupled magnetic impurities. *Phys. Rev. B* **65,** 140405 (2002).
3. Hofstetter, W. & Schoeller, H. Quantum phase transition in a multilevel dot. *Phys. Rev. Lett.* **88,** 016803 (2002).
4. Sasaki, S. *et al.* Kondo effect in an integer-spin quantum dot. *Nature* **405,** 764–767 (2000).
5. Nygård, J., Cobden, D. H. & Lindelof, P. E. Kondo physics in carbon nanotubes. *Nature* **408,** 342–346 (2000).
6. Bogani, L. & Wernsdorfer, W. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nature Mater.* **7,** 179–186 (2008).
7. Hewson, A. C. *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambrige Univ. Press, Cambridge, UK, 1993).
8. Glazman, L. I. & Raikh, M. E. Resonant Kondo transparency of a barrier with quasilocal impurity states. *JETP Lett.* **47,** 452–455 (1988).
9. Goldhaber-Gordon, D. *et al.* Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature* **391,** 156–159 (1998).
10. Cronenwett, S. M., Oosterkamp, T. H. & Kouwenhoven, L. P. A tunable Kondo effect in quantum dots. *Science* **281,** 540–544 (1998).
11. Georges, A. & Meir, Y. Electronic correlations in transport through coupled quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **82,** 3508–3511 (1999).
12. Jones, B. A., Varma, C. M. & Wilkins, J. W. Low-temperature properties of the two-impurity Kondo hamiltonian. *Phys. Rev. Lett.* **61,** 125–128 (1988).
13. Affleck, I., Ludwig, A. W. W. & Jones, B. A. Conformal-field-theory approach to the two-impurity Kondo problem: Comparison with numerical renormalization-group results. *Phys. Rev. B* **52,** 9528–9546 (1995).
14. Zarand, G., Chung, C.-H., Simon, P. & Vojta, M. Quantum criticality in a double-quantum-dot system. *Phys. Rev. Lett.* **97,** 166802 (2006).
15. Liang, W., Shores, M. P., Bockrath, M., Long, J. R. & Park, H. Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature* **417,** 725–729 (2002).
16. Park, H., Lim, A. K. L., Alivisatos, A. P., Park, J. & McEuen, P. L. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Appl. Phys. Lett.* **75,** 301–303 (1999).
17. Park, H. *et al.* Nanomechanical oscillations in a single-C_{60} transistor. *Nature* **407,** 57–60 (2000).
18. Kogan, A., Granger, G., Kastner, M. A., Goldhaber-Gordon, D. & Shtrikman, H. Singlet-triplet transition in a single-electron transistor at zero magnetic field. *Phys. Rev. B* **67,** 113309 (2003).
19. Quay, C. H. L. *et al.* Magnetic field dependence of the spin-1/2 and spin-1 Kondo effects in a quantum dot. *Phys. Rev. B* **76,** 245311 (2007).
20. Holm, J. V. *et al.* Gate-dependent tunneling-induced level shifts in carbon nanotube quantum dots. Preprint at ⟨http://aps.arxiv.org/abs/0711.4913⟩ (2007).
21. Paaske, J. *et al.* Non-equilibrium singlet-triplet Kondo effect in carbon nanotubes. *Nature Phys.* **2,** 460–464 (2006).
22. Nozières, P. & Blandin, A. Kondo effect in real metals. *J. Phys. (Paris)* **41,** 193–211 (1980).
23. Pustilnik, M. & Glazman, L. I. Kondo effect induced by a magnetic field. *Phys. Rev. B* **64,** 045328 (2001).
24. Pustilnik, M., Avishai, Y. & Kikoin, K. Quantum dot with even number of electrons: Kondo effect in a finite magnetic field. *Phys. Rev. Lett.* **84,** 1756–1759 (2000).
25. Craig, N. J. *et al.* Tunable nonlocal spin control in a coupled-quantum dot system. *Science* **304,** 565–567 (2004).
26. Grobis, M., Rau, I. G., Potok, R. M. & Goldhaber-Gordon, D. Kondo effect in mesoscopic quantum dots, in *Handbook of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 1 (eds Kronmüller, H. & Parkin, S.) Part II (Wiley, Chichester, 2007).
27. Costi, T. A. Kondo effect in a magnetic field and the magnetoresistivity of Kondo alloys. *Phys. Rev. Lett.* **85,** 1504–1507 (2000).
28. Potok, R. M., Rau, I. G., Shtrikman, H., Oreg, Y. & Goldhaber-Gordon, D. Observation of the two-channel Kondo effect. *Nature* **446,** 167–171 (2006).
29. Hofstetter, W. & Zarand, G. Singlet-triplet transition in lateral quantum dots: A numerical renormalization group study. *Phys. Rev. B* **69,** 235301 (2004).

Supplementary Information is linked to the online version of the paper at www.nature.com/nature.

Acknowledgements We acknowledge E. Eyraud and D. Lepoittevin for discussions and technical contributions regarding electronics and dilutions. We thank E. Bonet, T. Crozes and T. Fournier for lithography development, and C. Winkelmann, T. Costi and L. Calvet for discussions. The sample used in the investigations was made in the NANOFAB facility of the Néel Institut. This work is partially financed by ANR-PNANO, Contract MolSpintronics.

Author Information Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints. Correspondence and requests for materials should be addressed to F.B. (franck.balestro@grenoble.cnrs.fr).

©2008 Nature Publishing Group

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

METHODS

The spin-1/2 Kondo effect in a C_{60} molecular junction was observed for the first time by Yu and Natelson[30] (see also the case of ferromagnetic electrodes[31]), and more recently by Parks *et al.*[32] using mechanically controllable break junctions. Although improvements of the original electromigration procedure[16] have also been reported recently[33–39], to our knowledge no electromigration has been carried out in a dilution refrigerator with a high degree of filtering. Because the creation of nanogaps using the electromigration technique requires minimizing the series resistance[39], the resistive dilution fridge wiring and filtering are generally incompatible with electromigration. However, accessing very low electronic temperatures is central to the observation of quantum critical signatures associated with the singlet–triplet crossing in the C_{60} molecular junction. To overcome this problem, we developed a specific electromigration set-up accessing very low electronic temperatures.

Our experimental method is divided into two parts (see Supplementary Fig. 1). In the first step, electromigration is performed at 4 K with the fast electronics of the set-up. We ramp the voltage across the junction and measure its resistance, using a very fast feedback loop (1.5 μs) to set the voltage to zero when the resistance exceeds a defined threshold, typically 20 kΩ. The fast feedback was achieved using an ADwin-Pro II real-time data acquisition system and a home-built high-bandwidth current-to-voltage converter. With this technique, and a series resistance due to the filters of about 200 Ω, we obtained small gaps (1–2 nm), which we characterized in terms of the tunnel current measured after electromigration of junctions without molecules.

The second step uses the low-noise component of the set-up to measure the single-molecule transistor. In addition to low-temperature filtering using a thermocoax microwave filter and Π filters, we used Π filters and ferrite-bead filters of special design with a cutoff frequency of 100 MHz (the details of these filters can be found at http://marcuslab.harvard.edu/how_to/Ferrite_Bead_Filter.pdf). To minimise ground loops we integrated all the analogue electronics in a shielded box at room temperature. Because of its great versatility, the ADwin-Pro II system can be programmed to perform direct-current and lock-in measurements, and apply gate or bias voltages, thus minimizing the possibility of ground loops. Depending on the measurements, we used an alternating-current excitation between 3 μV and 100 μV for the lock-in technique.

We note that previous studies of C_{60} quantum dots did not require the use of a dilution refrigerator to investigate Kondo physics, because the relevant energy scales are typically an order of magnitude larger than in carbon nanotubes or semiconducting devices, providing large Kondo temperatures of several Kelvins. However, the study of single-molecule transistors using low-temperature techniques (previously reserved to two-dimensional electron gases) was crucial for observing the rich physics that takes place below the Kondo temperature at the singlet–triplet transition. Our low-temperature set-up also allowed a more precise investigation of the usual spin-1/2 Kondo effect in C_{60} (see Supplementary Information section 2).

30. Yu, L. H. & Natelson, D. The Kondo effect in C_{60} single-molecule transistors. *Nano Lett.* **4,** 79–83 (2004).
31. Pasupathy, A. N. *et al.* The Kondo effect in the presence of ferromagnetism. *Science* **306,** 86–89 (2004).
32. Parks, J. J. *et al.* Tuning the Kondo effect with a mechanically controllable break junction. *Phys. Rev. Lett.* **99,** 026601 (2007).
33. Strachan, D. R. *et al.* Controlled fabrication of nanogaps in ambient environment for molecular electronics. *Appl. Phys. Lett.* **86,** 043109 (2005).
34. Houck, A. A., Labaziewicz, J., Chan, E. K., Folk, J. A. & Chuang, I. L. Kondo effect in electromigrated gold break junctions. *Nano Lett.* **5,** 1685–1688 (2005).
35. Esen, G. & Fuhrer, M. S. Temperature control of electromigration to form gold nanogap junctions. *Appl. Phys. Lett.* **87,** 263101 (2005).
36. Trouwborst, M. L., van der Molen, S. J. & van Wees, B. J. The role of Joule heating in the formation of nanogaps by electromigration. *J. Appl. Phys.* **99,** 114316 (2006).
37. O'Neill, K., Osorio, E. A. & van der Zant, H. S. J. Self-breaking in planar few-atom Au constrictions for nanometer-spaced electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **90,** 133109 (2007).
38. Wu, Z. M. *et al.* Feedback controlled electromigration in four-terminal nanojunctions. *Appl. Phys. Lett.* **91,** 053118 (2007).
39. van der Zant, H. S. J. *et al.* Molecular three-terminal devices: fabrication and measurements. *Faraday Discuss.* **131,** 347–356 (2006).

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

©2008 Nature Publishing Group

Observation of the Underscreened Kondo Effect in a Molecular Transistor

Nicolas Roch,[1] Serge Florens,[1] Theo A. Costi,[2] Wolfgang Wernsdorfer,[1] and Franck Balestro[1]
[1]*Institut Néel, associé à l'UJF, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France*
[2]*Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, 52425 Jülich, Germany*
(Received 5 May 2009; published 3 November 2009)

We present the first quantitative experimental evidence for the underscreened Kondo effect, an incomplete compensation of a quantized magnetic moment by conduction electrons, as originally proposed by Nozières and Blandin. The device consists of an even charge spin $S = 1$ molecular quantum dot, obtained by electromigration of C_{60} molecules into gold nanogaps and operated in a dilution fridge. The persistence of logarithmic singularities in the low temperature conductance is demonstrated by a comparison to the fully screened configuration obtained in odd charge spin $S = 1/2$ Coulomb diamonds. We also discover an extreme sensitivity of the underscreened Kondo resonance to the magnetic field that we confirm on the basis of numerical renormalization group calculations.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.197202 PACS numbers: 75.20.Hr, 71.10.Hf, 73.21.La, 73.63.−b

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

When a magnetic impurity is inserted in a piece of metal, its magnetic moment can be completely screened by the conduction electrons, owing to their quantized spin 1/2. This general phenomenon, the Kondo effect, has been thoroughly studied in diluted magnetic alloys [1] and has attracted considerable attention in the more recent quantum dot systems [2]. Clearly, impurities carrying a spin S greater that 1/2 need to bind several electronic orbitals in order to fully quench their magnetism, and nature seems to conspire in always providing enough screening channels for that situation to occur in general [3]. Therefore, the possibility that screening may happen to be incomplete, as initially proposed on theoretical grounds by Nozières and Blandin [4], has remained elusive for almost 30 years despite the great experimental control that one can achieve with artificial quantum dot setups. The observation of the underscreened Kondo effect, in addition to its overscreened counterpart [5], is also especially appealing since it constitutes one of the simplest cases where standard Fermi-liquid theory is violated [6,7].

We demonstrate in this Letter that molecular quantum dots obtained through electromigration [8] are perfect candidates for achieving underscreened Kondo impurities. Indeed, point contact tunneling (single mode) and important left or right asymmetry of the transport electrodes ensure a large window of energies where a *single* screening channel is active. In addition, the Kondo phenomenon in molecules can set in already at several kelvins [9–12] thanks to relatively important charging energies, allowing a complete study of Kondo crossovers on a sufficient range of temperatures. Both conditions of single channel and large Kondo temperature are difficult to meet altogether in other quantum dot devices, where Kondo effects associated with higher spin states have been previously found but not yet investigated in detail [13–17]. We report here on the first observation of the anomalous logarithmic behavior in the temperature and bias voltage dependent conductance in a spin $S = 1$ quantum dot below the Kondo scale, as previously predicted for underscreened impurities [4,6,7,18], and we successfully confront our results with quantitative numerical renormalization group (NRG) calculations. More strikingly, the experimental data demonstrate that underscreened impurities are extremely sensitive to the application of a magnetic field. In that case, and in contrast to fully screened moments, the Kondo resonance is split by a Zeeman energy much smaller than the Kondo temperature, reflecting the high degree of polarizability of a partially screened spin. This surprising finding is confirmed by new NRG calculations of the local density of states that we performed on the single-channel spin $S = 1$ Kondo model in a magnetic field.

Our recent work [19] has shown that C_{60} quantum dots with two electrons on the molecule can be gate tuned via a quantum phase transition between a molecular singlet and a spin $S = 1$ Kondo state. Interestingly, the central condition for this phase transition to occur, vindicated by these experimental findings [19], is the presence of a single screening channel in the accessible temperature range [20,21]. Since screening channels result from the overlap between the wave functions of the conduction electrons and those of the magnetic impurity orbitals [4], one understands that orbital quantum numbers must not be preserved in order for the underscreened Kondo effect to take place [see Fig. 1(a) discussing the situation of n_{sc} channels coupled to an impurity spin S]. We can describe our molecular transistor [19] by two orbital levels $(-1, +1)$ coupled to two metallic leads (L, R) [see Fig. 1(b)], with the tunneling matrix [20]:

$$\mathbf{t} = \begin{pmatrix} t_{L,+1} & t_{R,+1} \\ t_{L,-1} & t_{R,-1} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

A screening channel $\lambda = 1, 2$ is associated to each eigenvalue t_λ of this matrix, from which antiferromagnetic Kondo couplings $J_\lambda = 4|t_\lambda|^2/E_{\mathrm{add}}$ result between the lo-

 © 2009 The American Physical Society

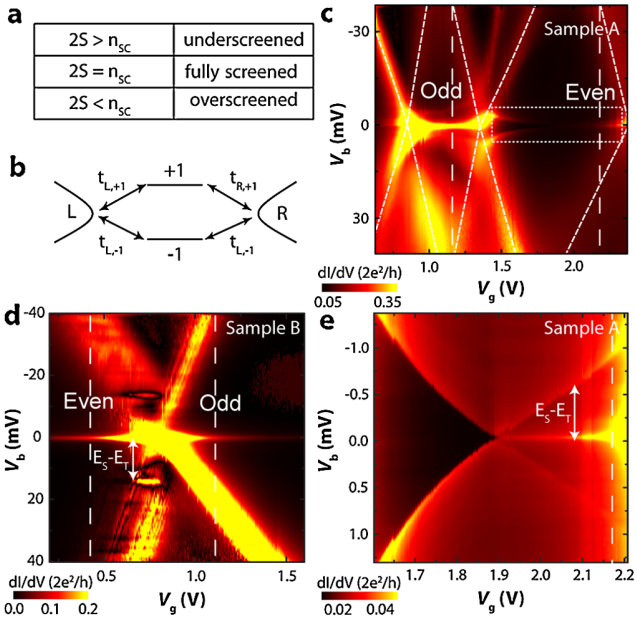


FIG. 1 (color online). (a) Summary of the different types of Kondo effects according to impurity spin S and number of screening channels n_{sc}. (b) Tunneling model of our single molecule transistor: two orbital levels couple to two leads. (c) Conductance map of sample A recorded at $T = 35$ mK. Dashed lines are positioned at the gate voltages where more detailed studies where performed. (d) Conductance map for sample B. (e) Zoom inside the dotted rectangle defined in the even diamond of sample A. The white arrows represent the singlet-triplet splitting in both samples.

calized orbitals and the conduction electrons ($E_{\rm add}$ is a measure of the addition energy on the quantum dot). One then obtains two Kondo temperatures:

$$k_B T_{K\lambda} = \sqrt{DJ_\lambda} e^{-1/(\rho J_\lambda)}, \tag{2}$$

where D is the bandwidth of the metal and ρ its the density of states. While it seems physically sound that at vanishing temperature a spin $S = 1$ will be fully screened [20], moderate left or right asymmetries in the tunneling amplitudes (1) can lead to vastly different Kondo scales because of the exponential behavior in (2), as pointed out in [18]. This situation naturally occurs with electromigration, as the molecule tends to stay preferably closer to one of the electrodes so that, e.g., $t_{L,\pm 1} \gg t_{R,\pm 1}$. Figure 1 shows indeed that our conductance maxima, here shown for two different devices, are much lower than the quantum value $2e^2/h$, with e the electron charge and h Planck's constant. It is then possible to have a large range of temperatures over which underscreened behavior prevails. A further crucial condition for the realization of the underscreened Kondo effect is the formation of a spin $S = 1$ unit itself. This relies on a strong Hund's rule that makes the separation between singlet and triplet states much larger than the temperature. These high-energy singlet excitations [22] are clearly spectroscopically resolved in all of our measurements through cotunneling lines [see Figs. 1(d) and 1(e)]. Sample A in Fig. 1(c) shows an odd charge Coulomb diamond with a pronounced Kondo ridge for gate voltages between $V_g = 0.8$ V and 1.35 V (parity was argued in [19]), so that the next diamond seen up to $V_g = 2.3$ V has an even number of electrons. Figure 1(d) represents the conductance map of sample B, where a single charge degeneracy point is observed, with Kondo ridges on *both* sides. We estimate a low limit for the addition energy $E_{\rm add} \geq 200$ meV. Figure 1(e) focuses inside the even diamond of sample A, where the singlet to triplet quantum phase transition occurs [19]. We can thus assess that our experiment was carried out in the temperature range $T_{K1} \ll T \ll T_{K2}$. Similar singlet excitations are visible on the left-hand side of sample B [see Fig. 1(d)], thus allowing us to label this region even.

We now present the study of our two different devices [see Figs. 1(c) and 1(d)], both showing fully screened and underscreened Kondo anomalies. In order to maximize the Kondo temperature, gate voltages were chosen away from the center of the Coulomb diamonds while staying out of the mixed valence regime. In the fully screened Kondo effect, the conductance versus lowering the temperature has a logarithmic increase above the Kondo temperature and then saturates in a quadratic, Fermi-liquid-like fashion. On the other hand, the underscreened Kondo effect is expected to show two distinct logarithmic behaviors [4,6,7,18] *above and below* the highest Kondo temperature T_{K2}. Indeed, partially screened moments are known to act as ferromagnetic Kondo impurities [4], leading to a slow logarithmic scattering of the conduction electrons at low energy. This is best seen by plotting the derivative of conductance with respect to temperature as a function of inverse temperature, as suggested in [18]. Our data in the inset of Fig. 2(a), taken for the even diamond of sample A, clearly display two *distinct* $1/T$ regimes. Another way to discriminate both Kondo effects is to perform a fit to NRG results [3,23] of single-channel spin $S = 1/2$ and $S = 1$ Kondo models. The obvious qualitative differences, namely, the apparent divergence in $dG(T)/dT$ at low temperature T for spin $S = 1$ and the presence of a maximum for spin $S = 1/2$, in addition to the quantitative agreement with the NRG predictions, are strong indications of two remarkably different Kondo states [see Figs. 2(a) and 2(b)]. This comparison to theory allows us to extract the associated Kondo temperatures T_K and the conductance amplitude G_0 for each curve, using the scaling form

$$G(T) = G_0 f_S^{\rm NRG}(T/T_K) + G_{\rm bg}, \tag{3}$$

with S the impurity spin and $G_{\rm bg}$ a constant conductance background [24]. We stopped our measurements around $T_{\rm base} = 100$ mK in order to ensure that saturation effects are not provoked by an uncontrolled electronic temperature. We also limited the ac excitation of the lock-in detection to stay in the limit $eV_{\rm ac} \ll k_B T$. With these words of caution, we could not observe any saturation of

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

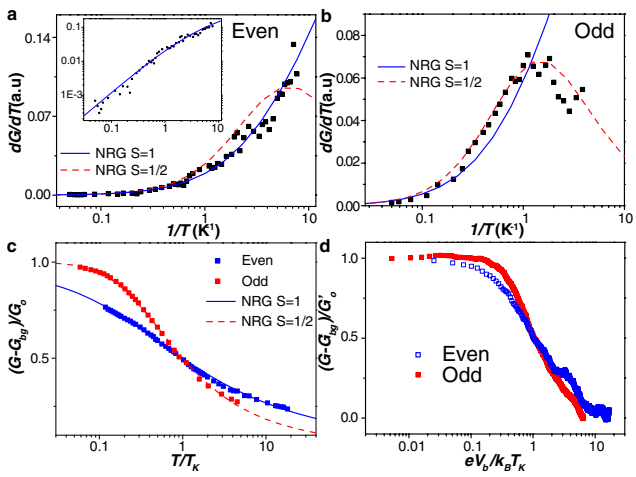


FIG. 2 (color online). (a) Derivative of the conductance versus temperature recorded at gate $V_g = 2.17$ V and bias $V_b = 0$ V in the even Coulomb diamond of sample A (same data on a log scale in the inset, showing two distinct $1/T$ behaviors). The best fit is obtained for an underscreened Kondo model (solid line) and gives $G_0 = 0.14$ (in units of $2e^2/h$) and $T_K = 1.1$ K. (b) Derivative of the conductance versus temperature recorded at $V_g = 1.2$ V and $V_b = 0$ V in the odd Coulomb diamond. The best fit is obtained for a fully screened Kondo model (dashed line) and gives $G_0 = 0.34$ and $T_K = 4.4$ K. (c) Conductance data of (a) and (b) compared to the relevant NRG curves. The background was adjusted to follow the convention $G(T_K) = G_0/2$, giving $G_{\rm bg} = 0.055$ in the fully screened case and $G_{\rm bg} = 0.022$ in the underscreened case. (d) Differential conductance at the base temperature rescaled in universal form, with $G_0' = G(T_{\rm base})$ and $G_{\rm bg}'$ such that the conductance is $G_0'/2$ at $eV_b = k_B T_K$.

the conductance over two decades of temperature in the even diamond, contrary to what is witnessed in the fully screened case. Since the Kondo effect displays a universal behavior with a single scale T_K, this must be reflected by different universal curves between screened and underscreened situations, as evidenced by Fig. 2(c). The bias voltage dependence of the nonlinear conductance at the base temperature was also examined [25,26]. Although this study is more difficult to perform accurately, two relatively different curves are nevertheless obtained with slower voltage behavior for the spin $S = 1$ molecules [see Fig. 2(d)]. We also note that a measure of T_K can be roughly deduced from the half width at half maximum (HWHM) of the nonlinear conductance peak; this method was used to have an alternative determination of T_K for each Kondo ridge in samples A and B after extraction of a background contribution (see Table I). The higher error bars for the bias method are due to the absence of reliable finite voltage predictions from theory; thus, T_K depends sensitively on the estimated background. Both methods, relying on thermal or voltage smearing of the Kondo peak, nicely converge to comparable T_K values for both types of Kondo effects.

TABLE I. Kondo temperatures for each sample in the even and odd diamonds, determined by using the methods of temperature, bias, or magnetic field, as described in the text. Sample B was not stable enough to perform a detailed temperature study.

Sample/Method	Temperature	Bias	Magnetic Field
A (odd)	4.4 ± 0.3 K	5.5 ± 1.3 K	4.8 ± 0.3 K
A (even)	1.1 ± 0.1 K	1.9 ± 0.5 K	0.6 ± 0.4 K
B (odd)		4.4 ± 0.8 K	5.4 ± 0.3 K
B (even)		1.9 ± 0.3 K	0.2 ± 0.1 K

The evolution of the Kondo peak as a function of magnetic field, as seen in the bias spectrum of Figs. 3(a) and 3(b), displays even more dramatic effects. Previous experimental studies [17,27,28] and theoretical calculations [29] on fully screened impurities have shown a Zeeman splitting of the Kondo resonance at a critical field $g\mu_B B_c \sim 0.5 k_B T_K$. Indeed, as seen in Table I, this estimate agrees with the T_K determined by the temperature and bias dependence for the odd charge diamonds of both samples. In contrast, for the spin $S = 1$ quantum dot, the Kondo resonance separates into Zeeman states at a much lower magnetic field, $g\mu_B B_c \ll k_B T_K$, so that the Kondo temperature naïvely determined from $2g\mu_B B_c$ is in disagreement with the previous estimates (see Table I). This observation can be understood as the combination of two related effects. First, a partially screened Kondo impurity is expected to be highly polarizable in a small magnetic field, which constitutes a relevant perturbation to the free spin fixed point in the renormalization group sense. Second, the logarithmic cusp of the Kondo peak at low bias makes the splitting more pronounced than for the Lorentzian shape typical of a Fermi liquid in the fully screened case. To put this surprising observation on firmer ground, we have performed NRG calculations for the local density of states in a magnetic field for the single-channel Kondo models with spins $S = 1/2$ and $S = 1$. This numerical solution allows us to confirm that the underscreened Kondo resonance starts to unveil its magnetic excitations for Zeeman energies as low as $k_B T_K/16$ [see Figs. 3(d) and 3(e)]. A further interesting check on our analysis lies on the extracted Zeeman splitting as a function of magnetic field [Fig. 3(c)]. For odd (even) diamonds, we find that the dispersion of the magnetic states, rescaled to the corresponding Kondo temperature, clearly shows the presence (absence) of a threshold. Also remarkable is how these data for our two *different* samples quite naturally fall on top of each other, another signature of Kondo universality.

In conclusion, we have given comprehensive experimental evidence for the occurrence of the Nozières and Blandin underscreened Kondo effect in even charge molecular quantum dots. Our analysis, based on the stark differences with respect to regular transport properties of fully screened impurities, was strengthened by NRG calculations. An unexpected magnetic field sensitivity of partially

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

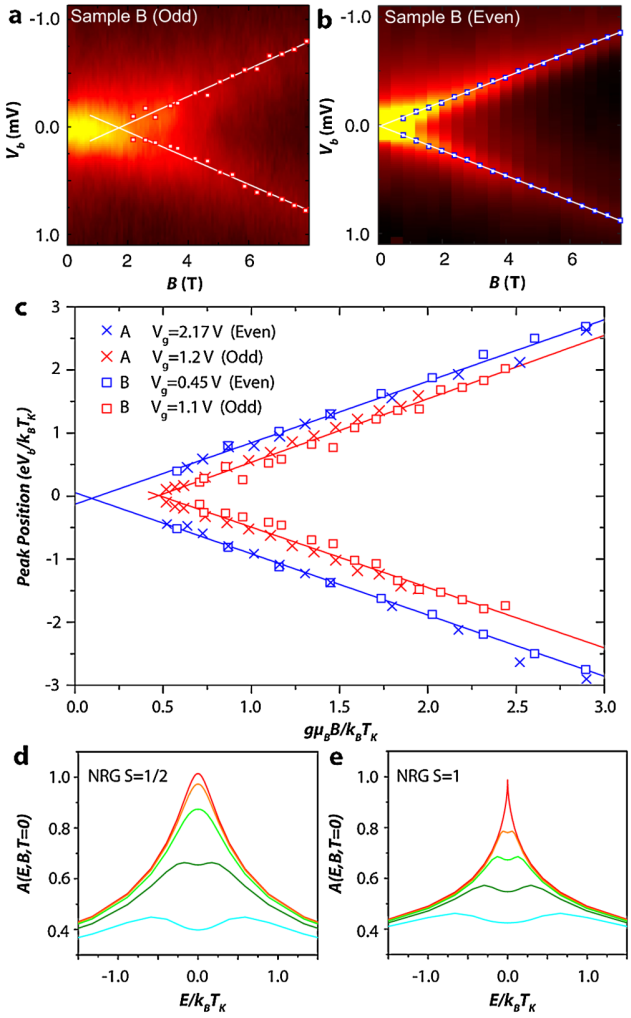


FIG. 3 (color online). (a), (b) Differential conductance versus bias voltage and magnetic field for sample B in the odd and even diamonds (lines are linear fits to the B dependence of the Zeeman peaks of sample B). (c) Positions of the Zeeman peaks of both samples and odd (even) diamonds as extracted from above. Linear fits provide the critical field B_c by extrapolation to zero bias. Both bias voltage and magnetic field were renormalized by T_K deduced from the HWHM at $B = 0$ T for each case. (d), (e) NRG calculations of the energy E dependent equilibrium local density of states $A(E, B, T = 0)$ at zero temperature, normalized to its $E = B = 0$ value, for the spin $S = 1/2$ and $S = 1$ single-channel Kondo models and magnetic field values $g\mu_B B/k_B T_K = 0$, 1/8, 1/4, 1/2, and 1 (top to bottom).

screened Kondo impurities was also discovered that we could confirm theoretically. This work illustrates the striking versatility of molecular electronics for the investigation of fundamental aspects in quantum magnetism.

We thank E. Eyraud and D. Lepoittevin for their technical contributions, E. Bonet, T. Crozes, and T. Fournier for lithography development, and C. Winkelmann, C. Thirion, M. Desmukh, and L. Calvet for useful discussions. Samples were fabricated in the NANOFAB facility of the Néel Institute. This work is partially financed by ANR-PNANO Projects MolSpintronics No. ANR-06-NANO-27, MolNanoSpin No. ANR-08-NANO-002, ERC Advanced Grant MolNanoSpin No. 226558, and STEP MolSpinQIP.

[1] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
[2] D. Goldhaber-Gordon *et al.*, Nature (London) **391**, 156 (1998).
[3] T. A. Costi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102**, 056802 (2009).
[4] P. Nozières and A. Blandin, J. Phys. (Paris) **41**, 193 (1980).
[5] R. M. Potok, I. G. Rau, H. Shtrikman, Y. Oreg, and D. Goldhaber-Gordon, Nature (London) **446**, 167 (2007).
[6] P. Coleman and C. Pépin, Phys. Rev. B **68**, 220405 (2003).
[7] P. Mehta, N. Andrei, P. Coleman, L. Borda, and G. Zarand, Phys. Rev. B **72**, 014430 (2005).
[8] H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, and P. L. McEuen, Nature (London) **407**, 57 (2000).
[9] J. Park *et al.*, Nature (London) **417**, 722 (2002).
[10] W. J. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, and H. Park, Nature (London) **417**, 725 (2002).
[11] L. H. Yu and D. Natelson, Nano Lett. **4**, 79 (2004).
[12] J. J. Parks *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 026601 (2007).
[13] J. Schmid, J. Weis, K. Eberl, and K. V. Klitzing, Phys. Rev. Lett. **84**, 5824 (2000).
[14] W. G. van der Wiel *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 126803 (2002).
[15] A. Kogan, G. Granger, M. A. Kastner, D. Goldhaber-Gordon, and H. Shtrikman, Phys. Rev. B **67**, 113309 (2003).
[16] G. Granger, M. A. Kastner, I. Radu, M. P. Hanson, and A. C. Gossard, Phys. Rev. B **72**, 165309 (2005).
[17] C. H. L. Quay *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 245311 (2007).
[18] A. Posazhennikova and P. Coleman, Phys. Rev. Lett. **94**, 036802 (2005).
[19] N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, and F. Balestro, Nature (London) **453**, 633 (2008).
[20] M. Pustilnik, L. I. Glazman, and W. Hofstetter, Phys. Rev. B **68**, 161303 (2003).
[21] P. Roura-Bas and A. A. Aligia, Phys. Rev. B **80**, 035308 (2009).
[22] N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, and F. Balestro, J. Low Temp. Phys. **153**, 350 (2008).
[23] F. Mallet *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 226804 (2006).
[24] See EPAPS Document No. E-PRLTAO-103-001945 for a description of temperature, bias, and magnetic field scaling. For more information on EPAPS, see http://www.aip.org/pubservs/epaps.html.
[25] M. Grobis *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 246601 (2008).
[26] G. D. Scott, Z. K. Keane, J. W. Ciszek, J. M. Tour, and D. Natelson, Phys. Rev. B **79**, 165413 (2009).
[27] S. M. Cronenwett, T. H. Oosterkamp, and L. P. Kouwenhoven, Science **281**, 540 (1998).
[28] A. Kogan *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 166602 (2004).
[29] T. A. Costi, Phys. Rev. Lett. **85**, 1504 (2000).

LETTERS
PUBLISHED ONLINE: 25 OCTOBER 2009 | DOI: 10.1038/NPHYS1433

nature physics

Superconductivity in a single-C_{60} transistor

Clemens B. Winkelmann*, Nicolas Roch, Wolfgang Wernsdorfer, Vincent Bouchiat and Franck Balestro

Single-molecule transistors are currently attracting enormous attention as possible quantum information processing devices[1–5]. An intrinsic limitation to their prospects, however, is associated with the presence of a small number of quantized conductance channels, each channel with a high access resistance of at best $R_K/2 = h/2e^2 = 12.9\,k\Omega$. However, when the contacting leads become superconducting, long-range correlations can extend throughout the whole system by means of the proximity effect. This not only lifts the resistive limitation of normal-state contacts, but further paves the way to probe electron transport through a single molecule. Here we demonstrate the realization of superconducting single-molecule transistors involving a single C_{60} fullerene molecule. In the past few years, we have seen gate-controlled Josephson supercurrents induced in the family of low-dimensional carbon structures such as flakes of two-dimensional graphene[6] and portions of one-dimensional carbon nanotubes[7]. The present study, involving a full zero-dimensional fullerene, completes the picture.

The rapid experimental progress in single-molecule transistors (SMTs) has revolutionized our understanding of single-spin magnetism[3–5], nanoelectromechanics[8,9] and Kondo correlations[10–12]. However, no experimental realization of superconductivity in an SMT has been reported so far. Superconductivity is a central paradigm to electronic phase-coherence phenomena and its effects on SMT transport properties have been extensively investigated by theory[13–15]. Josephson weak links relying on bottom-up quantum-dot (QD) structures have recently been experimentally realized using semiconducting nanowires[16] as well as carbon nanotubes[7,17,18]. Superconductivity in an SMT was yet to be observed, as it offers new insights into the couplings involved in single-molecule junctions. Superconducting correlations have been observed in ungated junctions involving the metallofullerene Gd@C_{82} (ref. 19), but the absence of supercurrents has been attributed to the destructive effect of the local magnetic moment carried by the Gd atom on the superconducting phase coherence. In this Letter, we demonstrate the first experimental realization of superconducting single-fullerene-molecular transistors, in a broad range of coupling strengths to the contacts, covering both the weakly coupled sequential tunnelling regime and the resonant tunnelling regime.

SMTs are prepared following the electromigration technique[20], further optimized as presented in refs 10–12. By extending these advances to measurements at dilution refrigeration temperatures, precise electronic spectroscopies and measurements with superconducting electrodes can be undertaken. The superconducting contacts to the molecular QD are made either of aluminium, or of gold in which superconductivity is induced by the close vicinity of an aluminium capping layer (see Methods for details). After electromigration carried out at 4 K, stable devices showing QD behaviour are further cooled and measured at 40 mK, with an effective electron temperature of 80 mK. We show here the data on four out of 11 samples that were measured at low temperature and which showed Coulomb blockade and/or gate-modulated Kondo-like features.

The superconducting weak-coupling regime is illustrated in Fig. 1b, in a device (sample A) showing two Coulomb diamonds. The conductance features of the device, which we measured for safety only up to bias voltages of ± 10 mV, are characteristic of single-molecular QD behaviour. The absence indeed of other conducting regions near the Fermi level over the experimentally accessible gate-voltage window ($V_g = -4$ to $+4$ V) sets a lower bound exceeding 100 meV to the addition energy. This is large enough to rule out the possibility of an object other than a molecule, for example metallic nanoparticles[21], inside the junction.

At base temperature and zero magnetic field, the conducting regions of device A do not intersect the Fermi level: they are separated by a spectroscopic source–drain voltage gap Ω of about 680 μV near the degeneracy point. This gap, reflecting the quasiparticle spectrum of the contacting electrodes, is a typical feature of a nanostructure weakly coupled to superconducting electrodes[22]. In such devices, the current is dominated by incoherent sequential tunnelling of quasiparticles of energy $|E| > \Delta_0$ (where $\Delta_0 = 177$ μeV is the bulk superconducting gap of aluminium). The extent Ω of the non-conducting region is very close to $4\Delta_0/e$, as expected in an S–I–S tunnelling structure (Fig. 1c, d). The source and drain contacts in an SMT usually have a strong geometrical asymmetry in electromigration devices (Fig. 1a). In nanostructured aluminium, superconductivity can stabilize up to much higher fields than in bulk material, exceeding 3 T in nanoscaled aluminium particles[21]; we may therefore expect very different critical fields in each contact. This is shown in Fig. 1c: Ω rapidly decreases from $4\Delta_0/e$ to about $2\Delta_0/e$ below $H'_c = 40$ mT, indicative of one lead going normal, whereas superconductivity in the second lead subsists up to $H_c \approx 0.85$ T, the junction being therefore of N–QD–S type at intermediate fields.

For increasing coupling to the electrodes (that is, higher conductance, assuming constant asymmetry and number of conducting channels), co-tunnelling events can occur at low bias voltage and enhance the conductance through the Kondo effect at low temperature. The increase of the QD density of states (DOS) by virtue of the Kondo effect originates from quasiparticles in the contacts lying close to the Fermi level, hopping on and off the dot. The Kondo effect and the suppression of the leads' DOS at low energies caused by superconductivity are therefore rather antagonistic processes. We illustrate the competition between Kondo correlations and superconductivity by two devices, B and C, with Kondo temperatures much larger and lower than T_c respectively. In the normal state of device B, a Coulombic addition energy $E_{add} > 80$ meV is observed to coexist

Institut Néel, CNRS-Université Joseph Fourier-Grenoble INP, BP 166, F-38042 Grenoble, France. *e-mail: clemens.winkelmann@grenoble.cnrs.fr.

© 2009 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

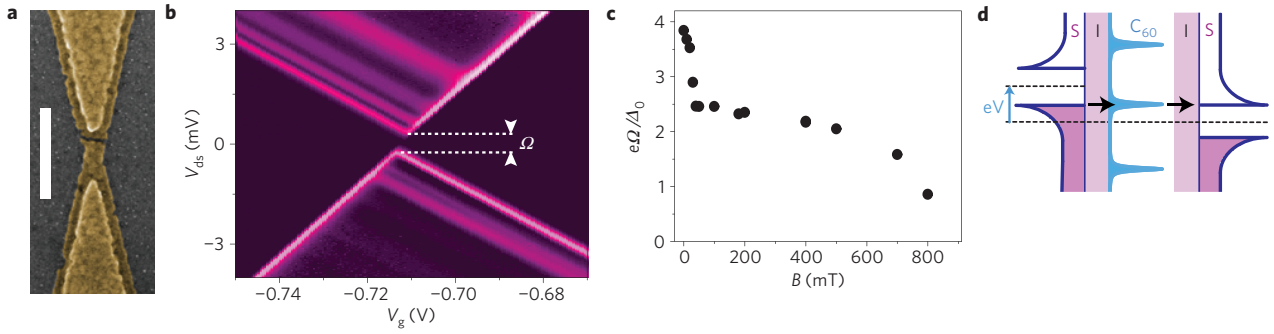


Figure 1 | Weak-coupling limit. a, SEM image of an aluminium nanogap obtained by electromigration of a constriction fabricated by angle evaporation. The scale bar is 300 nm. The nanometric gap created by the electromigration process is visible in the centre. **b**, $\partial I/\partial V_{ds}$ differential conductance map (0–$10^{-2}e^2/h$ from dark to bright) of device A as a function of gate and bias voltage, measured at zero magnetic field and temperature $T = 35$ mK. **c**, Extent of the non-conducting bias-voltage region at degeneracy gate voltage in sample A as a function of magnetic field. **d**, Schematic of the level alignment for minimal bias voltage conditions ($V_{ds} = \pm 2\Delta_0/e$) allowing for finite current flow.

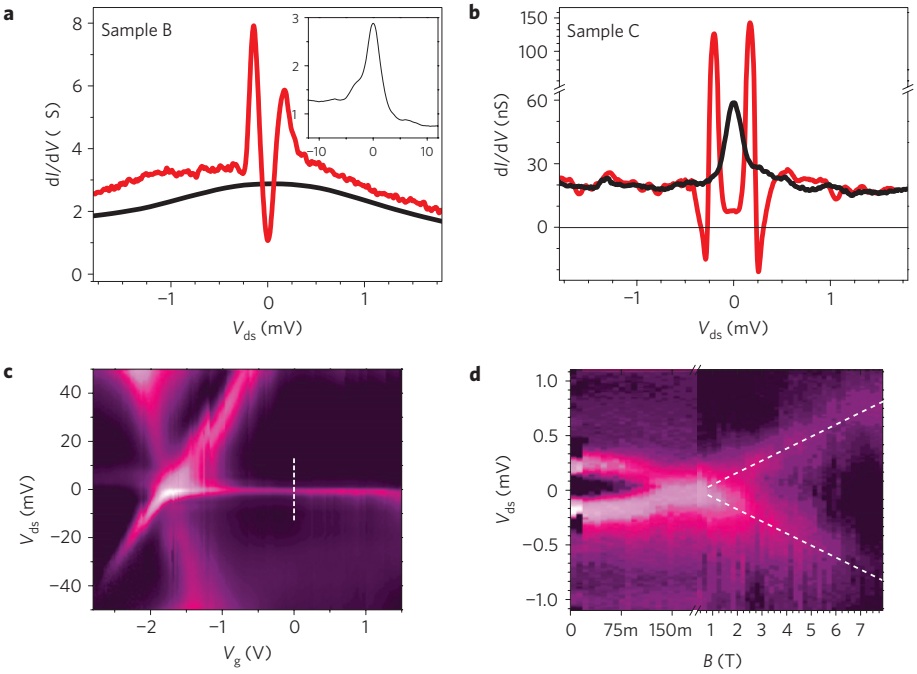


Figure 2 | Superconductivity versus Kondo effect. a,**b**, $\partial I/\partial V$ as a function of drain–source voltage V_{ds} at constant gate voltage in two samples ($T < 40$ mK) and in both the normal (black line) and the superconducting state (red line). **a**, Sample B has $T_K = 14$ K, and superconductivity superimposes on top of the Kondo resonance. The inset shows the normal-state data over a larger bias-voltage window. **b**, Sample C has $T_K = 0.7$ K, and the onset of superconductivity suppresses the Kondo resonance. Above 65 nS, the vertical scale is logarithmic. **c**, $\partial I/\partial V$ map of sample B in the normal state ($T = 40$ mK, magnetic field $B = 400$ mT). The plots shown in **a** are taken along the dotted line (the colour code can be read from the vertical scale in **a**). **d**, Magnetic-field dependence of the low-energy $\partial I/\partial V$ in sample C. At about 130 mT, the coherence peaks merge into the Kondo resonance, which is further Zeeman split above $B_c \approx 0.4$ T. The dotted lines are fits to the Zeeman splitting (see text). For better contrast, the $\partial I/\partial V$ colour code is different in the low- and high-field regions.

with rather strong lead coupling, translating into a large Kondo resonance with Kondo temperature $T_K = 14$ K (Fig. 2c, details in the Supplementary Information). In the superconducting state of the leads, superconductivity does not suppress the Kondo resonance and the superconducting features such as the coherence peaks at $V_{ds} = \pm 2\Delta_0/e$ superimpose on top of it (Fig. 2a). Such a behaviour was predicted[13,23] and previously observed[24,25] in other types of QD device verifying $T_K \gg T_c$. The opposite limit $T_K < T_c$ is illustrated by the more weakly coupled device C (Fig. 2c), which similarly showed a Coulomb blockade and Kondo resonance pattern, but with a much lower $T_K = 0.7$ K. In the superconducting state, the Kondo peak at the Fermi level is destroyed[13,24]. Interestingly, inside this Coulomb diamond, corresponding to an odd occupation number, that is, to a local magnetic moment no longer screened by the lead electrons, the differential conductance is not maximum at $V_{ds} = \pm 2\Delta/e$. Further, a sign inversion of the differential conductance is observed, which is most prominent close to the degeneracy points. This negative differential conductance, as already reported in larger superconducting QD systems[22,26,27], results from Fermi's golden rule applied to the superconducting leads' DOSs, which are convoluted with the delta-function-like DOS of the QD. The gradual reduction of the superconducting gap under applied magnetic field re-establishes the Kondo resonance (Fig. 2d). For magnetic fields $B > B_c \approx 400$ mT the resonance is Zeeman split, with a splitting energy $E_Z = \pm g\,\Delta S\,\mu_B\,(B - B_c)$. Here, g is the electron Landé factor, ΔS the difference between the two

© 2009 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

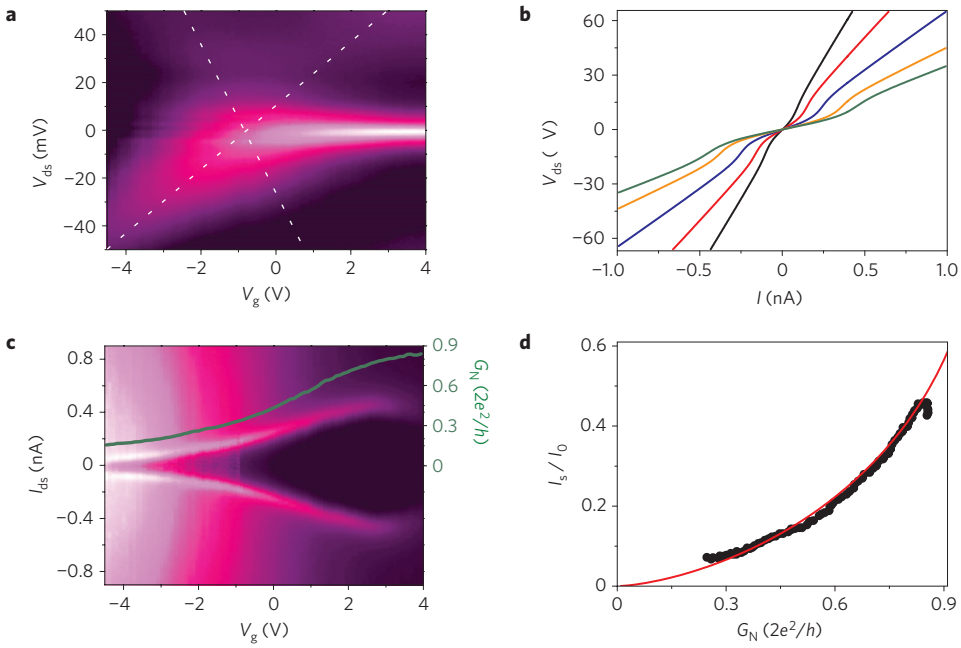


Figure 3 | Gated Josephson supercurrent in a single C_{60}. **a**, $\partial I/\partial V$ map (0–1.7e^2/h from dark to bright) of device D as a function of gate and bias voltage in the normal state ($B = 20$ mT). The dotted lines emphasize the Coulomb diamond edges. **b**, Drain–source voltage $V_{ds}(I)$ in the superconducting state for $V_g = -3, -1.5, 0, 1.5, 3$ V from black to green. **c**, Differential resistance map (7–110 kΩ from dark to bright) in the superconducting state ($B = 0$ T) for small bias currents modulated by $I_{mod} = 18$ pA at $f_0 = 86$ Hz. The green line is the linear conductance in the normal state. **d**, Switching current I_s normalized to $I_0 = 1.01$ nA as a function of normal-state conductance (bullets), and fitted to equation (1) (line). The only adjustable parameter is I_0. The data points deviating from the fit at high conductance correspond to measurements made at $V_g \approx 4$ V, where a significant tunnel leakage current from the gate electrode contaminated the measurements.

spin states and μ_B the Bohr magneton. As $\Delta S = 1$, we find here $g = 1.84 \pm 0.2$ along the best linear fit, given by the dotted lines.

Moving on to high coupling strengths Γ, we show that Josephson supercurrent can be observed in SMTs. In equilibrium, dissipationless transport across an S–QD–S structure is achieved by co-tunnelling of Cooper pairs. The Josephson current amplitude I_c therefore scales with Γ^2 and is experimentally accessible only for relatively strong coupling to the leads. Device D illustrates the molecular-junction behaviour in this regime. In the normal state (Fig. 3a), the differential conductance map shows a zero-bias resonance for positive gate voltages on a ridge delimited by only faintly visible Coulomb diamond edges. In this regime the electrostatic on-site repulsion is largely overcome by the strong coupling to the leads. The maximum differential conductance $G_N \sim 0.85 \times (2e^2/h)$ observed here approaches the unitary limit. If analysed in terms of a Kondo resonance, the width of the resonance yields a large $T_K \approx 80$ K, as already reported in normal SMTs in the past[28]. In voltage-biased measurements of the superconducting state, the differential conductance around the Fermi level shows the usual coherence peaks at $V_{ds} = \pm 2\Delta/e$ with $\Delta \approx 120$ μeV (not shown, similar to Fig. 2a). For supercurrent measurements, however, a current bias is better adapted. Figure 3b shows $V_{ds}(I)$ measurements for different gate voltages, showing the gate dependence of the critical current. In more detail, Fig. 3c shows a $\partial V/\partial I$ differential resistance map for small bias currents. The ridge visible here defines a switching current I_s such that $\partial^2 V/\partial I^2|_{I_s} = 0$. For $|I| < I_s$ the differential resistance is strongly reduced below R_j. The quality factor of the junction is $Q \approx 1$ (see Supplementary Information), and the absence of hysteresis observed here indicates that fluctuations are damped out. The residual resistance below I_s is related to the phase diffusion of the Josephson state along the 'tilted washboard' potential[29]. Such features are generic to small Josephson junctions with a large normal-state resistance, even for quality factors larger than unity[29]. Another feature common to small Josephson junctions is the strong reduction of the switching current with respect to the ideal critical current value $I_0(R_j) = \Delta/eR_j$ (equal to 6–20 nA here, depending on the gate voltage), and is understood as an effect of finite temperature and environmental coupling (for example, to phonons on the quantum dot[14] or electromagnetic modes in the leads). In an unshunted junction hosting a single spin-degenerate conductance channel, the coupling to the environmental admittance is expected[7,30] to produce a reduction of the switching current following

$$I_s/I_0 = (1 - \sqrt{1 - G_N h/2e^2}\,)^{3/2} \qquad (1)$$

Experimentally, this 3/2 power-law dependence was observed to hold in metallic superconducting single-electron transistors[30] and in carbon-nanotube junctions[7]. The fit of the $I_s(G_N)$ data shown in Fig. 3d to equation (1) yields $I_0 = 1.01$ nA. It is remarkable that, whereas the justification of equation (1) strictly holds for weakly damped junctions[30], a very good agreement with experiment is still found in device D, which is at the crossover between the two damping regimes.

This experiment demonstrates the coexistence and competition of the effects of Coulomb repulsion, Kondo correlations and superconductivity in C_{60} SMTs over a broad range of lead coupling strengths. In contrast with previous experiments involving carbon-nanotube junctions[7] the energy spectrum is fixed here by the molecular edifice itself and not by the nanoengineered portion of nanotube linking the contacting electrode. This experiment paves the way for further studies targeting phase-sensitive measurements and the interplay of superconductivity with magnetically active molecules such as endofullerenes[5,19]. Future efforts may point to molecular Q-bit architectures by integrating a gated magnetic molecule Josephson weak link into a SQUID geometry.

© 2009 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Methods

The starting material for the devices is thin metallic wires with a local constriction about 100 nm wide and 20 nm thick, defined by e-beam lithography and double-angle evaporation through a suspended mask, on top of a local Al/Al_2O_3 backgate (Fig. 1a), as described in ref. 12. C_{60} diluted in toluene is drop-cast on the thoroughly cleaned devices, which are then immediately introduced into the sample mount thermally anchored to the mixing chamber of a dilution refrigerator. The electronic base temperature of the set-up was determined in an independent experiment, in which we measured transport across planar N–I–S junctions ($Cu/Al_2O_3/Al$). The Bardeen–Cooper–Schrieffer fit to the data yielded an upper bound of 80 mK.

At liquid-helium temperatures, the bias voltage across the wires is ramped up until the electromigration process sets on. The device resistance, which has an initial value of about 100 Ω, increases, often stepwise, indicating the breaking up of individual one-dimensional atomic conduction channels. As soon as the device resistance exceeds 12.9 kΩ, the bias voltage is cancelled within microseconds. After electromigration, the junctions are further cooled down to sub-0.1 K temperatures. About 50% of all electromigrated junctions show a tunnelling transport behaviour with a low bias resistance $R_K < R_j < 1$ GΩ. About 10% of these further show a gate-dependent signal, indicative of QD behaviour. High bandwidth control of the electromigration process is known to strongly increase the yield for obtaining narrow tunnelling junctions. Two types of superconducting electromigration junction have been investigated: all aluminium electromigration junctions and proximity superconducting Al/Au junctions. In the latter, the tunnel junction is opened through a short ($L < 150$ nm) and thin gold wire connected to nearby larger superconducting aluminium source and drain pads (for details see Supplementary Information).

The method used here for nanogap formation requires a low-impedance environment to keep the bandwidth during electromigration high enough during conductance monitoring. This forbids the implementation of chip resistors, thereby preventing a full control of the electromagnetic environment. We measured 11 samples that showed stable and non-pathological gate-dependent conductance features. Four of them were weakly coupled, showing Coulomb blockade but no Kondo resonance. Two other devices showed a weak Kondo resonance ($T_K < T_c$), whereas the remaining five were in the opposite limit. Device D showed the largest T_K and was the only junction to have a critical current approaching the nA range.

Received 20 April 2009; accepted 15 September 2009; published online 25 October 2009

References

1. Leuenberger, M. N. & Loss, D. Quantum computing in molecular magnets. *Nature* **410,** 789–793 (2001).
2. Romeike, C., Wegewijs, M. R. & Schoeller, H. Spin quantum tunneling in single molecular magnets: Fingerprints in transport spectroscopy of current and noise. *Phys. Rev. Lett.* **96,** 196805 (2006).
3. Heersche, H. B. *et al.* Electron transport through single Mn12 molecular magnets. *Phys. Rev. Lett.* **96,** 206801 (2006).
4. Jo, M. H. *et al.* Signatures of molecular magnetism in single-molecule transport spectroscopy. *Nano Lett.* **6,** 2014–2020 (2005).
5. Grose, J. E. *et al.* Tunneling spectra of individual magnetic endofullerene molecules. *Nature Mater.* **7,** 884–889 (2008).
6. Heersche, H. B., Jarillo-Herrero, P., Oostinga, J. B., Vandersypen, L. M. K. & Morpurgo, A. F. Bipolar supercurrent in graphene. *Nature* **446,** 56–59 (2007).
7. Jarillo-Herrero, P., van Dam, J. A. & Kouwenhoven, L. P. Quantum supercurrent transistors in carbon nanotubes. *Nature* **439,** 953–956 (2006).
8. Park, H. *et al.* Nanomechanical oscillations in a single-C60 transistor. *Nature* **407,** 57–60 (2000).
9. Pasupathy, A. N. *et al.* Vibration-assisted electron tunneling in C140 transistors. *Nano Lett.* **5,** 203–207 (2005).
10. Park, J. *et al.* Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature* **417,** 722–725 (2002).
11. Liang, J. *et al.* Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature* **417,** 725–729 (2002).
12. Roch, N., Florens, S., Bouchiat, V., Wernsdorfer, W. & Balestro, F. Quantum phase transition in a single-molecule quantum dot. *Nature* **453,** 633–638 (2008).
13. Choi, M.-S., Lee, M., Kang, K. & Belzig, W. Kondo effect and Josephson current through a quantum dot between two superconductors. *Phys. Rev. B* **70,** 020502(R) (2004).
14. Novotný, T., Rossini, A. & Flensberg, K. Josephson current through a molecular transistor in a dissipative environment. *Phys. Rev. B* **70,** 224502 (2005).
15. Lee, M., Jonckheere, T. & Martin, T. Josephson effect through a magnetic metallofullerene molecule. *Phys. Rev. Lett.* **101,** 146804 (2008).
16. Doh, Y.-J. *et al.* Tunable supercurrent through semiconductor nanowires. *Science* **309,** 272–275 (2005).
17. Cleuziou, J. P., Wernsdorfer, W., Bouchiat, V., Ondarcuhu, T. & Monthioux, M. Carbon nanotube superconducting quantum interference device. *Nature Nanotech.* **1,** 53–59 (2006).
18. Jørgensen, H. I., Grove-Rasmussen, K., Novotný, T., Flensberg, K. & Lindelof, P. E. Electron transport in single-wall carbon nanotube weak links in the Fabry–Perot regime. *Phys. Rev. Lett.* **96,** 207003 (2006).
19. Kasumov, A. K. *et al.* Proximity effect in a superconductor–metallofullerene–superconductor molecular junction. *Phys. Rev. B* **72,** 033414 (2005).
20. Park, H., Lim, A. K. L., Park, J., Alivisatos, A. P. & McEuen, P. L. Fabrication of metallic electrodes with nanometre separation by electromigration. *Appl. Phys. Lett.* **75,** 301–303 (1999).
21. Black, C. T., Ralph, D. C. & Tinkham, M. Spectroscopy of the superconducting gap in individual nanometer-scale aluminum particles. *Phys. Rev. Lett.* **76,** 688–691 (1996).
22. Ralph, D. C., Black, C. T. & Tinkham, M. Spectroscopic measurement of discrete electronic states in single metal particles. *Phys. Rev. Lett.* **74,** 3241–3244 (1995).
23. Glazman, L. I. & Matveev, K. A. Resonant Josephson current through Kondo impurities in a tunnel barrier. *Pisma Zh. Tekh. Fiz.* **49,** 570–573 (1988); *JETP Lett.***49**, 659–662 (1989).
24. Buitelaar, M. R., Nussbaumer, T. & Schönenberger, C. Quantum dot in the Kondo regime coupled to superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **89,** 256801 (2002).
25. Buizert, C., Oiwa, A., Shibata, K., Hirakawa, K. & Tarucha, S. Kondo universal scaling for a quantum dot coupled to superconducting leads. *Phys. Rev. Lett.* **99,** 136806 (2007).
26. Eichler, A. *et al.* Even–odd effect in Andreev transport through a carbon nanotube quantum dot. *Phys. Rev. Lett.* **99,** 026601 (2007).
27. Doh, Y-J., De Franceschi, S., Bakkers, E. P. A. M. & Kouwenhoven, L. P. Andreev reflection versus Coulomb blockade in hybrid semiconductor nanowire devices. *Nano Lett.* **8,** 4098–4102 (2008).
28. Yu, L. H. & Natelson, D. The Kondo effect in C_{60} single-molecule transistors. *Nano Lett.* **4,** 79–83 (2004).
29. Tinkham, M. *Introduction to Superconductivity* 2nd edn (McGraw-Hill, 1995).
30. Joyez, P., Lafarge, P., Filipe, A., Esteve, D. & Devoret, M. H. Observation of parity-induced suppression of Josephson tunnelling in the superconducting single electron transistor. *Phys. Rev. Lett.* **72,** 2458–2461 (1994).

Acknowledgements

This project was funded by the French ANR-PNANO contract Molspintronics. We would like to thank E. Eyraud, D. Lepoittevin, Th. Fournier and Th. Crozes for technical assistance and T. Martin, M. Lee, Th. Jonckheere, D. Feinberg and H. Courtois for discussions. The samples were fabricated in the Nanofab facilities at the Institut Néel.

Author contributions

C.B.W. made the superconducting electromigration devices and carried out the experiment. N.R. developed the sample fabrication and measurement techniques involved, with the help of F.B. C.B.W., V.B. and F.B. wrote the manuscript, with the help of all other authors. V.B, W.W. and F.B. conceived the experiment and directed the research.

Additional information

Supplementary information accompanies this paper on www.nature.com/naturephysics. Reprints and permissions information is available online at http://npg.nature.com/reprintsandpermissions. Correspondence and requests for materials should be addressed to C.B.W.

© 2009 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved.

J Low Temp Phys (2008) 153: 350–358
DOI 10.1007/s10909-008-9840-4

Out-of-Equilibrium Singlet-Triplet Kondo Effect in a Single C_{60} Quantum Dot

Nicolas Roch · Serge Florens · Vincent Bouchiat · Wolfgang Wernsdorfer · Franck Balestro

Received: 10 June 2008 / Accepted: 12 September 2008 / Published online: 9 October 2008
© Springer Science+Business Media, LLC 2008

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Abstract We have used an electromigration technique to fabricate a C_{60} single-molecule transistor (SMT). Besides describing our electromigration procedure, we focus and present an experimental study of a single molecule quantum dot containing an even number of electrons, revealing, for two different samples, a clear out-of-equilibrium Kondo effect. Low temperature magneto-transport studies are provided, which demonstrates a Zeeman splitting of the finite bias anomaly.

Keywords Single-molecule quantum dot · Out-of-equilibrium Kondo effect

PACS 75.20.Hr · 74.25.Jb · 73.61.Wp

1 Introduction

Single-molecule transistor (SMT) is the ultimate limit in miniaturizating three terminal electronic devices, consisting in two reservoirs (Source and Drain) and a gate (see Fig. 1a). While various experimental schemes have been proposed to address a single molecule quantum dot, one of the most attractive technique to realize a single-molecule transistor is the use of electromigration. This technique allows to realize nanometric gaps between electrodes by applying a controlled voltage ramp through a continuous metallic small wire. Due to the momentum transfer from the conduction electrons, and with some thermal enhancement due to Joule heating, metallic ions migrate and a nanogap between two electrodes is produced. If a single molecule is trapped during the electromigration process, due to nanometric confinement of the wave-function of the electrons in a SMT, Coulomb blockade phenomena are expected [1–6]. Depending on the bias voltage V_b and the gate voltage V_g, the transistor

N. Roch · S. Florens · V. Bouchiat · W. Wernsdorfer · F. Balestro (✉)
Institut Néel, CNRS & Université J. Fourier, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France
e-mail: franck.balestro@grenoble.cnrs.fr

can be tuned to allow current flowing or not through the single-molecule, resulting in Coulomb diamond diagrams (Fig. 3a). The number of observed Coulomb diamonds in a given gate voltage regime strongly depends on the gate depending coupling of C_{60} to surroundings and on the charging energy of the SMT.

In the presence of an odd number of electrons in a SMT, when a spin-1/2 magnetic state of the quantum dot is strongly coupled antiferromagnetically to the electrons in the reservoirs, the electronic states of the quantum dot hybridise with the electronic states of the reservoirs. As a result, even if the energy of the quantum dot state is far below the Fermi level of the reservoirs, hybridisation creates an effective density of states on the site of the dot, which is pinned at the Fermi level of the reservoirs, leading to a zero-bias anomaly where a Coulomb gap would have naively been expected. This is known as Kondo effect in quantum dot devices [7, 8], and this signature has been widely observed in semiconducting devices [9, 10], carbon nanotube [11], or single-molecule [4, 12, 13] quantum dots. Universality is a fundamental property of the Kondo effect and a single energy scale, associated with the Kondo temperature T_K, fully describes the physical properties at low energy. When the typical energy of a perturbation, such as temperature, bias voltage, or magnetic field, is higher than T_K, the coherence of the system is suppressed and the Kondo effect disappears. However, a fundamental question is what happens when the quantum dot is occupied with an even number of electrons? For a quantum dot with two electrons and two nearly degenerate orbital levels, two different kinds of magnetic states occur: a singlet and a triplet. We present then an experimental study of a single-molecule quantum dot with an even number of electrons and a singlet ground state. This SMT is strongly coupled to the electrodes, leading to an out-of-equilibrium singlet-triplet Kondo effect that we observed with two different C_{60} based SMT. First, we present the set-up we have developed to realize the electromigration procedure and the measurements, then we explain how the SMT is prepared, and finally, we present our measurements.

2 Set-Up Description and Electromigration Procedure

To our knowledge, no electromigration procedure has been previously carried out in a dilution refrigerator with a high degree of filtering of the electrical leads. Indeed, the creation of nanogaps with this technique requires minimizing the series resistance [14], which is generally incompatible with dilution fridge wiring and filtering. To overcome this problem, we developed a specific measurement setup (Fig. 2), which is divided into two parts, described here.

First, electromigration [15] is performed at 4 K with the fast part of the setup. As we wanted to perform such measurements in a dilution fridge, we developed an efficient electromigration technique since dilution wires and low-temperature filters are very resistive and add an important series resistance to the sample (few hundreds Ohms). Improvements of the original procedure [15] have already been reported recently [16–21]. We ramp the voltage (typical rate is 10 mV/s) across the gold nanowire fabricated by shadow evaporation on an Al/Al_2O_3 back gate (Fig. 1b), and measure its conductance using a very fast feedback-loop (1.5 μs). As shown on Fig. 1c, the procedure can be divided into three parts. First, we measure a decrease of the

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

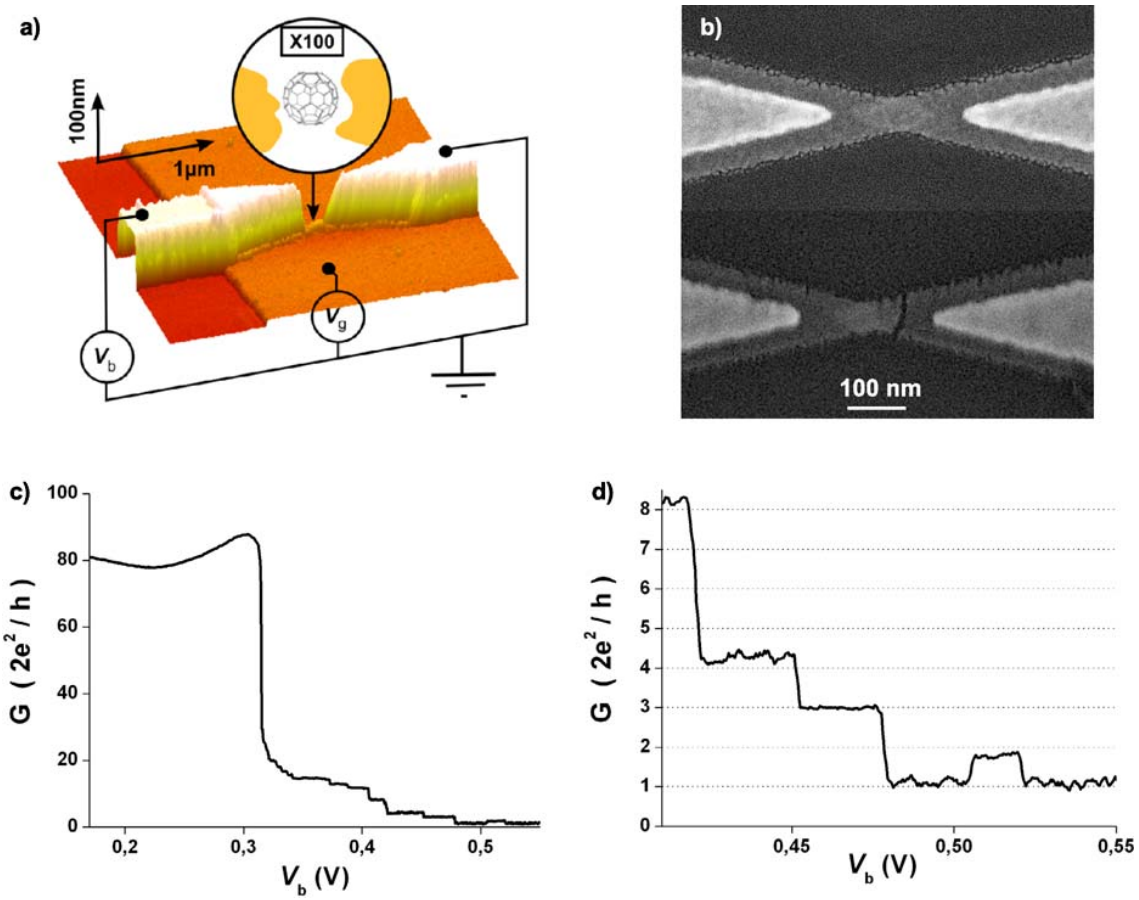


Fig. 1 (Color online) (**a**) Atomic-force-micrograph of the device: a gold nano-gap over an Al/Al_2O_3 back gate, with a single molecule trapped. (**b**) Field-emission SEM micrograph of the nanowire before and after the electromigration procedure. (**c**) Typical conductance trace obtained during the electromigration procedure, when the voltage is increased across the nanowire. (**d**) Quantized plateaus in the conductance before the opening of the nanogap

conductance due to Joule heating of the nanowire. In a second part, the conductance increases, due to the melting of part of the nanowire. Finally, when the voltage becomes too high, namely when the gold ions migrate, the conductance suddenly drops to much lower values, quantized in $G_0 = 2e^2/h$, as shown on Fig. 1d. Using the fast feedback-loop, we set the voltage to zero when the resistance exceeds a defined threshold, typically 20 kΩ. The fast feed-back loop was achieved with real-time electronics (Adwin Pro II) and a home-built high-bandwidth current to voltage converter, as described in Fig. 2. With this technique, we obtained small gaps (Fig. 1b) characterized by the tunnel current measured after electromigration, without molecules, in previous experiments, resulting in a gap of the order of 1–2 nm.

The second step uses the low noise component of the setup to measure the single-molecule transistor. In addition to low-temperature filtering, we used Π filters and ferrite bead filters developed at Harvard by J. MacArthur and B. D'Urso.[1] In order to minimise ground loops we integrated all the analogical electronics in a shielded

[1]The recipe of such filters can be found on C. Marcus website. http://marcuslab.harvard.edu/how_to/Ferrite_Bead_Filter.pdf

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

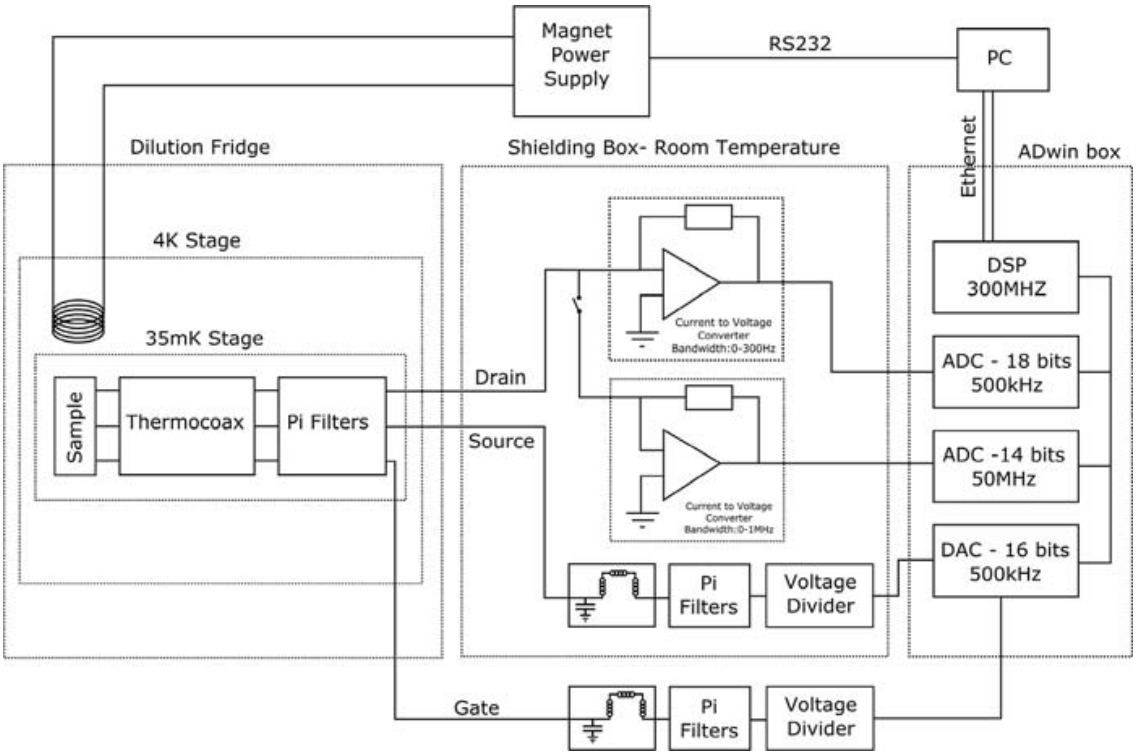


Fig. 2 Simplified scheme of the experimental setup. See text for details

box at room temperature. Because of its great versatility, Adwin Pro II can be programmed to perform DC or lock-in measurements, and apply gate or bias voltages, thus minimizing the possibility of ground loops. Depending on the measurements, we used an AC-excitation between 3 and 100 μV for the lock-in technique.

3 Preparation of the Single-Molecule Transistor

Preparation of the SMT was realized by blow drying a dilute toluene solution of a C_{60} molecule onto a gold nanowire realized on an Al/Al_2O_3 back gate, see Fig. 1a for a schematic view of the setup. Before blow drying the solution, the electrodes were cleaned with acetone, ethanol, isopropanol and oxygen plasma. The connected sample is inserted in a copper shielded box, enclosed in a high frequency low-temperature filter, anchored to the mixing chamber of the dilution fridge having a base temperature equals to 35 mK. The nanowire coated with molecules is then broken by electromigration [15], via a voltage ramp at 4 K. As it is known that even if the electromigration procedure is well controlled, there is always a possibility to fabricate a few atoms gold aggregate [17] transistor, we studied several junctions prepared within the same procedure with a toluene solution only. In our opinion, it is relevant to state here that an "interesting" device to investigate must show at least one order of magnitude change in the current characteristics as a function of the gate voltage for a 1 mV voltage bias, and a charging energy greater than 20 meV. Within these restrictions, we tested 38 bared junction with a toluene solution and 51 with a dilute C_{60} toluene solution. While 3 bared junction showed one order of magnitude changes in the current as a function of the gate voltage after electromigration, only 2 had a charging

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

energy higher than 20 meV, and only 1 of those 2 exhibited a zero bias anomaly. These transport structures were also not very well defined. For junctions prepared with a diluted C_{60} toluene solution, we measured 7 junctions out of 51 with one order of magnitude changes in the current as a function of gate voltage, and 6 of those 7 had a charging energy higher than 20 meV and exhibited pronounced zero bias anomalies. Here we report on an experimental study of transport measurements in a single-molecule QD, as a function of bias voltage V_b, gate voltage V_g, temperature T (35 mK $< T <$ 10 K), and magnetic field B up to 8 T on two different samples labelled **A** and **B**.

4 Out-of-Equilibrium Singlet-Triplet Kondo Effect

In this section, we demonstrate, in our C_{60} molecular junction, an effect recently reported by Paaske *et al.* in a carbon nanotube quantum dot [22], namely the out-of-equilibrium singlet-triplet Kondo effect. These authors were the first to clearly identify sharp finite features as a Kondo effect and not as simple cotunneling via excited states. The main idea behind Kondo physics is the existence of a degeneracy, which is lifted by the conduction electrons. This is clearly the case for a quantum dot with only one electron on the last orbital, leading to a doubly degenerate spin $S = 1/2$.

For a quantum dot with two electrons and two nearly degenerate orbital levels, two different kinds of magnetic states occur: a singlet and a triplet. Depending on δE, the energy difference between the two orbital levels, and J, the strength of the ferromagnetic coupling between the two electrons, the splitting between the triplet and the singlet can in principle be tuned, and eventually brought to zero, leading to the so-called singlet-triplet Kondo effect [23]. However the singlet is in most situations the ground state, leaving the triplet in an excited state, thus suppressing the Kondo effect. Kondo signatures can nevertheless be observed by tuning the degeneracy in a magnetic field [11, 24, 25].

Another way to retrieve the degeneracy is to apply a bias voltage V_b, although it is of course more delicate to preserve the quantum coherence necessary to Kondo correlations. Indeed, finite-bias features clearly linked to magnetic excitations were observed in 2DEGs [26], carbon nanotubes [11, 25, 27, 28] and even recently in an OPV5 molecule [29]. However, only the study reported by Paaske *et al.* [22] was able to identify a clear out-of-equilibrium Kondo effect. Their first observation was the occurence of sharp peaks in the differential conductance for both positive and negative bias voltage, very different from the cusps usually associated to cotunneling. Secondly the height of these peaks decreased logarithmically with temperature, which is another typical signature of Kondo correlations. Finally the shape of the peaks could be well accounted for in an out-of-equilibrium Kondo calculation, while a simple cotunneling model failed to reproduce the data.

These striking features are also present in our experiment, for the case of an even number of electrons into the single C_{60} molecule for two different devices labelled sample **A** and sample **B**. These two-electron states can be described by their total spin S and spin projection m and are noted $|S, m\rangle$. The ground state of the system

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

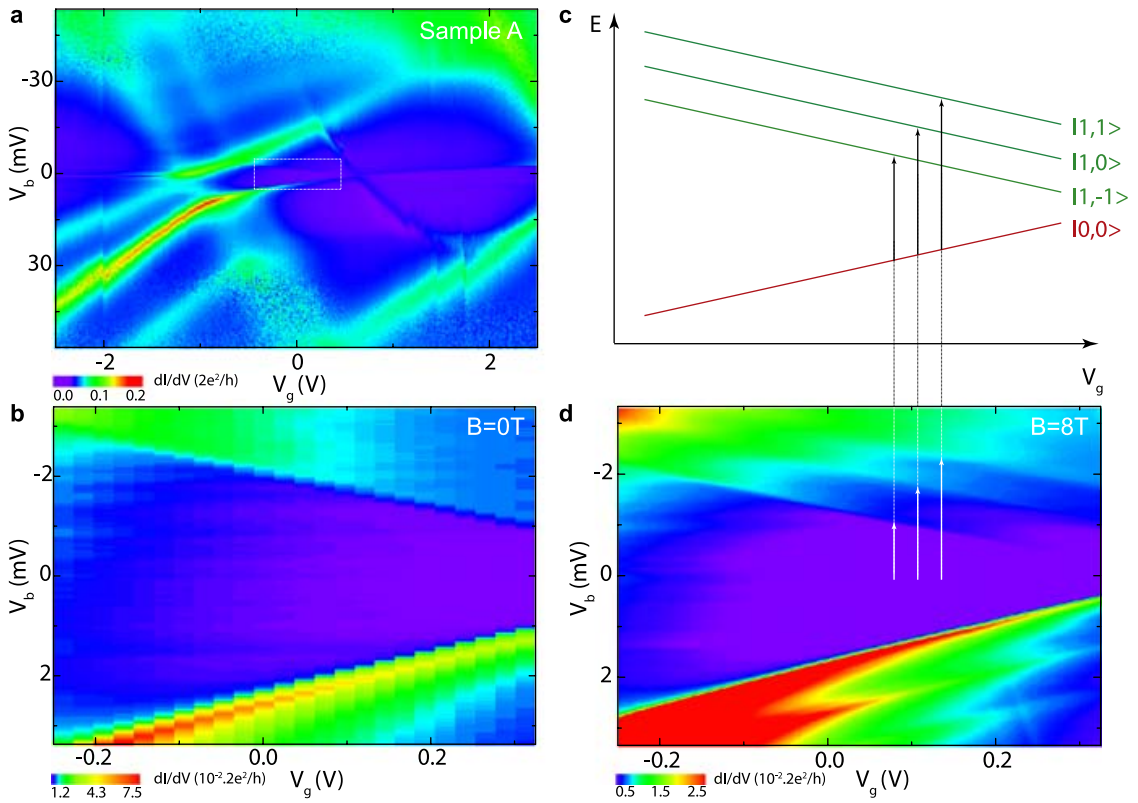


Fig. 3 (Color online) Transport and magneto-transport measurements for sample A. (**a**) Colour-scale map over two Coulomb diamonds of the differential conductance $\partial I/\partial V$ as a function of bias voltage V_b and gate voltage V_g at 35 mK and zero magnetic field. (**b**) Detailed characteristics of the differential conductance in the region with an even number of electrons, corresponding to a low bias measurement inside the white rectangle in panel (**a**). (**c**) Schematic of the singlet $|0,0\rangle$ to triplet $|1,-1\rangle$, $|1,0\rangle$ and $|1,1\rangle$ transitions at constant magnetic field. (**d**) $\partial I/\partial V$ measurements as a function of the gate voltage V_g, at fixed magnetic field $B = 8$ T and temperature $T = 35$ mK

can thus be either a spin singlet $|0,0\rangle$ with energy E_S, or a spin triplet with energy E_T described by the three states $\{|1,1\rangle, |1,0\rangle, |1,-1\rangle\}$, degenerated at zero magnetic field, but split by the Zeeman effect, with an energy shift $\Delta E_T = mg\mu_B B$ for each state $|1,m\rangle$, where $g \approx 2$ for a C_{60} molecule.

Beginning with sample **A**, we present in Fig. 3a a colour-scale map over two Coulomb diamonds of the differential conductance $\partial I/\partial V$ as a function of bias voltage V_b and gate voltage V_g at 35 mK and zero magnetic field. Focusing in the right diamond with an even number of electrons, we present in Fig. 3b a precise low-bias $\partial I/\partial V$ map corresponding to the white rectangle in Fig. 3a. In this region, we define, in anticipation of our results, the singlet as the ground state of the quantum dot. A gate-dependent finite-bias conductance anomaly appears when V_b coincides with $E_T - E_S$, which is due to an out-of-equilibrium Kondo effect involving excitations into the spin-degenerate triplet. The possibility of gate-tuning the singlet-triplet splitting $E_T - E_S$ has already been demonstrated for lateral quantum dots [30], carbon nanotubes [28] and recently in SMT [13], and may originate from an asymmetric coupling of the molecular levels to the electrodes [31]. From now on we focus on the region where the singlet is the ground state, and present magneto-transport measurements to precisely identify these spin states.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

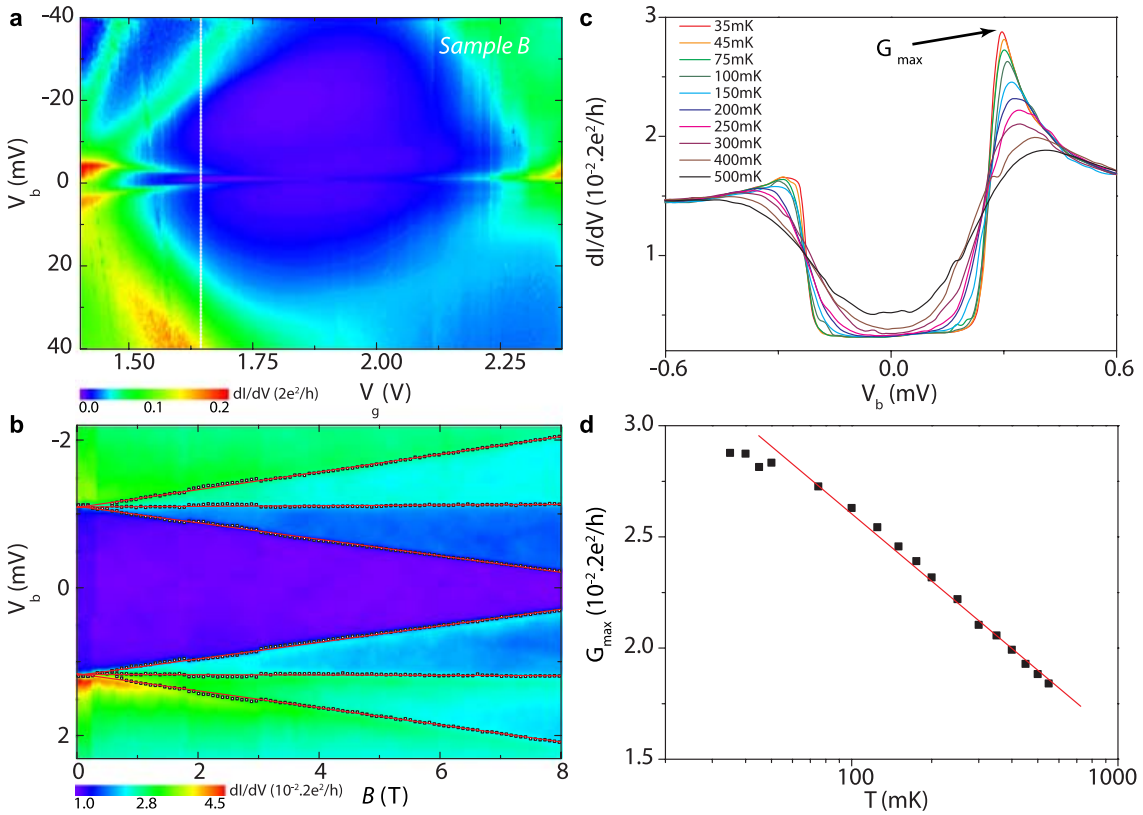


Fig. 4 (Color online) Non-equilibrium singlet-triplet Kondo effect for sample B. (**a**) Colour-scale map over one Coulomb diamond of the differential conductance $\partial I/\partial V$ as a function of bias voltage V_b and gate voltage V_g at 35 mK and zero magnetic field. (**b**) Differential conductance map as a function of bias voltage and magnetic field at fixed $V_g = 1.64$ V. The linear fits in *red* demonstrate that the non-equilibrium singlet-triplet Kondo peaks split at a finite magnetic field $B_c = 50$ mT. (**c**) Differential conductance versus bias voltage for temperature from 35 mK (*pink*) to 500 mK (*black*) at fixed $V_g = 1.79$ V. (**d**) Evolution of the "positive V_b" peak height in (**a**) with temperature on a logarithmic scale, which can be linearly-fitted on nearly a decade

Due to the high $g \approx 2$ factor of a C_{60} molecule, as compared for instance to $g \approx 0.44$ in GaAs-based devices, it is easier to lift the degeneracy of the triplet state via the Zeeman effect. Figure 3d investigates the gate-induced out-of-equilibrium singlet-triplet Kondo effect at a constant magnetic field of 8 T. As the singlet is the ground state, the Zeeman split triplet states are clearly measured as three parallel lines, which is in agreement with the energy levels depicted in Fig. 3c.

We now focus on sample B and present first a colour-scale map over one Coulomb diamond, corresponding to a region with an even number of electrons, of the differential conductance $\partial I/\partial V$ in Fig. 4a. At a fixed gate value V_g, corresponding to the white line in a Fig. 4a, we present a $\partial I/\partial V$ measurement as a function of the magnetic field up to 8 T in Fig. 4b. The splitting of the threefold triplet is, as for sample A, clearly observed. This plot, which was not numerically treated, shows the Zeeman splitting between the three triplet states at both positive and negative bias. The positions of those peaks are reported on Fig. 4b and a linear fit is applied to each line, with a very good accuracy which enables us to determine, firstly, a critical field B_c of 50 mT before the splitting occurs, and secondly, a Lande factor $g = 2 \pm 0.1$. The existence of a critical field for the splitting of the *zero-bias* anomaly is well-documented

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

in the case of the Kondo effect in equilibrium [32], while more theoretical work is needed in order to interpret this data [22].

In Fig. 4c, we present a $\partial I/\partial V$ measurement as a function of the voltage bias V_b, for a constant gate voltage V_g, for different temperatures. While the conductance at low bias is suppressed when the spin state of the system is a singlet, a clear finite-bias peak grows by decreasing temperature as shown in Fig. 4c. In addition, the amplitude of the positive bias peak decreases logarithmically about a decade (Fig. 4d), showing a clear signature of the out-of-equilibrium singlet-triplet Kondo effect.

To conclude, we have presented conductance, magneto-transport and temperature measurements on two different samples using an electromigration technique to realize a C_{60} based single-molecule quantum dot. These two SMTs clearly exhibit out-of-equilibrium singlet-triplet Kondo effect when the ground state of the quantum dot is defined by the singlet. In our opinion, it is extremely interesting, despite challenging, to study SMT because the charging energy of a C_{60} molecule is possibly much larger than that of a carbon nanotube quantum dot for example. Such systems allow to study new Kondo phenomena, such as quantum phase transition [13], at relatively high temperatures.

Acknowledgements We gratefully acknowledge E. Eyraud, D. Lepoittevin for their useful electronic and dilution technical contributions and motivating discussions. We thank E. Bonet, T. Crozes and T. Fournier for lithography development, C. Winkelmann, M. Deshmukh, T. Costi and L. Calvet for invaluable discussions. The sample of the investigations was fabricated in the NANOFAB facility of the Institut Néel. This work is partially financed by ANR-PNANO Contract MolSpintronics.

References

1. H. Park et al., Nature **407**, 57 (2000)
2. J. Park et al., Nature **417**, 722–725 (2002)
3. D.R. Ward, G.D. Scott, Z.K. Keane, N.J. Halas, D. Natelson, J. Phys: Condens. Matter **20**, 374118 (2008)
4. W. Liang, M.P. Shores, M. Bockrath, J.R. Long, H. Park, Nature **417**, 725–729 (2002)
5. S. Kubatkin et al., Nature **425**, 698–701 (2003)
6. A.R. Champagne, A.N. Pasupathy, D.C. Ralph, Nano Lett. **5**, 305–308 (2005)
7. L.I. Glazman, M.E. Raikh, J. Exp. Theor. Phys. Lett. **47**, 452 (1988)
8. T.K. Ng, P.A. Lee, Phys. Rev. Lett. **61**, 1768–1771 (1988)
9. D. Goldhaber-Gordon et al., Nature **391**, 156–159 (1998)
10. S.M. Cronenwett, T.H. Oosterkamp, L.P. Kouwenhoven, Science **281**, 540–544 (1998)
11. J. Nygård, D.H. Cobden, P.E. Lindelof, Nature **408**, 342–346 (2000)
12. L.H. Yu, D. Natelson, Nano Lett. **4**, 79–83 (2004)
13. N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, F. Balestro, Nature **453**, 633 (2008)
14. H.S.J. van der Zant et al., Faraday Discuss. **131**, 347 (2006)
15. H. Park, A.K.L. Lim, A.P. Alivisatos, J. Park, P.L. McEuen, Appl. Phys. Lett. **75**, 301–303 (1999)
16. D.R. Strachan et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 043109 (2005)
17. A.A. Houck, J. Labaziewicz, E.K. Chan, J.A. Folk, I.L. Chuang, Nano Lett. **5**, 1685–1688 (2005)
18. G. Esen, M.S. Fuhrer, Appl. Phys. Lett. **87**, 263101 (2005)
19. M.L. Trouwborst, S.J. van der Molen, B.J. van Wees, J. Appl. Phys. **99**, 114316 (2006)
20. K. O'Neill, E.A. Osorio, H.S.J. van der Zant, Appl. Phys. Lett. **90**, 133109 (2007)
21. Z.M. Wu et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 053118 (2007)
22. J. Paaske et al., Nat. Phys. **2**, 460–464 (2006)
23. J. Schmid, J. Weis, K. Eberl, K.V. Klitzing, Phys. Rev. Lett. **84**, 5824–5827 (2000)
24. S. Sasaki et al., Nature **405**, 764–767 (2000)
25. W. Liang, M. Bockrath, H. Park, Phys. Rev. Lett. **88**, 126801 (2002)

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

26. D.M. Zumbühl, C.M. Marcus, M.P. Hanson, A.C. Glossard, Phys. Rev. Lett. **93**, 256801 (2004)
27. B. Babić, T. Kontos, C. Schönenberger, Phys. Rev. B **70**, 235419 (2004)
28. C.H.L. Quay et al., Phys. Rev. B **76**, 245311 (2007)
29. E.A. Osorio et al., Nano Lett. **7**, 3336–3342 (2003)
30. A. Kogan, G. Granger, M.A. Kastner, D. Goldhaber-Gordon, H. Shtrikman, Phys. Rev. B **67**, 113309 (2003)
31. J.V. Holm et al., Phys. Rev. B **77**, 161406 (2008)
32. T.A. Costi, Phys. Rev. Lett. **85**, 1504–1507 (2000)

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

phys. stat. sol. (b) **245**, No. 10, 1994–1997 (2008) / **DOI** 10.1002/pssb.200879621

physica status solidi b
www.pss-b.com
basic solid state physics

Kondo effects in a C_{60} single-molecule transistor

N. Roch, C. B. Winkelmann, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, and F. Balestro*

Institut Néel, CNRS & Université J. Fourier, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France

Received 30 April 2008, revised 5 August 2008, accepted 5 August 2008
Published online 8 September 2008

PACS 73.61.Wp, 74.25.Jb, 75.20.Hr

* Corresponding author: e-mail franck.balestro@grenoble.cnrs.fr, Phone: +00-33-(0)476887915, Fax: +00-33-(0)476881191

We have used the electromigration technique to fabricate a C_{60} single-molecule transistor (SMT). We present a full experimental study as a function of temperature, down to 35 mK, and as a function of magnetic field up to 8 T in a SMT with odd number of electrons, where the usual spin-1/2 Kondo effect occurs, with good agreement with theory. In the case of even number of electrons, a low temperature magneto-transport study is provided, which demonstrates a Zeeman splitting of the zero-bias anomaly at energies well below the Kondo scale.

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

A single-molecule transistor is the smallest three terminal electronic devices, consisting of two electrodes (source and drain) and a gate, as shown on Fig. 1a. Due to nanometric confinement of the wave-function of the electrons in a SMT, Coulomb blockade phenomena are expected [1–6]. Depending on the voltage bias V_b and the gate voltage V_g, the transistor can be tuned to allow current flowing or not through the single-molecule, resulting in Coulomb diamond diagrams (Figs. 1b,c,d). The number of observed Coulomb diamonds in an experiment strongly depends on the molecule-to-gate coupling as well as on the charging energy of the SMT. However, the molecular level spacing ϵ and the charging energy U extracted from the SMT measurements are perturbated compared to those of a molecule in solution, leading to a decrease of the addition energy $\epsilon + U$. As a result, this latter quantity strongly depends on the coupling to the reservoirs [5], as well on its redox state. For example, $\epsilon + U$ is expected to be of the order of 7.5 eV when we consider the HOMO-LUMO gap of C_{60}, but can be much lower [7] if we consider intra fivefold-degenerate HOMO or threefold-degenerate LUMO transitions ($E(C_{60}^{2-}) - E(C_{60}^{-}) = \epsilon + U = 90$ meV).

Focusing on an odd number of electrons in a SMT, when a spin-1/2 magnetic impurity in the quantum dot (QD) is strongly coupled antiferromagnetically to the electrons in the reservoirs, the electronic states of the QD hybridize with the electronic states of the reservoirs. As a result, even if the energy of the QD state is far below the Fermi level of the reservoirs, hybridization creates an effective density of states on the site of the dot, which is pinned to the Fermi level of the reservoirs, leading to a zero-bias conductance anomaly where a Coulomb gap would have naively been expected. This is known as the Kondo effect in QD devices [8,9], and this signature has been widely observed in semiconducting devices [10,11], carbon nanotubes [12] or single-molecule QDs [4,13]. Universality is a fundamental property of the Kondo effect and a single energy scale, associated with the Kondo temperature T_K, fully describes the physical properties at low energy. When the typical energy of a perturbation, such as temperature, bias voltage, or magnetic field, is higher than T_K, the coherence of the system is suppressed and the Kondo effect disappears.

We report here on a full experimental study of the spin-1/2 Kondo effect in a single C_{60} molecule embedded in a nanoconstriction fabricated by means of electromigration. The spin-1/2 Kondo effect in a C_{60} molecular junction was observed for the first time by Yu and Natelson [13] (see also [14] in the case of ferromagnetic electrodes), and more recently by Parks *et al.* [15] using mechanically controllable break junctions. However, to our knowledge, no electromigration procedure has been carried out in a dilution refrigerator with a high degree of filtering. Improvements of the original procedure [16] have already been reported recently [17–21]. The creation of nanogaps with this technique requires minimizing the series resistance [22,23], which is generally incompatible with dilution refrigerator

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

WILEY InterScience DISCOVER SOMETHING GREAT

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

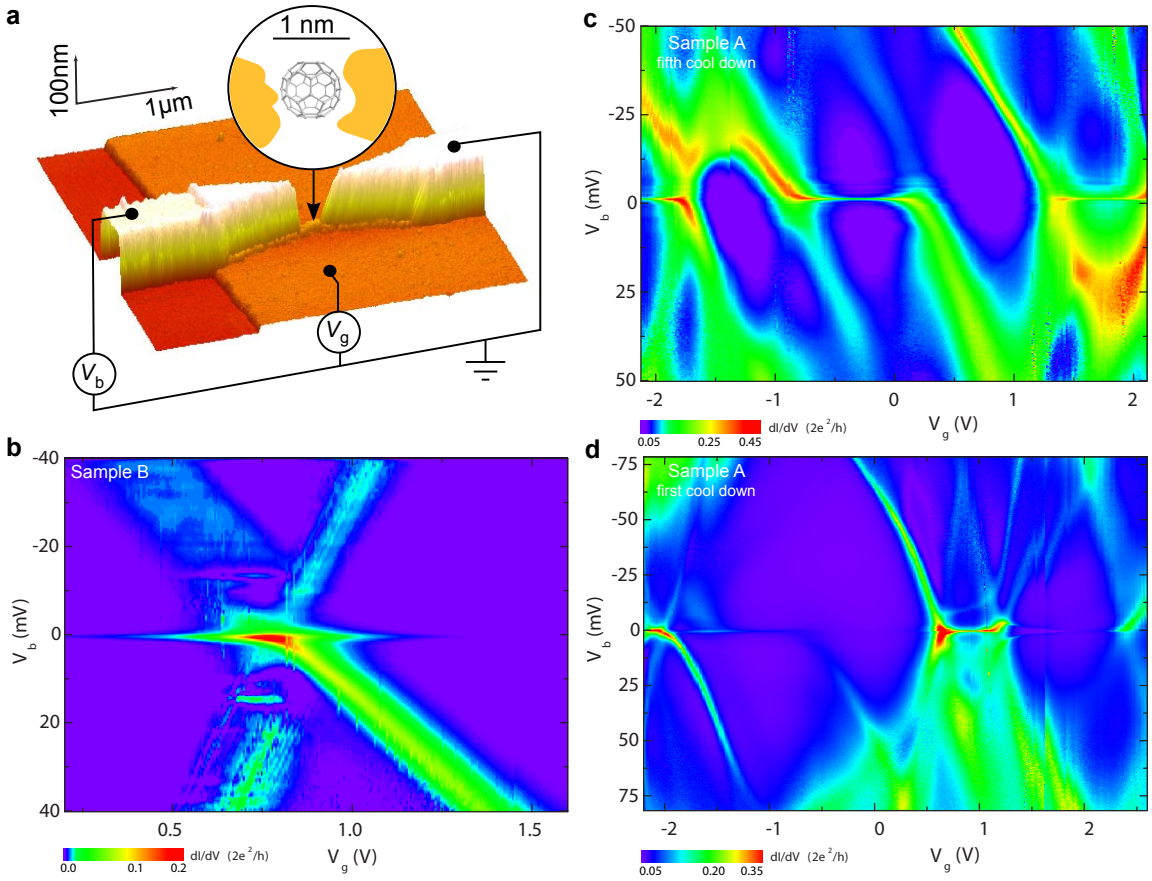


Figure 1 a) Single-molecule transistor: AFM image of the device showing the gold nano-wire over an Al/Al_2O_3 gate. b) Color-scale map of the differential conductance as a function of bias voltage V_b and gate voltage V_g at 35 mK and zero magnetic field for sample B. c) Color-scale map of the differential conductance after 5 thermal cycles to room temperature for sample A (same conditions). d) Color-scale map of the differential conductance for sample A (same conditions).

wiring and filtering. To overcome this problem, we developed a specific measurement setup described in the supplementary information of reference [24]. Another disadvantage encountered during the electromigration process, when the molecule under investigation is deposited before the realization of the nano-gap, is local heating of the nano-wire up to approximately 450 K [19,25]. We have then chosen to realize our SMT using C_{60} molecules, because fullerenes can easily undergo such annealing.

Preparation of the SMT was realized by blow drying a dilute solution of a C_{60} molecules in toluene onto a gold nano-wire realized on an Al/Al_2O_3 back gate (see Fig. 1a for a schematic view of the setup). Before blow drying the solution, the electrodes were cleaned with acetone, ethanol, isopropanol and an oxygen plasma. The connected sample is inserted into a copper shielded box, enclosed in a high frequency low-temperature filter, which is anchored to the mixing chamber of the dilution refrigerator. The nano-wire coated with molecules is then broken by electromigration [16], via a voltage ramp at 4 K. However, it is difficult to guarantee that transport in the fabricated SMT is through a single C_{60}, because even if the electromigration procedure is well controlled, there is always a possibility to fabricate a few atoms gold aggregate transistor [26]. In our opinion, an "interesting" device to investigate must show at least one order of magnitude change in the current characteristics as a function of the gate voltage for a 1 mV voltage bias, and a charging energy greater than 20 meV. Within these criteria, we tested 38 bare junctions with pure toluene and 51 with a dilute C_{60} solution in toluene. While 3 of the bare junctions showed one order of magnitude changes in the current as a function of the gate voltage after electromigration, only 2 had a charging energy higher than 20 meV, and only 1 of those 2 exhibited a zero bias anomaly. In this case no clear Coulomb diagram was distinguishable. For junctions prepared with C_{60}, we observed 7 junctions out of 51 with one order of magnitude changes in the current as a function of gate voltage, and 6 of those 7 had a charging energy higher than 20 meV and exhibited pronounced

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

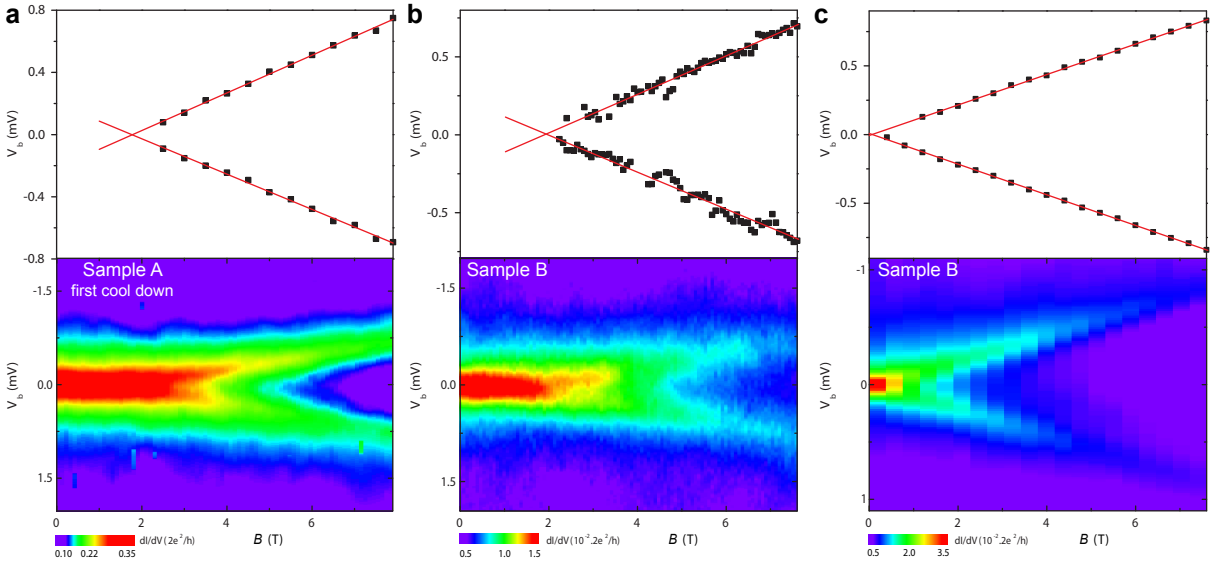


Figure 2 Magnetic field dependence of the zero bias anomalies. a) Sample A at $V_g = 1.2$ V. b) Sample B on the right side ($V_g = 1.1$ V) of the charge degeneracy point. c) Sample B on the left side ($V_g = 0.45$ V) of the charge degeneracy point.

zero bias anomalies. In the following, we will focus on two particularly representative samples labeled A and B.

Figures. 1b, c, d show the typical features of a SMT: conducting and non-conducting regions are typical fingerprints of Coulomb blockade and zero-bias anomalies are usually assigned to the spin-1/2 Kondo effect [1–6, 10, 11, 13]. We note that for sample A an even-odd electronic occupation number effect is present as shown in Fig. 1c. We emphasize that the observation of several charge states in this experiment was helped by the realization of a local gate [4] very close to the QD, and a large decrease of the charging energy due to a strong coupling to the reservoirs, as vindicated by the clear Kondo ridge measurements.

First, we discuss the characteristics of sample A presented in Figs. 1c,d. We note that this device was cooled down to 35 mK, and warmed up slowly (3 hours) to room temperature several times, without breaking the vacuum, so that the color-scale map of Fig. 1c presents the measurement after the fifth cool down. These data exhibit a clear even-odd effect, and broad Kondo ridges are readily identified. The comparison with Fig. 1d demonstrates that the coupling of the QD to the reservoirs can sometimes be tuned towards larger values under several warm up procedures.

We now turn to the measurement of sample A presented in Fig. 1d for the first cool down, for which a full experimental study in the case of even number of electrons is presented in reference [24]. The charging energy U can be extracted from the slope of the Coulomb diamond dV_b/dV_g, using $U = (1/2)e(dV_b/dV_g)\Delta V_g$, where ΔV_g is the voltage spacing between successive charge states. For sample A, we find $U \approx 40$ meV. While the even-odd alternation is not totally clear, a sharp high-conductance ridge in the zero-bias differential conductance, is clearly observed in the vicinity of $V_g = 1.1$ V. Since the coherence of the system is suppressed and the Kondo effect disappears for a perturbation of energy larger than T_K, we present in Fig. 2a a differential conductance measurement as a function of magnetic field up to 8 T. A method to study the Kondo behavior and extract the typical energy scale $k_B T_K$, where k_B denotes the Boltzmann's constant, is to use the magnetic field dependence of the conductance [27]. The Zeeman effect competes with the Kondo resonance so that a non-equilibrium Kondo peak appears roughly at $V_b = g\mu_B B$, where g is the Landé factor, and μ_B denotes the Bohr magnetron, as shown in Fig. 2a. This spin-1/2 splitting is predicted to appear for $g\mu_B B_c = 0.5 k_B T_K$ [29], and the slope of the splitting is a direct measurement of the g-factor of the quantum device. In Fig. 2a we linearly interpolate the position of these peaks and find $B_c = 1.78 \pm 0.05$ T, which yields $T_K = 4.78 \pm 0.1$ K, and $g = 1.98 \pm 0.09$. Another method to estimate the Kondo temperature is to measure the half width at half maximum (HWHM) of the peak for $T \ll T_K$. At $T = 260$ mK (inset of Fig. 3), we find $V_b^{HWHM} = 380 \pm 5\ \mu V$, corresponding to $T_K = 4.42 \pm 0.05$ K. A complementary method to estimate the Kondo temperature is to measure the evolution of the zero-bias conductance as a function of temperature, as presented in Fig. 3. The precise shape of this curve is universal (up to the value of energy scale T_K), and can be calculated by the Numerical Renormalization Group (NRG) theory [29]. Following [30] we fit the data using the empirical formula:

$$G(T) = G_0 \left(T^2/T_{K,1/2}^2 \left(2^{1/s} - 1\right) + 1 \right)^{-s} + G_c$$

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

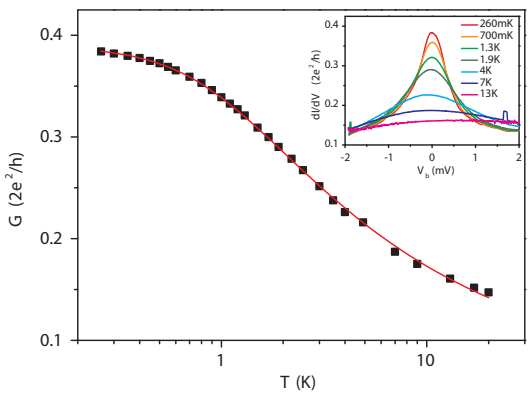


Figure 3 Temperature dependence of the differential conductance for sample A at $V_b = 0$ mV extracted from the inset, with a fit to the empirical formula [30]. Inset: Evolution of $\partial I/\partial V$ versus V_b for several temperatures from 260 mK to 20 K.

where G_0 is the conductance at $T = 0$, G_c a fixed background conductance, and $s = 0.22$. We find $T_K = 4.46 \pm 0.08$ K, which is in excellent agreement with the values determined previously, thus demonstrating a well defined Kondo energy scale.

Now, we turn to sample B, for which a color-scale map of the differential conductance as a function of V_b and V_g is presented in Fig. 1b. By tuning V_g from -2 V to 2 V, only one charge degeneracy point was observed. The charging energy of this SMT is then much higher ($U > 450$ meV) than for sample A, and may indicate that we are not addressing the same redox state of the C_{60} SMT, or that the coupling to the electrodes is lower than for sample A. However, zero-bias anomalies are measured on both sides of the degeneracy point. We present the evolution of these zero-bias anomalies as a function of magnetic field on the right side (Fig. 2b) and the left side (Fig. 2c) of the degeneracy point. On the right side, from $B_c = 1.93 \pm 0.05$ T, we obtain $T_K = 5.4 \pm 0.1$ K, while from $V_b^{HWHM} = 310 \pm 5\ \mu V$, we extract $T_K = 3.6 \pm 0.1$ K. The value of T_K obtained with the two different methods are comparable. Moreover, by linearly interpolating the position of this peaks, we find $g = 2.09 \pm 0.05$.

However, if we now focus on the left side of the degeneracy point, we measure $B_c = 70 \pm 5$ mT, and obtain $T_K = 180 \pm 13$ mK, while $g = 1.92 \pm 0.02$. However, from $V_b^{HWHM} = 125 \pm 5\ \mu V$, we extract $T_K = 1.45 \pm 0.1$ K, which is one order of magnitude higher than the value obtained with B_c. If we assume a spin-1/2 Kondo effect on the right Coulomb diamond then the occupation number of the left diamond must be even. Therefore this large discrepancy in the two different methods of determining the Kondo temperature on the left Coulomb diamond, leads us to the hypothesis of a spin-1 Kondo effect. While a complete Kondo screening of the two-electron states is in principle possible [28], the one order of magnitude of difference in the determination of the Kondo temperature indicates that we may measure an underscreened spin-1 Kondo effect [24]. Unfortunately, we did not perform a temperature dependent measurement of this differential conductance peak, thus we cannot fully characterize this underscreened spin-1 Kondo effect.

Acknowledgements We gratefully acknowledge E. Eyraud, D. Lepoittevin for useful electronic and dilution technical contributions and motivating discussions. We thank E. Bonet, T. Crozes and T. Fournier for lithography development. Samples were fabricated in the NANOFAB facility of the Institut Néel. This work is partially financed by ANR-PNANO.

References

[1] H. Park et al., Nature **407**, 57 (2000).
[2] J. Park et al., Nature **417**, 722 (2002).
[3] D. R. Ward, G. D. Scott, Z. K. Keane, N. J. Halas, and D. Natelson, cond. mat., http://arxiv.org/pdf/0802.3902 (2008).
[4] W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, and H. Park, Nature **417**, 725 (2002).
[5] S. Kubatkin et al., Nature **425**, 698 (2003).
[6] A. R. Champagne, A. N. Pasupathy, and D. C. Ralph, Nano Lett. **5**, 305 (2005).
[7] F. Elste and C. Timm, Phys. Rev. B **71**, 155403 (2005), and references therein.
[8] L. I. Glazman and M. E. Raikh, JETP Lett. **47**, 452 (1988).
[9] T. K. Ng and P. A. Lee, Phys. Rev. Lett. **61**, 1768 (1988).
[10] D. Goldhaber-Gordon et al., Nature **391**, 156 (1998).
[11] S. M. Cronenwett, T. H. Oosterkamp, and L. P. Kouwenhoven, Science **281**, 540 (1998).
[12] J. Nygård, D. H. Cobden, and P. E. Lindelof, Nature **408**, 342 (2000).
[13] L. H. Yu and D. Natelson, Nano Lett. **4**, 79 (2004).
[14] A. N. Pasupathy et al., Science **306**, 86 (2004).
[15] J. J. Parks et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 026601 (2007).
[16] H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen, Appl. Phys. Lett. **75**, 301 (1999).
[17] D. R. Strachan et al., Appl. Phys. Lett. **86**, 043109 (2005).
[18] G. Esen and M. S. Fuhrer, Appl. Phys. Lett. **87**, 263101 (2005).
[19] M. L. Trouwborst, S. J. van der Molen, and B. J. van Wees, J. Appl. Phys. **99**, 114316 (2006).
[20] K. O'Neill, E. A. Osorio, and H. S. J. van der Zant, Appl. Phys. Lett. **90**, 133109 (2007).
[21] Z. M. Wu et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 053118 (2007).
[22] H. S. J. van der Zant et al., Faraday Discuss. **131**, 347 (2006).
[23] T. Taychatanapat, K. I. Bolotin, F. Kuemmeth, and D. C. Ralph, Nano Lett. **7**, 652 (2006).
[24] N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, and F. Balestro, Nature **453**, 347 (2008).
[25] M. F. Lambert, M. F. Goffman, J. P. Bourgoin, and P. Hesto, Nanotechnology **14**, 772 (2003).
[26] A. A. Houck, J. Labaziewicz, E. K. Chan, J. A. Folk, and I. L. Chuang, Nano Lett. **5**, 1685 (2005).
[27] A. S. Kogan et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 166602 (2004).
[28] S. Sasaki et al., Nature **405**, 764 (2000).
[29] T. A. Costi, Phys. Rev. Lett. **85**, 1504 (2000).
[30] D. Goldhaber-Gordon et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 5225 (1998).

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

© 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Bibliographie

[1] A. Aviram and M. A. Ratner, "Molecular rectifiers," *Chemical Physics Letters*, vol. 29, no. 2, pp. 277 – 283, 1974.

[2] L. Bogani and W. Wernsdorfer, "Molecular spintronics using single-molecule magnets," *Nature Materials*, vol. 7, no. 3, pp. 179–186, 2008.

[3] L. P. Kouwenhoven, C. M. Marcus, P. L. McEuen, S. Tarucha, R. M. Westervelt, and N. S. Wingreen, "Electron transport in quantum dots," in *Mesoscopic Electron Transport*, E 345, pp. 105–214, Sohn, L. L., Kouwenhoven, L. P. & Schon, G., kluwer ed., 1997.

[4] L. Kouwenhoven and C. Marcus, "Quantum dots," *Physics World*, vol. 11, no. 6, pp. 35–39, 1998.

[5] R. Hanson, J. R. Petta, S. Tarucha, and L. M. K. Vandersypen, "Spins in few-electron quantum dots," *Reviews of Modern Physics*, vol. 79, no. 4, pp. 1217–1265, 2007.

[6] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, and S. K. Buratto, "Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature," *Nature*, vol. 406, no. 6799, pp. 968–970, 2000.

[7] A. M. Chang and J. C. Chen, "The kondo effect in coupled-quantum dots," *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, p. 096501, 2009.

[8] W. J. D. Haas, J. D. Boer, and G. J. V. D. Berg, "The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures," *Physica*, vol. 1, pp. 1115–1124, 1934.

[9] J. Kondo, "Resistance minimum in dilute magnetic alloys," *Progress Of Theoretical Physics*, vol. 32, no. 1, pp. 37–&, 1964.

[10] D. Goldhaber-Gordon, H. Shtrikman, D. Mahalu, D. Abusch-Magder, U. Meirav, and M. A. Kastner, "Kondo effect in a single-electron transistor," *Nature*, vol. 391, no. 6663, pp. 156–159, 1998.

[11] S. M. Cronenwett, T. H. Oosterkamp, and L. P. Kouwenhoven, "A tunable kondo effect in quantum dots," *Science*, vol. 281, no. 5376, p. 540, 1998.

[12] J. Schmid, J. Weis, K. Eberl, and K. v. Klitzing, "A quantum dot in the limit of strong coupling to reservoirs," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 256-258, pp. 182 – 185, 1998.

[13] R. M. Potok, *Probing Many Body Effects in Semiconductor Nanostructures*. PhD thesis, Harvard University, 2006.

[14] R. M. Potok, I. G. Rau, H. Shtrikman, Y. Oreg, and D. Goldhaber-Gordon, "Observation of the two-channel kondo effect," *Nature*, vol. 446, no. 7132, pp. 167–171, 2007.

[15] P. Nozieres and A. Blandin, "Kondo effect in real metals," *Journal De Physique*, vol. 41, no. 3, pp. 193–211, 1980.

[16] M. Greiner, O. Mandel, T. Esslinger, T. W. Hansch, and I. Bloch, "Quantum phase transition from a superfluid to a mott insulator in a gas of ultracold atoms," *Nature*, vol. 415, no. 6867, pp. 39–44, 2002.

[17] X. H. Lu, M. Grobis, K. H. Khoo, S. G. Louie, and M. F. Crommie, "Spatially mapping the spectral density of a single C60 molecule," *Physical Review Letters*, vol. 90, no. 9, p. 4, 2003.

[18] D. Porath and O. Millo, "Single electron tunneling and level spectroscopy of isolated C60 molecules," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 5, pp. 2241–2244, 1997.

[19] C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schlittler, and C. Chavy, "Electronic transparence of a single C60 molecule," *Physical Review Letters*, vol. 74, no. 11, pp. 2102–2105, 1995.

[20] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss, "Are single molecular wires conducting ?," *Science*, vol. 271, no. 5256, pp. 1705–1707, 1996.

[21] J. M. van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Pineyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. H. Devoret, D. Esteve, and C. Urbina, "Adjustable nanofabricated atomic size contacts," *Review of Scientific Instruments*, vol. 67, no. 1, pp. 108–111, 1996.

[22] J. M. Krans, C. J. Muller, I. K. Yanson, T. C. M. Govaert, R. Hesper, and J. M. van Ruitenbeek, "One-atom point contacts," *Physical Review B*, vol. 48, no. 19, pp. 14721–14724, 1993.

[23] C. Zhou, C. J. Muller, M. R. Deshpande, J. W. Sleight, and M. A. Reed, "Microfabrication of a mechanically controllable break junction in silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 8, pp. 1160–1162, 1995.

[24] J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson, and L. J. de Jongh, "The signature of conductance quantization in metallic point contacts," *Nature*, vol. 375, no. 6534, pp. 767–769, 1995.

[25] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour, "Conductance of a molecular junction," *Science*, vol. 278, no. 5336, p. 252, 1997.

[26] C. Kergueris, J. P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga, and C. Joachim, "Electron transport through a metal-molecule-metal junction," *Physical Review B*, vol. 59, no. 19, pp. 12505–12513, 1999.

[27] T. Bohler, J. Grebing, A. Mayer-Gindner, H. Lohneysen, and E. Scheer, "Mechanically controllable break-junctions for use as electrodes for molecular electronics," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 7, pp. 465–471, 2004.

[28] A. R. Champagne, A. N. Pasupathy, and D. C. Ralph, "Mechanically adjustable and electrically gated single-molecule transistors," *Nano Letters*, vol. 5, no. 2, pp. 305–308, 2005.

[29] A. Champagne, *Mechanically adjustable single-molecule transistors and stencil mask nanofabrication of high-resolution scanning probes.* PhD thesis, Cornell University, 2005.

[30] J. J. Parks, A. R. Champagne, G. R. Hutchison, S. Flores-Torres, H. D. Abruna, and D. C. Ralph, "Tuning the kondo effect with a mechanically controllable break junction," *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 2, p. 026601, 2007.

[31] H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, and P. L. McEuen, "Nanomechanical oscillations in a single-C-60 transistor," *Nature*, vol. 407, no. 6800, pp. 57–60, 2000.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

[32] H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen, "Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration," *Applied Physics Letters*, vol. 75, p. 301, 1999.

[33] S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjort, J. Cornil, J. L. Bredas, N. Stuhr-Hansen, P. Hedegard, and T. Bjornholm, "Single-electron transistor of a single organic molecule with access to several redox states," *Nature*, vol. 425, pp. 698–701, 2003.

[34] S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjort, J. Cornil, J. L. Bredas, N. Stuhr-Hansen, P. Hedegard, and T. Bjornholm, "Single electron transistor with a single conjugated molecule," *Current Applied Physics*, vol. 4, no. 5, pp. 554–558, 2004.

[35] A. V. Danilov, S. E. Kubatkin, S. G. Kafanov, and T. Bjornholm, "Strong electronic coupling between single C60 molecules and gold electrodes prepared by quench condensation at 4 k. a single molecule three terminal device study," *Faraday Discussions*, vol. 131, pp. 337–345, 2006.

[36] A. V. Danilov, S. E. Kubatkin, S. G. Kafanov, K. Flensberg, and T. Bjornholm, "Electron transfer dynamics of bistable Single-Molecule junctions," *Nano letters*, vol. 6, no. 10, pp. 2184–2190, 2006.

[37] A. Danilov, S. Kubatkin, S. Kafanov, P. Hedegard, N. Stuhr-Hansen, K. Moth-Poulsen, and T. Bjornholm, "Electronic transport in single molecule junctions : Control of the Molecule-Electrode coupling through intramolecular tunneling barriers," *Nano Letters*, vol. 8, no. 1, pp. 1–5, 2008.

[38] A. Kasumov, K. Tsukagoshi, M. Kawamura, T. Kobayashi, Y. Aoyagi, K. Senba, T. Kodama, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, V. T. Volkov, Y. Kasumov, R. Deblock, S. Gueron, and H. Bouchiat, "Proximity effect in a superconductor-metallofullerene-superconductor molecular junction," *Physical Review B*, vol. 72, no. 3, p. 033414, 2005.

[39] T. Dadosh, Y. Gordin, R. Krahne, I. Khivrich, D. Mahalu, V. Frydman, J. Sperling, A. Yacoby, and I. Bar-Joseph, "Measurement of the conductance of single conjugated molecules," *Nature*, vol. 436, no. 7051, pp. 677–680, 2005.

[40] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems.* cambridge studies in semiconductor physics and microelectronic engineering ed., 1997.

[41] M. Buttiker, "Four-Terminal Phase-Coherent conductance," *Physical Review Letters*, vol. 57, no. 14, p. 1761, 1986.

[42] D. Averin and Y. Nazarov, "Single charge tunneling - coulomb blockade phenomena in nanostructures," p. 217, New York : Grabert, H. & Devoret, M.H., plenum press and NATO scientific affairs division ed., 1992.

[43] H. B. Heersche, *Quantum transport in molecular devices and graphene.* PhD thesis, Technische Universiteit Delft, 2006.

[44] J. Park, *Electron Transport in Single Molecule Transistors.* PhD thesis, University of California, Berkeley, 2003.

[45] W. J. Liang, M. Bockrath, and H. Park, "Shell filling and exchange coupling in metallic single-walled carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 12, p. 4, 2002.

[46] S. D. Franceschi, S. Sasaki, J. M. Elzerman, W. G. van der Wiel, S. Tarucha, and L. P. Kouwenhoven, "Electron cotunneling in a semiconductor quantum dot," *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 5, pp. 878–881, 2001.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

[47] M. Pustilnik and L. Glazman, "Kondo effect in quantum dots," *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 16, no. 16, pp. R513–R537, 2004.

[48] L. Kouwenhoven and L. Glazman, "Revival of the kondo effect," *PHYSICS WORLD*, vol. 14, no. 1, pp. 33–38, 2001.

[49] K. Wilson, "Renormalization group - critical phenomena and kondo problem," *Reviews of Modern Physics*, vol. 47, no. 4, pp. 773–840, 1975.

[50] J. Appelbaum, ""s-d" exchange model of Zero-Bias tunneling anomalies," *Physical Review Letters*, vol. 17, no. 2, pp. 91–95, 1966.

[51] A. F. G. Wyatt, "Anomalous densities of states in normal tantalum and niobium," *Physical Review Letters*, vol. 13, no. 13, pp. 401–404, 1964.

[52] L. Glazman and M. Raikh, "Resonant kondo transparency of a barrier with quasilocal impurity states," *JETP Letters*, vol. 47, no. 8, pp. 452–455, 1988.

[53] T. K. Ng and P. A. Lee, "On-Site coulomb repulsion and resonant tunneling," *Physical Review Letters*, vol. 61, no. 15, pp. 1768–1771, 1988.

[54] D. Goldhaber-Gordon, J. Gores, M. A. Kastner, H. Shtrikman, D. Mahalu, and U. Meirav, "From the kondo regime to the mixed-valence regime in a single-electron transistor," *Physical Review Letters*, vol. 81, no. 23, pp. 5225–5228, 1998.

[55] W. G. van der Wiel, S. D. Franceschi, T. Fujisawa, J. M. Elzerman, S. Tarucha, and L. P. Kouwenhoven, "The kondo effect in the unitary limit," *Science*, vol. 289, no. 5487, pp. 2105–2108, 2000.

[56] J. Nygard, D. H. Cobden, and P. E. Lindelof, "Kondo physics in carbon nanotubes," *Nature*, vol. 408, no. 6810, pp. 342–346, 2000.

[57] W. J. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, and H. Park, "Kondo resonance in a single-molecule transistor," *Nature*, vol. 417, no. 6890, pp. 725–729, 2002.

[58] J. Li, W. Schneider, R. Berndt, and B. Delley, "Kondo scattering observed at a single magnetic impurity," *Physical Review Letters*, vol. 80, no. 13, pp. 2893–2896, 1998.

[59] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. F. Crommie, and N. S. Wingreen, "Tunneling into a single magnetic atom : Spectroscopic evidence of the kondo resonance," *Science*, vol. 280, no. 5363, pp. 567—569, 1998.

[60] M. Grobis, I. G. Rau, R. M. Potok, and D. Goldhaber-Gordon, *Kondo Effect in Mesoscopic Quantum Dots.* Handbook of Magnetism and Magnetic Materials, H. Kronmuller and S. Parkin, wiley ed., 2007.

[61] J. R. Schrieffer and P. A. Wolff, "Relation between the anderson and kondo hamiltonians," *Physical Review*, vol. 149, no. 2, pp. 491–492, 1966.

[62] P. Nozieres, "Fermi-Liquid description of kondo problem at low temperatures," *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 17, no. 1-2, pp. 31–42, 1974.

[63] T. Costi, A. Hewson, and V. Zlatic, "Transport-coefficient of the anderson model via the numerical renormalization-group," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 6, no. 13, pp. 2519–2558, 1994.

[64] W. H. Green, S. M. Gorun, G. Fitzgerald, P. W. Fowler, A. Ceulemans, and B. C. Titeca, "Electronic structures and geometries of c60 anions via density functional calculations," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 36, pp. 14892–14898, 1996.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

[65] G. Seifert, K. Vietze, and R. Schmidt, "Ionization energies of fullerenes - size and charge dependence," *Journal of Physics B : Atomic Molecular and Optical Physics*, vol. 29, no. 21, pp. 5183–5192, 1996.

[66] K. Kaasbjerg and K. Flensberg, "Strong Polarization-Induced reduction of addition energies in Single-Molecule nanojunctions," *Nano Letters*, vol. 8, no. 11, pp. 3809–3814, 2008.

[67] K. S. Thygesen and A. Rubio, "Renormalization of molecular quasiparticle levels at Metal-Molecule interfaces : Trends across binding regimes," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 4, p. 4, 2009.

[68] S. S. Datta, D. R. Strachan, and A. T. C. Johnson, "Gate coupling to nanoscale electronics," *Physical Review B*, vol. 79, no. 20, p. 205404, 2009.

[69] H. S. J. van der Zant, Y. V. Kervennic, M. Poot, K. O'Neill, Z. de Groot, J. M. Thijssen, H. B. Heersche, N. Stuhr-Hansen, T. Bjornholm, D. Vanmaekelbergh, C. A. van Walree, and L. W. Jenneskens, "Molecular three-terminal devices : fabrication and measurements," *Faraday Discussions*, vol. 131, pp. 347–356, 2006.

[70] C. Fasth, A. Fuhrer, M. T. Bjork, and L. Samuelson, "Tunable double quantum dots in InAs nanowires defined by local gate electrodes," *Nano Letters*, vol. 5, no. 7, pp. 1487–1490, 2005.

[71] Y. Hu, H. O. H. Churchill, D. J. Reilly, J. Xiang, C. M. Lieber, and C. M. Marcus, "A Ge/Si heterostructure nanowire-based double quantum dot with integrated charge sensor," *Nature Nanotechnology*, vol. 2, no. 10, pp. 622–625, 2007.

[72] A. Javey, H. Kim, M. Brink, Q. Wang, A. Ural, J. Guo, P. McIntyre, P. L. McEuen, M. Lundstrom, and H. Dai, "High-kappa dielectrics for advanced carbon-nanotube transistors and logic gates," *Nature Materials*, vol. 1, no. 4, pp. 241–246, 2002.

[73] H. O. H. Churchill, A. J. Bestwick, J. W. Harlow, F. Kuemmeth, D. Marcos, C. H. Stwertka, S. K. Watson, and C. M. Marcus, "Electron-nuclear interaction in 13C nanotube double quantum dots," *Nature Physics*, vol. 5, no. 5, pp. 321–326, 2009.

[74] A. Mangin, A. Anthore, M. L. D. Rocca, E. Boulat, and P. Lafarge, "Transport through metallic nanogaps in an in-plane three-terminal geometry," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 1, p. 5, 2009.

[75] D. R. Ward, G. D. Scott, Z. K. Keane, N. J. Halas, and D. Natelson, "Electronic and optical properties of electromigrated molecular junctions," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, no. 37, p. 374118, 2008.

[76] L. H. Yu and D. Natelson, "The kondo effect in C60 single-molecule transistors," *Nano Letters*, vol. 4, no. 1, pp. 79–83, 2004.

[77] N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, and F. Balestro, "Quantum phase transition in a single-molecule quantum dot," *Nature*, vol. 453, no. 7195, pp. 633–U3, 2008.

[78] N. Roch, C. B. Winkelmann, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, and F. Balestro, "Kondo effects in a c-60 single-molecule transistor," *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, vol. 245, no. 10, pp. 1994–1997, 2008.

[79] B. Huard, H. Pothier, and D. Esteve, "Electron heating in metallic resistors at sub-Kelvin temperature," *Physical Review B*, vol. 76, no. 16, p. 165426, 2007.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

[80] J. Clarke, A. Cleland, M. H. Devoret, D. Esteve, and J. Martinis, "Quantum-mechanics of a macroscopic variable-The phase difference of a josephson junction," *Science*, vol. 239, no. 4843, pp. 992–997, 1988.

[81] D. C. Glattli, P. Jacques, A. Kumar, P. Pari, and L. Saminadayar, "A noise detection scheme with 10 mK noise temperature resolution for semiconductor single electron tunneling devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 11, pp. 7350–7356, 1997.

[82] J. P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarcuhu, and M. Monthioux, "Carbon nanotube superconducting quantum interference device," *Nature nanotechnology*, vol. 1, no. 1, pp. 53–59, 2006.

[83] H. L. Sueur and P. Joyez, "Room-temperature tunnel current amplifier and experimental setup for high resolution electronic spectroscopy in millikelvin scanning tunneling microscope experiments," *Review of Scientific Instruments*, vol. 77, no. 12, p. 5, 2006.

[84] B. Michel, L. Novotny, and U. Durig, "Low-temperature compatible IV converter," *Ultramicroscopy*, vol. 42, pp. 1647–1652, 1992.

[85] L. Libioulle, A. Radenovic, E. Bystrenova, and G. Dietler, "Low noise current-to-voltage converter and vibration damping system for a low-temperature ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope," *Review of Scientific Instruments*, vol. 74, p. 1016, 2003.

[86] M. F. Lambert, M. F. Goffman, J. P. Bourgoin, and P. Hesto, "Fabrication and characterization of sub-3 nm gaps for single-cluster and single-molecule experiments," *Nanotechnology*, vol. 14, no. 7, pp. 772–777, 2003.

[87] G. Esen and M. S. Fuhrer, "Temperature control of electromigration to form gold nanogap junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 26, p. 3, 2005.

[88] K. I. Bolotin, F. Kuemmeth, A. N. Pasupathy, and D. C. Ralph, "From ballistic transport to tunneling in electromigrated ferromagnetic breakjunctions," *Nano Letters*, vol. 6, no. 1, pp. 123–127, 2006.

[89] K. O'Neill, E. A. Osorio, and H. S. J. van der Zant, "Self-breaking in planar few-atom au constrictions for nanometer-spaced electrodes," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 133109, 2007.

[90] D. R. Strachan, D. E. Smith, D. E. Johnston, T. H. Park, M. J. Therien, D. A. Bonnell, and A. T. Johnson, "Controlled fabrication of nanogaps in ambient environment for molecular electronics," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 4, p. 3, 2005.

[91] M. L. Trouwborst, S. J. V. D. Molen, and B. J. V. Wees, "The role of joule heating in the formation of nanogaps by electromigration," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, p. 114316, 2006.

[92] M. Tsutsui, M. Taniguchi, and T. Kawai, "Fabrication of 0.5 nm electrode gaps using self-breaking technique," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 163115, 2008.

[93] Z. M. Wu, M. Steinacher, R. Huber, M. Calame, S. J. V. der Molen, and C. Schonenberger, "Feedback controlled electromigration in four-terminal nanojunctions," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 053118, 2007.

[94] J. I. Gonzalez, T. H. Lee, M. D. Barnes, Y. Antoku, and R. M. Dickson, "Quantum mechanical single-gold-nanocluster electroluminescent light source at room temperature," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 14, p. 4, 2004.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

[95] A. A. Houck, J. Labaziewicz, E. K. Chan, J. A. Folk, and I. L. Chuang, "Kondo effect in electromigrated gold break junctions," *Nano Letters*, vol. 5, no. 9, pp. 1685–1688, 2005.

[96] R. Sordan, K. Balasubramanian, M. Burghard, and K. Kern, "Coulomb blockade phenomena in electromigration break junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 87, p. 013106, 2005.

[97] H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, L. P. Kouwenhoven, H. S. J. van der Zant, A. A. Houck, J. Labaziewicz, and I. L. Chuang, "Kondo effect in the presence of magnetic impurities," *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 1, p. 4, 2006.

[98] P. S. Ho and T. Kwok, "Electromigration in metals," *Reports on Progress in Physics*, vol. 52, no. 3, pp. 301–348, 1989.

[99] K. N. Tu, "Electromigration in stressed thin films," *Physical Review B*, vol. 45, no. 3, pp. 1409–1413, 1992.

[100] T. Taychatanapat, K. I. Bolotin, F. Kuemmeth, and D. C. Ralph, "Imaging electromigration during the formation of break junctions," *Nano Letters*, vol. 7, no. 3, pp. 652–656, 2007.

[101] D. R. Ward, N. J. Halas, and D. Natelson, "Localized heating in nanoscale pt constrictions measured using blackbody radiation emission," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 21, p. 213108, 2008.

[102] E. Scheer, P. Joyez, D. Esteve, C. Urbina, and M. H. Devoret, "Conduction channel transmissions of atomic-size aluminum contacts," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 18, pp. 3535–3538, 1997.

[103] V. L. Colvin, "The potential environmental impact of engineered nanomaterials," *Nature Biotechnology*, vol. 21, pp. 1166–1170, Oct. 2003.

[104] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruna, P. L. McEuen, and D. C. Ralph, "Coulomb blockade and the kondo effect in single-atom transistors," *Nature*, vol. 417, no. 6890, pp. 722–725, 2002.

[105] L. H. Yu and D. Natelson, "Transport in single-molecule transistors : Kondo physics and negative differential resistance," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 10, p. 517, 2004.

[106] A. N. Pasupathy, J. Park, C. Chang, A. V. Soldatov, S. Lebedkin, R. C. Bialczak, J. E. Grose, L. A. K. Donev, J. P. Sethna, D. C. Ralph, and P. L. McEuen, "Vibration-assisted electron tunneling in c-140 transistors," *Nano Letters*, vol. 5, no. 2, pp. 203–207, 2005.

[107] L. H. Yu, Z. K. Keane, J. W. Ciszek, L. Cheng, M. P. Stewart, J. M. Tour, and D. Natelson, "Inelastic electron tunneling via molecular vibrations in single-molecule transistors," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 26, p. 266802, 2004.

[108] E. A. Osorio, K. O'Neill, N. Stuhr-Hansen, O. F. Nielsen, T. Bjornholm, and H. S. J. van der Zant, "Addition energies and vibrational fine structure measured in electromigrated single-molecule junctions based on an oligophenylenevinylene derivative," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 2, pp. 281–+, 2007.

[109] A. Perez-Jimenez, J. Palacios, E. Louis, E. SanFabian, and J. Verges, "Analysis of scanning tunneling spectroscopy experiments from first principles : The test case of C60 adsorbed on au(111)," *ChemPhysChem*, vol. 4, no. 4, pp. 388–392, 2003.

[110] M. Pustilnik and L. Borda, "Phase transition, spin-charge separation, and spin filtering in a quantum dot," *Physical Review B*, vol. 73, no. 201301, 2006.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

[111] R. Zitko and J. Bonca, "Quantum phase transitions in systems of parallel quantum dots," *Physical Review B*, vol. 76, no. 24, p. 4, 2007.

[112] V. Koerting, P. Wolfle, and J. Paaske, "Transconductance of a double quantum dot system in the kondo regime," *Physical review letters*, vol. 99, no. 3, p. 36807, 2007.

[113] C. Chung, K. L. Hur, M. Vojta, and P. Wolfle, "Nonequilibrium transport at a dissipative quantum phase transition," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 216803, 2009.

[114] L. G. G. V. D. da Silva, N. Sandler, P. Simon, K. Ingersent, and S. E. Ulloa, "Tunable pseudogap kondo effect and quantum phase transitions in Aharonov-Bohm interferometers," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 166806, 2009.

[115] L. P. Kouwenhoven, T. H. Oosterkamp, M. W. Danoesastro, M. Eto, D. G. Austing, T. Honda, and S. Tarucha, "Excitation spectra of circular, few-electron quantum dots," *Science*, vol. 278, no. 5344, p. 1788, 1997.

[116] N. S. Wingreen and Y. Meir, "Anderson model out of equilibrium : Noncrossing-Approximation approach to transport through a quantum-dot," *Physical Review B*, vol. 49, no. 16, pp. 11040–11052, 1994.

[117] T. A. Costi, "Kondo effect in a magnetic field and the magnetoresistivity of kondo alloys," *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 7, pp. 1504–1507, 2000.

[118] T. Delattre, C. Feuillet-Palma, L. G. Herrmann, P. Morfin, J. M. Berroir, G. Feve, B. Placais, D. C. Glattli, M. S. Choi, C. Mora, and T. Kontos, "Noisy kondo impurities," *Nature Physics*, vol. 5, no. 3, pp. 208–212, 2009.

[119] U. Wilhelm, J. Schmid, J. Weis, and K. v. Klitzing, "Experimental evidence for spinless kondo effect in two electrostatically coupled quantum dot systems," *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 14, no. 4, pp. 385 – 390, 2002.

[120] U. Wilhelm, J. Schmid, J. Weis, and K. v. Klitzing, "Two electrostatically coupled quantum dots as a realization of the anderson impurity model," *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 9, no. 4, pp. 625–630, 2001.

[121] S. Sasaki, S. Amaha, N. Asakawa, M. Eto, and S. Tarucha, "Enhanced kondo effect via tuned orbital degeneracy in a spin 1/2 artificial atom," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 1, p. 7813, 2004.

[122] P. Jarillo-Herrero, J. Kong, H. S. J. van der Zant, C. Dekker, L. P. Kouwenhoven, and S. D. Franceschi, "Orbital kondo effect in carbon nanotubes," *Nature*, vol. 434, no. 7032, pp. 484–488, 2005.

[123] P. Jarillo-Herrero, J. Kong, H. S. J. van der Zant, C. Dekker, L. P. Kouwenhoven, and S. D. Franceschi, "Electronic transport spectroscopy of carbon nanotubes in a magnetic field," *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 15, p. 4, 2005.

[124] B. Coqblin and J. R. Schrieffer, "Exchange interaction in alloys with cerium impurities," *Physical Review*, vol. 185, no. 2, pp. 847–853, 1969.

[125] M. S. Choi, R. Lopez, and R. Aguado, "SU(4) kondo effect in carbon nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 6, p. 4, 2005.

[126] J. S. Lim, M. Choi, M. Y. Choi, R. Lopez, and R. Aguado, "Kondo effects in carbon nanotubes : From SU(4) to SU(2) symmetry," *Physical Review B*, vol. 74, no. 20, p. 205119, 2006.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

[127] M. Eto, "Enhancement of kondo effect in multilevel quantum dots," *Journal of the Physics Society Japan*, vol. 74, no. 1, pp. 95–102, 2005.

[128] F. B. Anders, D. E. Logan, M. R. Galpin, and G. Finkelstein, "Zero bias conductance in carbon nanotube quantum dots," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 086809, 2008.

[129] A. Makarovski, J. Liu, and G. Finkelstein, "Evolution of transport regimes in carbon nanotube quantum dots," *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 066801, 2007.

[130] A. Makarovski, A. Zhukov, J. Liu, and G. Finkelstein, "SU(2) and SU(4) kondo effects in carbon nanotube quantum dots," *Physical Review B*, vol. 75, no. 24, p. 241407, 2007.

[131] S. Sasaki, S. D. Franceschi, J. M. Elzerman, W. G. van der Wiel, M. Eto, S. Tarucha, and L. P. Kouwenhoven, "Kondo effect in an integer-spin quantum dot," *Nature*, vol. 405, no. 6788, pp. 764–767, 2000.

[132] Y. Wan, P. Phillips, and Q. Li, "Suppression of the kondo effect in quantum dots by even-odd asymmetry," *Physical Review B*, vol. 51, no. 20, pp. 14782–14785, 1995.

[133] W. Izumida, O. Sakai, and Y. Shimizu, "Kondo effect in single quantum dot systems, study with numerical renormalization group method," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 67, no. 7, pp. 2444–2454, 1998.

[134] W. G. V. der Wiel, S. D. Franceschi, J. M. Elzerman, S. Tarucha, L. P. Kouwenhoven, J. Motohisa, F. Nakajima, and T. Fukui, "Two-stage kondo effect in a quantum dot at a high magnetic field," *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 12, pp. 126803–126803, 2002.

[135] A. Kogan, G. Granger, M. A. Kastner, D. Goldhaber-Gordon, and H. Shtrikman, "Singlet-triplet transition in a single-electron transistor at zero magnetic field," *Physical Review B*, vol. 67, no. 11, p. 113309, 2003.

[136] M. Eto and Y. V. Nazarov, "Enhancement of kondo effect in quantum dots with an even number of electrons," *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 6, pp. 1306–1309, 2000.

[137] M. Pustilnik, Y. Avishai, and K. Kikoin, "Quantum dots with even number of electrons : Kondo effect in a finite magnetic field," *Physical Review Letters*, vol. 84, no. 8, pp. 1756–1759, 2000.

[138] M. Pustilnik and L. I. Glazman, "Conduction through a quantum dot near a singlet-triplet transition," *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 14, pp. 2993–2996, 2000.

[139] M. Pustilnik and L. I. Glazman, "Kondo effect induced by a magnetic field," *Physical Review B*, vol. 64, p. 045328, 2001.

[140] M. Eto and Y. V. Nazarov, "Mean-field theory of the kondo effect in quantum dots with an even number of electrons," *Physical Review B*, vol. 64, no. 8, p. 11, 2001.

[141] D. M. Zumbuhl, C. M. Marcus, M. P. Hanson, and A. C. Gossard, "Cotunneling spectroscopy in few-electron quantum dots," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 25, p. 256801, 2004.

[142] L. H. Yu, Z. K. Keane, J. W. Ciszek, L. Cheng, J. M. Tour, T. Baruah, M. R. Pederson, and D. Natelson, "Kondo resonances and anomalous gate dependence in the electrical conductivity of single-molecule transistors," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 25, p. 256803, 2005.

[143] E. A. Osorio, K. O'Neill, M. Wegewijs, N. Stuhr-Hansen, J. Paaske, T. Bjornholm, and H. S. J. van der Zant, "Electronic excitations of a single molecule contacted in a three-terminal configuration," *Nano Letters*, vol. 7, no. 11, pp. 3336–3342, 2007.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

[144] B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C. T. Foxon, "Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas," *Physical Review Letters*, vol. 60, no. 9, pp. 848–850, 1988.

[145] A. Kogan, S. Amasha, D. Goldhaber-Gordon, G. Granger, M. A. Kastner, and H. Shtrikman, "Measurements of kondo and spin splitting in single-electron transistors," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 16, p. 166602, 2004.

[146] S. Amasha, I. J. Gelfand, M. A. Kastner, and A. Kogan, "Kondo temperature dependence of the kondo splitting in a single-electron transistor," *Physical Review B*, vol. 72, no. 045308, 2005.

[147] C. H. L. Quay, J. Cumings, S. J. Gamble, R. D. Picciotto, H. Kataura, and D. Goldhaber-Gordon, "Magnetic field dependence of the spin-1/2 and spin-1 kondo effects in a quantum dot," *Physical Review B*, vol. 76, no. 24, p. 245311, 2007.

[148] B. Babic, T. Kontos, and C. Schonenberger, "Kondo effect in carbon nanotubes at half filling," *Physical Review B*, vol. 70, p. 235419, 2004.

[149] S. Sapmaz, P. Jarillo-Herrero, J. Kong, C. Dekker, L. P. Kouwenhoven, and H. S. J. van der Zant, "Electronic excitation spectrum of metallic carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 71, no. 15, p. 153402, 2005.

[150] J. V. Holm, H. I. Jorgensen, K. Grove-Rasmussen, J. Paaske, K. Flensberg, and P. E. Lindelof, "Gate-dependent tunneling-induced level shifts observed in carbon nanotube quantum dots," *Physical Review B*, vol. 77, no. 161406, p. 4, 2008.

[151] G. Granger, M. A. Kastner, I. Radu, M. P. Hanson, and A. C. Gossard, "Two-stage kondo effect in a four-electron artificial atom," *Physical Review B*, vol. 72, no. 16, p. 165309, 2005.

[152] S. J. Tans, M. H. Devoret, R. J. Groeneveld, and C. Dekker, "Electron-electron correlations in carbon nanotubes," *Nature*, vol. 394, no. 6695, pp. 761–764, 1998.

[153] M. Pustilnik, L. I. Glazman, and W. Hofstetter, "Singlet-triplet transition in a lateral quantum dot," *Physical Review B*, vol. 68, no. 16, p. 161303, 2003.

[154] W. Hofstetter and G. Zarand, "Singlet-triplet transition in lateral quantum dots : A numerical renormalization group study," *Physical Review B*, vol. 69, no. 23, p. 235301, 2004.

[155] A. Posazhennikova and P. Coleman, "Anomalous conductance of a spin-1 quantum dot," *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 3, p. 036802, 2005.

[156] A. Posazhennikova, B. Bayani, and P. Coleman, "Conductance of a spin-1 quantum dot : The two-stage kondo effect," *Physical Review B*, vol. 75, no. 24, p. 245329, 2007.

[157] W. Hofstetter and H. Schoeller, "Quantum phase transition in a multilevel dot," *Physical Review Letters*, vol. 88, no. 016803, 2002.

[158] M. Vojta, R. Bulla, and W. Hofstetter, "Quantum phase transitions in models of coupled magnetic impurities," *Physical Review B*, vol. 65, no. 14, p. 4, 2002.

[159] P. Roura-Bas and A. A. Aligia, "Nonequilibrium transport through a singlet-triplet anderson impurity," *Physical Review B*, vol. 80, p. 035308, 2009.

[160] G. Zarand, C. Chung, P. Simon, and M. Vojta, "Quantum criticality in a Double-Quantum-Dot system," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 166802, 2006.

[161] N. J. Craig, J. M. Taylor, E. A. Lester, C. M. Marcus, M. P. Hanson, and A. C. Gossard, "Tunable nonlocal spin control in a coupled-quantum dot system," *Science*, vol. 304, pp. 565–567, 2004.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

[162] J. Paaske, A. Rosch, P. Wolfle, N. Mason, C. M. Marcus, and J. Nygard, "Non-equilibrium singlet-triplet kondo effect in carbon nanotubes," *Nature Physics*, vol. 2, no. 7, pp. 460–464, 2006.

[163] T. A. Costi, "Kondo decoherence : Finding the right spin model for iron impurities in gold and silver," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 5, p. 056802, 2009.

[164] M. H. Jo, J. E. Grose, K. Baheti, M. M. Deshmukh, J. J. Sokol, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, J. R. Long, H. Park, and D. C. Ralph, "Signatures of molecular magnetism in single-molecule transport spectroscopy," *Nano Letters*, vol. 6, no. 9, pp. 2014–2020, 2006.

[165] J. E. Grose, E. S. Tam, C. Timm, M. Scheloske, B. Ulgut, J. J. Parks, H. D. Abruna, W. Harneit, and D. C. Ralph, "Tunnelling spectra of individual magnetic endofullerene molecules," *Nature Materials*, vol. 7, pp. 884–889, 2008.

[166] 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," *Physical Review Letters*, vol. 96, p. 206801, 2006.

[167] J. J. Henderson, C. M. Ramsey, E. D. Barco, A. Mishra, and G. Christou, "Fabrication of nano-gapped single-electron transistors for transport studies of individual single-molecule magnets," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 09E102, 2007.

[168] C. Romeike, M. R. Wegewijs, and H. Schoeller, "Spin quantum tunneling in single molecular magnets : fingerprints in transport spectroscopy of current and noise," *Physical Review Letters*, vol. 96, p. 196805, 2003.

[169] C. Timm, "Tunneling through magnetic molecules with arbitrary angle between easy axis and magnetic field," *Physical Review B*, vol. 76, no. 1, p. 014421, 2007.

[170] T. Almeida-Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Hohne, R. Alcala, and J. M. Spaeth, "Observation of atomlike nitrogen in Nitrogen-Implanted solid C60," *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 6, pp. 1075–1078, 1996.

[171] E. Bonet, M. M. Deshmukh, and D. C. Ralph, "Solving rate equations for electron tunneling via discrete quantum states," *Physical Review B*, vol. 65, no. 4, pp. 45317–45317, 2002.

[172] K. Lips, M. Waiblinger, B. Pietzak, and A. Weidinger, "Atomic nitrogen encapsulated in fullerenes : Realization of a chemical faraday cage," *physica status solidi (a)*, vol. 177, no. 1, 2000.

[173] S. Tarucha, D. G. Austing, Y. Tokura, W. G. van der Wiel, and L. P. Kouwenhoven, "Direct coulomb and exchange interaction in artificial atoms," *Physical Review Letters*, vol. 84, no. 11, pp. 2485–2488, 2000.

[174] F. Kuemmeth, S. Ilani, D. C. Ralph, and P. L. McEuen, "Coupling of spin and orbital motion of electrons in carbon nanotubes," *Nature*, vol. 452, no. 7186, p. 448, 2008.

[175] F. Elste and C. Timm, "Theory for transport through a single magnetic molecule : Endohedral N@C-60," *Physical Review B*, vol. 71, no. 15, p. 155403, 2005.

[176] F. Kuemmeth, K. I. Bolotin, S. F. Shi, and D. C. Ralph, "Measurement of discrete Energy-Level spectra in individual chemically synthesized gold nanoparticles," *Nano Letters*, vol. 8, no. 12, pp. 4506–4512, 2008.

[177] M. Luders, N. Manini, P. Gattari, and E. Tosatti, "Hund's rule magnetism in C60 ions ?," *European Physical Journal B*, vol. 35, no. 1, pp. 57–68, 2003.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

[178] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, "Single-atom spin-flip spectroscopy," *Science*, vol. 306, no. 5695, pp. 466–469, 2004.

[179] C. F. Hirjibehedin, C. Y. Lin, A. F. Otte, M. Ternes, C. P. Lutz, B. A. Jones, and A. J. Heinrich, "Large magnetic anisotropy of a single atomic spin embedded in a surface molecular network," *Science*, vol. 317, no. 5842, pp. 1199–1203, 2007.

[180] A. F. Otte, M. Ternes, K. von Bergmann, S. Loth, H. Brune, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, and A. J. Heinrich, "The role of magnetic anisotropy in the kondo effect," *Nature Physics*, vol. 4, no. 11, pp. 847–850, 2008.

[181] L. Franco, S. Ceola, C. Corvaja, S. Bolzonella, W. Harneit, and M. Maggini, "Synthesis and magnetic properties of N@C60 derivatives," *Chemical Physics Letters*, vol. 422, no. 1-3, pp. 100–105, 2006.

[182] B. Naydenov, C. Spudat, W. Harneit, H. I. Suss, J. Hulliger, J. Nuss, and M. Jansen, "Ordered inclusion of endohedral fullerenes N@C60 and P@C60 in a crystalline matrix," *Chemical Physics Letters*, vol. 424, no. 4-6, pp. 327–332, 2006.

[183] D. R. Strachan, D. E. Smith, M. D. Fischbein, D. E. Johnston, B. S. Guiton, M. Drndic, D. A. Bonnell, and A. T. Johnson, "Clean electromigrated nanogaps imaged by transmission electron microscopy," *Nano Letters*, vol. 6, no. 3, pp. 441–444, 2006.

[184] H. B. Heersche, G. Lientschnig, K. O'Neill, and H. S. J. van der Zant, "In situ imaging of electromigration-induced nanogap formation by transmission electron microscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 7, p. 3, 2007.

[185] W. Wernsdorfer, E. B. Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, and D. Mailly, "Experimental evidence of the Neel-Brown model of magnetization reversal," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 9, pp. 1791–1794, 1997.

[186] W. Wernsdorfer, T. Ohm, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Mailly, and C. Paulsen, "Observation of the distribution of molecular spin states by resonant quantum tunneling of the magnetization," *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 19, pp. 3903–3906, 1999.

[187] W. Wernsdorfer and R. Sessoli, "Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters," *Science*, vol. 284, no. 5411, pp. 133–135, 1999.

[188] O. Tal, M. Kiguchi, W. H. A. Thijssen, D. Djukic, C. Untiedt, R. H. M. Smit, and J. M. van Ruitenbeek, "Molecular signature of highly conductive metal-molecule-metal junctions," *Physical Review B*, vol. 80, no. 8, p. 085427, 2009.

[189] R. C. Haddon, G. P. Kochanski, A. F. Hebard, A. T. Fiory, and R. C. Morris, "Electrical resistivity and stoichiometry of CaxC60 and SrxC60 films," *Science*, vol. 258, no. 5088, pp. 1636–1638, 1992.

[190] E. Schonherr, K. Matsumoto, and M. Freiberg, "On the evaporation of C60 in vacuum and inert gases at temperatures between 830 k and 1050 k," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 7, no. 3, pp. 455 – 466, 1999.

[191] N. Ishikawa, M. Sugita, and W. Wernsdorfer, "Quantum tunneling of magnetization in lanthanide single-molecule magnets : Bis(phthalocyaninato)terbium and bis(phthalocyaninato)dysprosium anions," *Angewandte Chemie-International Edition*, vol. 44, no. 19, pp. 2931–2935, 2005.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

[192] C. Romeike, M. R. Wegewijs, W. Hofstetter, and H. Schoeller, "Quantum-tunneling-induced kondo effect in single molecular magnets," *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 19, p. 196601, 2006.

[193] C. Romeike, M. R. Wegewijs, W. Hofstetter, and H. Schoeller, "Kondo-transport spectroscopy of single molecule magnets," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 20, p. 206601, 2006.

[194] M. N. Leuenberger and E. R. Mucciolo, "Berry-phase oscillations of the kondo effect in single-molecule magnets," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 12, p. 126601, 2006.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010

Résumé

La spintronique moléculaire, domaine en pleine expansion, se propose de réunir les outils expérimentaux et théoriques propres à trois thématiques : le magnétisme moléculaire, l'électronique de spin, et l'électronique moléculaire.

Le projet de ma thèse ne pouvait se réaliser sans la création préalable d'un transistor dont l'élément central est une molécule unique. Cet objectif a été atteint grâce à l'utilisation de la technique d'électromigration, choix délicat puisque mis en œuvre dans un cryostat à dilution. Notre objectif était en effet de pouvoir effectuer des mesures à quelques dizaines de milliKelvins, et sous fort champ magnétique $[0, \pm 9\ T]$.

A travers les expériences menées sur des molécules de fullerène, aussi appelées C_{60}, nous avons étudié les interactions électroniques entre un objet de taille nanométrique et des électrodes métalliques. La combinaison de mesures à très basse température et des propriétés des molécules (niveaux électroniques dégénérés, énergie de charge élevée) a permis d'observer une *transition de phase quantique* entre deux états magnétiques de symétries différentes. Nous avons également apporté de solides preuves expérimentales quant à l'observation d'un *effet Kondo sous-écranté*.

La dernière partie de cette thèse a porté sur l'étude du transport électronique à travers l'aimant moléculaire $N@C_{60}$. Celui-ci est constitué d'un atome d'azote placé à l'intérieur d'un fullerène. En effectuant différents types de spectroscopies magnétiques, nous avons quantifié les interactions entre cet atome et les électrons de conduction portés par la cage de C_{60}.

Summary

The aim of molecular spintronic, a rapidly emerging field, is to gather the specific tools, both experimental and theoretical, of different themes : molecular magnetism, spintronic and molecular electronic.

In order to implement my Phd project, we had first to create a transistor in which the central part is a single molecule. This was achieved through the use of the electromigration technique, a difficult choice as implemented in a dilution cryostat. Indeed, our goal was to perform experiments at few tens of milliKelvins, and under high magnetic field $[0, \pm 9\ T]$.

Through experiments with fullerene molecules, also known as C_{60}, we have studied the electronic interactions between a nano-sized object and metallic electrodes. Combining very low temperatures and molecular properties (degenerate electronic levels, high charging energy) allowed us to observe a *quantum phase transition* between two magnetic states with different symmetries. We also provided strong experimental evidences for the observation of an *under-screened Kondo effect*.

The last part of this thesis focused on the study of electronic transport through the molecular magnet $N@C_{60}$. It consists of a nitrogen atom located inside a fullerene. By performing different types of magnetic spectroscopies, we quantified interactions between this atom and the conduction electrons carried by the C_{60} cage.

tel-00456601, version 1 - 15 Feb 2010