HAL
open science

Spintronique moléculaire de la vanne de spin à la détection d'un spin unique

Matias Urdampilleta

To cite this version:

Matias Urdampilleta. Spintronique moléculaire de la vanne de spin à la détection d'un spin unique. Physique [physics]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENY110 . tel-00770488v2

HAL Id: tel-00770488

https://theses.hal.science/tel-00770488v2

Submitted on 15 Feb 2014

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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nano-Physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Matias URDAMPILLETA

Thèse dirigée par **Wolfgang WERNSDORFER**

préparée au sein de l'**Institut Néel, CNRS/UJF**
dans **l'École Doctorale de Physique, Grenoble**

Spintronique moléculaire:
de la vanne de spin à
la détection d'un spin unique

Thèse soutenue publiquement le 26 octobre 2012
devant le jury composé de:

Prof. Roberta SESSOLI
Rapporteure, LAMM, Université de Florence, Italie
Dr. Takis KONTOS
Rapporteur, LPA-ENS, Paris
Dr. Pierre SENEOR
Examinateur, CNRS-Thalès, Palaiseau
Prof. Mairbek CHSHIEV
Examinateur, SPINTEC-CEA, Grenoble
Dr. Silvano DE FRANCESCHI
Examinateur, INAC-CEA, Grenoble
Dr. Wolfgang WERNSDORFER
Directeur de thèse, Institut Néel, Grenoble

Remerciements

Ces trois années et demi passées à l'Institut Néel ont été pour moi une grande aventure et une source d'accomplissement tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je souhaite à tout jeune thésard d'avoir la chance que j'ai eu de pouvoir rencontrer autant de gens passionnés et passionnant.

Je suis profondément reconnaissant envers mon directeur de thèse Wolfgang Wernsdorfer pour m'avoir introduit au monde de la recherche et transmis son enthousiasme. La confiance dont tu as fait preuve à mon égard et tes encouragements ont été pour moi une grande source de motivation tout au long de ces trois années. Je tiens particulièrement à te remercier pour avoir créé un environnement de travail où l'on ne manque de rien, ce qui pour une thèse expérimentale est généralement gage de réussite.

Je voudrais remercier Svetlana Klyatskaya et Mario Ruben pour leur collaboration qui a consisté entre autres à préparer et à adapter les molécules utilisées lors de ce projet.

Je suis ravi et très honoré que Roberta Sessoli et Takis Kontos aient accepté de juger mon manuscrit et aient participé à mon jury de thèse. Je voudrais aussi remercier Pierre Sénéor, Mairbek Chshiev et Silvano De Franceschi d'avoir accepté d'y être examinateurs.

L'Institut Néel m'a accueilli au cours de ces années et je remercie pour cela le directeur de l'institut et le sous-directeur du département Nano respectivement Alain Fontaine et Joël Cibert, puis à partir de 2011 Alain Schulh et Hervé Courtois. Un grand Merci à tout le personnel qui contribue à l'entretien et au bon fonctionnement de l'institut et qui en fait un environnement de travail aussi agréable.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les permanents de l'institut Néel avec qui j'ai eu la chance d'interagir : à commencer par Franck Balestro pour ta générosité, tes qualités humaines, pour avoir toujours été à l'écoute de mes « petits problèmes » et en particulier pour tes conseils lors des répètes et des corrections de manuscrits, Eric Eyrault pour ta patience, ta disponibilité et pour toujours avoir résolu mes problèmes de cryo en un temps record !, Edgar Bonet et Christophe Thirion pour le développement de NanoQt et l'aide en Javascript, toute l'équipe Nanofab pour votre compétence et votre bonne humeur, Daniel Lepoittevin pour avoir réparer les alims de courant que je transformais en barbecue, Laëtitia Marty pour la salle Nanochimie, ta connaissance des nanotubes et le support en AFM, Nedjma Bendiab pour la spectroscopie Raman, Arnaud Ralko pour les discussions à melon constant, Tristan Meunier pour tes conseils, Vincent Bouchiat pour avoir initié la thématique des nanotubes, Olivier Buisson pour l'organisation des séminaires informels, Tomas Novotny et Denis Feinberg pour les discussions sur le modèle de la vanne de spin, Didi Dufeu, Yves Deschanels, David Barral, Richard Haettel pour les coups de main et votre bonne humeur quotidienne.

La vie à l'institut Néel ne serait pas aussi agréable et la recherche aussi productive sans les non-permanents qui peuplent les salles de manips de jour comme de nuit.

Un grand Merci donc aux post-docs : Jean-Pierre Cleuziou pour m'avoir introduit aux joies de la nanofabrication sur nanotube, Andrea « Stronzo » Candini pour avoir accompagné mes premiers pas en physique expérimentale, Manuel « Raman » Lopes pour ces nuits endiablées à chasser le signal Raman, Jarno Jarvinen pour ta pédagogie, Oksana Gaier pour prendre la relève sur ce sujet, un grand Merci aussi aux thésards : Ngoc-Viet Nguyen pour la croissance des tubes, Stefan Thiele pour ton enthousiasme et ton efficacité, Marc Ganzhorn pour les discussions, Nicolas Roch pour ta coupe de cheveux, Romain Maurand pour tes « tricks » de fab, Shubadeep Datta pour ta gentillesse, Adrien Allain et Vitto Han Zengh pour votre expertise en graphène et Laetitia Pascal pour l'aide au MEB.

Ce fut un plaisir incroyable que de retrouver chaque matin (ou midi…) mes co-bureau : Raoul « Gordito » Piquerel, Antoine « petit-cochon-de-lait » Reserbat-Plantey et Romain « Sergent » Vincent. On ne peut rêver meilleurs « colocataires », sauf si l'on souhaite travailler… Raoul, je te remercie pour ton aide incroyable en Javascript, tu m'as sauvé la vie ! et dire que j'ai failli te crever un œil. Antoine, je te remercie de m'avoir fait profiter de ton enthousiasme et de ta curiosité (qui a failli te couter un œil aussi). Romain, le meilleur d'entre nous, ces trois années et demie à travailler ensemble ont été un régal.

Une pensée plus particulière va à Romain « Warz » Thalineau et Nicolas « Cerz » Wartenberg pour votre amitié et parce que parler mécanique quantique ou chimie de coordination avec vous est toujours un plaisir, à Christophe « Whytouze » Blanc pour ta double personalité, à Antoine « Jon » Guille pour la mitante, à Oriane « Ororo » Mollet parce qu'être une fille dans un milieu pareil ça doit pas être facile !, à Valérie « Serviette » Ozenne pour ton énergie, à « Gold »-Sven Rohr pour les séances de muscu, à David « Zoom-Zoom-Zen » Baines pour ce sanglier de cauchemar, à mes camarades Ariel, Max et Village pour l'hébergement et les nuits parisiennes et enfin à mes amis rochelais et pictaves qui m'ont tant manqué : Yann, Clem, Nomis, Vinz, Guido, Gibon, Boby, Koinkoin, Rahan and co.

Pour finir, un grand Merci à mes parents Brigitte et Vincent, pour m'avoir toujours encouragé à faire ce que je voulais vraiment, et à Caroline, ma compagne, pour m'avoir supporté et écouté pendant ces 9 dernières années, cette thèse vous est dédiée à tous les trois.

Matias Urdampilleta

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Introduction au magnétisme des aimants moléculaires **9**
1.1 Éléments théoriques . . . 9
1.1.1 Hamiltonien de spin . . . 10
1.1.2 Effet tunnel de l'aimantation et probabilité Landau-Zener . . . 12
1.2 L'archétype polynucléaire Mn_{12} . . . 13
1.2.1 Structure de Mn_{12} et approximation du spin géant . . . 14
1.2.2 Courbes d'aimantation d'un microcristal de Mn_{12} . . . 14
1.3 Le Terbium *Double Decker* . . . 17
1.3.1 Structure de la molécule et champ cristallin . . . 18
1.3.2 Courbes d'aimantation d'une assemblée de $TbPc_2$ . . . 22
1.3.3 Couplage hyperfin . . . 22
1.3.4 Relaxation du moment électronique . . . 24

2 Introduction au transport dans les nanotubes de carbone **29**
2.1 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone . . . 29
2.2 Transport électronique dans les nanotubes à température ambiante . . . 32
2.2.1 Formule de Landauer-Büttiker . . . 35
2.2.2 Barrière Schottky à l'interface nanotube-métal . . . 35
2.3 Éléments de transport à travers une boîte quantique . . . 36
2.3.1 Blocage de Coulomb . . . 37
2.3.2 Diagramme de stabilité . . . 38
2.3.3 Discrétisation intrinsèque des niveaux de l'ilot . . . 38
2.4 Transport électronique dans les nanotubes à basse température . . . 40
2.4.1 Spectroscopie en régime boîte fermée . . . 41
2.4.2 Processus tunnels d'ordres supérieurs en régime intermédiaire . . . 43
2.4.3 Guide d'électron en régime boîte ouverte . . . 45

3 Fabrication **47**
3.1 Substrat . . . 47
3.2 Lithographie optique . . . 48
3.2.1 Principe général . . . 48
3.2.2 Recettes mono-couche/bi-couches . . . 50
3.3 Obtention des nanotubes sur la surface . . . 56
3.3.1 Par dépôt de nanotubes en suspension . . . 56
3.3.2 Par croissance CVD . . . 57

3.4 Lithographie électronique . . . 59
3.4.1 Principe général . . . 59
3.4.2 Repérage des nanotubes et préparation de l'insolation . . . 60
3.4.3 "Recette" d'insolation . . . 60
3.5 Développement de grilles locales pour jonctions normales et nano-SQUID . . . 63
3.6 Recuit des échantillons . . . 64
3.6.1 Nettoyage du PMMA résiduel . . . 64
3.6.2 Amélioration des contacts . . . 66

4 Mise en œuvre expérimentale 69
4.1 Greffage d'aimants moléculaires sur structure carbonée . . . 70
4.1.1 Greffage de Fe_6 sur nanotube . . . 70
4.1.2 Greffage de $TbPc_2^*$ sur graphène et nanotube . . . 73
4.2 Chaine de mesure . . . 79
4.2.1 Cryostat à dilution . . . 79
4.2.2 Électronique de mesure . . . 82

5 Une vanne de spin à l'échelle moléculaire 85
5.1 Les nanotubes en spintronique moléculaire . . . 85
5.1.1 Nanotube contacté par des électrodes ferromagnétiques . . . 86
5.1.2 Nanotube couplé à une nanoparticule magnétique . . . 88
5.2 Magnétorésistance dans le dispositif hybride nanotube-$TbPc_2^*$ . . . 90
5.2.1 Diagramme de stabilité à basse température . . . 91
5.2.2 Hystérèse et vanne de spin . . . 93
5.3 Signature de $TbPc_2^*$ . . . 94
5.3.1 Comportement anisotrope de H_{sw} . . . 94
5.3.2 H_{sw} en fonction de la vitesse de balayage . . . 96
5.3.3 Température de blocage . . . 98
5.4 Discussion sur l'interaction nanotube-$TbPc_2^*$ . . . 99
5.4.1 Interprétation du comportement magnétique . . . 99
5.4.2 Effet magnéto-Coulomb . . . 100
5.4.3 Rôle des électrons des phtalocyanines . . . 103
5.4.4 Modèle diffusif . . . 107
5.4.5 Modèle multi-boîtes . . . 107
5.5 Conclusion . . . 109

6 Caractérisation d'un moment magnétique unique 111
6.1 Mesure du couplage hyperfin et lecture d'un spin nucléaire unique . . . 112
6.1.1 Caractéristiques principales de l'échantillon . . . 112
6.1.2 Mesure de l'état du spin nucléaire par la position de l'effet tunnel . . . 115
6.1.3 Équilibre et relaxation du spin nucléaire . . . 117

6.2 Probabilité de retournement par effet tunnel 119
6.2.1 Influence de la vitesse de balayage 121
6.2.2 Influence du champ transverse 121
6.3 Discussion sur la relaxation du moment électronique 123
6.3.1 Dépendance en champ magnétique à basse température 123
6.3.2 Dépendance en température 125
6.4 Interaction entre le moment électronique et un système à deux niveaux 130
6.5 Conclusion 132

Conclusion générale et perspectives **135**

A Opérateurs de Stevens **143**

B Carte de Coulomb de NTB **145**

C Publications **147**

Bibliographie **173**

Introduction générale

Spintronique moléculaire

Avec la découverte de l'effet de magnétorésistance géante, l'électronique de spin a démontré qu'elle était devenue un élément incontournable des technologies de l'information. À l'intérieur de chaque ordinateur, dans chaque disque dur, c'est elle qui rend possible la lecture d'informations stockées dans l'aimantation de matériaux magnétiques.
Parallèlement au développement d'une spintronique inorganique, un très gros effort de recherche a porté sur l'intégration de matériaux organiques dans les dispositifs, donnant naissance à une nouvelle discipline : la spintronique moléculaire. Les composés organiques ont l'avantage de présenter des couplages spin-orbites et hyperfins bien plus faibles. On s'attend donc à une augmentation des longueurs de cohérence de spin et à une efficacité accrue du transfert de l'information.
Une autre motivation qui nous pousse dans cette voie est la réalisation de dispositifs multifonctionnels, rendue possible par l'utilisation de matériaux organiques aux propriétés diverses. Certains possèdent un couplage optique, la possibilité de moduler le nombre de porteurs par un champ électrique, ou encore celle de former un puits quantique. Un exemple d'application est l'injection d'un courant polarisé en spin dans une diode électro-luminescente organique, celui-ci pourrait en augmenter l'efficacité et permettrait de modifier la longueur d'onde émise [1].
Parmi les candidats potentiels les plus probants pour un dispositif multifonctionnel, on compte le nanotube de carbone. Grâce à l'effet de champ dans les nanotubes semi-conducteurs, il peut être intégré comme canal de conduction dans des transistors de spin, et permettre la modulation d'un courant polarisé en spin par l'intermédiaire d'une grille électrostatique.
Outre le transport d'information de spin, la spintronique moléculaire se propose de résoudre le problème du stockage de l'information. Aujourd'hui, la nécessité d'augmenter la densité de bits encodés ainsi que la tendance à la miniaturisation motivent la recherche de domaines magnétiques toujours plus petits.

Au degré ultime, on pourrait imaginer une information contenue dans le moment angulaire d'un atome unique. Cependant, les recherches dans ce sens n'en sont encore qu'à leurs balbutiements, et de nombreux obstacles doivent encore être contournés [2] : de tels dispositifs nécessitent des qualités de surface de type ultra-vide et un microscope à effet tunnel pour lire le moment de l'atome. D'autre part, il faut souligner que le temps de relaxation, très court, d'un atome déposé sur une surface limite l'encodage d'informations à long terme[3]. À la place, la spintronique moléculaire propose d'utiliser des molécules magnétiques présentant à la fois une bistabilité de leur moment et des temps de relaxation de l'ordre de l'année à basse température. Ces objets sont appelés molécules aimants, aimants à molécules uniques ou encore SMM pour *single-molecule magnets*, voir l'exemple figure 1. Par leur étude, on tente d'améliorer leur température de blocage, c'est-à-dire la tem-

pérature à laquelle la bistabilité disparait, afin de pouvoir opérer à température ambiante.

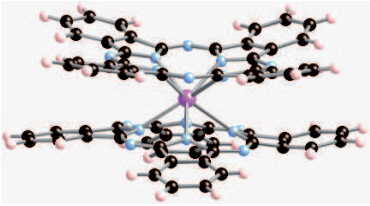


FIGURE 1 – **Aimant à molécule unique $TbPc_2$**

L'intégration de tels objets en spintronique a fait l'objet de plusieurs propositions de dispositifs visant à exploiter des techniques propres à l'électronique moléculaire, par exemple, les jonctions à cassure ou les transistors moléculaires [4, 5]. Un des objectifs de mon travail consiste à démontrer la faisabilité de l'une de ces propositions par la réalisation d'une vanne de spin à l'échelle moléculaire.
La vanne de spin est le dispositif emblématique de la spintronique, puisqu'elle est à la base de la création des têtes de lecture des disques durs ou des mémoires M-RAM. Elle est constituée de deux parties magnétiques mises en contact. Le contact peut être direct, mais il peut également être établi par l'intermédiaire d'un matériau non-magnétique : un oxyde [6], un métal normal [7] ou encore un composant organique [8].
L'effet vanne de spin a pour origine la magnétorésistance géante. Rappelons qu'elle consiste en un changement de résistance à travers un système composé de plusieurs couches magnétiques en fonction du champ magnétique extérieur [9]. Lorsque deux couches magnétiques successives possèdent deux aimantations opposées, la transmission des deux types de spins est réduite, alors que dans le cas où les aimantations sont parallèles, seul un type de spin voit sa transmission altérée.
Une vanne de spin est donc un dispositif électronique dont la conductance peut être modifiée par l'application d'un champ magnétique : si les deux éléments magnétiques de la vanne possèdent des champs coercitifs différents, il est possible de retourner l'aimantation de l'un sans modifier l'autre. En d'autres termes, on peut passer d'une configuration parallèle à antiparallèle. On définit alors le ratio de magnétorésistance comme étant :

$$\Delta R = \frac{R_P - R_{AP}}{R_P} \tag{1}$$

où R_P et R_{AP} sont respectivement les résistances en configuration parallèle et antiparallèle. Ce ratio peut atteindre quelques dizaines de % [10] dans les vannes de spin métalliques. Cependant, si l'on introduit une barrière tunnel entre les deux parties magnétiques (magnétorésistance tunnel), le ratio de magnétorésistance peut atteindre jusqu'à 1000% à basse température [11].
L'objectif principal de ce travail est de réaliser un tel dispositif à partir de briques élémentaires moléculaires, en réunissant les deux branches de la spintronique moléculaire que nous avons présentées : les aimants à molécule unique comme source de polarisation de spin associés aux nanotubes de carbone comme support pour transporter cette information. Au-delà de leurs propriétés classiques d'aimant, les SMMs constituent de formidables objets d'étude de phénomènes quantiques.

Magnétisme mésoscopique

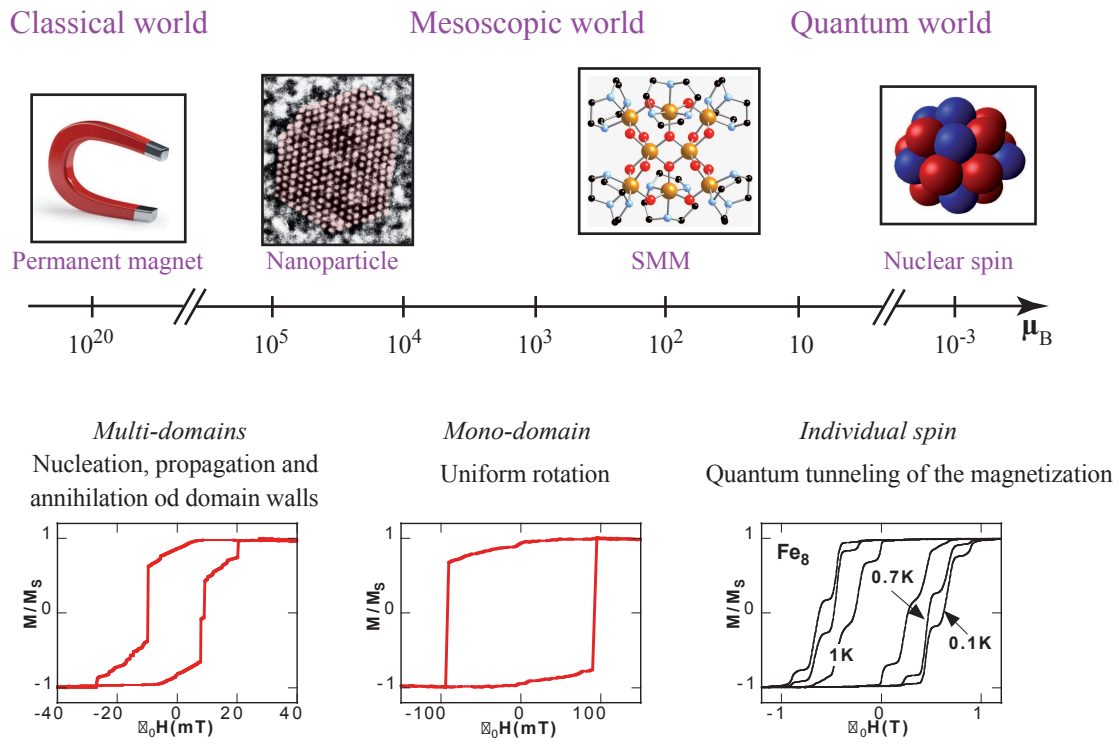


FIGURE 2 – **Du magnétisme macroscopique au magnétisme atomique.** Figure adaptée de [5]

Le développement expérimental de magnétomètres, chaque jour plus performants et sensibles, a permis d'étudier des objets magnétiques de plus en plus petits, passant de systèmes de tailles micrométriques à des tailles nanométriques. Les plus petits objets magnétiques synthétisables par l'homme peuvent contenir seulement quelques atomes. Le magnétisme mésoscopique est le domaine d'étude de ces objets. À ces dimensions, les effets quantiques, normalement réservés à l'échelle microscopique, survivent et sont mesurables.
Sur la figure 2, des objets de tailles de plus en plus réduites sont disposés le long de l'échelle logarithmique en unité de magnéton de Bohr, allant de l'aimant permanent au spin nucléaire, en passant par la nanoparticule et l'aimant à molécule unique Fe_8. L'aimant permanent, de dimension bien supérieure à un domaine, possède une courbe d'hystérésis qui traduit de la dynamique des domaines depuis leur nucléation jusqu'au retournement complet de l'aimantation. Les particules de taille comparable à un domaine voient leur aimantation basculer de façon uniforme. Lorsque le nombre de moments compris dans l'objet atteint la dizaine, on assiste à

l'apparition de marches dans les courbes d'aimantation révélatrices d'effets d'origine quantique.

Pour comprendre ce qui fait la particularité des aimants à molécule unique et du magnétisme mésoscopique, on peut les comparer à une particule mono-domaine qui contiendrait un nombre bien plus grand d'atomes magnétiques. Si l'on s'intéresse à leur évolution dans le paysage énergétique, la particule va évoluer de manière continue au fond d'un double puits qui se déforme sous l'effet d'un champ magnétique, et l'aimantation ne se retourne que lorsque la barrière s'annule ou que le champ compense exactement le champ d'anisotropie. Au contraire, une molécule magnétique mésoscopique ne peut évoluer que par pas discrets, grâce à l'absorption de quanta d'énergie. Comme pour la particule, il peut y avoir retournement de l'aimantation lorsque le champ magnétique compense le champ d'anisotropie mais un mécanisme d'origine purement quantique peut aussi avoir lieu : l'effet tunnel de l'aimantation.
La possibilité de mesurer des effets quantiques à l'échelle macroscopique ouvre la voie à la manipulation cohérente de l'aimantation des aimants moléculaires.

Les aimants moléculaires, de futurs bits quantiques ?

Le bit quantique ou Qbit, est un concept clef en information quantique. Le bit n'y est plus décrit comme valant 1 ou 0, mais comme une superposition entre ces deux états. On peut donc, à partir de tous systèmes à deux niveaux qui peuvent être mis en superposition, réaliser un Qbit.
La création d'une superposition d'états peut être réalisée dans un système de spin à deux niveaux par l'application d'un champ magnétique radio-fréquence qui va correspondre à la différence d'énergie entre les niveaux. La composition de la superposition d'états change avec la durée d'application du champ RF ; le système va donc évoluer de manière cyclique entre l'état 0 et 1 avec la durée de l'impulsion : c'est ce que l'on appelle les oscillations de Rabi.

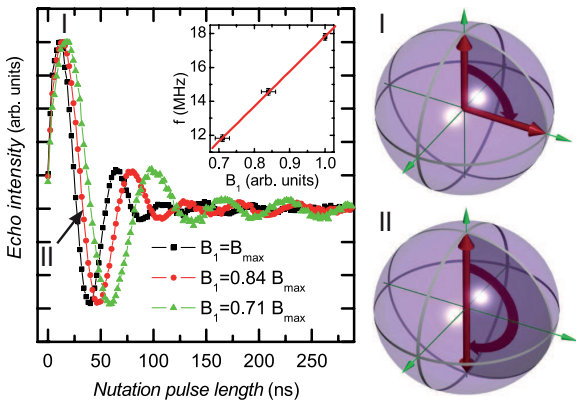


FIGURE 3 – **Oscillations de Rabi sur une assemblée d'aimants moléculaires Fe_4.** Les sphères de Bloch représentent l'état de superposition du spin à différents moments d'un cycle de Rabi. Extrait de [14].

Il existe un très grand nombre de systèmes de spin à deux niveaux. Parmi eux, les centres colorés dans le diamant paraissent très prometteurs puisque l'observation d'oscillations cohérentes entre deux états de spin est possible à température ambiante [12]. Les aimants à molécule unique sont aussi de très bons candidats pour créer des Qbits de spin puisqu'il est prévu qu'ils présentent de longs temps de cohérence, paramètre crucial si l'on veut avoir le temps de réaliser des opérations sur le Qbit. De plus, ces objets magnétiques possèdent en général plusieurs niveaux dont l'espacement varie tout au long du spectre. Cette particu-

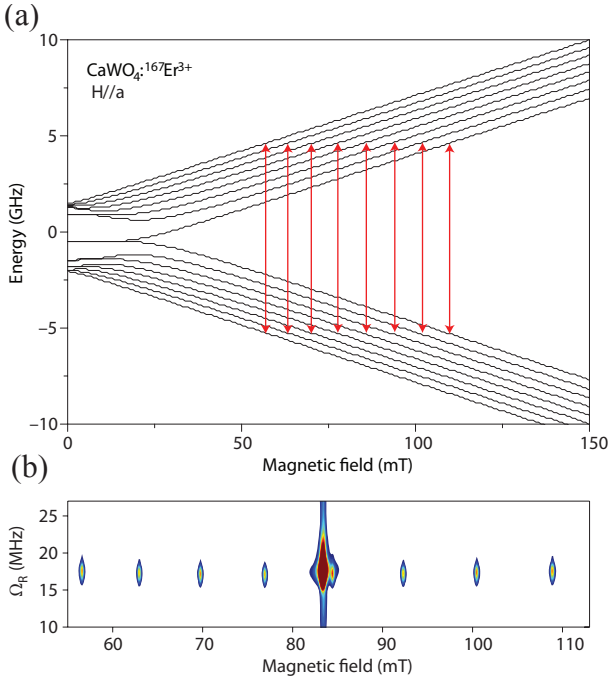


FIGURE 4 – **Oscillations de Rabi dans un cristal de $CaWO_4$ dopé à l'Er.** **(a)** Diagramme Zeeman des (2S+1)(2I+1) états electro-nucléaires avec S=1/2 et I=7/2. **(b)** Fréquence de Rabi pour chacune des transitions présentées en (a). Extrait de [16].

larité rend possible l'implémentation d'algorithmes quantiques tels que celui proposé par Shor [13].

Confirmant les théories, des premières mesures expérimentales ont été réalisées par Schlegel et al. [14], voir figure 3. Elles ont permis de mettre en évidence des oscillations cohérentes de spin au sein d'une assemblée d'aimants moléculaires. Le temps de cohérence T_2 est estimé à quelques centaines de nanosecondes à 10 K. Cette performance pourrait se voir améliorée de plusieurs ordres de grandeur avec un meilleur contrôle de l'environnement moléculaire. Dans le travail de Ardavan et al. [15] par exemple, une diminution de l'interaction intermoléculaire offre un temps de cohérence T_2 de 3 μs. Pour des temps de manipulation de 10 ns, ceci permettrait près d'une centaine d'opérations par cycle.

Parmi toutes les molécules magnétiques existantes, notre étude s'est focalisée sur les SMMs à base de terre-rares, puisqu'une autre piste prometteuse pour la réalisation de Qbits est la détection d'états électro-nucléaires dans de tels systèmes. En effet, un certain nombre de ces terres-rares offrent un couplage hyperfin suffisamment fort pour créer des états mixtes, voir figure 4. Bertaina et al. [16] ont ainsi mesuré des oscillations cohérentes entre ces états dans un cristal de $CaWO_4$ dopé aux terres-rares. Ils ont baptisé ce type de système *rare-earth solid state Qbit*.

Cependant, ces mesures sont réalisées sur une grande quantité d'objets. Afin de procéder à des opérations d'information quantique, il est nécessaire de pouvoir adresser un seul Qbit. Or, il est impossible de pouvoir fabriquer des nanocristaux contenant un seul atome de terre-rare dans le même environnement. En revanche, grâce aux progrès de la chimie, nous avons la possibilité de piéger une terre rare au sein d'une molécule. Cela offre un environnement identique à tous

les terres-rares ainsi que la possibilité de les isoler ou d'en étudier le comportement sous forme d'assemblée ordonnée. C'est ce qui a été réalisé par Ishikawa et al. sur la molécule de $HoPc_2$, dont les propriétés statiques ont été mesurées par micro-SQUID [17]. Ces composés ouvrent la voie aux *rare-earth molecular Qbit* ; reste à savoir comment adresser un seul de ces objets.

La quête de l'objet unique

L'intégration d'aimants moléculaires dans des dispositifs de spintronique moléculaire, ou dédiés à l'information quantique, nécessite une connaissance à l'échelle d'un seul objet. Au cours de ces dernières années, de nombreux travaux ont porté sur l'étude d'un seul aimant à molécule unique, qu'il soit coincé entre deux électrodes, accroché à une pointe STM ou encore isolé sur une surface métallique ou carbonée. Un certain nombre de questions motivent ces recherches : les SMMs gardent-elles leurs propriétés magnétiques lorsqu'elles sont isolées ? Est-il possible d'exploiter leurs propriétés pour fabriquer de nouveaux dispositifs hybrides ?
Parmi les tentatives de réponses à ces interrogations, on peut citer par exemple le travail de Heersche et al. [18], portant sur une molécule Mn_{12} insérée dans une jonction d'or électromigrée. Par spectroscopie tunnel inélastique d'électrons, on peut obtenir des indications quant à l'anisotropie de la molécule. Cependant, d'autres propriétés telles que l'effet tunnel de l'aimantation ne sont pas accessibles, puisque par définition, cette technique n'offre que le spectre de la molécule et non les propriétés dynamiques.

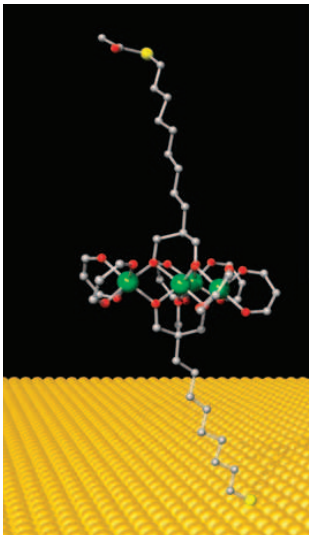


FIGURE 5 – **Aimant à molécule unique Fe_4 accroché à une surface d'or**

L'étude d'aimants à molécule unique sur une surface par STM ne donne pas plus d'indications, puisque la méthode de mesure reste identique. Néanmoins, cette technique permet d'obtenir non seulement le spectre, mais aussi de résoudre spatialement les orbitales moléculaires et donc de corréler les propriétés de transport avec les propriétés électroniques. Une hybridation importante survient entre les orbitales moléculaires et métalliques, détruisant dans la plupart des cas l'anisotropie magnétique des SMMs : c'est là l'inconvénient principal du dépôt de molécules sur une surface métallique.
Une solution à ce problème réside dans l'intercalation d'une couche ulta-mince d'oxyde entre les molécules et la surface magnétique [19] ou bien par la modification chimique des aimants moléculaires. Des chaines aliphatiques, par exemple, permettent un découplage en jouant le rôle de barrières tunnels entre le cœur magnétique et la surface, voir figure 5.
Cette dernière méthode a par ailleurs permis de mesurer l'effet tunnel de l'aimantation sur les molécules de Fe_4 isolées sur une surface d'or, par la technique de dichroïsme circulaire magnétique à rayon X [20]. Au cours de ces mesures réalisées par Ma-

nini et al. il a été mis en évidence que les anisotropies transverse et longitudinale sont tout à fait comparables aux valeurs obtenues sur cristal. Cependant, il s'agit là d'une valeur moyenne obtenue sur une quantité importante de molécules. En effet, à cause de la taille du faisceau de rayons X et de la sensibilité de la technique, il est impossible de détecter le comportement d'une molécule unique isolée.
Malgré des avantages certains, les techniques de mesure existantes ont toutes des limites qui nous empêchent d'accéder aux propriétés individuelles d'aimants à molécule unique. La problématique principale du travail présenté dans ce manuscrit réside dans la conception d'une méthode alternative afin d'outrepasser ces barrières. Pour ce faire, nous avons décidé de mettre au point des détecteurs dont l'une des dimensions est comparable à celle des molécules. La voie que nous avons empruntée consiste à fabriquer un transistor ou une boîte quantique dont le canal de transport est faiblement couplé aux SMMs, voir une illustration figure 6. Ainsi, la détection pourrait se faire par mesure électronique sans que le courant ne passe directement par la molécule. Ce qui, pensons-nous, préserverait les propriétés magnétiques de cette dernière.
L'électronique moléculaire nous offre le canal idéal avec le nanotube de carbone, puisqu'il présente l'avantage d'être organique, et donc de limiter l'hybridation et les échanges de charges avec les SMMs.
On peut imaginer plusieurs interactions entre le nanotube et les molécules aimants qui permettraient une détection efficace. En effet, à basse température, le nanotube en configuration transistor se comporte, sous certaines conditions, comme une boîte quantique. La proximité d'un objet magnétique peut donc influencer ses niveaux discrets par une interaction de type échange, dipolaire ou magnéto-capacitive.
Enfin, le choix du nanotube est aussi motivé par la maturité des techniques de lithographie qui permettent de façon relativement simple de réaliser des transistors à base de nanotube.

Plan du manuscrit

La présentation de ce travail de thèse se décline en six chapitres. Dans un premier temps j'introduis quelques notions de magnétisme mésoscopique utiles à la compréhension et à la description des aimants moléculaires. Une illustration est apportée avec l'aide de la molécule Mn_{12}. Ensuite, je présente en détail la molécule $TbPc_2$, objet central de cette thèse. Je justifierai le choix de cette molécule parmi les divers aimants à molécule unique existants.
Dans un deuxième chapitre, je décris les propriétés de transport des nanotubes de carbone, puisque ce sont des éléments essentiels à la réalisation du dispositif. Nous commençons par étudier leur structure électronique, déterminante pour comprendre les interactions se produisant avec les molécules. Puis, le dispositif hybride nanotube-SMM étant étudié à des températures cryogéniques, nous introduisons des éléments de transport quantique, car les nanotubes se comportent dans ce cas comme des boîtes quantiques. Ce chapitre se conclut par un tour d'horizon des différents régimes observables dans ce cas.
Le troisième chapitre est dédié à la fabrication de transistors à nanotube. J'ai souhaité y inclure

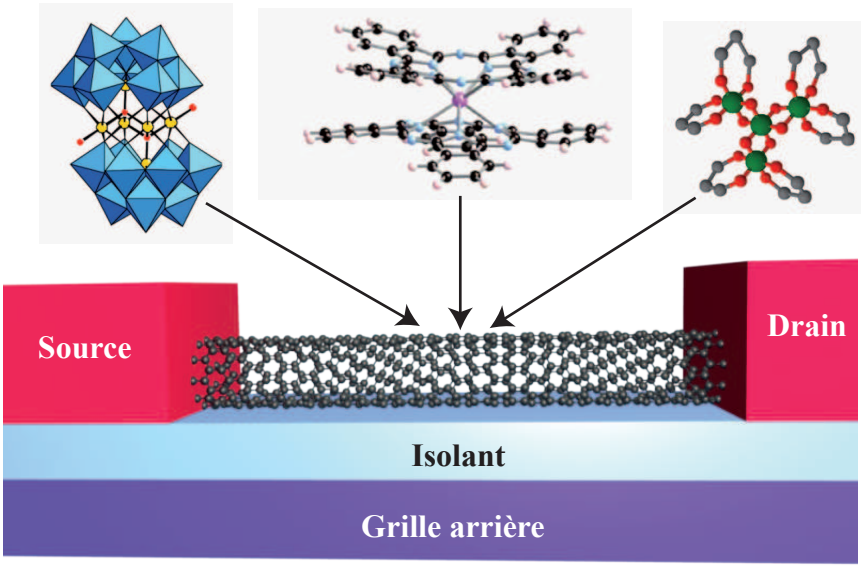


FIGURE 6 – **Dispositif hybride nanotube-SMM.**

toutes les informations nécessaires à la fabrication des échantillons puisque, par expérience, les connaissances relatives à la fabrication sont celles qui se perdent le plus d'une génération de thésard à l'autre.
Le quatrième chapitre finit de décrire la réalisation du dispositif hybride en présentant le travail qui nous a permis de contrôler l'intégrité des propriétés structurales des aimants à molécule unique lors de leur dépôt sur une surface carbonée. La fin de ce chapitre décrit l'environnement de mesure du dispositif hybride à basse température.
Dans les chapitres cinq et six nous présenterons les résultats principaux de ce travail. Ceux-ci ont été obtenus à partir de trois échantillons différents. Dans le chapitre cinq, je présente les caractéristiques principales de notre dispositif hybride lorsque quelques molécules sont couplées au canal de conduction. Nous avons pu, par exemple, mettre en évidence pour la première fois un effet vanne de spin à l'échelle moléculaire. Le sixième chapitre est dédié à l'utilisation du dispositif présenté au chapitre cinq avec un nombre de molécules couplées au nanotube plus restreint, ce qui nous permet de caractériser par une mesure de conductance le comportement magnétique d'un moment unique couplé à un spin nucléaire.
Enfin, je conclurai cette thèse en présentant quelques perspectives qui promettent un avenir certain à cette jeune discipline qu'est la spintronique moléculaire.

Chapitre 1

Introduction au magnétisme des aimants moléculaires

Notre projet vise à combiner un transistor à nanotube de carbone avec des aimants à molécule unique et à observer le renversement magnétique d'une seule de ces molécules par des mesures de transport électronique à travers le nanotube.
Pour y parvenir, il nous faut d'abord connaitre les éléments que nous utilisons et leurs propriétés, à commencer par celles des aimants à molécule unique, au centre de notre dispositif. Comme nous allons le voir, l'étude de ces objets est une discipline à l'interface entre la chimie moléculaire et le magnétisme mésoscopique.
Constitués d'un cœur formé, en général, de plusieurs ions magnétiques et d'une coquille constituée de ligands organiques, on appelle aimants à molécule unique les composés dont les propriétés magnétiques sont gouvernées par des interactions intramoléculaires et non intermoléculaires. En effet, c'est le couplage entre les différents ions magnétiques en leur cœur qui détermine leurs propriétés telles que l'aimantation ou l'anisotropie. Comme les aimants classiques, ces molécules présentent un comportement hystérétique dans leurs courbes d'aimantation et il est donc envisageable de leur faire stocker une information classique.
Cependant, leurs dimensions les situent à la frontière entre le monde macroscopique, régi par la physique classique, et le monde microscopique, régi par la mécanique quantique. À cette interface, où les écarts tunnel sont très faibles mais suffisants pour être observés, on parle de magnétisme mésoscopique.
Ce chapitre est dédié à l'étude des particularités des aimants à molécule unique et à la compréhension des phénomènes abordés au cours de cette thèse. Je commencerai par introduire quelques éléments théoriques qui nous permettront de modéliser le comportement des centres magnétiques dans un environnement moléculaire, et je les illustrerai ensuite grâce à l'aimant à molécule unique prototype : Mn_{12}. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée, quant à elle, à la présentation de la molécule $TbPc_2$, élément essentiel à cette thèse.

1.1 Éléments théoriques

Cette section introduit des notions importantes en magnétisme moléculaire telles que l'Hamiltonien de spin ou l'effet tunnel de l'aimantation qui nous permettront de modéliser le comportement des aimants moléculaires sous champ magnétique.

1.1.1 Hamiltonien de spin

La question de la modélisation du spin d'un ion magnétique est un problème central en mécanique quantique. Pour le caractériser, la première étape consiste à choisir la meilleure base possible pour décrire ses états propres. Pour cela, on choisit en général les états propres de l'ion isolé $|S, m_s\rangle$, appelés aussi états d'Ising, où les m_s sont les valeurs propres de l'opérateur S_z :

$$S_z|S, m_s\rangle = m_s|S, m_s\rangle \tag{1.1}$$

L'Hamiltonien d'un ion permet de décrire ses interactions avec son environnement. On peut le scinder en deux parties : $\mathcal{H}_1$ qui commute avec S_z et $\mathcal{H}_2$ qui ne commute pas avec S_z. $\mathcal{H}_1$ contient les termes que nous appellerons longitudinaux par la suite ; il conserve les états $|S, m_s\rangle$ comme états propres, mais redistribue le spectre des énergies propres associées. $\mathcal{H}_2$ contient les termes dits transverses ; ses états propres sont des combinaisons linéaires des états $|S, m_s\rangle$. En d'autres termes, $\mathcal{H}_2$ mélange les états propres de l'ion libre pour former les états propres de l'ion lié. D'un point de vue matriciel, dans la base $|S, m_s\rangle$, $\mathcal{H}_1$ est diagonal et $\mathcal{H}_2$ ne contient que des éléments hors-diagonaux.
Nous allons voir maintenant quelles formes prennent les différentes interactions entre un moment magnétique et son environnement, à savoir l'interaction avec un champ magnétique ou effet Zeeman, l'influence du potentiel électrique cristallin créé par les ions voisins et le couplage avec un autre spin.

Effet Zeeman

L'interaction entre un spin et un champ magnétique s'exprime sous la forme générale :

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = g\mu_0\mu_B\mathbf{S}.\mathbf{H} = g_x\mu_0\mu_B S_x H_x + g_y\mu_0\mu_B S_y H_y + g_z\mu_0\mu_B S_z H_z \tag{1.2}$$

où g_x, g_y et g_z sont les facteurs gyromagnétiques suivant les directions x, y, z. μ_B est le magnéton de Bohr, μ_0 la perméabilité du vide, (H_x, H_y, H_z) les trois composantes du champ magnétique et S_x, S_y et S_z les matrices définies comme après :

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) \tag{1.3}$$

$$S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-) \tag{1.4}$$

où

$$S_+|S, m_s\rangle = \sqrt{S(S+1) - m_s(m_s+1)}|S, m_s+1\rangle \tag{1.5}$$

$$S_-|S, m_s\rangle = \sqrt{S(S+1) - m_s(m_s-1)}|S, m_s-1\rangle \tag{1.6}$$

Lorsque le champ suit la direction z, $\mathcal{H}_{Zeeman}$ est diagonal : les vecteurs propres sont les états de l'ion libre $|S, m_s\rangle$ avec les valeurs propres associées $g_z\mu_0\mu_B m_s H$. En revanche, si le

champ magnétique est orienté selon une autre direction, les états propres de $\mathcal{H}_{Zeeman}$ sont au premier ordre de perturbation des combinaisons linéaires de $|S, m_s - 1\rangle$, $|S, m_s\rangle$ et $|S, m_s + 1\rangle$, puisque le terme Zeeman contient les opérateurs S_+ et S_- au premier ordre.

Champ cristallin

La présence d'autres ions dans le voisinage de l'ion lié crée un champ électrique qui modifie l'énergie des orbitales de l'ion libre par effet Stark et affecte le spin à travers le couplage spin-orbite. On parle de champ cristallin ou encore de champ de ligand dans le cas de complexes moléculaires. Ce concept a été proposé tout d'abord par Becquerel [21] puis développé par Bethe [22], Kramers [23], et Van Vleck [24].
En 1952, Stevens a introduit un formalisme qui exprime l'interaction d'un ion avec le champ cristallin sous la forme d'opérateurs équivalents [25]. Une expansion jusqu'à l'ordre 6 de l'Hamiltonien de champ cristallin donne :

$$\mathcal{H}_{cf} = \sum_{k=2,4,6} \beta_k \sum_{q=-k}^{q=+k} A_k^q O_k^q \tag{1.7}$$

où les constantes β_k sont des paramètres intrinsèques à l'ion, les A_k^q les paramètres de champ cristallin accessibles par les expériences et les O_k^q les opérateurs de Stevens qui sont des combinaisons des opérateurs S_z^k, S_+^k et S_-^k. Le développement de ces opérateurs est tabulé dans le livre d'Abgragam et Bleaney [26] et dans l'annexe A.
Des considérations de symétrie permettent de ne garder qu'une partie de ces opérateurs. Par exemple, en symétrie tétragonale, seuls les termes vérifiant $q = 0, \pm 4$ sont non nuls, alors que pour une symétrie carrée antiprisme, seuls les termes $q = 0$ sont non nuls. Dans ce dernier cas, l'Hamiltonien de champ de ligand commute avec S_z.

Couplage entre deux spins

Supposons maintenant que l'ion portant le spin S_1 soit couplé à un autre spin S_2. Il est alors nécessaire de développer le problème dans une nouvelle base : celle des états $|S_1, m_{s1}; S_2, m_{s2}\rangle$. L'Hamiltonien s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = j\tilde{S}_1\tilde{S}_2 = j_x\tilde{S}_{x1}\tilde{S}_{x2} + j_y\tilde{S}_{y1}\tilde{S}_{y2} + j_z\tilde{S}_{z1}\tilde{S}_{z2} \tag{1.8}$$

où j est la constante d'interaction entre les spins S_1 et S_2, et les opérateurs tildes sont définis comme :

$$\tilde{S}_{x1} = S_{x1} \otimes I_2 \tag{1.9}$$

$$\tilde{S}_{x2} = I_1 \otimes S_{x2} \tag{1.10}$$

où S_{xi} et I_i sont respectivement : l' opérateur S_x et l'opérateur identité dans la base des $|S_i, m_{si}\rangle$ et $\otimes$ définit, quant à lui, le produit de Kronecker.

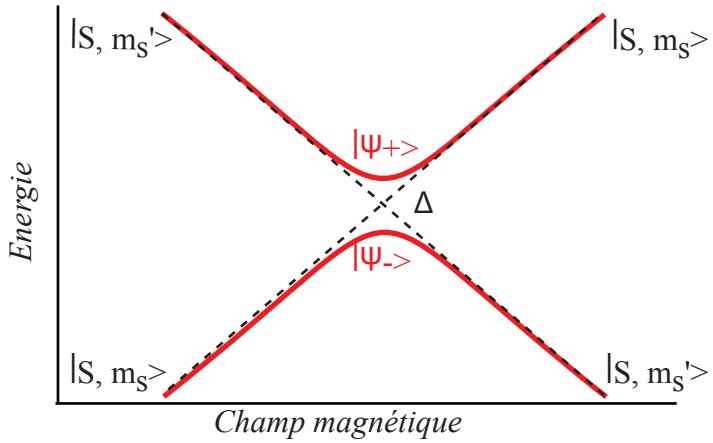


FIGURE 1.1 – **Anti-croisement et écart tunnel.** La répulsion des niveaux à l'intersection des états $|S, m_s\rangle$ et $|S, m'_s\rangle$, forme deux états de superposition $|\psi+\rangle$ et $|\psi-\rangle$. L'écart énergétique, Δ, entre ces deux états définit l'écart tunnel.

1.1.2 Effet tunnel de l'aimantation et probabilité Landau-Zener

Nous avons vu que lorsque la partie transverse de l'Hamiltonien de spin est nulle, les états propres sont les $|S, m_s\rangle$. Ce sont des états stationnaires du système et l'aimantation ne peut donc pas y évoluer. En revanche, dans le cas où une partie de l'Hamiltonien ne commute pas avec S_z, la stationnarité des états $|S, m_s\rangle$ est brisée et les fonctions propres sont des mélanges des états $|S, m_s\rangle$.

Dans la plupart des aimants moléculaires, les termes transverses sont de faible amplitude et l'on peut considérer les états $|S, m_s\rangle$ comme états propres du système, excepté lorsque l'on se rapproche des points de dégénérescence. À ces endroits, le mélange crée une répulsion entre les niveaux. En d'autres termes, si l'on trace les énergies propres sur un diagramme Zeeman,voir figure B.1, on observe un anti-croisement à l'intersection entre les énergies des états $|S, m_s\rangle$ et $|S, m'_s\rangle$. On peut alors définir les états propres à l'anti-croisement comme $|\psi+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S, m_s\rangle + |S, m'_s\rangle)$ et $|\psi-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S, m_s\rangle - |S, m'_s\rangle)$. On définit aussi l'écart tunnel, Δ, comme étant la différence d'énergie propre entre ces deux états.

La condition nécessaire à l'apparition d'un anti-croisement tient dans la présence d'un terme transverse qui couple les états m_s et m'_s ; par exemple, si $m_s - m'_s = \pm 2$, il est nécessaire d'avoir un terme de type S_+^2 ou S_-^2. Dans le cas contraire, il n'y a pas de couplage et il y a croisement des niveaux.

Lorsque l'on balaie le champ magnétique et que l'on passe à travers l'anti-croisement deux possibilités s'offrent à nous : soit l'on passe très "vite" et le mélange n'a pas le temps d'opérer, on se retrouve alors dans le même état $|S, m_s\rangle$ qu'au départ, soit on passe de manière adiabatique et on transite de l'état $|S, m_s\rangle$ à $|S, m'_s\rangle$, c'est ce qu'on appelle l'effet tunnel de l'aimantation.

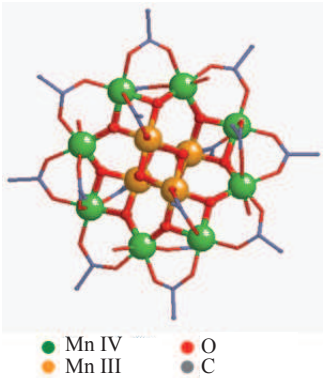


FIGURE 1.2 – **Mn_{12}**. Les manganèses dans l'état d'oxydation +III ($S = 2$) couplent de manière antiferromagnétique avec les atomes dans l'état d'oxydation +IV ($S = 3/2$). Le spin total vaut donc $S = 8 * 2 - 3/2 * 4 = 10$.

La probabilité de procéder à un effet tunnel est régie par la théorie de Landau-Zener. En 1932, Landau et Zener traitent le cas d'un système à deux niveaux d'énergie dont la position relative varie en fonction d'un paramètre extérieur [27]. Ils montrent alors que lorsque les deux états se couplent, la probabilité d'un effet tunnel à l'anti-croisement est de la forme :

$$P = 1 - exp\left(-\alpha \frac{\Delta^2}{dh/dt}\right) \tag{1.11}$$

ou α est un coefficient qui dépend du système considéré, Δ l'écart tunnel et h le paramètre extérieur qui varie. On constate que si la variation est infiniment lente, la probabilité tend vers 1 et qu'au contraire si elle est infiniment rapide, la probabilité tend vers 0. Dans le cas d'un diagramme Zeeman, le paramètre extérieur est le champ magnétique.
Nous allons tenter par la suite d'illustrer ces notions théoriques par les exemples concrets que sont Mn_{12} et $TbPc_2$.

1.2 L'archétype polynucléaire Mn_{12}

Il s'agit dans cette section d'illustrer les éléments théoriques que nous avons introduits à l'aide d'un exemple typique : Mn_{12}. Il est considéré comme l'archétype des aimants à molécule unique. Il fut en effet le premier à présenter les caractéristiques de ce qui deviendra par la suite les SMMs [28].
On peut définir les caractéristiques que doit posséder une molécule pour rentrer dans la classe très fermée des SMMs comme :

- un spin de valeur $S \geq 1$ dans l'état fondamental,

- un effet du champ cristallin (ou anisotropie) suffisamment fort pour séparer les différents m_s de quelques kelvins,
- une anisotropie transverse faible,
- des interactions inter-moléculaires négligeables devant le magnétisme interne.

1.2.1 Structure de Mn_{12} et approximation du spin géant

La structure de Mn_{12} est présentée à la figure 1.2. Mn_{12} est composé, comme son nom l'indique, de 12 manganèses, 8 dans l'état d'oxydation +III (S=2) qui couplent de manière antiferromagnétique avec les 4 restants dans l'état d'oxydation +IV (S=3/2). Il serait difficile de considérer chaque ion et de diagonaliser l'Hamiltonien correspondant à leurs interactions puisque l'espace de Hilbert serait dans ce cas de dimension 10^8.
L'approximation du spin géant nous permet de modéliser cet objet dans un espace de faible dimension. Elle consiste à considérer les 12 spins comme un seul et unique spin. Cette approximation est justifiée lorsque l'interaction d'échange entre les différents Mn est bien plus grande que la température. Dans le cas de Mn_{12}, on obtient un spin géant dans le fondamental $S = 10$ $(8 * 2 - 4 * 3/2)$. Cet état fondamental peut être décrit dans la base des $|S = 10, m_s\rangle$ qui forme un espace de dimension 21 seulement.
La chimie organique offre la possibilité de modifier les différents ligands du complexe, impactant légèrement la symétrie locale et donc le champ de ligand [29]. Il est alors possible de modifier la barrière d'anisotropie qui est définie comme la différence d'énergie entre l'état fondamental et le plus haut excité. Dans le cas de Mn_{12}, cette barrière correspond à la différence d'énergie entre $m_s = \pm 10$ et $m_s = 0$, dont on peut déterminer la hauteur par diagonalisation de l'Hamiltonien suivant :

$$\mathcal{H}_{Mn_{12}} = DS_z^2 + BS_z^4 + C(S_+^4 + S_-^4) + g\mu_0\mu_B \mathbf{S.H} \tag{1.12}$$

Les deux premiers termes représentent l'anisotropie uni-axiale, le troisième représente l'anisotropie transverse, et le dernier est le terme Zeeman. La symétrie tétragonale de l'agrégat implique que le premier terme transverse non-nul est celui d'ordre 4 [30].
On diagonalise numériquement $\mathcal{H}_{Mn_{12}}$ avec le champ magnétique appliqué selon z et $D = 0.563\,\mathrm{K}$, $B = 1.2\,\mathrm{mK}$ et $C = 3.10^{-5}\,\mathrm{K}$, on obtient le diagramme Zeeman de la figure 1.3(a). La hauteur de la barrière est donc d'environ 60 K.

1.2.2 Courbes d'aimantation d'un microcristal de Mn_{12}

On peut vérifier que l'approximation du spin géant est valable à basse température en comparant avec les mesures d'aimantation présentées à la figure 1.3, réalisées par Wernsdorfer et al. [31], en plaçant un microcristal de Mn_{12}tBuAc sur une croix de Hall. Le champ magnétique est positionné à $-5\,\mathrm{T}$ puis le champ est augmenté jusqu'à $+5\,\mathrm{T}$. La croix de Hall permet d'accéder à l'aimantation du cristal, qui donne directement la mesure des états de spin des molécules. Ainsi, chaque marche dans la courbe d'aimantation correspond à une fraction du

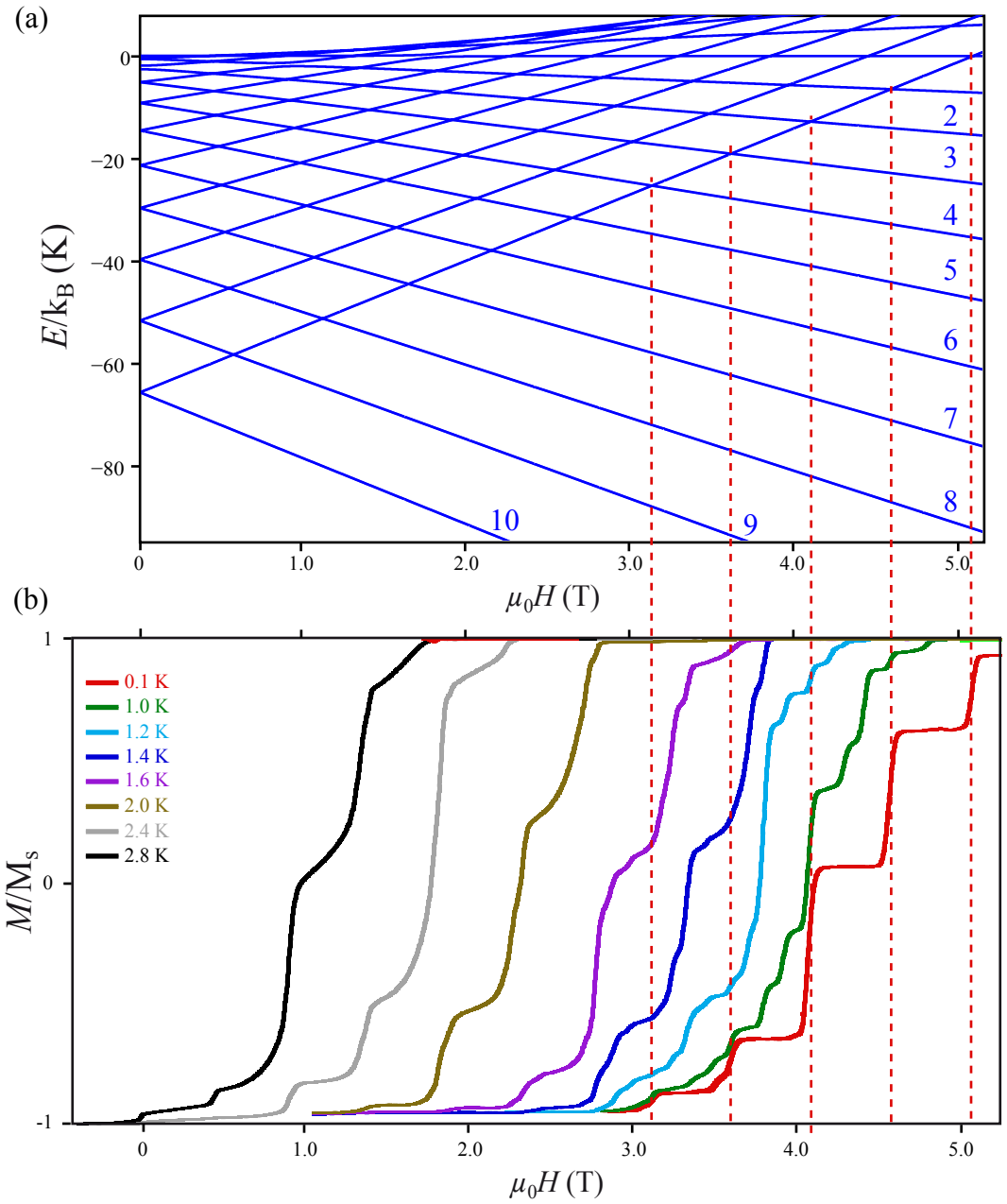


FIGURE 1.3 – **Courbes d'aimantation et diagramme Zeeman. (a)** Diagramme Zeeman obtenu par diagonalisation de $\mathcal{H}_{Mn_{12}}$ en utilisant les paramètres $D = 0.563\,\mathrm{K}$, $B = 1.2\,\mathrm{mK}$ et $C = 3.10^{-5}\,\mathrm{K}$. **(b)** Courbes d'aimantations mesurées par croix de Hall sur un microcristal de Mn_{12}tBuAc pour différentes températures à la vitesse de $2\,\mathrm{mT.s^{-1}}$. Les différentes marches dans les courbes d'aimantation informent sur les positions des différents anti-croisements du diagramme. Adapté de [31].

Croisement -10/	+10	+9	+8	+7	+6	+5	+4	+3	+2	+1	0
écart tunnel(K)	$1.4\,10^{-11}$	0	0	0	$5.4\,10^{-8}$	0	0	0	$1.3\,10^{-5}$	0	0

TABLE 1.1 – Valeurs des écart tunnels entre le fondamental et les états excités calculés par diagonalisation de $\mathcal{H}_{Mn12}$.

cristal qui se retourne par effet tunnel, donnant une lecture directe de la position des anti-croisements.

Effet tunnel sur l'état fondamental

La mesure réalisée à très basse température (100 mK) permet de visualiser l'effet tunnel entre le niveau $|S = 10, m_s = -10\rangle$, fondamental à champ nul, et les différents états excités. La position des anti-croisements est en parfait accord avec le modèle. Cependant, on constate que l'amplitude des effets tunnels, donnée par le calcul, ne coïncide pas avec les transitions.
L'amplitude théorique des écarts tunnels montre que seul l'anti-croisement $m_s = -10/m_s = 2$ est suffisamment important pour permettre un effet tunnel aux vitesses de balayage accessibles, voir la table 1.1. En effet, l'Hamiltonien transverse contient les termes S_+^4 et S_-^4 qui couplent $m_s = -10$ avec $m_s = -6$, $m_s = -2$, $m_s = +2$, $m_s = +6$ et $m_s = +10$ par ordre d'écart tunnel décroissant.
Comment expliquer que d'autres croisements sont ouverts ? Tout d'abord, on peut penser au mésalignement entre le champ magnétique et l'axe de quantification de chaque molécule, car localement, les molécules peuvent avoir un axe facile légèrement différent de celui du cristal . Il en résulte une composante transverse du champ qui ajoute des termes S_+ et S_- à l'Hamiltonien. Ensuite, une molécule mal orientée au sein du cristal subit une déformation qui brise la symétrie tétragonale initiale [32], ajoutant un terme du type $E(S_x^2 + S_y^2)$. Une autre explication peut être la présence d'un champ transverse interne au cristal, créé par le champ dipolaire intermoléculaire [33].

Effets tunnels assistés/activés thermiquement

Lorsque la température du système augmente, l'absorption de phonons permet de peupler les niveaux excités, ouvrant l'accès à de nouveaux anti-croisements. De nouvelles marches sur la courbe d'aimantation apparaissent alors, voir figure 1.3(b). Si la température continue d'augmenter, on peut atteindre un dernier régime appelé effet tunnel activé. Les phonons permettent de peupler les états les plus hauts, qui sont composés de mélanges importants et la probabilité tunnel entre deux de ces états vaut 1. La figure 1.4 résume les différents mécanismes d'effet tunnel de l'aimantation.

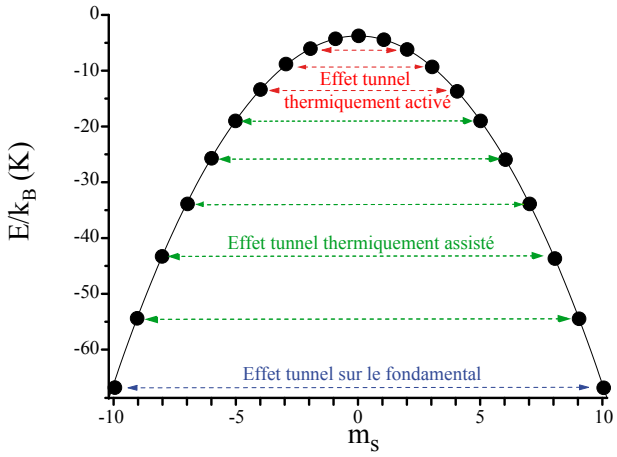


FIGURE 1.4 – **Schéma énergétique de la barrière d'anisotropie à champ nul.** L'énergie correspondant aux différents états m_s est obtenue par diagonalisation de $\mathcal{H}_{Mn_{12}}$. Les trois mécanismes d'effet tunnel sont représentés. Le premier a lieu entre les deux états fondamentaux. Le second nécessite l'absorption d'un phonon pour atteindre un niveau excité puis passer par effet tunnel à travers la barrière vers un autre état excité. Enfin, le troisième effet tunnel a lieu entre niveaux où les m_s ne sont plus du tout des états propres.

Evolution de l'effet tunnel avec la vitesse

La figure 1.5 présente les courbes d'aimantation d'un microcristal de Mn_{12}tBuAc pour différentes vitesses de balayage. Cette mesure illustre parfaitement la théorie de Landau-Zener. Chaque marche correspond à un anti-croisement, voir figure 1.3, et on constate que plus la vitesse est faible, plus la hauteur de ces marches est importante. Il n'est pas possible, cependant, de comparer directement la hauteur des marches à un anti-croisement, elles doivent être renormalisées afin de prendre en compte des molécules qui se sont déjà retournées.

1.3 Le Terbium *Double Decker*

Les SMMs découverts jusqu'alors sont formés, en majorité, par plusieurs centres magnétiques qui se comportent à basse température comme un spin unique possédant une anisotropie fortement uni-axiale. Il existe peu de SMMs avec un seul métal de transition, car en général les termes transverses sont trop importants et l'effet tunnel à champ nul confère un comportement quasi paramagnétique à ces composés.
En revanche, d'autres éléments de la classification comme les lanthanides peuvent donner naissance à des SMMs à un seul ion magnétique. Le magnétisme de ces éléments est porté par les couches 4f, fortement anisotropes et bien écrantées par les autres couches électroniques. Le premier SMM de ce type à avoir été découvert est un composé organique formé à partir de groupes

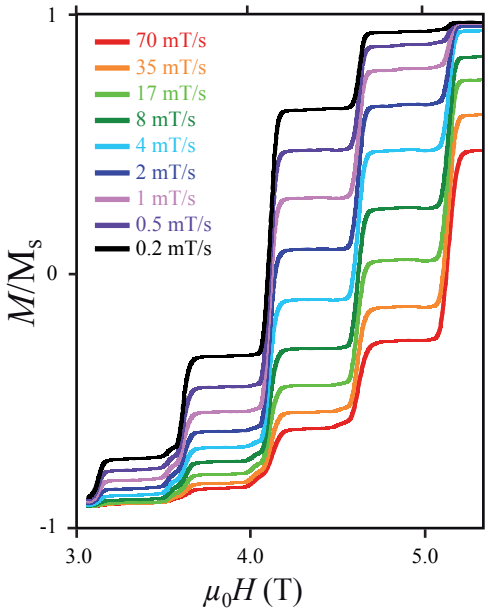


FIGURE 1.5 – **Courbes d'aimantation pour différentes vitesses de balayage à 100 mK, adapté de [31].**

phtalocyanines. Il a suscité, et suscite, toujours beaucoup d'engouement puisqu'il présente des températures de blocage de l'ordre de 50 K [34].
De par sa forme à double étage, ce complexe fut baptisé *Double-Decker* en référence aux avions biplans utilisés pendant la première guerre mondiale. Sa structure est présentée à la figure1.6. Par commodité nous l'appellerons $LnPc_2$, Ln pour lanthanide et Pc pour phtalocyanine. Nous allons par la suite nous intéresser particulièrement au cas où Ln=Tb.

1.3.1 Structure de la molécule et champ cristallin

Le couplage spin-orbite étant très important dans les terres-rares, L et S ne sont pas de bons nombres quantiques. On utilise à la place le moment angulaire total J pour décrire le comportement magnétique de ces éléments. La troisième règle de Hund est parfaitement applicable dans ce cas, *id est* $J = L - S$ pour des couches moins qu'à demi-pleines et $J = L + S$ pour des couches plus qu'à demi-pleines. Dans les terres-rares, l'écart entre le J fondamental et le premier excité est de quelques milliers de kelvins, nous allons donc restreindre l'analyse au 2J+1 sous état du multiplet fondamental.
Par exemple, dans la molécule qui nous intéresse, $TbPc_2$, le terbium étant à l'état d'oxydation +III, sa structure électronique est [Xe] $4f^8$. Le moment angulaire total est donc la somme de L et S, soit $J = 3 + 3 = 6$. Le fort couplage spin-orbite de cet élément entraine que le premier état excité, J=5, se situe à 2900 K [35]. Nous allons donc limiter notre étude au fondamental $J = 6$.

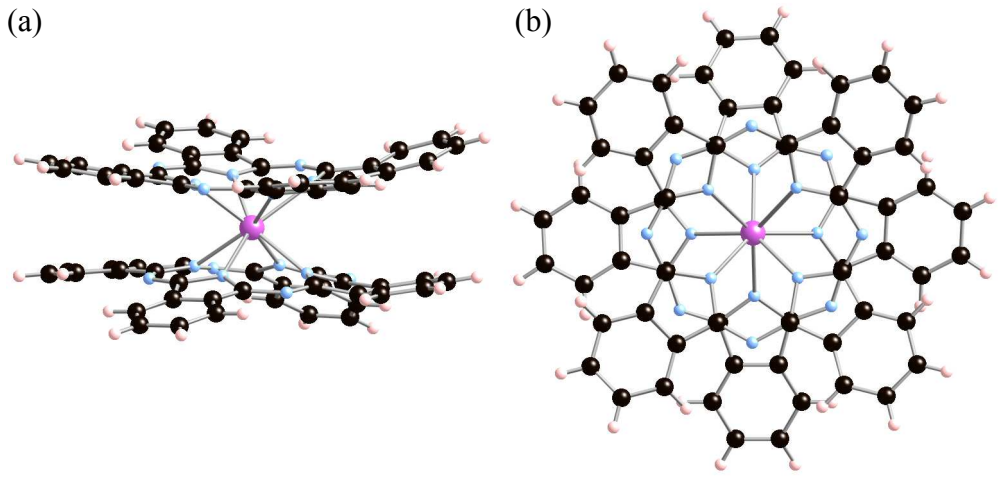


FIGURE 1.6 – **Le complexe TbPc$_2$**. **(a)**Vue de profil. **(b)** Vue de dessus. L'atome central en rose est la terre-rare, elle est coordiné par 8 atomes d'azote en bleu clair. Les atomes en noir sont des carbones et les blancs des hydrogènes.

On fixe l'axe de quantification, z, perpendiculaire aux Pcs. Ces derniers ne sont pas en vis à vis : ils sont l'image l'un de l'autre par une réflexion miroir dans le plan (x,y) suivie d'une rotation de 45° par rapport à l'axe z. Le Tb, coordiné par 8 atomes d'azote, est donc dans une configuration de type antiprisme à base carrée. L'Hamiltonien décrivant le moment magnétique du lanthanide dans une telle configuration n'admet que des termes longitudinaux et les états propres du système sont les états $|m_J\rangle$, vecteurs propres de l'opérateur J_z. Cependant, l'angle entre les 2 Pcs peut être légèrement modifié en fonction de la terre-rare qui y est complexée [36]. Ainsi, la symétrie axiale est brisée, introduisant des termes transverses à l'Hamiltonien de champ cristallin qui s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_{cf} = \alpha A_2^0 O_2^0 + \beta(A_4^0 O_4^0 + A_4^4 O_4^4) + \gamma(A_6^0 O_6^0 + A_6^4 O_6^4) \tag{1.13}$$

où α, β et γ sont des constantes tabulées par Stevens [25] et les opérateurs O_k^q sont les opérateurs équivalents de Stevens introduits précédemment et présentés en annexe A. Les paramètres de champ cristallin A_k^q sont accessibles par l'expérimentation, en particulier par des mesures de RMN ou de susceptibilité magnétique. Une fois ces paramètres connus, il suffit de diagonaliser $\mathcal{H}_{cf}$ pour obtenir les spectres des états $|J, m_J\rangle$. La figure 1.7 montre le résultat de la simulation de l'éclatement du multiplet fondamental pour quelques LnPc$_2$. Les états propres correspondants peuvent être trouvés à la référence [37]. On constate que le terbium présente l'état fondamental le plus isolé puisque plus de 600 K le séparent du premier état excité. Cet état fondamental correspond à $m_J = \pm 6$. À très basse température, l'on pourra donc considérer le moment de TbPc$_2$ comme un spin de type Ising.
Si l'on tient compte maintenant du champ magnétique, on peut tracer le diagramme Zeeman

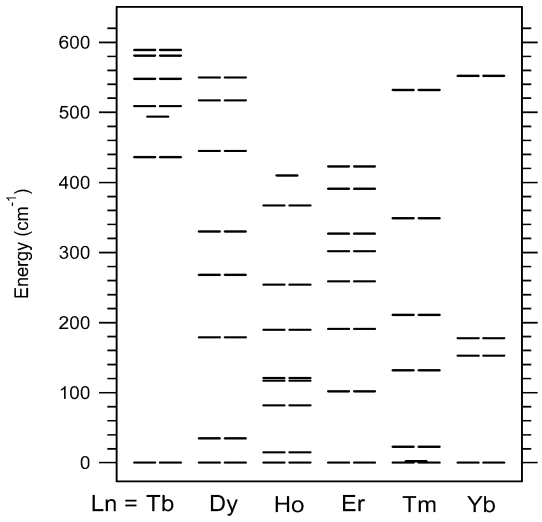


FIGURE 1.7 – **Diagramme énergétique de l'éclatement du fondamental pour quelques lanthanides**. Extrait de [37].

paramètres	α	β	γ	A_2^0	A_4^0	A_6^0	A_4^4	A_6^4
valeur	$-1/99$	$2/16335$	$-1/891891$	595.7 K	-328.1 K	47.5 K	14.4 K	0 K

TABLE 1.2 – **Paramètres de champ cristallin de l'Hamiltonien $\mathcal{H}_{cf}$**. Extrait de [38].

de $TbPc_2$. L'Hamiltonien tenant compte du champ magnétique suivant z s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathcal{H}_{TbPc_2} = \mathcal{H}_{cf} + g\mu_0\mu_B J_z H_z \tag{1.14}$$

où $g = 3/2$ dans le cas du terbium. En utilisant les paramètres de champ cristallin extraits [38] et rappelés à la table A.1, on obtient le diagramme Zeeman de la figure 1.8(a). On retrouve la même séparation avec l'état excité que dans la figure 1.7.
Le terme transverse O_4^4 est composé des opérateurs J_+^4 et J_-^4 qui couplent les états m_J avec les états $m_J \pm 4n$ où n est un entier. Les fonctions d'ondes du quasi-doublet fondamental peuvent donc s'écrire sous la forme $|\psi_-\rangle = c_1|+6\rangle + c_2|+2\rangle + c_3|-2\rangle + c_4|-6\rangle$ et $|\psi_+\rangle = c_4|+6\rangle + c_3|+2\rangle - c_2|-2\rangle - c_1|-6\rangle$, où les coefficients c_i sont des fonctions du champ magnétique. La figure 1.8(b) présente l'évolution de l'état $|\psi_-\rangle$ avec le champ magnétique. On constate qu'il évolue de manière continue entre les états $|-6\rangle$ et $|+6\rangle$, respectivement à champ positif et négatif.
À champ nul, les coefficients c_1 et c_4 s'égalisent et un anti-croisement apparait entre les états $|\psi_-\rangle$ et $|\psi_+\rangle$ dont l'écart tunnel est de l'ordre d'1 μK, voir figure 1.8(c). La figure 1.8(d) présente l'évolution de l'état fondamental $|\psi_-\rangle$ le long de l'anti-croisement.

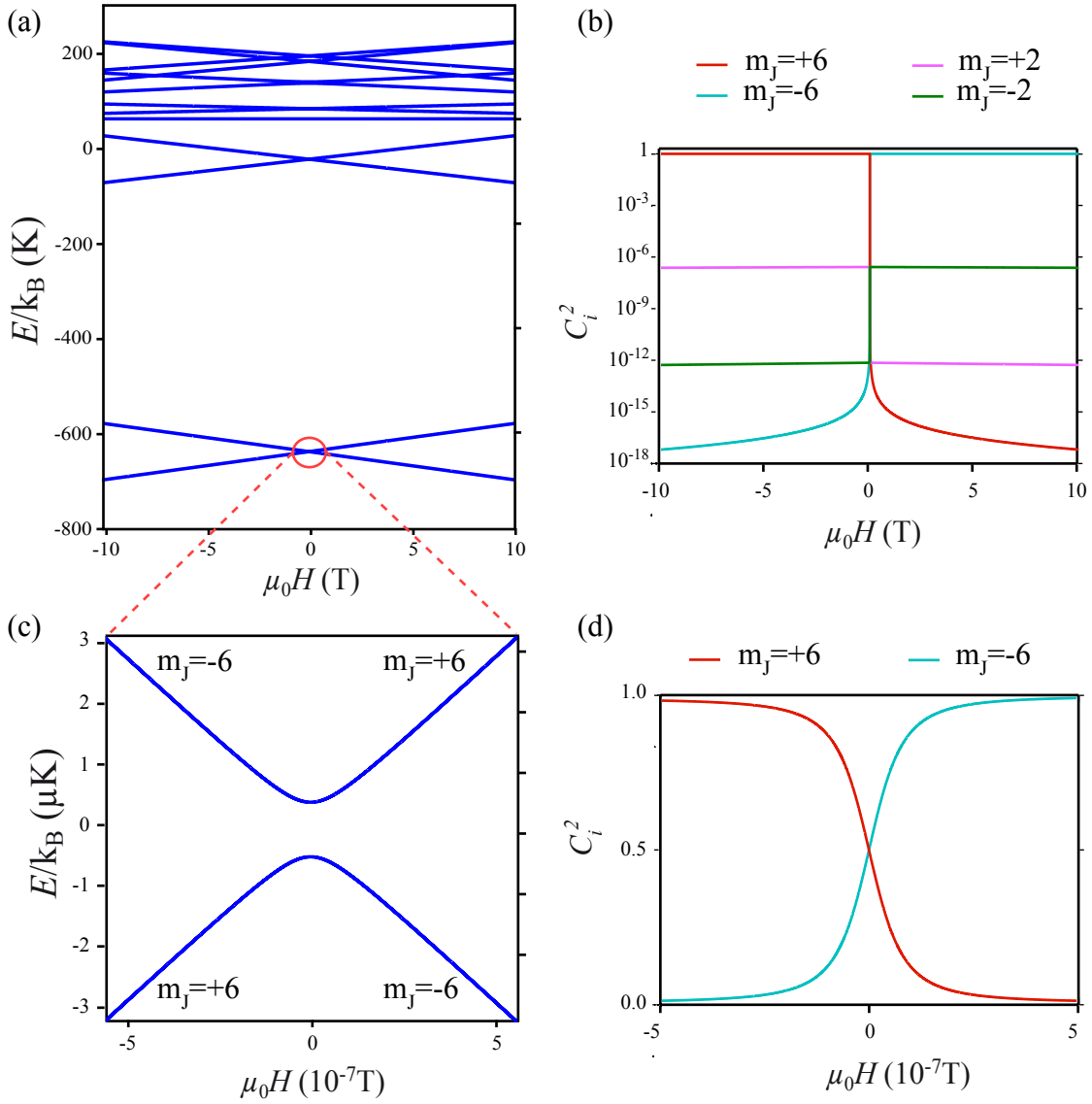


FIGURE 1.8 – **Diagramme Zeeman du multiplet $J = 6$ et écart tunnel dans le doublet fondamental.** **(a)** Diagramme Zeeman obtenu à partir des paramètres de champ cristallin de la table A.1. Le doublet fondamental autour de $-600\,\mathrm{K}$ correspond aux états $m_J = \pm 6$ et le premier niveau excité autour de $0\,\mathrm{K}$ à $m_J = \pm 5$. **(b)** Composition de l'état fondamental à partir des états m_J : $|\psi_-\rangle = c_1|+6\rangle + c_2|+2\rangle + c_3|-2\rangle + c_4|-6\rangle$. L'ordonnée correspond à la probabilité de trouver le système dans un des états m_J, soit c_i^2. On voit que ce sont majoritairement les états $m_J = \pm 6$ qui composent la fonction d'onde. **(c)** Agrandissement de l'intersection des deux états fondamentaux. Le couplage à travers le terme O_4^4 donne lieu à un anti-croisement. L'écart tunnel entre $|\psi_-\rangle$ et $|\psi_+\rangle$ est de l'ordre d'$1\,\mu$K. **(d)** Composition de l'état fondamental $|\psi_-\rangle$ au voisinage de l'anti-croisement.

1.3.2 Courbes d'aimantation d'une assemblée de $TbPc_2$

Les mesures présentées dans cette section ont été réalisées en 2005 par W. Wernsdorfer à l'Institut Néel et ont été, pour partie, publiées dans la référence [39]. Le magnétomètre utilisé pour cette expérience est un micro-SQUID travaillant à très basse température et sous un champ maximum d'1.2 T, voir référence [40]. Un micro-cristal d'une dilution à 2% de $[TbPc_2]^-TBA^+$ dans une matrice non-magnétique de $[YPc_2]^-TBA^+$ est déposé sur le micro-SQUID et les courbes d'aimantations sont ensuite relevées en balayant le champ magnétique de -1.2 T à $+1.2$ T.
La figure 1.9 présente ces courbes d'aimantation pour différentes vitesses de balayage. Lorsque le champ est à -1.2 T, les molécules sont toutes saturées dans l'état $|m_J = -6\rangle$, puis lorsque le champ augmente et passe par champ nul, une fraction importante des molécules voit son moment se retourner vers $|m_J = +6\rangle$ par effet tunnel, voir figure 1.8. Le reste du cristal qui n'a pas encore transité, relaxe peu à peu au fur et à mesure que le champ augmente. Le mécanisme associé à cette relaxation est appelé transition directe et sera développé à la dernière section de ce chapitre.
Alors qu'on pourrait imaginer qu'il n'y a qu'une position possible pour l'effet tunnel, en regardant de plus près la figure 1.9(b), on constate qu'il y en a plusieurs, voir l'agrandissement figure 1.10(b). Afin d'expliquer ceci, il est maintenant nécessaire de tenir compte de l'interaction entre les électrons $4f^8$ et le noyau du terbium.

1.3.3 Couplage hyperfin

Un fort couplage hyperfin existe entre le moment angulaire du terbium $J = 6$ et le moment nucléaire, $I = 3/2$. L'interaction hyperfine principale est de type dipolaire et s'exprime sous la forme $A\mathbf{J}.\mathbf{I}$ où $\mathbf{J}$ décrit le moment angulaire et $\mathbf{I}$ le moment nucléaire. On peut aussi tenir compte du terme quadripolaire dans le terbium qui rend compte de l'anisotropie de la distribution des charges dans le noyau.
Les opérateurs $\tilde{J}_z, \tilde{I}_z, \tilde{J}_x$,... sont définis par une nouvelle base formée des états $|J, m_J; I, m_I\rangle$, ce qui donne une matrice représentation de dimension 52. L'Hamiltonien complet est de la forme :

$$\tilde{\mathcal{H}}_{TbPc_2} = \tilde{\mathcal{H}}_{cf} + g\mu_0\mu_B\tilde{J}_z H_z + A\tilde{\mathbf{I}}.\tilde{\mathbf{J}} + P(\tilde{I}_z^2 + \frac{1}{3}\tilde{I}(\tilde{I}+1)) \tag{1.15}$$

avec

$$\tilde{\mathbf{I}}.\tilde{\mathbf{J}} = \tilde{J}_z\tilde{I}_z + \frac{1}{2}(\tilde{J}_+\tilde{I}_- + \tilde{J}_-\tilde{I}_+) \tag{1.16}$$

et A la constante hyperfine et P la constante quadripolaire. Le terme $\tilde{J}_z\tilde{I}_z$ a pour effet de subdiviser le quasi-doublet fondamental $m_J = \pm 6$ en 8 états : $m_J = \pm 6$ et $m_I = \pm 3/2$ ou $m_I = \pm 1/2$. La figure 1.10(a) présente le diagramme Zeeman correspondant à ces niveaux en prenant $A = 24.5$ mK et $P = 14.4$ mK, [39]. Les intersections sont toutes des croisements, exceptées celles qui conservent le spin nucléaire. En d'autres termes, on observe des anti-croisements dont l'amplitude est de l'ordre d'1μK entre les états $|m_J = +6, m_I\rangle$ et $|m_J = -6, m_I\rangle$, et des

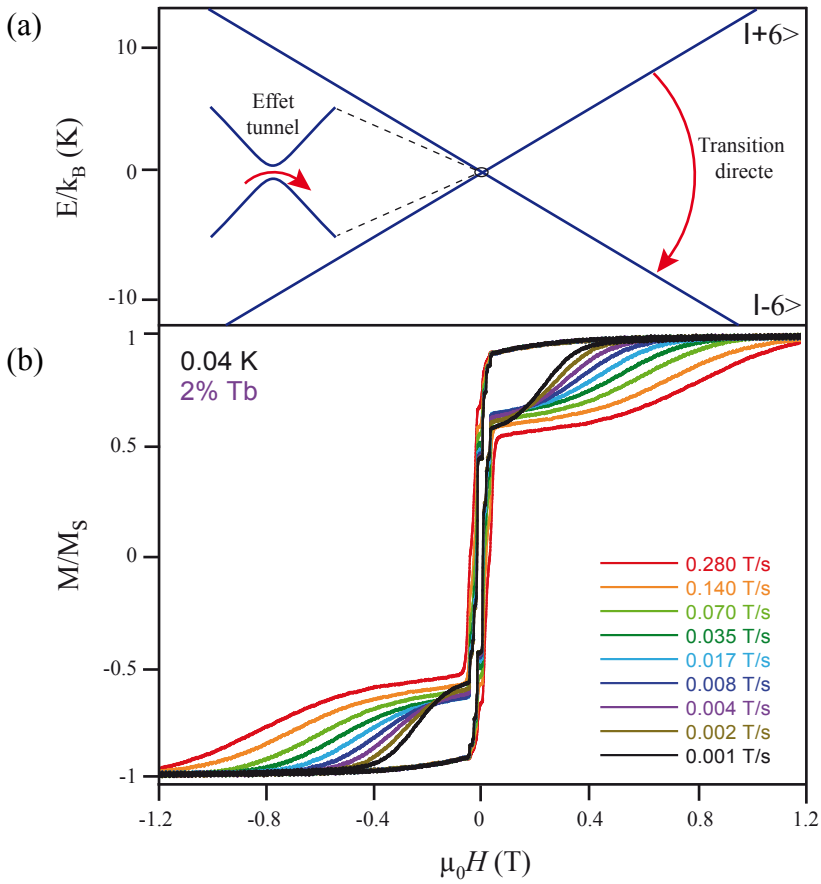


FIGURE 1.9 – **Courbe d'aimantation d'un micro-cristal de $TbPc_2$ et son diagramme Zeeman.** **(a)** Diagramme Zeeman du quasi-double fondamental correspondant à $m_J = \pm 6$. Le moment peut se retourner soit par effet tunnel à champ nul, soit par transition directe à champ fort. **(b)** Courbes d'aimantation d'un micro-cristal de $[TbPc_2]^-TBA^+$ à 2% dans une matrice de $[YPc_2]^-TBA^+$, mesurées pour différentes vitesses de balayage. Le champ est saturé à $-1.2\,T$ puis ramené à 0 T où une fraction très importante du cristal se retourne par effet tunnel. La partie restante du cristal relaxe à plus fort champ grâce au mécanisme de transition directe. On remarque que la position des transitions directes évoluent rapidement avec la vitesse de balayage.

croisements entre les états $|m_J = +6, m_I\rangle$ et $|m_J = -6, m'_I\rangle$.
Un autre élément important est l'irrégularité dans le spectre des niveaux hyperfins, la différence entre les états m_I diminue à mesure que l'on se rapproche du fondamental, conséquence du terme $P\tilde{I}_z^2$.
Une courbe d'aimantation est réalisée à très faible vitesse de manière à faire ressortir le maximum de transitions tunnels, voir figure 1.10(b). Lorsqu'on la compare avec le diagramme Zeeman 1.10(a), les positions en champ où les moments des molécules se retournent, coïncident avec les intersections du diagramme. Néanmoins, nous avons vu que, théoriquement, seules 4 de ces intersections sont des anti-croisements, alors qu'expérimentalement on en observe une dizaine.
Une explication à ce phénomène peut résider dans la non-uniformité du cristal. Il est probable que lors de la cristallisation des composés $TbPc_2/YPc_2$, une partie des $TbPc_2$ forme une ségrégation. La distance moyenne au sein de cette ségrégation étant bien plus faible que dans le reste du cristal, une interaction importante peut alors avoir lieu et briser davantage la symétrie des molécules. En conséquence, on obtiendrait une distribution large des écarts tunnel au sein du cristal. Des mesures complémentaires sont en cours de réalisation au laboratoire pour essayer de valider cette hypothèse.

1.3.4 Relaxation du moment électronique

Nous avons vu à la figure 1.9(b) que les trois-quarts des molécules se retournent par effet tunnel autour de champ nul et que le quart restant relaxe peu à peu à un champ plus intense. La transition directe, processus à un seul phonon, permet la relaxation du moment à très basse température. Lorsque cette dernière augmente, deux autres mécanismes peuvent entrer en jeu : le processus d'Orbach et le processus Raman. Ces mécanismes sont illustrés à la figure 1.11. Je m'appuierai dans cette section sur le livre de Abragam et Bleaney [26], référence dans le domaine de la résonance paramagnétique électronique, et qui décrit les principaux mécanismes de relaxation de spin dans les terres-rares (pp 541-583).

Transition directe

Les probabilités de transition entre deux états d'un système quantique s'expriment en fonction des coefficients d'Einstein, A, pour l'émission spontanée, et B pour l'émission et l'absorption stimulées :

$$\omega_{1\to 2} = B\rho_{ph} \tag{1.17}$$

$$\omega_{2\to 1} = A + B\rho_{ph} = B\rho_{ph} exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \tag{1.18}$$

avec ρ_{ph} la densité d'énergie du bain de phonon à la fréquence ω, T la température du bain et $\hbar\omega$ la différence d'énergie entre l'état 1 et l'état 2, le second étant supposé plus haut que le premier. Le temps caractéristique de relaxation d'un système hors-équilibre est donné par la

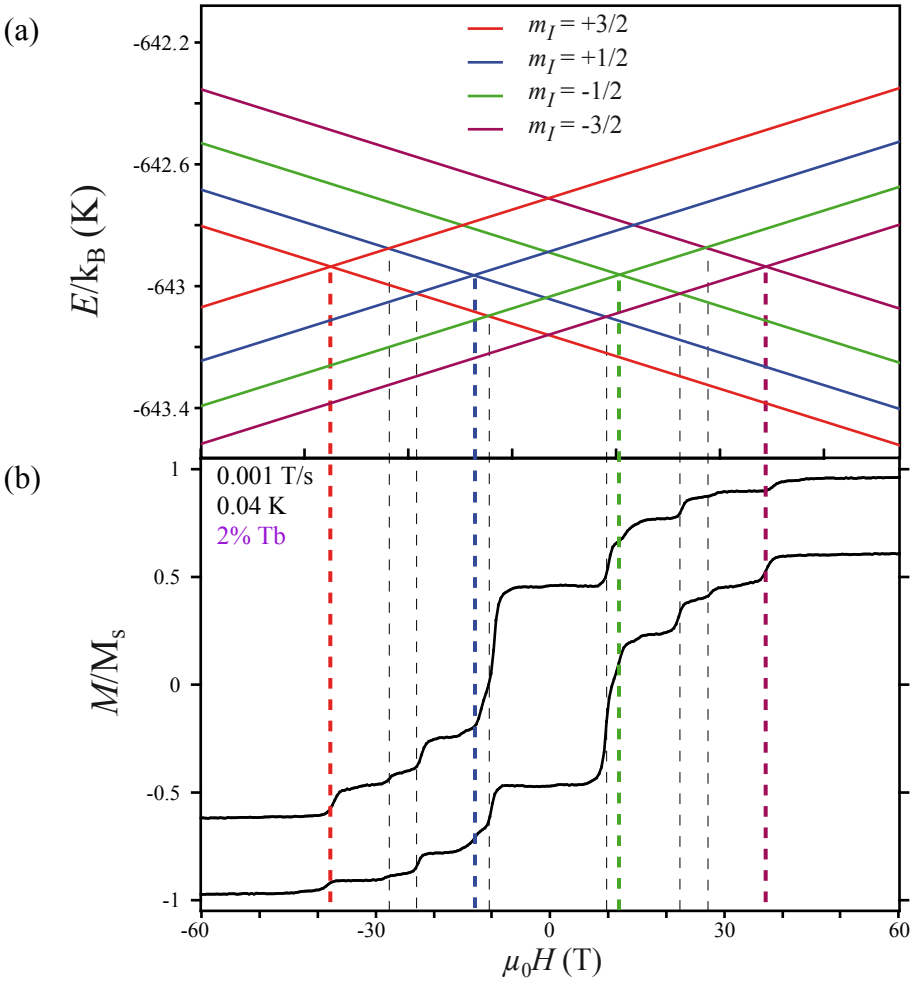


FIGURE 1.10 – **Couplage hyperfin dans $TbPc_2$. (a)** Diagramme Zeeman du multiplet fondamental correspondant à $m_J = \pm 6$. Le couplage hyperfin subdivise les états $m_J = \pm 6$ en 4 et donne naissance à un multiplet de 8 états. Chaque état possède une valeur de m_J égale à +6 ou -6, et une valeur de m_I égale à 3/2, 1/2, -1/2 ou -3/2. La présence du terme quadripolaire entraine une irrégularité dans la séparation entre les niveaux de même m_J.

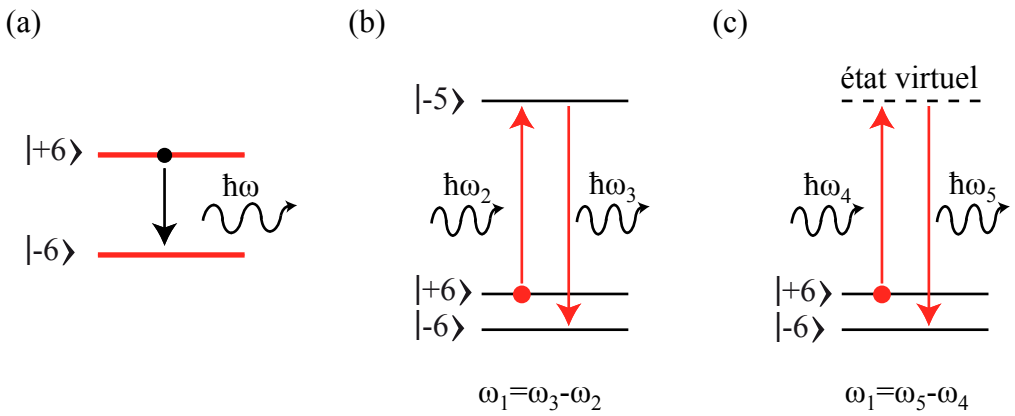


FIGURE 1.11 – **Mécanismes de relaxation du moment dans $TbPc_2$. (a)** Transition directe. Le moment, dans un état excité, peut relaxer vers le fondamental en libérant son énergie Zeeman par l'intermédiaire à un phonon. **(b)** Processus d'Orbach. Le système est promu vers un autre état excité grâce à l'absorption d'un phonon, puis il relaxe vers le fondamental en émettant un phonon. **(c)** Processus Raman. L'absorption et l'émission virtuelles d'un phonon permettent la relaxation du moment vers l'état fondamental. Ce mécanisme est dit virtuel car il est interdit par une description de physique classique.

relation :

$$\frac{1}{\tau} = \omega_{1\to 2} + \omega_{2\to 1} \tag{1.19}$$

soit

$$\frac{1}{\tau} = B\rho_{ph}\left[1 + exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right] \tag{1.20}$$

La densité d'énergie des phonons à la fréquence ω pour un mode longitudinal s'exprime de la manière suivante :

$$\rho_{ph}(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{2\pi^2 v_l^3\left[exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]} \tag{1.21}$$

où v_l est la vitesse du mode de phonon longitudinal. On obtient alors :

$$\frac{1}{\tau} = B\frac{\hbar\omega^3}{2\pi^2 v_l^3} coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \tag{1.22}$$

Dans le cas d'un aimant moléculaire, les états 1 et 2 correspondent à deux états de spin.
Nous avons vu l'importance du rôle joué par le champ cristallin dans la détermination du spectre ainsi que dans la composition des états propres du moment d'un aimant moléculaire. Lorsque le réseau est soumis à une vibration, le champ cristallin sous l'action des phonons ne peut plus être considéré comme statique mais doit intégrer une partie dynamique. Orbach propose de

développer le potentiel électrique cristallin sous la forme [41] :

$$V = V_0 + \varepsilon V_1 + \varepsilon^2 V_2 ... \tag{1.23}$$

où le premier terme est statique, et le second et troisième termes représentent le potentiel électrique induit par une contrainte ε au premier et deuxième ordre. Orbach démontre que le coefficient B peut s'exprimer sous la forme :

$$B = \frac{\pi}{\hbar^2 \rho v_l^2} V_1^2 \tag{1.24}$$

où ρ est la densité du matériau. In fine, on obtient l'expression :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3\hbar}{2\pi\rho v^5} V_1^2 \omega^3 coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \tag{1.25}$$

Dans le cas de la molécule $TbPc_2$, $\hbar\omega$ est la différence d'énergie entre le niveau $|m_J = +6\rangle$ et $|m_J = -6\rangle$. Ces deux niveaux étant quasi-dégénérés à champ nul, $\hbar\omega = g\mu_B \Delta m_J \mu_0 H_z = \alpha H_z$.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3}{2\hbar^2 \pi\rho v^5} V_1^2 (\alpha H_z)^3 coth\left(\frac{\alpha H_z}{2k_B T}\right) \tag{1.26}$$

On voit donc que la probabilité d'une transition directe augmente de manière très importante avec le champ magnétique. On remarque aussi que seule la composante du champ selon l'axe facile de la molécule a un effet.

Mécanismes d'ordre supérieur

À mesure que la température augmente et que de plus en plus de phonons peuplent le système, des mécanismes d'ordre supérieur peuvent assister le retournement de l'aimantation. Le premier d'entre eux est le mécanisme d'Orbach, où la transition a lieu par l'intermédiaire d'un état excité : un phonon est absorbé, promouvant l'état 2 vers un état 3, et un phonon est émis, relaxant l'état 3 vers l'état 1, à condition que la différence d'énergie entre les deux phonons soit égale à celle entre l'état 1 et 2. Orbach propose une expression du temps de relaxation sous la forme [41] :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3}{2\pi\rho v^5} V_1^2 \Delta^3 \frac{1}{exp\left(\Delta/k_B T\right) - 1} \tag{1.27}$$

où Δ est l'écart énergétique entre les niveaux 1 et 3. Ce processus devient important lorsque la température est comparable à Δ.
Le second mécanisme qui permet une relaxation de l'aimantation est de type Raman. De même que pour le processus d'Orbach, il nécessite l'intervention de deux phonons et d'un troisième niveau. Cependant, ce dernier n'est pas un niveau réel mais virtuel. Abragam et Bleaney proposent une expression du temps de relaxation sous la forme [26] :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{9(6!)}{4\pi^3 \rho^2 v^{10}} V_2^2 \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^7 \tag{1.28}$$

Le temps caractéristique associé décroit très vite avec la température, ce mécanisme ne devient donc prépondérant qu'au-dessus de quelques kelvins.

En conclusion de ce chapitre, le modèle de champ cristallin est bien adapté à une description d'un moment magnétique lié à un environnement de ligands. Nous avons vu que les mesures d'aimantation sur des assemblées de molécules sont en très bon accord avec un Hamiltonien de spin même lorsque l'on utilise l'approximation de spin géant. Cependant, les effets collectifs qui se produisent dans les cristaux moléculaires limitent la comparaison avec les écarts tunnels théoriques. Cette limitation est l'une des motivations qui nous poussent à vouloir étudier un aimant à molécule unique isolé.

Chapitre 2

Introduction au transport dans les nanotubes de carbone

Nous souhaitons coupler une molécule aimant à un canal de conduction, afin de mesurer les variations d'aimantation de la molécule de façon indirecte. Il est nécessaire pour cela de trouver le canal adéquat qui se couple suffisamment bien avec la molécule sans pour autant perturber le magnétisme de cette dernière. Le nanotube de carbone semble être le meilleur candidat pour former ce canal de conduction. En effet, son diamètre est de même grandeur que la molécule, ce qui promet une interaction assez forte pour être détectée. La structure unidimensionnelle de cet objet fait que d'un point de vue naïf, un porteur de charge traversant le tube, passe forcément par la zone d'influence de la molécule. La mesure de l'information, portée par les électrons, pourra alors nous renseigner sur les variations d'aimantation de la molécule. Dans cette perspective, il est primordial de connaitre les propriétés électroniques des nanotubes.
Dans un premier temps, nous étudierons donc la structure des nanotubes et la manière dont elle détermine leurs propriétés électroniques. Et en partant de la structure électronique du graphène au voisinage de la surface de Fermi, nous en déduirons les relations de dispersion des nanotubes. Dans un second temps, nous nous pencherons sur leurs propriétés de transport électronique lorsqu'ils sont connectés à deux réservoirs d'électrons (électrodes métalliques) à température ambiante et nous regarderons l'impact de leur structure unidimensionnelle et de la faible longueur des jonctions réalisées au cours de cette thèse. Enfin, après une introduction au transport quantique, nous verrons quel est l'effet d'un abaissement de la température sur les propriétés de transport du système.

2.1 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone

La découverte des nanotubes de carbone est le produit d'un riche et long processus de recherche mené parallèlement au développement des microscopies électroniques. En effet, si l'on peut dire que des nanotubes ont été synthétisés involontairement par les hommes au fil des siècles [42], la preuve de leur existence a été donnée en 1952 par une équipe soviétique, grâce à un microscope électronique en transmission [43]. Il a fallu attendre 40 ans pour observer le premier nanotube monoparoi, par Iijima et Bethune [44, 45]. Pour une revue complète de l'historique des nanotubes, on peut se reporter à la référence [46]. Les nanotubes de carbone simple paroi sont, comme leur nom l'indique, des tubes dont le diamètre est de quelques nanomètres.

Leur longueur est généralement de l'ordre de quelques micromètres et peut, dans les cas extrêmes, atteindre quelques centimètres [47] ! Leur paroi est composée uniquement de carbone et épaisse d'un atome seulement. Dans un nanotube parfait de diamètre infini ou dans une feuille de graphène [48], chacun des atomes de carbone est relié de manière covalente à trois atomes voisins, créant ainsi un arrangement local triangulaire plan. L'ensemble des atomes forme un réseau hexagonal (voir figure 2.1, extraite de [49]).

La liaison de type σ entre chaque atome se réalise grâce aux orbitales moléculaires de type sp^2, combinaisons linéaires des orbitales atomiques $2s$, $2p_x$ et $2p_y$. Le carbone étant tétravalent, il reste un électron célibataire situé dans l'orbitale atomique p_z où z est la direction perpendiculaire à la paroi du tube ou au plan du graphène. Les orbitales p_z de tous les atomes de carbone se recouvrent légèrement, donnant naissance à une orbitale moléculaire de type π. Cette orbitale met en commun tous les électrons des orbitales p_z : on parle alors de délocalisation des électrons sur toute la molécule.

Un nanotube n'étant rien d'autre qu'un morceau de graphène enroulé, il parait approprié, si l'on souhaite connaître plus en détail ses propriétés électroniques, de commencer par s'intéresser à celles du graphène. La première structure de bande du graphène a été proposée par P.R. Wallace en 1946 [50] alors qu'il n'a été découvert expérimentalement que 50 ans plus tard par A. Geim et K. Novoselov, tous deux prix Nobel de physique en 2010 [51]. Depuis, l'engouement des chercheurs n'a eu de cesse pour ce matériau.

Il n'est pas question ici de redémontrer la structure de bande du graphène mais une caractéristique importante doit néanmoins être rappelée : la relation de dispersion des porteurs de charge est linéaire au voisinage du niveau de Fermi au point K pour le graphène non dopé [48, 52] :

$$E(k) = \pm\hbar v_f \sqrt{k_x^2 + k_y^2} = \pm\hbar v_f k \tag{2.1}$$

D'après cette relation, on dit des fermions du graphène qu'ils sont relativistes de masse nulle, même si $v_f < c/300$ [48]. Si l'on trace cette relation de dispersion dans l'espace (E, k_x, k_y), on obtient deux cônes dont les sommets coïncident à $E = 0$ et aux positions K et K' . Ils sont appelés cônes de Dirac. La figure 2.1(c) extraite de [49], représente la structure de bande du graphène. Cette structure est constituée de deux bandes : l'une, dite de conduction, remplie d'électrons jusqu'à E=0 tandis que l'autre, dite de valence, est vide au-dessus de E=0. On dit du graphène que c'est un semi-conducteur à gap nul car ces deux bandes se coupent en un point unique au niveau de Fermi. Il est ensuite possible de modifier la position de ce niveau en modifiant l'environnement électrostatique grâce à une grille ou à des éléments dopants.

Revenons maintenant aux objets qui nous intéressent : les nanotubes. Comme mentionné précédemment, ce sont des morceaux finis de graphène enroulés. Leurs propriétés électroniques dépendent entièrement de l'orientation que cet enroulement prend. Il est donc nécessaire de définir un vecteur d'enroulement ou de chiralité. Construit à partir des vecteurs de base du graphène présentés à la figure 2.1, il prend la forme suivante :

$$\vec{C_h} = n\vec{a_1} + m\vec{a_2} \tag{2.2}$$

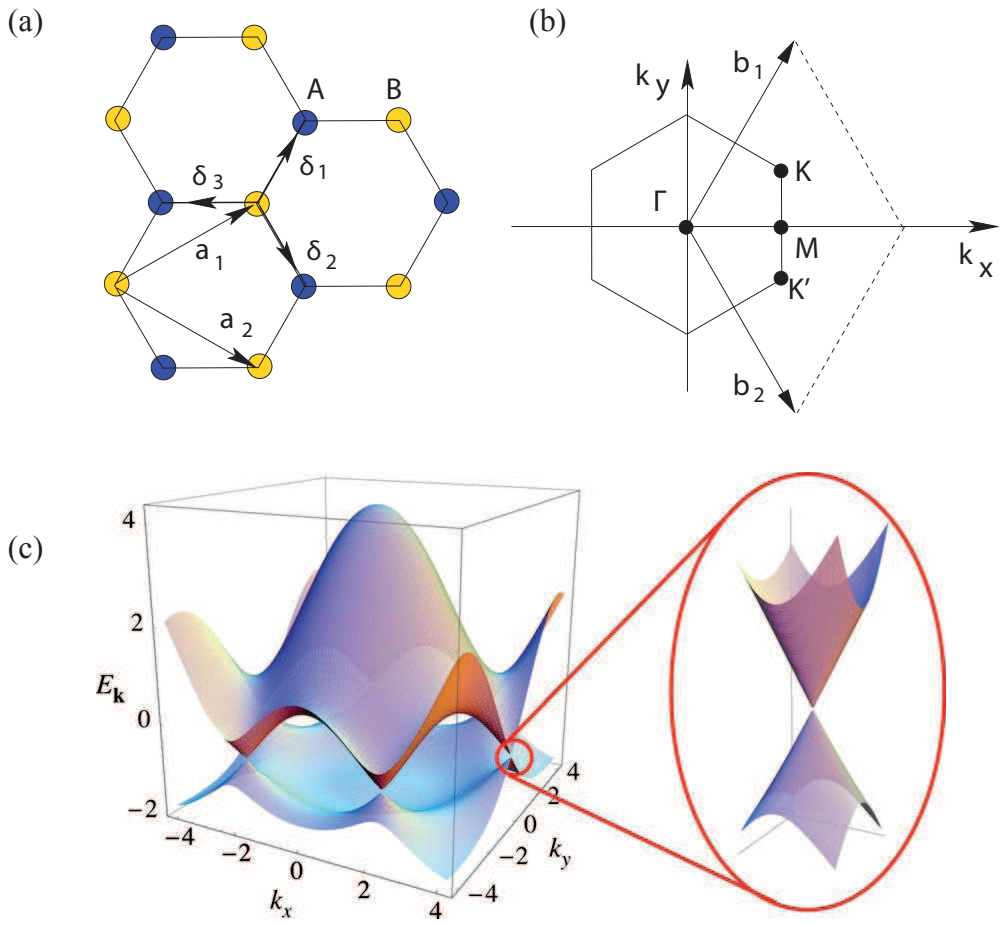


FIGURE 2.1 – **Réseau et structure de bande du graphène, extrait de [49]. (a)** Réseau en nid d'abeille du graphène : il est constitué de deux sous-réseaux triangulaires (bleu et jaune). Les atomes qui le composent sont distants de 1.42 Å et les vecteurs a_1 et a_2 sont les vecteurs de bases du réseau direct. **(b)** Réseau réciproque du graphène : les vecteurs b_1 et b_2 sont les vecteurs de base. Les points K et K' sont les points de haute symétrie. **(c)** Structure de bande du graphène dans la première zone de Brillouin. La zone agrandie correspond aux points de haute symétrie K et K'. La relation de dispersion est linéaire en k dans le voisinage de K et K'.

La figure 2.2 présente un exemple de représentation d'un tel vecteur ainsi qu'une image par microscopie à effet tunnel d'un nanotube où l'on peut distinguer sa chiralité [55].
Une fois l'enroulement du nanotube défini, on peut décomposer le vecteur d'onde électronique suivant la direction parallèle à l'axe du tube et celle parallèle à $\vec{C_h}$, en prenant le point de haute symétrie K comme origine :

$$\vec{k} = k_{\parallel}\vec{e_{\parallel}} + k_{\perp}\vec{e_{\perp}} \tag{2.3}$$

Les conditions périodiques sur la circonférence $\vec{C_h}.(\vec{k}+\vec{K}) = p2\pi$ offrent une nouvelle équation :

$$k_{\perp,p} = 2\frac{(m-n)/3+p}{d} \tag{2.4}$$

où d est le diamètre du tube, m et n les composantes de $\vec{w}$ et p un entier qui définit l'index de la bande que l'on considère. En utilisant maintenant les équations 2.1, 2.3 et 2.4, on obtient une expression générale de la relation de dispersion dans les nanotubes (n,m) :

$$E_p(k_{\parallel}) = \pm 2\hbar v_f \sqrt{\left(\frac{(m-n)/3+p}{d}\right)^2 + \left(\frac{k_{\parallel}}{2}\right)^2} \tag{2.5}$$

On remarque, par un calcul simple, que l'on retrouve le caractère de semi-conducteur à gap nul du graphène lorsque (m-n) est un multiple de 3. Nous pouvons donc déduire de cela un résultat très intéressant : si la synthèse des nanotubes ne favorise aucune chiralité particulière, on produit alors pour deux tiers de semi-conducteurs et pour un tiers de métalliques.
Une autre façon d'arriver à ce résultat consiste à dire que la structure de la première bande d'un nanotube est définie par le lieu des points représenté par l'intersection d'un plan d'équation $k_{\perp} = 2(m-n)/(3d) = constante$ avec les cônes de Dirac du graphène $k_{\perp}^2 + k_{\parallel}^2 = \pm(E(k)/\hbar v_f)^2$. Trois cas se présentent alors à nous : m-n est égal à 0, 1 ou -1 modulo 3. Dans le premier cas : $m-n \equiv 0[3]$, on retrouve le caractère métallique puisque l'on obtient deux droites $E(k) = \pm\hbar v_f k_{\parallel}$ qui se coupent au niveau de Fermi, à $k_{\parallel} = 0$, voir figure 2.3. Il est cependant important de noter que les nanotubes réellement métalliques sont choses rares. En réalité, l'effet de courbure ainsi que la présence de défauts ou de contraintes créent un gap de l'ordre de 100 meV [53, 54]. Dans les deux autres cas : $m-n \equiv \pm 1[3]$, le lieu d'intersection du cône et du plan forme une hyperbole. On constate un caractère semi-conducteur et la bande interdite a une valeur de $2\hbar v_f(2/3d)$, soit $0.7[eV]/d[nm]$.
Quels que soient m et n, aucune des structures de bandes suivantes (index $p > 0$) n'est métallique et l'on passe d'une bande d'index p à p+1 par une variation de $k_{\perp} = \pm 2/(3d)$.

2.2 Transport électronique dans les nanotubes à température ambiante

Nous allons à présent nous intéresser aux propriétés de transport électroniques d'un nanotube de carbone connecté aux extrémités à des réservoirs d'électrons. Le passage des électrons

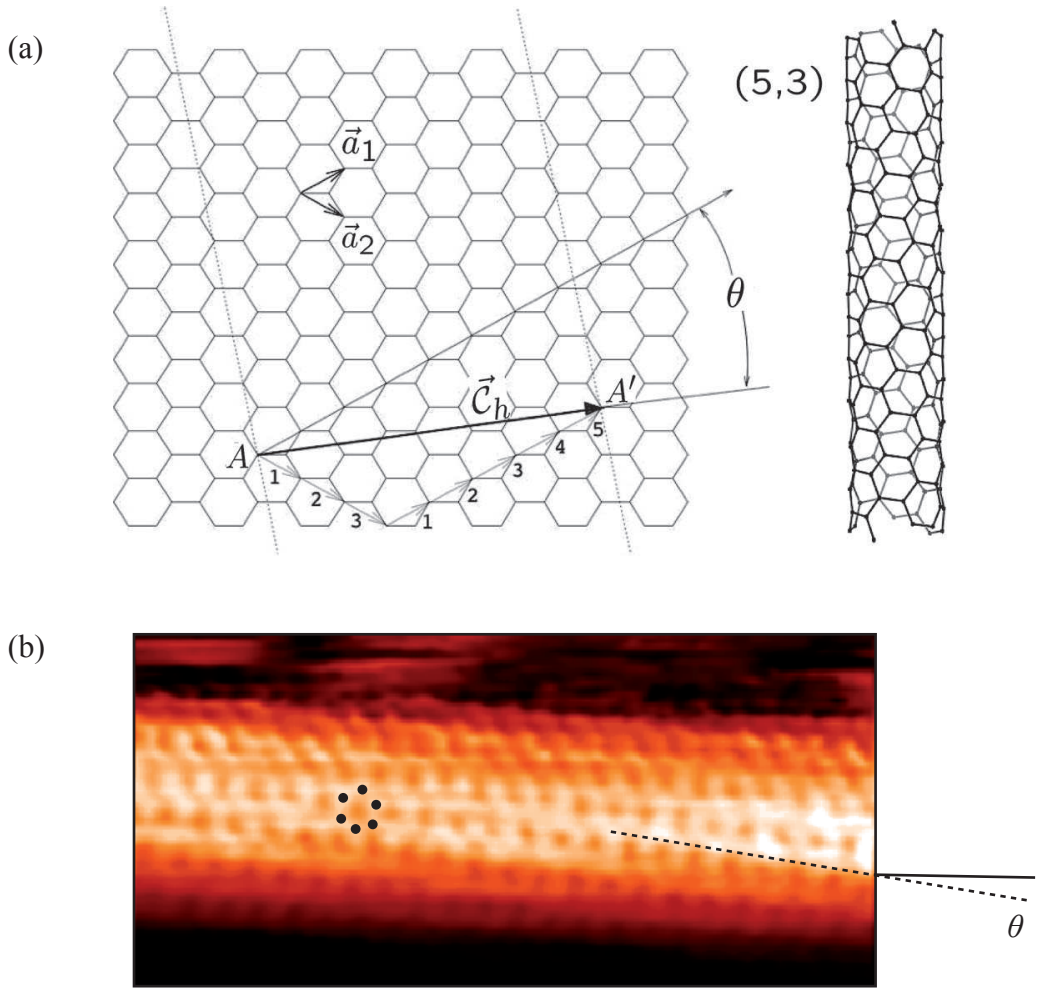


FIGURE 2.2 – **Enroulement des nanotubes et chiralité. (a)** Vecteur d'enroulement C_h, extrait de [53] : il est orthogonal à la direction du nanotube et défini comme combinaison linéaire des vecteurs de base du réseau. Le couple (n,m) définit alors la chiralité du nanotube et l'angle θ correspond à l'angle formé entre la direction zig-zag (n,n) et C_h. **(b)** Image par microscopie à effet tunnel haute résolution d'un nanotube, extrait de [55]. On reconnait le réseau en nid d'abeille et on devine l'angle θ.

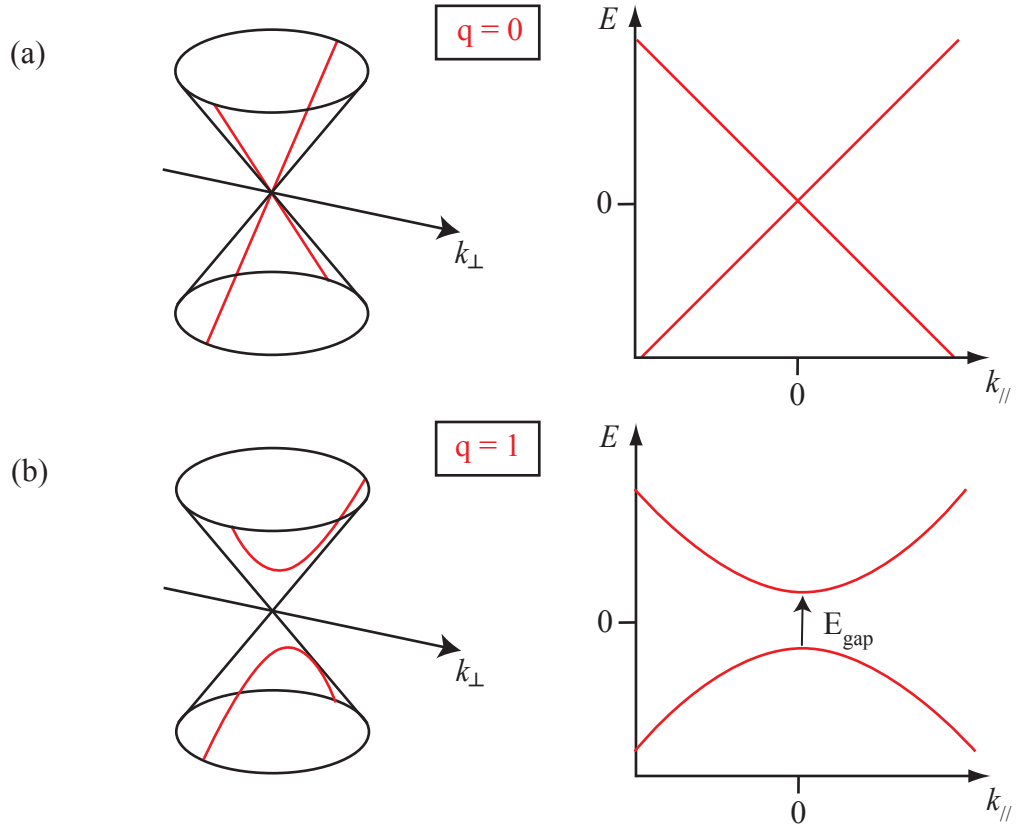


FIGURE 2.3 – **Structure de bande des nanotubes. (a)** Cas d'un nanotube métallique. Le plan $k_\perp = 0$ passe par le point K ou K'. La structure de bande correspond alors à deux droites qui se coupent au niveau de Fermi. **(b)** Cas d'un nanotube semi-conducteur. Le plan $k_\perp = constante$ coupe le cône pour former une hyperbole. La structure de bande correspond alors à deux bandes qui ne se coupent pas. La distance entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence correspond au gap semi-conducteur.

d'un réservoir à l'autre se caractérise d'une part, par les propriétés intrinsèques du nanotube que nous venons de définir, et d'autre part, par ce qui se passe à l'interface entre le nanotube et les réservoirs. Il est important d'introduire en premier lieu deux longueurs caractéristiques qui permettent de justifier du caractère mésoscopique du transport : l_ϕ la longueur de cohérence de phase, qui peut atteindre plusieurs microns et l_e le libre parcours moyen qui dépend essentiellement de la densité de défauts diffusifs dans le système [56].

2.2.1 Formule de Landauer-Büttiker

On se place dans le cadre d'une jonction nanotube de quelques centaines de nanomètres sans défauts i.e. où la longueur du nanotube est plus petite que l_e et l_ϕ. On s'attend à ce que la résistance soit de type ohmique dans le cas où les interfaces métal-nanotube sont transparentes. Or, il n'en est rien. Landauer a montré en 1970 que la conductance dans un système mésoscopique ne peut excéder un certain multiple du quantum de conductance $G_0 = e^2/\hbar \simeq 39\,\mu S$ [57]. La valeur de ce multiple dépend du nombre de canaux dans le conducteur. Pour un nanotube, lorsque l'on se restreint à la première bande, deux vecteurs d'ondes transverses sont possibles : $\pm k_\perp$, chacun dégénéré en spin. Cela fait donc quatre canaux. Si maintenant l'on considère des interfaces non parfaites, la conductance à travers la jonction est donnée par la formule de Landauer-Büttiker [58] :

$$G = \frac{e^2}{\hbar} \sum_{k,\sigma} T_{k,\sigma} \tag{2.6}$$

où $T_{k,\sigma}$ est le coefficient de transmission du canal de vecteur d'onde k et de spin σ. On voit donc puisque, T<=1, que la conductance maximale que l'on peut mesurer à travers un nanotube est $4G_0 \simeq 155\,\mu$S.

2.2.2 Barrière Schottky à l'interface nanotube-métal

Les coefficients de transmission des ondes électroniques à travers le nanotube dépendent essentiellement de la qualité des interfaces métal-nanotubes. Lors de la jonction d'un semi-conducteur avec un métal, il y a création d'une barrière Schottky à l'interface. C'est ce phénomène qui, par exemple, a été exploité dans la fabrication des premiers transistors à base de nanotubes, en 1998 [59]. L'origine d'une barrière Schottky réside dans la différence de travail de sortie entre les deux matériaux mis en contact. Plus la différence est grande, plus la barrière est haute et large.
L'application d'un potentiel de grille va permettre de moduler les bandes du semi-conducteur modifiant ainsi son travail de sortie. En conséquence, il est possible de jouer sur l'épaisseur des barrières Schottky, et donc de changer l'intensité du courant tunnel thermiquement activé. Suivant que l'on souhaite des résistances de contact plus ou moins grandes, on pourra choisir le métal des électrodes. La figure 2.4(a) correspond à la mesure du courant à travers des nanotubes de différents diamètres contactés avec du palladium, du titane et de l'aluminium, extraite de

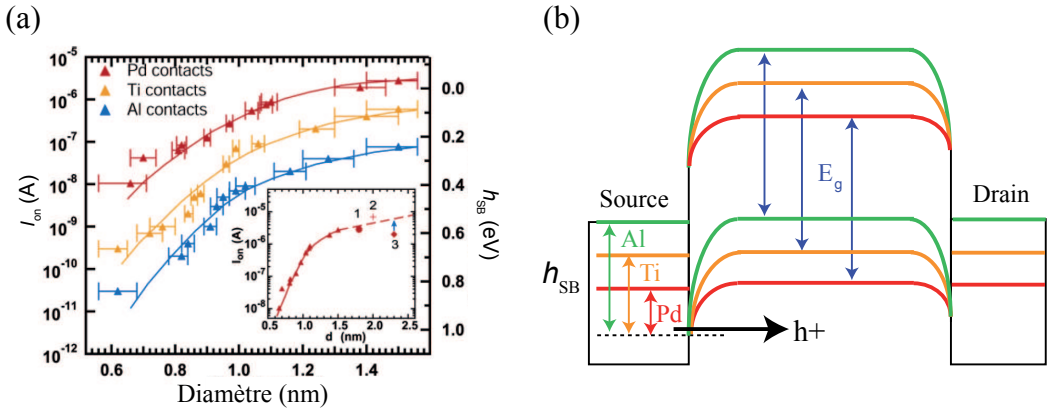


FIGURE 2.4 – **Influence de la nature du métal sur les barrières Schottky, extrait de** [60]. **(a)** Mesure du courant dans l'état passant de transistors à nanotube avec différents métaux constituant les électrodes (aluminium, titane et palladium). L'axe de droite représente la hauteur de la barrière Schottky. **(b)** Représentation schématique de la structure de bande d'un nanotube et des différentes hauteurs de barrières Schottky, toujours selon les trois mêmes métaux.

[60]. La figure 2.4(b) schématise des profils de bandes correspondants à un nanotube contacté avec différents métaux. Il est clair que le maximum de courant est obtenu pour les nanotubes de gros diamètre, car en plus d'avoir une surface d'injection plus grande, ces nanotubes ont un gap plus petit, et donc un travail de sortie plus faible. On remarque aussi que les contacts avec le palladium sont les plus transparents, comparés au titane et à l'aluminium. C'est principalement ce métal, qui a été utilisé au cours de cette thèse. Les électrons (ou les trous) des métaux pénètrent dans le nanotube grâce à l'énergie thermique. En effet, cette énergie leur permet de franchir la barrière tunnel à un endroit où elle est suffisamment mince. Lorsque l'on diminue la température du système, on prive les électrons d'une telle énergie et l'effet tunnel devient beaucoup moins probable. À mesure que la température du système diminue, le nanotube s'isole de plus en plus du reste du monde. Les coefficients de transmission définis à l'équation 2.6 deviennent petits devant 1 et on parle alors de quantification de la charge dans le système : le nombre d'électrons (ou de trous) est défini dans le nanotube.

2.3 Éléments de transport à travers une boîte quantique

Avant d'aller plus loin dans la compréhension du transport électronique dans les nanotubes à basse température, il est nécessaire d'introduire quelques notions de transport quantique. Nous allons tout d'abord présenter le concept de blocage de Coulomb dans un îlot métallique et nous verrons ensuite l'effet de la quantification des vecteurs d'onde dans le système.

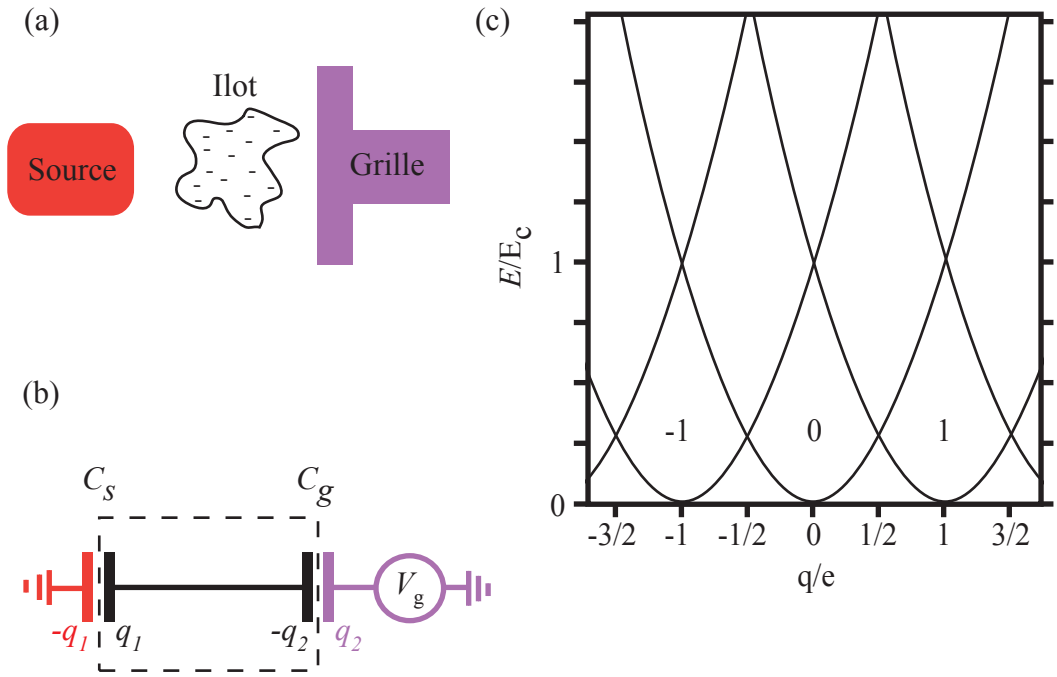


FIGURE 2.5 – **Quantification de la charge dans un îlot, adapté de [61].** **(a)** Schéma de la configuration d'un îlot entre une source et une grille. **(b)** Schéma électrique équivalent : la charge totale de l'îlot est $q_1 - q_2$, la tension de grille est V_g et la source est reliée à la masse. **(c)** Énergie de charge dans l'îlot en fonction de la tension de grille : chacune des paraboles correspond à un état de charge. Lorsque deux états de charges se croisent, il y a alors échange d'électrons entre la source et l'ilot.

2.3.1 Blocage de Coulomb

Considérons tout d'abord un îlot métallique isolé, couplé de manière capacitive à une électrode de grille, une électrode source, et une électrode de drain. La figure 2.5(a) représente un schéma d'un tel îlot dont la source et le drain sont reliés à la terre. On néglige, pour l'instant, l'effet quantique dû au confinement des électrons. Le terme classique d'énergie de charge ne dépend que de la capacité totale de l'îlot C et vaut :

$$E_c = \frac{e^2}{C_\Sigma} \tag{2.7}$$

avec $C_\Sigma = C_s + C_d + C_g$ où C_s, C_d et C_g sont respectivement les capacités source, drain et grille. Dans tous les cas où $E_c \gg k_B T$, on parlera de régime de blocage de Coulomb.
Si l'on veut modifier le nombre d'électrons dans l'îlot, on "joue" avec les tensions de source, de drain et de grille. On exprime l'énergie totale U comme étant $Q^2/2C_\Sigma$, avec Q la charge totale et C la capacité totale, soit en terme de potentiel électrostatique :

$$U(N) = \frac{(e(N - N_0) + C_g V_g + C_s V_s + C_d V_d)^2}{2C_\Sigma} \tag{2.8}$$

où V_g, V_s et V_d sont respectivement les potentiels de grille, source et drain et N_0 le nombre d'électrons lorsque les potentiels sont nuls.
Il est en général plus simple d'utiliser le potentiel chimique plutôt que l'énergie : on exprime le potentiel chimique du système $\mu(N)$ comme étant l'énergie à payer pour ajouter le Nième électron.

$$\mu(N) = U(N) - U(N-1) \tag{2.9}$$

$$\mu(N) = e^2 \frac{N - N_0 - 1/2}{C_\Sigma} - e\left(\frac{C_g V_g + C_s V_s + C_d V_d}{C_\Sigma}\right) \tag{2.10}$$

On retrouve ainsi l'énergie de charge $E_c = \mu(N) - \mu(N-1)$.

2.3.2 Diagramme de stabilité

La condition de transport est remplie lorsque $\mu(N)$ se situe dans la fenêtre de tension source-drain, c'est à dire entre μ_s et μ_d. Si l'on connecte le drain à la terre et que l'on pose $V_s = V_{sd}$ cette condition revient à écrire :

$$\mu_{sd} = -|e|V_{sd} \geqslant \mu(N) \geqslant 0 \tag{2.11}$$

ce qui offre deux équations limites :

$$V_{sd} = -e\frac{N - N_0 - 1/2}{C_g + C_d} + \frac{C_g V_g}{C_g + C_d} \tag{2.12}$$

$$V_{sd} = e\frac{N - N_0 - 1/2}{C_s} + \frac{C_g V_g}{C_s} \tag{2.13}$$

Ces fonctions affines correspondent aux différentes lignes que l'on retrouve sur la figure 2.6(a) qui représente une cartographie de la conductance différentielle dans le plan (V_{sd}, V_g). Cette figure est appelée diagramme de stabilité ou carte de Coulomb en conductance différentielle. À la figure 2.6(c) sont représentés les différents processus qui ont lieu lorsque la condition de l'équation 2.11 est remplie. On parle alors d'effet tunnel séquentiel, car les électrons sont transportés un à un à travers l'îlot : un électron rentre puis ressort avant qu'un électron puisse à nouveau rentrer. Il est important de noter que si l'on prend comme référence $V_s = V_{sd}/2$ et $V_d = -V_{sd}/2$, ce qui est souvent le cas dans les travaux théoriques [61], on obtient alors deux équations de pentes différentes.

2.3.3 Discrétisation intrinsèque des niveaux de l'ilot

Jusqu'alors, nous avons négligé l'effet du confinement spatial des électrons dans l'îlot. Or, les conditions aux limites du système imposent une quantification du vecteur d'onde électronique. On ne peut plus négliger cet effet dans les cas où la différence d'énergie entre chacun des niveaux intrinsèques est comparable à l'énergie de charge.

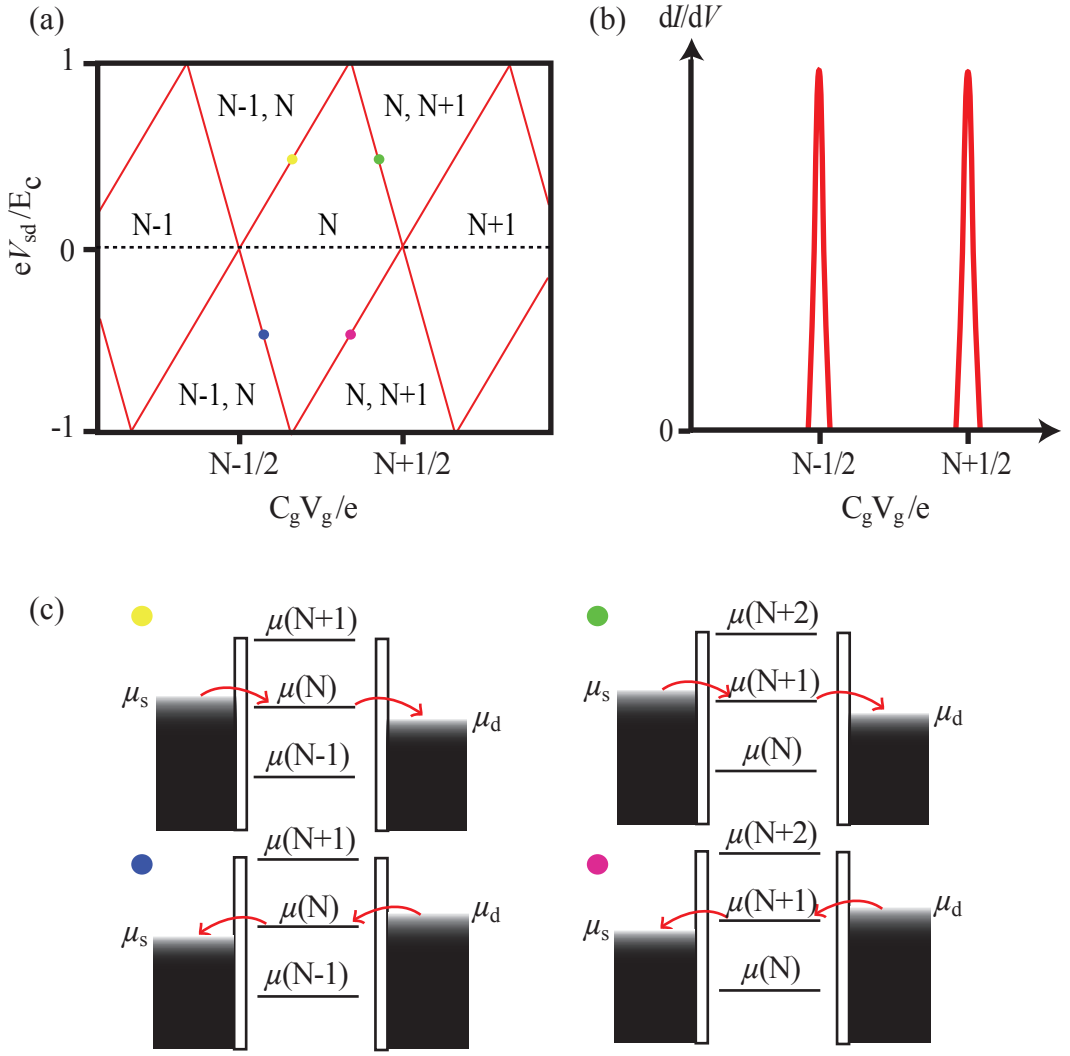


FIGURE 2.6 – **Diagramme de stabilité en régime de blocage de Coulomb. (a)** Diagramme de stabilité. Chacun des losanges correspond à un état de charge bien défini et il n'y a pas de courant en leur sein. Lorsque l'on applique une tension de grille et que $V_g = e(N + 1/2)e/C_g$ est franchi, le système passe d'un état de charge à l'autre et un courant apparait. Ces points particuliers, à $V_{sd} = 0$, sont appelés points de dégénérescence. L'application d'un potentiel source-drain permet d'atteindre les zones du diagramme en dehors des losanges. Dans ces zones, l'état de charge de l'îlot fluctue, il y a apparition d'un courant. **(b)** Oscillations ou pics de Coulomb. Lorsque l'on balaye la tension de grille, ce qui revient à se balader au fond des paraboles de la figure 2.5(c), et que l'on rencontre un point de dégénérescence, la conductance à travers l'îlot augmente. **(c)** Schéma des potentiels électrochimiques de différents points du diagramme de stabilité où un courant apparait.

Si l'on résout l'équation de Schrödinger pour un électron libre enfermé dans une boite parallélépipédique (L_x, L_y, L_z), on obtient un spectre énergétique régi par :

$$E(N) = \frac{\hbar}{2m}\left[\left(\frac{n_x\pi}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y\pi}{L_y}\right)^2 + \left(\frac{n_z\pi}{L_z}\right)^2\right] \tag{2.14}$$

Cette correction est donc apportée au potentiel électrochimique du système qui s'écrit dès lors :

$$\mu(N) = e^2\frac{N - N_0 - 1/2}{C_\Sigma} - e\left(\frac{C_gV_g + C_sV_s + C_dV_d}{C_\Sigma}\right) + \delta E(N) \tag{2.15}$$

où $\delta E(N) = E(N) - E(N-1)$. Cette correction sera nulle si l'on introduit une particule ayant le même vecteur d'onde que la précédente.

2.4 Transport électronique dans les nanotubes à basse température

Le travail effectué durant cette thèse a été réalisé à basse température dans un cryostat à dilution qui sera décrit à la section 4.2.1. En effet, comme développée à la section 1.2.1 la physique des aimants moléculaires n'est intéressante qu'à basse température ($<10\,\mathrm{K}$). De plus, nous réalisons des jonctions dont la longueur est plus petite que la longueur de cohérence de spin soit 300 nm (voir chapitre fabrication). Pour ces deux raisons, les dispositifs étudiés sont des boites quantiques.
Nous avons vu précédemment que l'interface nanotube/métal est une barrière tunnel. On utilise en général les grandeurs Γ pour décrire l'opacité d'une barrière en terme de fréquence tunnel dans le régime de transport à un électron. Cette grandeur est liée à l'élargissement des niveaux électroniques par la relation d'incertitude d'Heisenberg :

$$\gamma = h(\Gamma_s + \Gamma_d) \tag{2.16}$$

On peut alors intuitivement définir trois régimes de transport en comparant l'élargissement des niveaux par rapport à l'énergie de charge :

1. régime où $\gamma \ll E_c$, on l'appelle régime de boîte fermée, le transport est dominé par les effets de charge (blocage de Coulomb).
2. régime où $\gamma \leq E_c$, on l'appelle régime intermédiaire, les effets de charges restent importants mais des processus à plusieurs électrons entrent en jeu (" *cotunneling*").
3. régime où $\gamma > E_c$, on l'appelle régime de boîte ouverte, les électrons n'interagissent plus entre eux et on obtient un guide d'onde électronique.

Nous allons regarder de plus près ce qui se passe pour un nanotube dans chacun de ces régimes.

2.4.1 Spectroscopie en régime boîte fermée

Lorsque la largeur des niveaux électroniques est très faible devant l'énergie de charge, il est possible de déterminer le spectre énergétique intrinsèque (sans tenir compte de l'énergie de charge) du nanotube. Une première lecture grossière consiste à relever l'énergie d'addition sur un diagramme de stabilité [62]. Si l'on considère un nanotube parfait où les niveaux électroniques sont dégénérés en spin et en moment orbital, on obtient un spectre régulier de P niveaux 4 fois dégénérés séparés par $\delta E(P)$. La figure 2.7(a) représente schématiquement le diagramme de stabilité correspondant. Lorsqu'il y 4P électrons dans le nanotube, l'énergie à payer pour ajouter un électron sur une nouvelle orbitale P+1 est $E_c + \delta E(P+1)$. Le coût d'addition des trois électrons suivants n'est que de $3E_c$ à cause de la dégénérescence du niveau. L'ajout d'un cinquième électron nécessite de nouveau, en plus de E_c, de payer $\delta E(P+2)$ et ainsi de suite. Le vecteur d'onde longitudinal associé à chacun de ces niveaux q est donné par la condition aux limites $k_{\|} = P\pi/L$. On pose :

$$\delta E = E(k_{\|} = (P+1)\pi/L) - E(k_{\|} = P\pi/L) \tag{2.17}$$

en procédant à un développement limité ($d \ll L$) de l'équation 2.5 pour la première bande (p=0), on obtient :

$$\delta E = \frac{(2P+1)\hbar v_f 3\pi^2 d}{4L^2(m-n)} \tag{2.18}$$

où P est un entier, v_f la vitesse des porteurs de charge au niveau de Fermi, d le rayon du nanotube, L sa longueur et m et n ses indices de chiralité. Cette relation n'est évidemment pas valable pour un nanotube de type métallique (n, n). Dans ce cas, on a la relation :

$$\delta E = \frac{\hbar v_f}{2L} \tag{2.19}$$

ce qui donne approximativement 1.7 meV/L[μm].
Intéressons-nous maintenant au cas où le niveau q voit sa dégénérescence être levée, i.e. $E(+k_\perp) - E(-k_\perp) \neq 0$. Le premier électron à entrer sur le niveau P doit avoir le vecteur d'onde transverse $+k_\perp$. L'énergie à payer est $E_c + \delta E(P)$. Le deuxième électron, de vecteur $+k_\perp$ et de spin opposé au premier, ne nécessite que E_c. Le troisième électron doit maintenant adopter un vecteur d'onde $-k_\perp$, l'énergie d'addition est donc $Ec + E(-k_\perp) - E(+k_\perp)$. Enfin, le quatrième électron, de vecteur $-k_\perp$ et de spin opposé au troisième ne nécessite que Ec. Les figures 2.7(c) et (d) illustrent ce cas et la figure 2.7(e) est un résultat expérimental extrait de [63] correspondant à une carte de Coulomb en courant dans un nanotube où les deux vallées K et K' ne sont pas dégénérées.
Une seconde méthode pour établir le spectre d'un nanotube consiste à porter attention aux états excités du système. En effet, l'énergie apportée par le potentiel de biais permet d'effectuer des transitions électroniques d'un état fondamental vers un état excité. Ces excitations sont d'origines diverses, par exemple, elles peuvent être liées à une vibration de la boite [64],

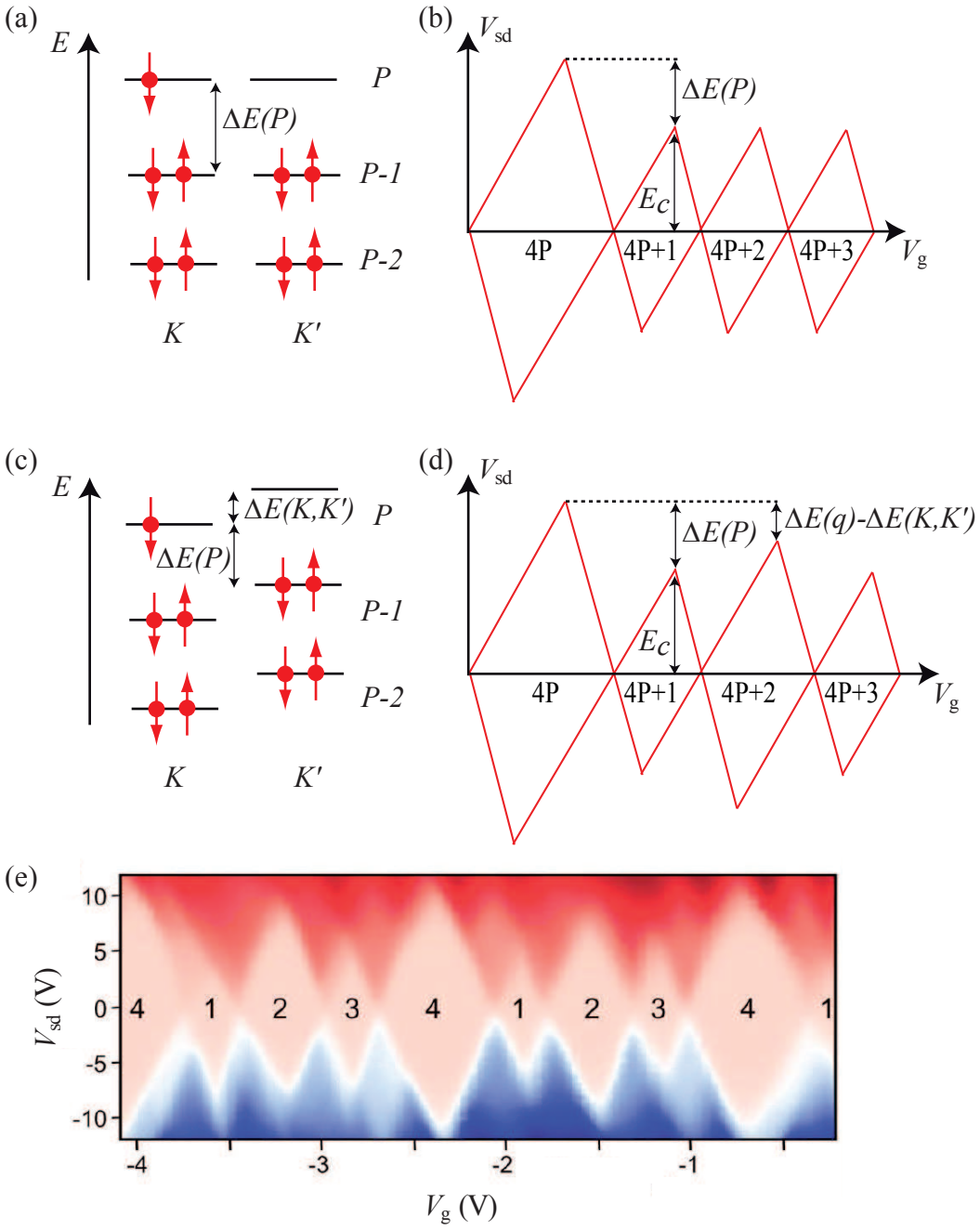


FIGURE 2.7 – **Spectroscopie de nanotube en mesurant la hauteur des losanges de Coulomb.** **(a)** Cas où les niveaux électroniques sont dégénérés en spin et en vallée K et K'. **(b)** Diagramme de stabilité correspondant. Seule l'addition du $4P+1$ ième électron nécessite $\Delta E(P)$ en plus de l'énergie de charge. La hauteur des losanges diffère donc une fois sur 4. **(c)** Cas où il y a levée de dégénérescence en vecteur d'onde transverse (K, K') mais pas en spin. Le fait d'ajouter un électron sur l'orbitale K' coûte plus cher en énergie que l'ajout sur l'orbitale K. **(d)** Diagramme de stabilité correspondant. La hauteur des losanges varie à chaque fois mais conserve une périodicité de 4. **(e)** Carte de Coulomb en courant d'un nanotube, extrait de [63]. On retrouve la même forme de losange qu'en (d). Il y a levée de dégénérescence en K, K' qu'on peut estimer dans ce cas à environ 3 meV.

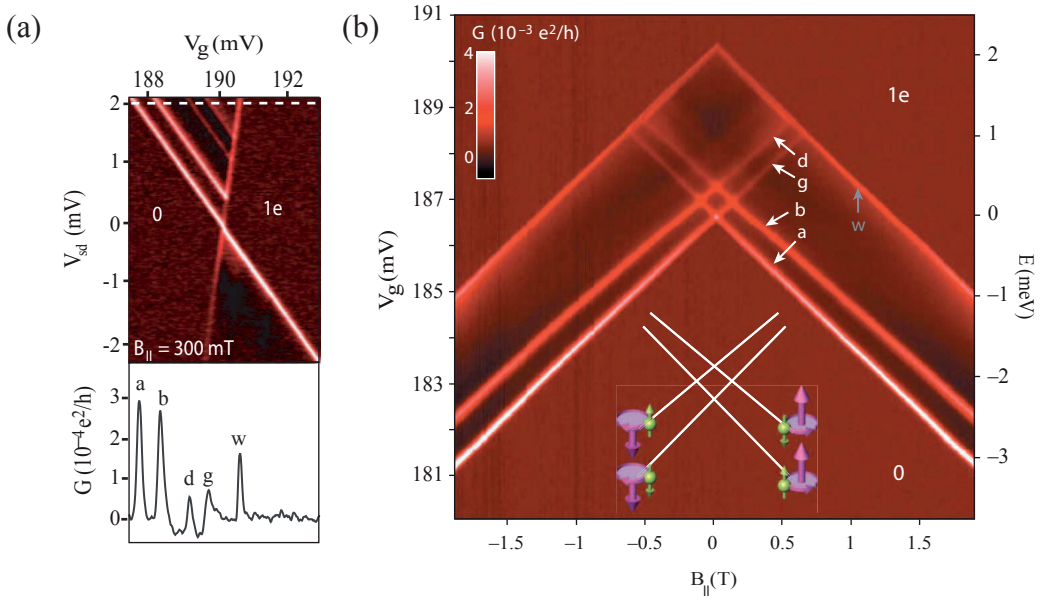


FIGURE 2.8 – **Spectroscopie des états excités d'un nanotube à fort couplage spin-orbite extrait de** [66]. **(a)** Carte en conductance différentielle autour d'un point de dégénérescence. On constate qu'il y a 3 lignes parallèles aux bords du losange. Chacune d'elles correspond à un état excité de l'état de charge à un électron sous champ magnétique. **(b)** Comportement des états excités sous champ magnétique parallèle à la direction du tube. On peut alors reconstruire le diagramme Zeeman des états de base du nanotube à un électron. En l'absence de champ magnétique et de couplage spin-orbite, il n'y aurait aucun état excité. En présence de couplage spin-orbite, on a un seul état excité où le spin et le moment orbital sont opposés. Enfin, la présence d'un champ magnétique sépare l'état fondamental et l'excité en deux ce qui offre quatre nouveaux états.

ou à une levée de dégénérescence de spin par un champ magnétique [65]. Lorsque le potentiel chimique du système excité $\mu(N)^*$ entre dans la fenêtre $\mu_s - \mu_d$, un canal de transport s'ouvre et une ligne apparait sur le diagramme de stabilité. En étudiant la position de ces résonances en fonction du champ magnétique, on peut reconstruire le spectre du nanotube. La figure 2.8 montre une telle mesure extraite de [66]. Le nanotube est en régime fermé, la conductance différentielle est de l'ordre de $G_0/1000$ et présente un fort couplage spin-orbite.

2.4.2 Processus tunnels d'ordres supérieurs en régime intermédiaire

Il n'est pas rare d'obtenir des conductances de quelques dizaines de μS à basse température. Le transport à travers le nanotube peut alors se faire à travers des états virtuels, processus interdit d'un point de vu "classique". L'effet tunnel n'est plus séquentiel, on parle alors de " *co-tunneling*" car plusieurs électrons entrent en jeu [61]. On peut concevoir ce phénomène comme si un électron entrait dans la boîte alors qu'un autre en sort, et ceci dans un intervalle de temps inférieur à celui donné par la relation d'incertitude.

Il faut ensuite distinguer deux cas. Dans le premier, l'électron entrant vient remplacer le sortant, c'est le *cotunneling* élastique. Dans le second, l'électron entrant vient occuper un état excité du sortant, c'est le *cotunneling* inélastique. L'électron n'a cependant pas le temps de se désexciter qu'il ressort déjà et qu'un nouvel électron vient occuper le fondamental. Contrairement au *cotunneling* élastique, cette forme de transport nécessite de l'énergie, apportée par l'intermédiaire du potentiel source-drain.

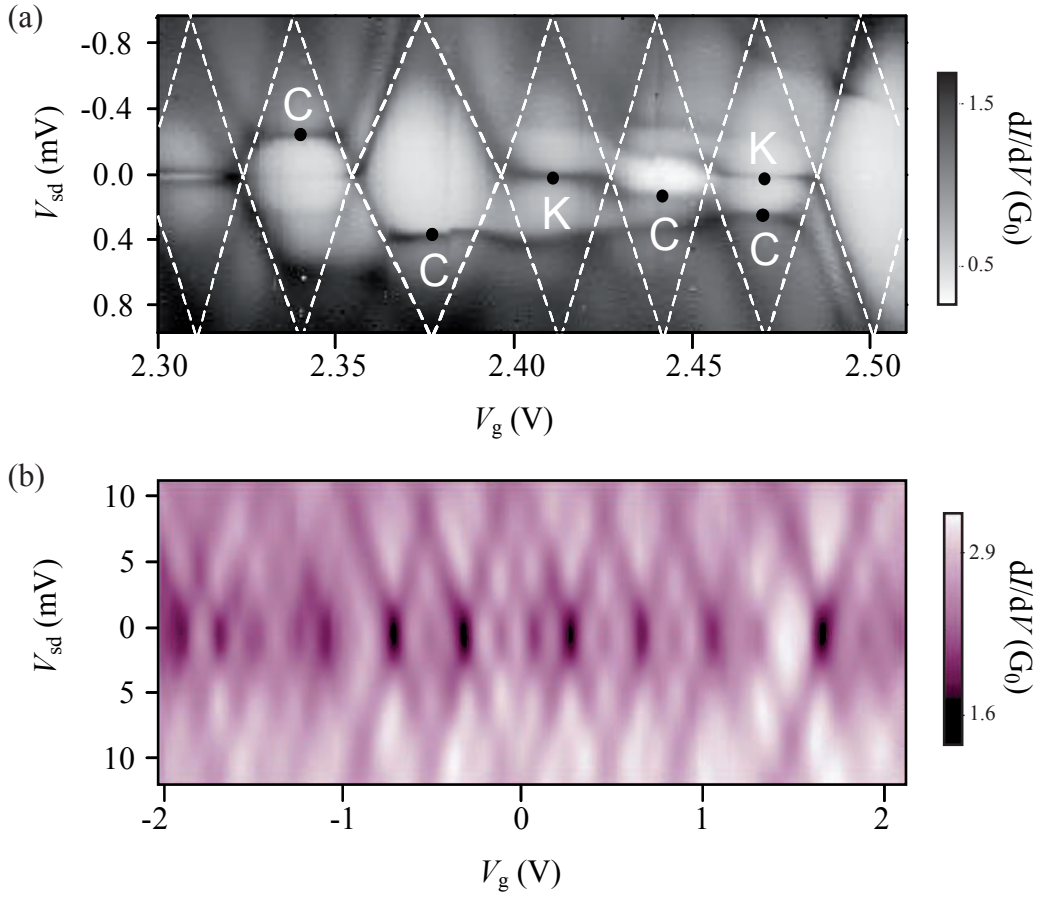


FIGURE 2.9 – ***Cotunneling*, effet Kondo et interférences Fabry-Pérot dans un nanotube.** **(a)**Diagramme de stabilité d'un nanotube en régime intermédiaire. La lettre C marque les lignes où commence le *cotunelling* inélastique. La lettre K marque les anomalies Kondo, extrait de [68]. **(b)** Interférence de type Fabry-Pérot dans un nanotube, extrait de [69].

Intéressons-nous maintenant à l'impact du *cotunneling* sur le transport. Le *cotunneling* élastique ne nécessitant pas de tension de biais, il apparait sur les diagrammes de stabilité comme un fond de conductance différentielle : il est présent en tous points. Le *cotunneling* inélastique, quant à lui, nécessite une certaine tension V_{cotu}. Il apparait sous forme de marche en conductance différentielle lorsque $V_{sd} \geq V_{cotu}$ [63, 67]. La figure 2.9 montre une carte de Coulomb en conductance différentielle où le *cotunneling* inélastique est marqué par la lettre C. Cette mesure

est extraite de [68].
Il est impossible de parler d'effets tunnels d'ordres supérieurs sans mentionner l'effet Kondo. À l'origine, cet effet a été observé dans des métaux dopés par des éléments magnétiques. La conductance de tels matériaux chute à mesure que l'on y incorpore des dopants magnétiques. En effet, ceux-ci se couplent de manière anti-ferromagnétique avec les électrons de conduction du métal, conduisant à une localisation de ces derniers et à une diminution de la conductance du système. Si l'on revient maintenant à notre système mésoscopique, l'effet Kondo se manifeste lorsque le nombre d'électrons dans le nanotube est impair, l'électron célibataire joue alors le rôle d'une impureté magnétique entre deux électrodes. En cherchant à faire écran sur l'impureté magnétique par la formation d'un "nuage Kondo" délocalisé sur le nanotube et les électrodes, le système total diminue son énergie. Cependant, à la différence des métaux dopés, l'effet Kondo dans les nanotubes et dans les boîtes quantiques en général provoque une augmentation de la conductance à travers le système à $V_{sd} = 0\,\mathrm{V}$. Ce phénomène est marqué sur la figure 2.9(a) par la lettre K.

2.4.3 Guide d'électron en régime boîte ouverte

Finalement, lorsque la conductance à travers un nanotube atteint le quantum de conductance, la répulsion coulombienne n'a plus d'effet sur le transport. Le nanotube se comporte comme une cavité dont les deux extrémités sont des barrières avec des coefficients de transmission proche de 1. On atteint alors le régime de Fabry-Pérot, où l'onde électronique vient interférer avec elle-même pour donner naissance à une figure d'interférence en lieu et place du diagramme de stabilité. Ces interférences peuvent cependant être modulées par l'application d'une tension sur la grille ou entre la source et le drain. La figure 2.9(b) est une mesure extraite de [69] d'un nanotube en régime ouvert.

En conclusion, nous avons vu au cours de ce chapitre les différentes propriétés électroniques que possèdent les nanotubes. Les interfaces jouent un rôle prépondérant dans le transport électronique : à température ambiante elles définissent l'amplitude de l'effet de champ dans les transistors à nanotube et à basse température elles déterminent le type de régime de transport quantique.

Chapitre 3

Fabrication

Ces quinze dernières années, afin de mieux connaitre et comprendre les propriétés de transport électronique des nanotubes de carbone, de nombreuses méthodes ont été développées permettant de les connecter à un environnement de mesure. Nous nous sommes largement inspirés dans cette thèse, d'un certain nombre d'articles qui font référence dans le domaine de nano-fabrication de dispositifs à base de nanotube [70, 71, 72, 73, 74]. Néanmoins, connecter un nanotube de carbone reste un défi expérimental : les contacts doivent être réalisés à une échelle sub-micrométrique et cela nécessite un ensemble de techniques de pointe en lithographie.
Dans le cadre de notre étude, nous souhaitons réaliser un transistor à nanotube représenté sur la figure 3.1(a). Le nanotube constitue le canal de conduction du dispositif. Il est connecté de part et d'autre par une électrode de source et une électrode de drain. Par ailleurs, ce montage est érigé sur une électrode de grille couplée de manière capacitive avec le nanotube. Le schéma équivalent est donné à la figure 3.1(b). Par l'application d'un potentiel sur l'électrode de grille, cette configuration permet de moduler l'amplitude du courant électrique circulant entre la source et le drain, à travers le nanotube.
La fabrication d'un millier de ces dispositifs aura été nécessaire à la réalisation de cette thèse. Ce chapitre est principalement dédié à la description du processus de fabrication. L'approche que nous avons suivie débute par une lithographie optique qui permet de prédéfinir un espace de travail grâce au dépôt de nombreuses électrodes grossières et de marques d'alignement. Ce dépôt est réalisé sur une couche isolante de SiO_2 recouvrant un substrat métallique. Soit les nanotubes sont alors déposés sur le SiO_2, soit leur croissance est directement réalisée sur l'espace de travail restreint. Ils sont alors repérés et localisés par rapport aux marqueurs grâce à un microscope à force atomique (AFM), ou à un microscope électronique à balayage (MEB). Des contacts électriques reliant les électrodes grossières aux nanotubes sont ensuite déposés par lithographie électronique.

3.1 Substrat

Les substrats utilisés sont des wafers de silicium de deux pouces. Ils sont recouverts d'une couche de silice d'épaisseur comprise entre 300 nm et 750 nm. Le silicium est quant à lui fortement dopé (dégénéré) et se conduit à basse température comme un métal (sa résistivité à température ambiante est inférieure à $0,005\ \Omega.cm$). Nous jugeons de la qualité d'une grille suivant deux critères : d'une part, l'amplitude de l'hystérésis de grille du transistor à température ambiante, et d'autre part, la présence ou non de sauts de charge à basse température. Ces deux

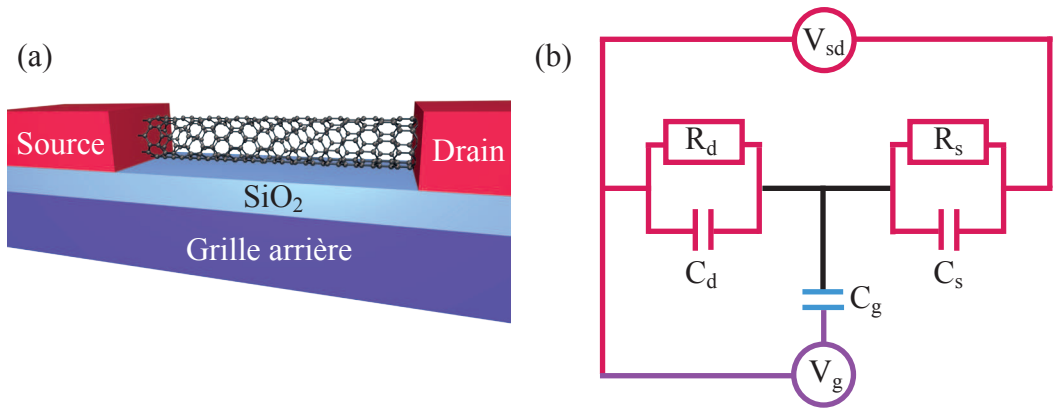


FIGURE 3.1 – **Boîte quantique à nanotube (a)** Schéma d'un nanotube de carbone connecté en configuration transistor à deux électrodes métalliques : source et drain. Le nanotube repose sur une surface de silice qui permet un couplage capacitif avec la grille arrière. **(b)** Schéma équivalent de la boîte quantique à nanotube. L'interface nanotube-électrode forme une barrière tunnel, représentée par une capacité et une résistance en parallèle.

paramètres sont directement liés à la qualité de l'oxyde, il est donc primordial de bien le choisir. Il existe deux techniques pour oxyder la surface des wafers : la méthode humide et la méthode sèche. La première consiste en l'oxydation de la surface à haute température (750°C-1250°C) par de l'oxygène sec. L'épaisseur de l'oxyde est limitée par la diffusion de l'oxygène au sein du wafer (<300 nm) mais l'oxyde est de très bonne qualité. La seconde consiste en un dépôt d'oxyde sur le wafer à basse température par réaction chimique en phase vapeur (CVD). L'épaisseur ne dépend que du temps de réaction mais l'oxyde, poreux, donne plus facilement naissance à des courants de fuite.
Nous avons testé des wafers fabriqués suivant ces deux méthodes. Les premiers, fournis par la compagnie Nova-electronic, sont recouverts d'un oxyde sec de 300 nm de très grande qualité, cependant il est impossible d'avoir de plus grandes épaisseurs d'oxyde. Les seconds proviennent de Siltronic et l'oxydation par CVD a été réalisée au centre inter-universitaire de micro-électronique (CIME) de Grenoble. La qualité des oxydes est très satisfaisante pour des épaisseurs allant jusqu'à 750 nm.

3.2 Lithographie optique

3.2.1 Principe général

La lithographie optique est une étape clef dans quasiment tous les procédés de micro- et nano-fabrication. Elle est utilisée dans de nombreux domaines de recherche, par exemple en micro-fluidique pour la réalisation de micro-canaux ou en ingénierie supraconductrice pour la

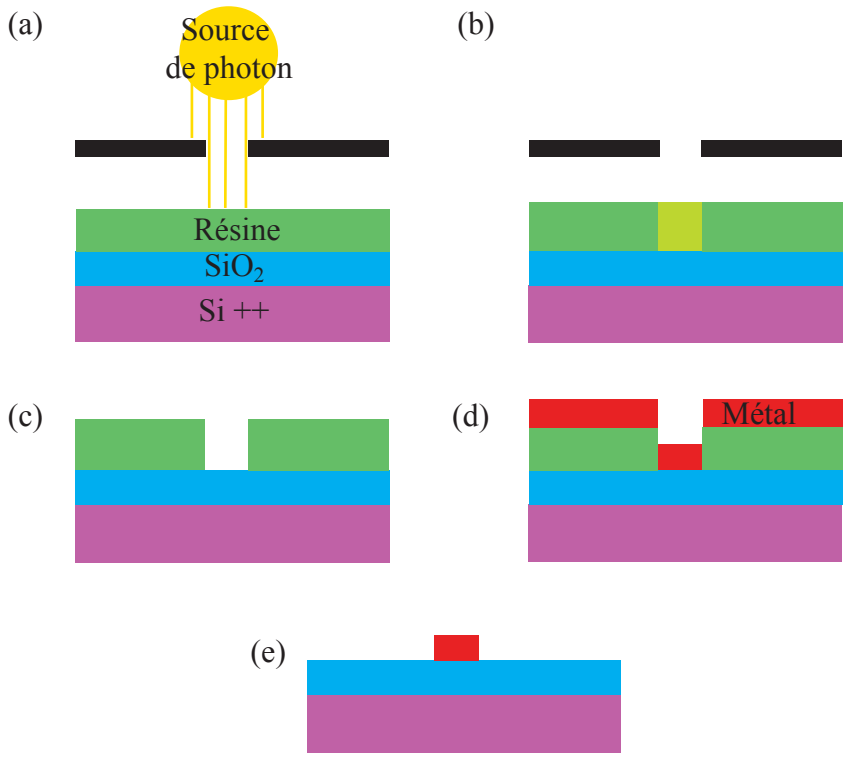


FIGURE 3.2 – **Lithographie dUV. (a)** La lumière dUV est projetée sur la résine à travers les motifs du masque, **(b)** la résine insolée est chimiquement modifiée, **(c)** la résine insolée est dissoute par un développeur, **(d)** le métal est déposé par évaporation orthotrope, **(e)** le *lift-off* permet de retirer la résine qui n'a pas été insolée ainsi que le métal qui y a été déposé.

fabrication des résonateurs et des cavités, mais aussi dans l'industrie : la lithographie optique est l'étape ultime dans la fabrication des transistors, dont la taille actuelle est de l'ordre de 30 nm. Les principales étapes sont illustrées schématiquement à la figure 3.2.
Tout d'abord, la face silice du substrat est enduite d'une résine positive sensible à la lumière (ce qui est insolé s'en va). Pour étaler la résine sur le wafer, on utilise une machine appelée "tournette" (ou "$spin - coater$") qui entraine le wafer dans une rotation dont on contrôle l'accélération et la vitesse. Ces paramètres de rotation nous permettent de maitriser l'épaisseur de résine déposée.
Cette dernière est ensuite brièvement cuite sur une plaque chauffante afin d'évaporer le solvant et de la durcir. Le wafer est alors prêt à être insolé. Il est déposé sur un porte-échantillon. Un masque créé pour ne laisser passer les photons qu'à certains endroits est plaqué contre l'échantillon. Les motifs du masque seront détaillés à la section suivante. L'insolation par des UV lointains (*deep*UV ou dUV) de l'échantillon à travers le masque ne dure que quelques secondes.
La résine est à nouveau cuite, et les endroits insolés sont révélés grâce à un développeur. En effet, là où la lumière est passée, la résine se dégrade et devient soluble dans un solvant adapté.

Une fois cette étape terminée, on vérifie au microscope avec filtre dUV si l'insolation s'est correctement déroulée.
L'ensemble du wafer est ensuite métallisé. On utilise pour ce faire un évaporateur à canon à électron : le faisceau d'électrons est focalisé sur un creuset rempli d'un métal que l'on souhaite voir s'évaporer. L'échantillon est placé en vis-à-vis du creuset et la vapeur métallique une fois formée peut s'y condenser. Il est nécessaire d'évaporer en premier lieu un métal qui se fixe bien à la silice comme le titane, le chrome ou le molybdène. Selon les besoins, on peut ensuite évaporer un second métal. Il est important de noter que cette technique permet également de déposer, à la place du métal, un autre matériau comme, par exemple, un catalyseur de croissance de nanotube.
La dernière étape, dite de délaquage ou *lift-off*, consiste à retirer la résine qui n'a pas été insolée ainsi que le métal qui la recouvre. Pour ce faire, on place le wafer dans de l'acétone, puis l'on rince à l'isopropyl alcool et finalement on sèche sous un flux d'azote. On peut ensuite entamer une seconde lithographie sur l'échantillon si l'on souhaite créer des structures complémentaires.
Le masque est un des éléments essentiels à la lithographie, il permet de définir des motifs dans la résine lors de l'insolation. Il est fait de quartz, recouvert d'une fine couche de chrome, opaque aux rayons dUV. Les motifs souhaités sont découpés dans le chrome, de manière à laisser passer les dUV à ces endroits. Le dessin des motifs imprimés sur les masques est donc une étape importante dans le développement d'un procédé de fabrication. Il est nécessaire de prévoir le nombre de lithographies successives que l'échantillon doit subir de manière à dessiner des marques qui permettront d'aligner les différents masques correspondant aux différents niveaux de lithographie.
Durant cette thèse, j'ai utilisé principalement deux masques pour fabriquer les échantillons. Ceux-ci ont été dessinés par Jean-Pierre Cleuziou à l'Institut Néel. Le premier sert à fabriquer des lignes d'amené grossières qui convergent vers un espace de travail de $50\,\mu$m$*50\,\mu$m ainsi que les plots de contacts où l'on vient micro-souder des fils d'aluminium depuis un porte-échantillon. Un dessin d'une partie de ce masque est présenté à la figure 3.3. Le deuxième masque optique permet le positionnement de plots de catalyseurs de $3\,\mu$m$*3\,\mu$m pour la croissance de nanotubes au sein de ce même espace de travail. Il est donc vital que les deux lithographies se superposent correctement afin que les nanotubes poussent à l'endroit désiré. Pour cela, on utilise des marques d'alignement qui permettent de positionner correctement le masque par rapport au wafer supportant le premier niveau de lithographie. Un exemple de marques est donné à la figure 3.3(c), (d) et (e) ; une photographie du résultat est donnée à la figure 3.4.

3.2.2 Recettes mono-couche/bi-couches

Il existe une multitude de manières pour réussir une lithographie. Cependant, la reproductibilité n'est pas toujours au rendez-vous ; un certain nombre de paramètres peut évoluer au cours de l'année, comme par exemple la qualité des résines ou l'intensité des lampes dUV. Il est donc vital, si l'on ne veut pas passer tout son temps en salle blanche, de mettre au point

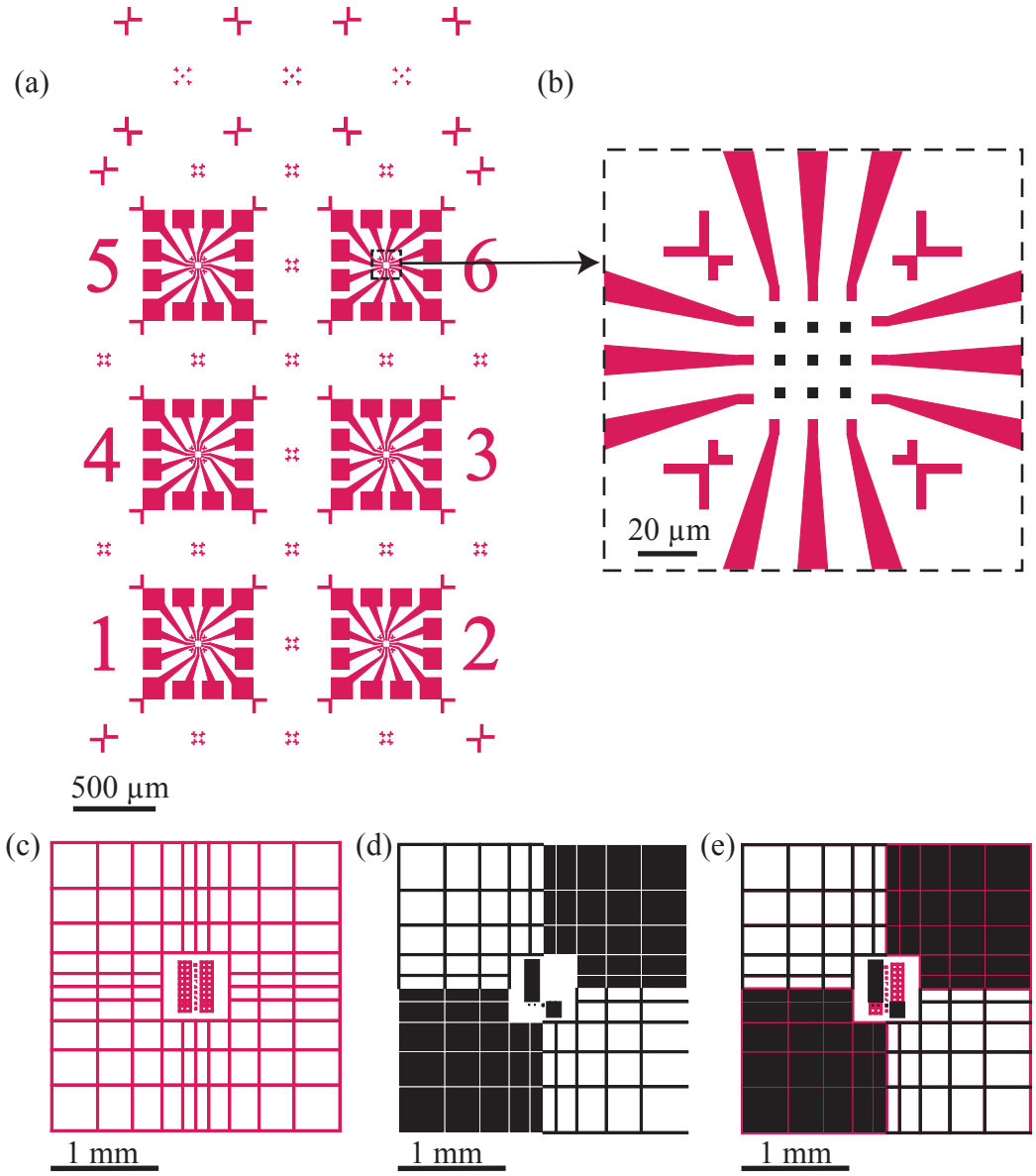


FIGURE 3.3 – **Masque optique. (a)** Motif élémentaire du masque. Il est constitué de 6 puces contenant chacune 12 électrodes et 12 plots de soudure. Les nombreuses croix présentes servent à l'alignement en lithographie électronique qui sera développée ci-après. **(b)** Agrandissement de la zone de travail de 50 μm∗50 μm. La partie rouge correspond à la première étape de lithographie et les plots noirs symbolisent l'emplacement des catalyseurs dans ce champ. **(c)** Marque d'alignement du premier niveau de lithographie (électrodes grossières et plots de soudure). **(d)** Marques d'alignement du deuxième niveau de lithographie (plots de catalyseur). **(e)** Superposition des deux marques dans le cas d'un alignement parfait.

un procédé robuste et stable dans le temps, adaptable suivant les besoins.
Deux méthodes vont être présentées dans ce qui suit, qui ont été mises au point dans la salle blanche Nanofab de l'Institut Néel avec l'aide, notamment, de Bruno Fernandez. La recette mono-couche, résumée à la figure 3.1, est très rapide à mettre en oeuvre. Cependant, le profil des électrodes n'est pas parfait, et peut présenter un réel problème selon l'utilisation que l'on en fait. Pour palier, on pourra utiliser une recette dite en bi-couche, fréquemment utilisée en lithographie électronique.

La mono-couche

On commence par nettoyer la surface d'un wafer 2" par plasma oxygène pendant 2 min. La résine UV3 de chez *Shipley* sensible aux dUV, est alors déposée grâce à une pipette. La tournette est mise en route et le wafer tourne à une vitesse de 2000 tr.min^{-1} après avoir été accéléré à 4000 tr.min^{-2}. Ces paramètres offrent une épaisseur de résine de 600 nm environ. Le wafer est cuit à une température de 130°C sur une plaque chauffante pendant 1 min. On positionne ensuite le wafer sur le porte-échantillon de l'aligneur MJB3, réglé au préalable de manière à optimiser le contact wafer/masque, puis on déclenche l'insolation qui dure 5 s pour une puissance de lampe de 0.3 mW.cm^2 à 240 nm. Le wafer, recuit à 130 °C pendant une minute, est ensuite plongé dans le développeur MF-CD-26 pendant 30 s et immédiatement rincé à l'eau désionisée de manière à stopper le développement. Pour l'insolation, l'une des étapes les plus délicates, on vérifie que les motifs empreints dans la résine sont précisément définis, et correspondent exactement aux motifs du masque. Il est également important de vérifier que les coins des électrodes ne sont pas arrondis à cause d'une sur-insolation.
Cette étape achevée, on peut passer à la métallisation du wafer dans un évaporateur à canon à électron (on utilise un évaporateur de marque *Plassys*). L'échantillon est introduit dans l'évaporateur, et lorsque le vide atteint 10^{-6} mbar, on commence à évaporer le métal souhaité. Le choix de la première couche qui permet l'adhésion des électrodes au SiO_2 est primordial : si le matériau ne résiste pas à haute température, il migrera sur toute la surface lors de l'étape de CVD (voir paragraphe suivant) et la croissance des nanotubes en sera affectée. On choisit en général une première couche de molybdène, un élément réfractaire, qui adhère bien au SiO_2. On l'évapore entre 0.01 et 0.20 nm.s^{-1} et on dépose entre 5 et 10 nm. La deuxième couche, constituée de platine, résiste bien aux fortes températures. Elle est évaporée entre 0.01 et 0.30 nm.s^{-1}.
Le dépôt métallique terminé, on passe à l'étape de *lift-off* en plongeant le wafer dans un bain d'acétone. On peut accélérer le processus de *lift-off* par un bain d'ultra-sons. Il ne faut pas craindre de monter en puissance ultra-son : soit les motifs se décollent et cela veut dire que la lithographie n'était pas assez robuste pour les étapes suivantes, auquel cas on recommence le procédé, soit les motifs adhèrent bien et on obtient un wafer complet contenant une centaine d'échantillons tels que celui présenté à la figure 3.4(a).
Il est important de bien nettoyer le wafer après l'étape de *lift-off :* on utilise un bain d'isopropanol (IPA) sous ultra-son suivi d'un plasma oxygène de 2 minutes. On peut alors faire un

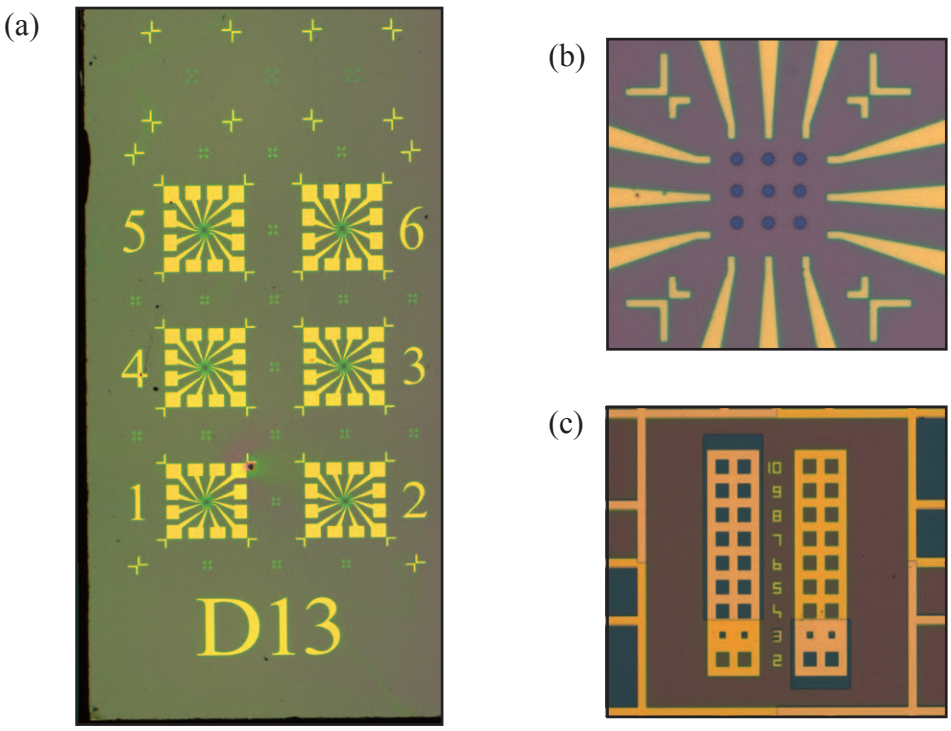


FIGURE 3.4 – **Photographies des puces. (a)** Photographie d'un échantillon lithographié comprenant 6 puces de 12 électrodes. L'alignement avec le masque d'implantation des catalyseurs a été réalisé. **(b)** Photographie de la zone de travail de la puce 6. Les 4 marques en forme de croix servent à l'alignement ultime lors de l'étape de lithographie électronique. Les plots de catalyseurs ont été empreints dans la résine et n'attendent plus que d'être remplis. **(c)** Superposition de la première marque d'alignement, lithographiée et de couleur jaune, et de celle du deuxième niveau, empreinte dans la résine, couleur bleu foncé.

deuxième niveau de lithographie si besoin est. Pour cela, on alignera le wafer avec le masque dans l'aligneur MJB3, grâce aux marques d'alignement présentées aux figures 3.3(c), (d) et (e) et 3.4(c).

La versatilité du procédé et la propreté du wafer après le *lift-off* sont les principaux avantages de la mono-couche. Néanmoins, si l'on regarde attentivement le dépôt, on s'aperçoit parfois que, lors du *lift-off*, une partie du métal reste accrochée sur le contour supérieur des électrodes : il apparait un profil en "dents de scie" (voir figure 3.5(a)) dû aux flancs de résine légèrement obliques après développement. Lors du *lift-off*, le métal se déchire en deux parties : la première s'évacue dans le solvant et la seconde reste accrochée au dépôt métallique, voir figure 3.5(c) et (d). La taille de ces collerettes peut atteindre jusqu'à 100 nm, et un effet d'ombre risque de poser problème lors de la reprise de contact par lithographie électronique.

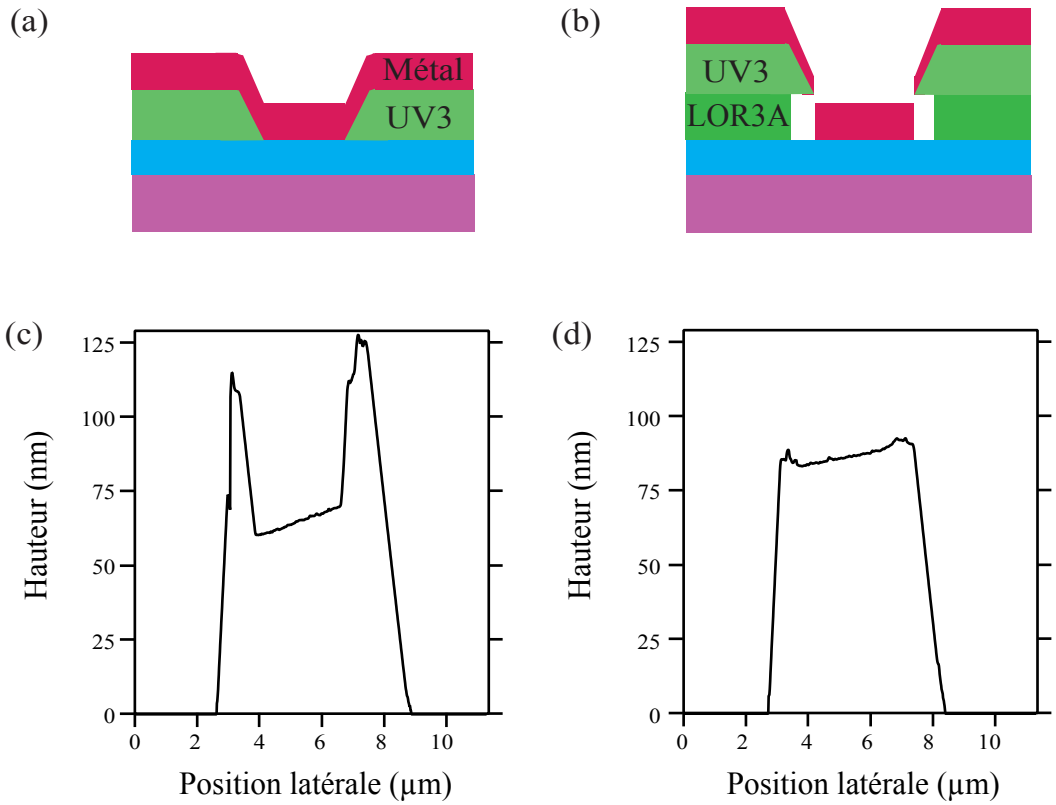


FIGURE 3.5 – **Dépôt sur mono-couche et bi-couche.** **(a)** Schéma caricatural du dépôt métallique sur mono-couche. Le métal forme un film continu qui, lors du *lift-off*, va se déchirer. **(b)** Avec une sous-couche plus développée, le film métallique n'est plus continu et le *lift-off* ne pose plus alors aucun problème. **(c)** Profils d'une électrode lithographiée avec la recette mono-couche, **(d)** avec la recette bi-couche.

La bi-couche

La bi-couche de résine élimine ces "dents de scie" et on obtient ainsi un profil très propre, voir figure 3.5(b). En effet, la couche inférieure, beaucoup plus sensible au développeur, assure une bonne séparation entre le métal déposé sur la surface du wafer et sur celle de la résine. Après avoir nettoyé le wafer, on étale une première résine appelée LOR 3A (*lift-off resist*), avec une vitesse de 2000 tr.min^{-1} pour une accélération de 2000 tr.min^{-2} si l'on souhaite 400 nm d'épaisseur. Ensuite, on suit le même procédé que précédemment, seule la dernière étape diffère : une fois l'UV3 et le métal délaqués de la surface, il est nécessaire de plonger le wafer dans un bain de PG Remover à 85$^{\circ}C$ pendant 1 heure, afin de dissoudre la couche de LOR3A. Les étapes de cette recette sont rappelées au tableau 3.1.

	étape	technique utilisée	paramètres
1	nettoyage du wafer	plasma oxygène (RIE)	2 min
2	étalement de LOR 3A pour une épaisseur de 400 nm	tournette	v : 2000 tr.min^{-1}, a : 2000 tr.min^{-2}, t : 30 s
3	cuisson	plaque chauffante	1 min à 170 °C
4	étalement de UV3	tournette	v : 4000 tr.min^{-1}, a : 2000 tr.min^{-2}, t : 30 s
5	cuisson	plaque chauffante	1 min à 130 °C
6	insolation	aligneur dUV MJB3	5.5 s à 0.3 mW.cm^{-2}
7	recuisson	plaque chauffante	1 min à 130 °C
8	développement	MF-CD-26	30 – 40 s
9	neutralisation du développeur	eau DI	1 min
10	dépôt de la couche d'accroche métallique	évaporateur à canon à électron PLASSYS	7 nm de Mo à 0.1 nm.s^{-1}
11	dépôt de la couche métallique principale	évaporateur à canon à électron PLASSYS	70 nm de Pt à 0.1 nm.s^{-1}
12	*lift-off*	acétone	10 min à 1 h, on peut l'assister par ultra-son à 80% de la puissance maximum.
13	dissolution de LOR3A	PG-Remover	1 h à 80 °C
14	rinçage	acétone et isopropanol	1 min de chaque sous la pissette
15	séchage	azote sec	wafer posé sur du papier absorbant, pistolet à la verticale du wafer, ne pas toucher le wafer avec des pinces
16	nettoyage	plasma oxygène (RIE)	10 min

TABLE 3.1 – **Recette de la lithographie optique**. Il est nécessaire de suivre les étapes sur fond blanc pour la recette mono-couche et d'y inclure celle sur fond bleu pour obtenir la recette bi-couche.

3.3 Obtention des nanotubes sur la surface

Les nanotubes sont les éléments clefs du dispositif. Il est donc crucial de les obtenir de bonne qualité, sous forme de tube unique et si possible à paroi unique. Nous avons suivi principalement deux stratégies. La première consiste à déposer les nanotubes sur la surface grâce à des suspensions et la deuxième à faire croitre les nanotubes directement sur la surface à partir de catalyseurs par une technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor Deposition*)

3.3.1 Par dépôt de nanotubes en suspension

Nous avons pu obtenir des nanotubes synthétisés par décharge d'arc à la *Rice* University du Texas. Ces nanotubes se présentent initialement sous la forme d'une poudre noire.

Dispersion en solution aqueuse

Dans la première méthode utilisée, on crée une émulsion pour disperser les nanotubes. On introduit les nanotubes dans une solution aqueuse contenant un surfactant, le SDS (Sodium Dodecyl Sulfate). Le mélange soumis aux ultra-sons (à puissance minimale pour ne pas «casser» les nanotubes ou créer des défauts), produit une solution homogène de couleur plus ou moins foncée selon la concentration en nanotubes. Le surfactant enrobe chaque nanotube, les empêchant ainsi de former des fagots par interaction π/π. Les solutions les plus stables sont obtenues avec une dilution contenant un pour cent en masse de SDS. Mais avec cette méthode, le surfactant persiste même après rinçage des nanotubes, voir la figure 3.6(a).

Dispersion en solution organique

La deuxième méthode ne nécessite pas de surfactant, on dissout les nanotubes dans le dichloroéthane. Ce solvant, hautement toxique, doit absolument être manipulé sous hotte aspirante. Une goutte d'émulsion de nanotubes est déposée sur la surface. Celle-ci est ensuite rincée à l'IPA puis séchée grâce à un flux d'azote. Les nanotubes sont alors adsorbés à la surface de manière aléatoire. La figure 3.6(b) est la micro-graphie MEB d'un tel dépôt. Cependant, la faible stabilité de cette solution dans le temps présente un inconvénient majeur : très vite, des fagots se forment.
Ces deux techniques de dépôt par solution ont rapidement été mises de côté au profit de la méthode CVD présentée ci-après. En effet, la nécessité de recréer les suspensions régulièrement à cause de leur instabilité rend ces méthodes peu reproductibles. De plus, les ultra-sons altèrent facilement la qualité des nanotubes.

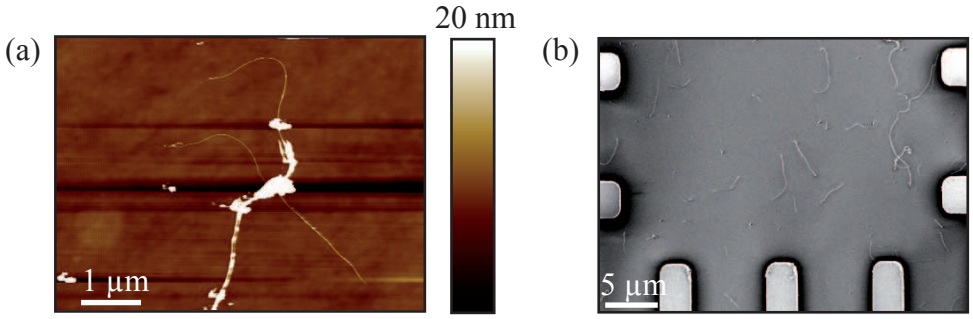


FIGURE 3.6 – **Dépôt de nanotube à partir d'une suspension. (a)** Topographie par AFM d'un dépôt de nanotube en suspension avec des surfactants. Lorsque la surface n'est pas suffisamment lavée à l'eau, on observe des résidus épais (quelques dizaines de nanomètres). **(b)** Micrographie MEB d'un dépôt de nanotube en suspension dans du dichloroéthane.

3.3.2 Par croissance CVD

Le procédé de CVD résulte de la décomposition de gaz précurseurs à la surface de catalyseurs déposés sur le substrat. La température de synthèse dépend fortement de la nature du gaz carboné précurseur à craquer. Nous utilisons le méthane qui se décompose au-dessus de 750°C, libérant ainsi le carbone qui vient alors réagir à la surface du catalyseur pour former les nanotubes. Une partie du carbone peut néanmoins former une couche amorphe qui est nettoyée par injection d'hydrogène dans la chambre. Les catalyseurs sont formés de nanoparticules de fer/molybdènes (produits par la compagnie "First Nano") ou fer/ruthénium ("faits maison" et développés par Jean-Pierre Cleuziou et Ngoc-Viet Nguyen) précipités dans les pores d'une matrice d'alumine en suspension dans du méthanol.

Dépôt des catalyseurs

La surface de l'échantillon, à nouveau recouverte de résine, est insolée suivant les étapes 1 à 9 de la recette bi-couche. Lors de l'étape d'insolation, on utilise un masque présenté à la figure 3.3, dont les motifs sont des carrés de $3\,\mu$m$*3\,\mu$m situés au centre de la zone de travail. Ces plots, une fois révélés dans la résine, sont remplis par des catalyseurs. On utilise pour ce faire la tournette, dont le paramètre de vitesse radiale définit la quantité de catalyseur déposée. La méthode est résumée à la figure 3.2. La résine est ensuite délaquée. La figure 3.7 montre le résultat après le dépôt.

Conditions de croissance

Le catalyseur déposé et le four à une température de 750°C, l'échantillon est introduit dans la chambre à réaction, voir figure 3.8. Il est alors soumis à un flux d'hydrogène à $0,7\,\mathrm{L.min^{-1}}$

	étape	technique utilisée	paramètres
1	nettoyage du wafer	plasma oxygène (RIE)	2 min
2	étalement de LOR 3A, pour une épaisseur de 1 μm	tournette	v : 1000 tr.min^{-1}, a : 1000 tr.min^{-2}, t : 30 s
3	recuit	plaque chauffante	1 min à 170 °C
4	étalement de UV3	tournette	v : 4000 tr.min^{-1}, a : 2000 tr.min^{-2}, t : 30 s
5	recuit	plaque chauffante	1 min à 130 °C
6	insolation avec le masque des catalyseurs	aligneur dUV MJB3	5.5 s à 0.3 mW.cm^{-2}
7	recuit	plaque chauffante	1 min à 130 °C
8	développement	MF-CD-26	30-40 *s*
9	neutralisation du développeur	eau DI	1 min
10	retrait de l'UV3	IPA	1 min
11	dépôt d'une goutte de catalyseur en suspension dans MeOH	tournette	v : entre 2000 tr.min^{-1} et 6000 tr.min^{-1}, a : 1000 tr.min^{-2}, t : 30 *s*
12	recuit	plaque chauffante	1 min à 120 °C
13	*lift-off*	PG-Remover	1 h à 80 °C
14	rinçage	acétone et isopropanol	1 min de chaque sous la pissette
15	séchage	azote sec	
16	nettoyage	plasma oxygène (RIE)	10 min

TABLE 3.2 – **Recette pour le dépôt de catalyseur en suspension.**

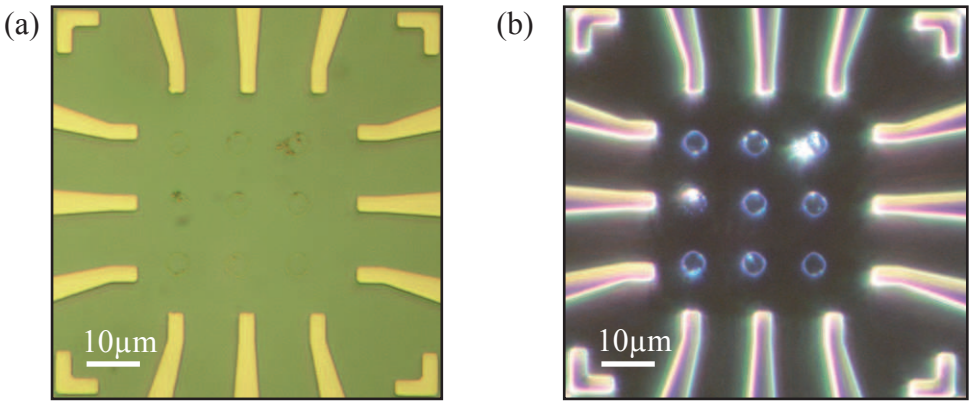


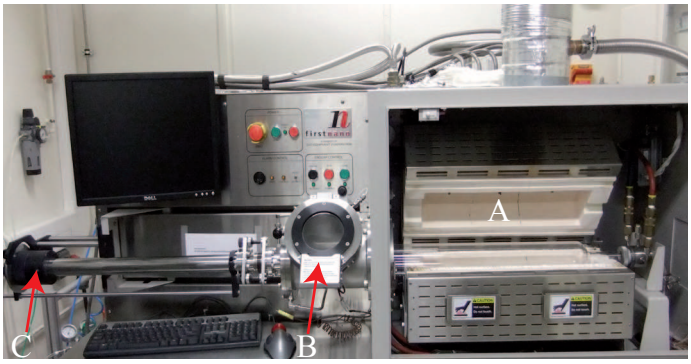
FIGURE 3.7 – **Les plots de catalyseurs. (a)** Photographie des plots de catalyseur en champ clair. **(b)** Photographie en champ sombre. Lorsque les plots ne sont pas remplis, le catalyseur forme une couronne.

et de méthane à $1,2\,\mathrm{L.min^{-1}}$. Après 10 minutes, l'échantillon est retiré du four. Ces conditions de croissance ont été mises au point par Ngoc-Viet Nguyen à l'Institut Néel. Elles permettent d'obtenir des nanotubes de carbone simple paroi et peu recouverts de carbone amorphe. La figure 3.9 présente le spectre Raman d'un nanotube à paroi unique synthétisé de cette manière. Le dépôt des catalyseurs est une étape clef du processus de fabrication : si la croissance est trop dense, les nanotubes créent des courts-circuits entre les dispositifs, si elle est trop clairsemée, le nombre de jonctions réalisées s'avère insuffisant, compte tenu du faible taux de réussite (50% seulement des dispositifs réalisés sont fonctionnels). De plus, si très peu de catalyseurs ont été déposés sur la surface, on obtient seulement quelques tubes et ils sont droits et longs, voir figure 3.10. Au fur et à mesure que la densité de catalyseur augmente, le nombre de nanotubes augmente, mais on les voit aussi se courber pour former des boucles. Par ailleurs, si plusieurs nanotubes se rencontrent, ils peuvent former un fagot inutilisable pour des dispositifs.

3.4 Lithographie électronique

3.4.1 Principe général

Le principe de la lithographie électronique est analogue à celui de la lithographie optique. L'insolation de la résine s'effectue par un faisceau d'électrons focalisés dans un MEB. Celui-ci est alors défléchi, grâce au boîtier de contrôle de la compagnie *RAITH*, de manière à reproduire sur la résine un motif dessiné sur logiciel. La limite de résolution est de quelques dizaines de



A: élément chauffant du four

B: sas d'introduction d'échantillon

C: système de transfert magnétique

FIGURE 3.8 – **Four à CVD**. L'échantillon est introduit dans le sas et déposé sur le bout d'une canne. Celle-ci peut ensuite être actionnée en déplaçant un aimant le long d'un guide, ce qui permet d'introduire l'échantillon dans le four déjà chaud (technique dite de "*hot load*").

nanomètres, contre quelques centaines de nanomètres en lithographie optique.

3.4.2 Repérage des nanotubes et préparation de l'insolation

Une fois les nanotubes déposés ou synthétisés sur la surface, on les repère précisément par rapport aux électrodes grâce au MEB *LEO1530* de Nanofab. On utilise une tension d'1 kV de manière à sonder la surface de l'échantillon. On procède à une sélection rigoureuse : on ne garde que les portions de nanotubes rectilignes présentant un aspect homogène (sans granulosité).
On vient ensuite superposer les photos avec les motifs du masque optique et on dessine les électrodes fines liant les électrodes grossières au nanotube. La figure 3.11 montre ce traitement. Le fichier correspondant est alors chargé dans le programme *ELPHY* du MEB.

3.4.3 "Recette" d'insolation

L'échantillon, qui comprend les 6 puces présentées à la figure 3.3, est enduit d'une résine électrosensible, le PMMA 2% (*PolyMethyl MetAcrylate*) cuit 2 min à 180 °C. Il est possible de cuire plus longtemps afin d'augmenter la résolution de la lithographie, mais le *lift-off* n'en sera que plus difficile. L'échantillon est inséré dans le MEB, réglé de manière à ce que l'alignement soit automatique. En effet, le MEB est programmable de façon à ce qu'il vienne automatiquement s'aligner sur une des 6 puces.
Cette procédure a été développée par Thierry Crozes de Nanofab et on peut en trouver un tutoriel à l'adresse suivante : `http://nanofab.neel.cnrs.fr/spip.php?rubrique39`.
Les croix de positionnement présentées à la figure 3.3 (a) et (b) sont des repères que le MEB vient scanner de manière à se positionner. Cette routine achevée, l'insolation est lancée sur l'une des puces à travers un diaphragme de $7,5\,\mu$m pouvant balayer un champ de $100\,\mu$m ; le motif insolé correspond au dessin précédemment chargé dans le logiciel *ELPHY*. Puis, la procédure d'alignement est de nouveau lancée pour se positionner sur une autre puce. La dose

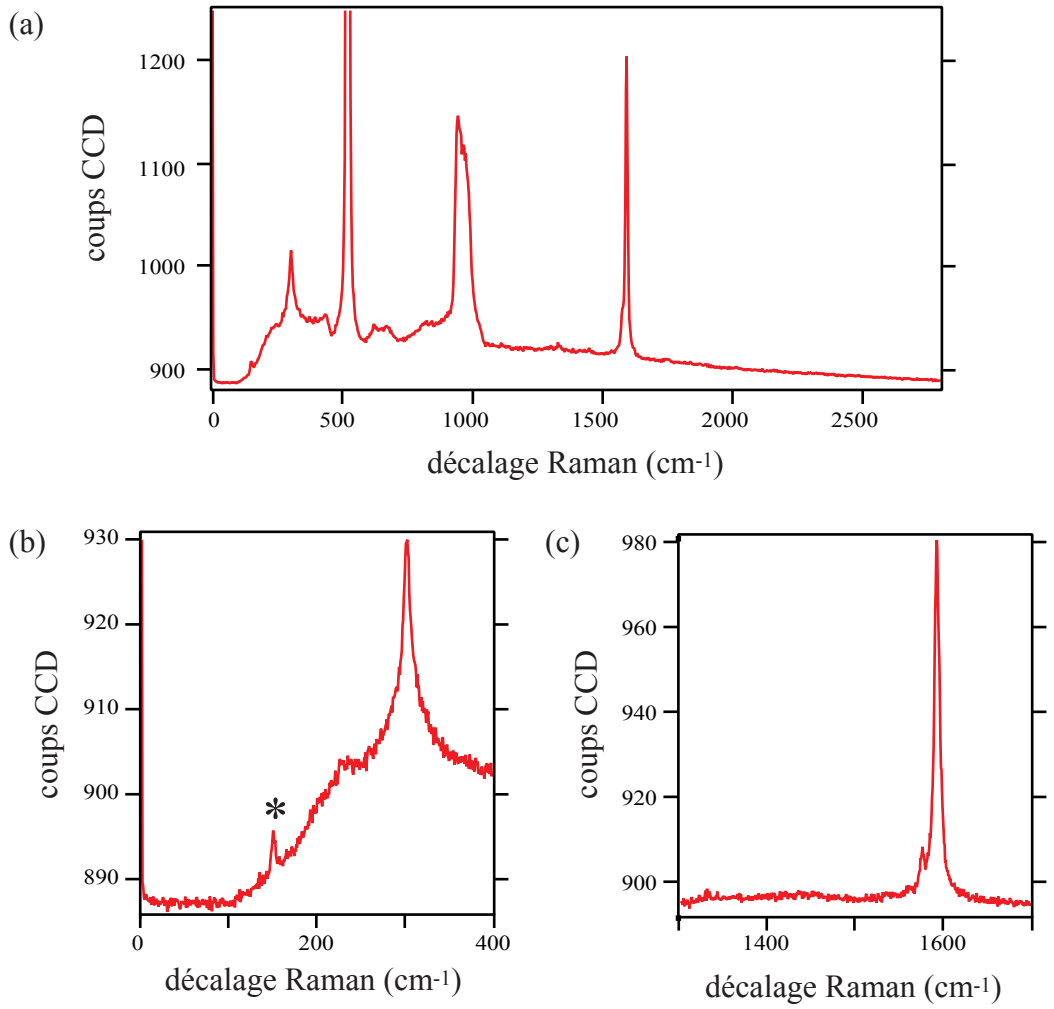


FIGURE 3.9 – **Spectre de décalage Raman réalisé sur un nanotube mono-paroi dans le rouge (633 nm)avec un réseau comprenant** 600 **pas.mm**$^{-1}$ **pour (a) et** 1800 **pas.mm**$^{-1}$ **pour (b) et (c). (a)** Les pics compris entre 300 cm^{-1} et 950 cm^{-1} correspondent au signal du silicium. Les autres résonances (1600 cm^{-1} et 150 cm^{-1}) correspondent au nanotube. **(b)** Le pic marqué d'un astérisque correspond au mode dit de respiration radiale du nanotube (*RadialBreathingMode*). Il donne une information directe sur le diamètre du nanotube (ici 1, 65 nm). **(c)** Le double pic correspond à la bande dite G du nanotube. Elle donne une information sur la chiralité et donc sur la structure électronique. La forme du double pic laisse à penser que nous avons à faire à un nanotube semi-conducteur. De plus, il est important de noter l'absence de la bande dite D autour de 1350 cm^{-1}, caractéristique des défauts et du carbone amorphe.

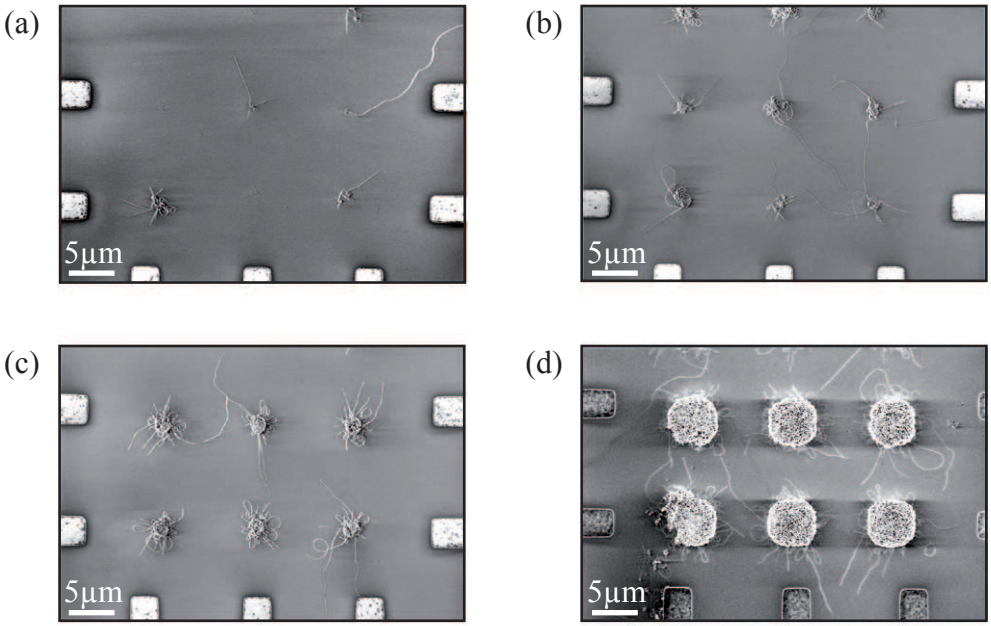


FIGURE 3.10 – **Influence de la densité de catalyseurs. (a)** Très faible densité de catalyseurs. On obtient un tube utilisable en moyenne par plot. **(b)** Faible densité. On a deux fois plus de tubes utilisables en moyenne. **(c)** Densité moyenne. On constate que des tubes commencent à former des boucles. **(d)** Densité forte. La majorité des nanotubes bouclent directement sur le plot de catalyseur. La densité de tubes sur la surface devient trop importante pour lithographier des électrodes sans créer de courts-circuits.

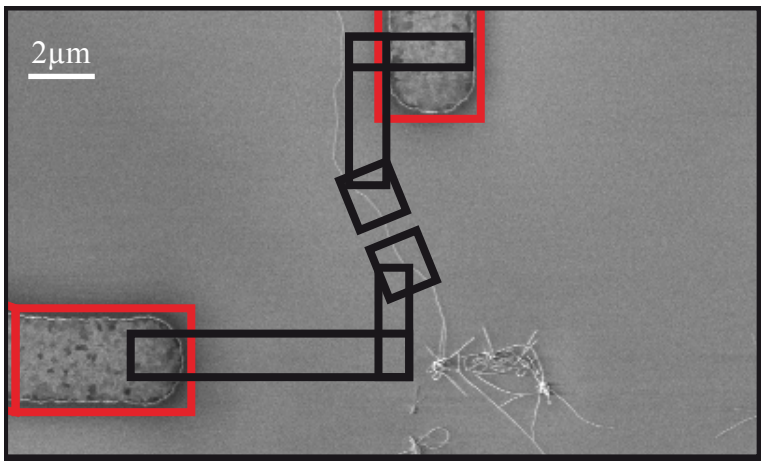


FIGURE 3.11 – **Préparation de l'insolation.** Le calque du masque optique, en rouge, est superposé aux électrodes grossières de la photo MEB. Le nanotube est alors relié à celles-ci par des polygones réalisés par lithographie électronique.

	étape	technique utilisée	paramètres
1	étalement de PMMA 2%, pour une épaisseur de 110 nm	tournette	v : 2000 tr.min^{-1}, a : 2000 tr.min^{-2}, t : 60 s
2	recuit	plaque chauffante	2 min à 180 °C
3	insolation	MEB JEOL1530	220 μC.cm^{-2}
4	développement	MIBK/IPA 1 :3	35 s
5	neutralisation du développeur	IPA	1 min
6	métallisation au Paladium	évaporateur à canon à électron PLASSYS	40 nm de Pd à 0.4 nm.s^{-1}
7	*lift-off*	acétone	1 h à 45 °C
8	rinçage	acétone et isopropanol	1 min de chaque sous la pissette
9	séchage	azote sec	

TABLE 3.3 – **Recette de la lithographie électronique.**

d'insolation utilisée est de 220 $\mu C.cm^{-2}$ avec une tension d'accélération de 20 kV. La résine est développée à l'aide d'un mélange (1 : 3) de méthyl-isobutyl-kétone (MIBK) et d'IPA pendant 35 s. L'échantillon est ensuite métallisé par du palladium évaporé à 0.4 nm.s^{-1}. Finalement, on procède au *lift-off* avec de l'acétone chauffé à 45 °C. Ces étapes sont résumées à la figure 3.3 et le résultat est présenté à la figure 3.12.

3.5 Développement de grilles locales pour jonctions normales et nano-SQUID

Il a été envisagé à la fin de cette thèse d'avoir recours à des grilles locales sur nos dispositifs hybrides pour des raisons que je développerai dans les perspectives. Ce travail de lithographie a aussi été utilisé pour la fabrication de nano-SQUID dans un autre projet.

Insérer des électrodes d'une centaine de nanomètres dans une jonction de 200 nm est un défi technique, notamment à cause des effets de proximité bien connus en lithographie électronique. Grâce à l'aide de Thierry Crozes de Nanofab, j'ai pu développer des dispositifs multi-terminaux tels que des jonctions contenant plusieurs grilles latérales ou des nano-SQUIDs. La préparation de la lithographie est similaire à celle mentionnée précédemment, mais on utilise des doses différentes lors de l'insolation de motifs fins. Afin de trouver la bonne dose, on insole une matrice de motifs en augmentant progressivement la dose. Une fois la lithographie terminée,

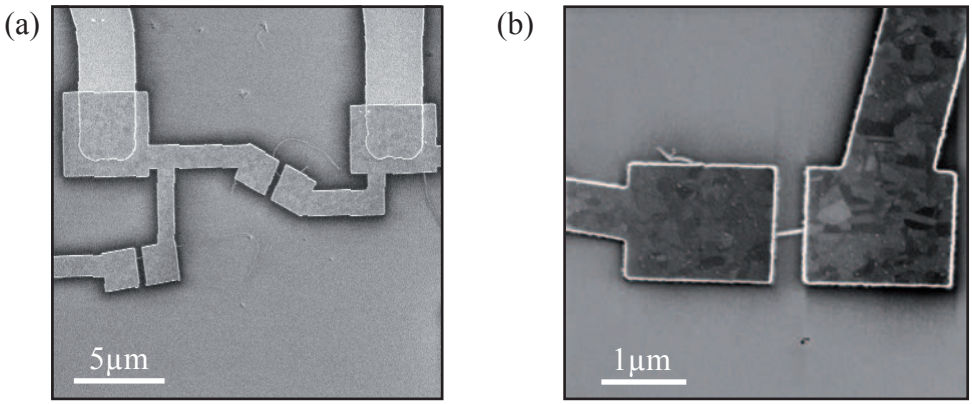


FIGURE 3.12 – **Micrographie MEB de plusieurs jonctions à nanotube. (a)** La lithographie électronique permet de relier les nanotubes aux électrodes grossières (les plus pâles sur la micrographie). **(b)** Les deux électrodes recouvrent le nanotube de part et d'autre.

la dose optimale correspond au motif le mieux lithographié. La figure 3.13 donne un exemple d'une telle matrice pour des motifs nano-SQUIDs à jonctions Josephson courtes.
On utilise la même méthode pour des jonctions normales. L'insolation des électrodes source et drain se fait à $210\,\mu C.cm^{-2}$, celle des grilles latérales se fait entre $260\,\mu C.cm^{-2}$ et $290\,\mu C.cm^{-2}$. Au-delà du choix de dose, un autre problème se pose : l'alignement par rapport au tube. En effet, si l'on souhaite que les grilles soient efficaces, il est nécessaire qu'elles soient le plus proche possible du nanotube. Il est donc primordial de porter une grande attention au repérage des nanotubes par rapport aux électrodes pour que l'alignement soit le plus juste possible (voir figure 3.13(e)).

3.6 Recuit des échantillons

Le recuit sous atmosphère inerte nous a permis deux améliorations importantes : nettoyer la surface de l'échantillon et améliorer la transparence des contacts.

3.6.1 Nettoyage du PMMA résiduel

Après avoir subi les étapes nécessaires à la lithographie, les nanotubes sont recouverts de résidus de PMMA qui ne se sont pas dissous lors du *lift-off*. On souhaite cependant avoir une surface de tube aussi propre que possible pour procéder au greffage par interaction π, des aimants moléculaires $TbPc_2^*$. Deux solutions ont été envisagées pour retirer le PMMA résiduel.

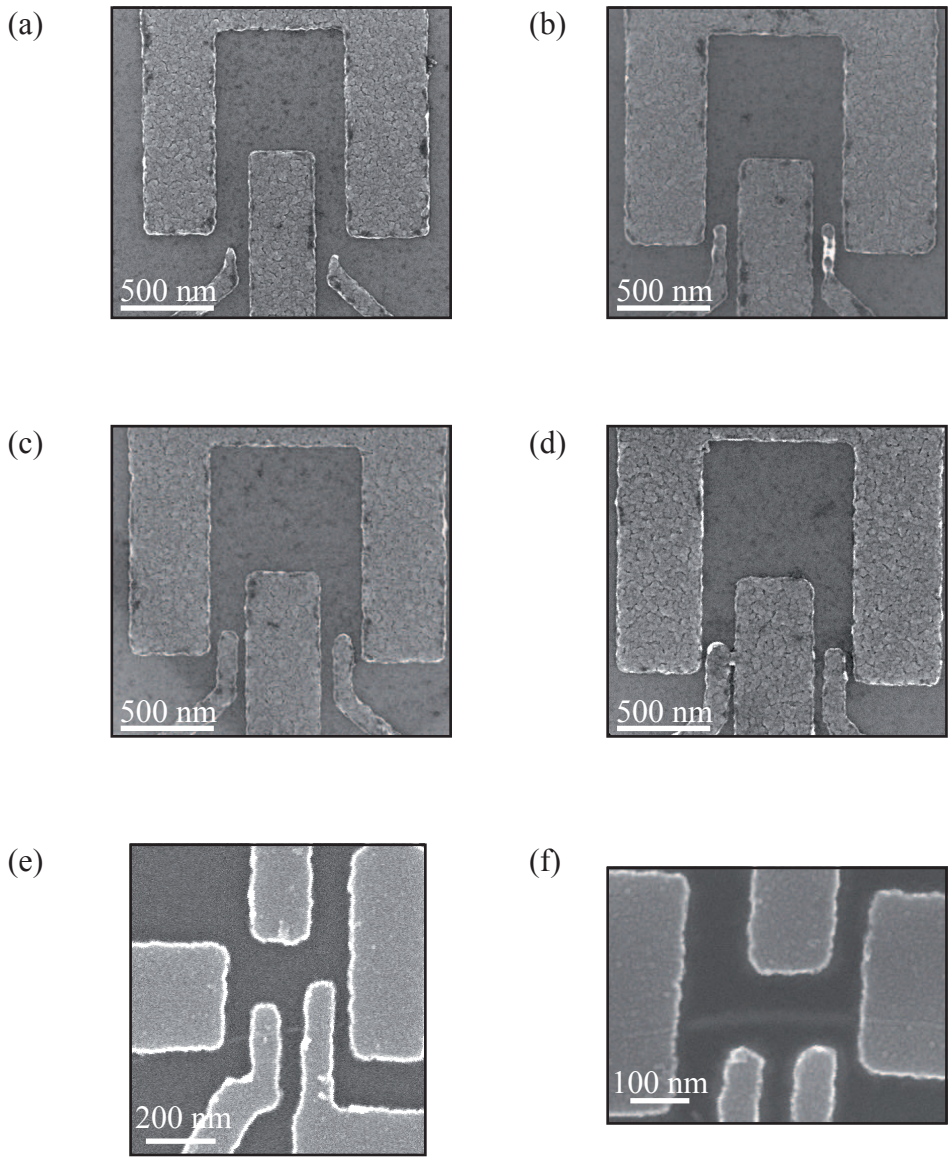


FIGURE 3.13 – **Lithographie de nano-SQUIDs et de grilles locales.(a)** Micrographie MEB de motifs nano-SQUIDs lithographiés avec différentes doses d'insolation. Avec $260\,\mu C.cm^{-2}$, les grilles locales ne sont pas du tout sorties, **(b)** avec $270\,\mu C.cm^{-2}$, les grilles locales ne sont pas nettes, à cause d'une dose d'insolation trop faible, **(c)** avec $280\,\mu C.cm^{-2}$, les grilles locales sont nettes et légèrement arrondies aux extrémités ce qui est le signe d'une légère sous-insolation, **(d)** avec $290\,\mu C.cm^{-2}$ les grilles locales sont en courts-circuits avec la boucle du SQUID à cause des effets de proximité.**(e)** Lithographie d'une jonction nanotube multi-terminale. Les grilles sont désalignées par rapport au tube : les deux grilles du bas recouvrent le nanotube. **(f)** Alignement correct par rapport au tube : chacune des grilles est à moins de 100 nm du nanotube.

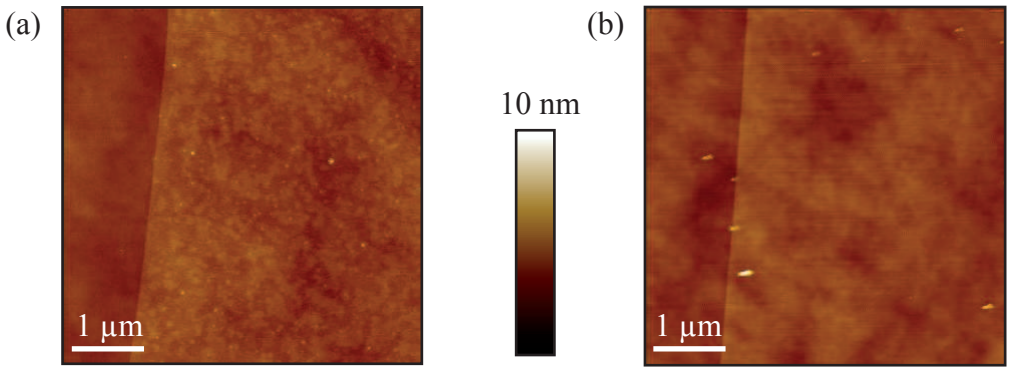
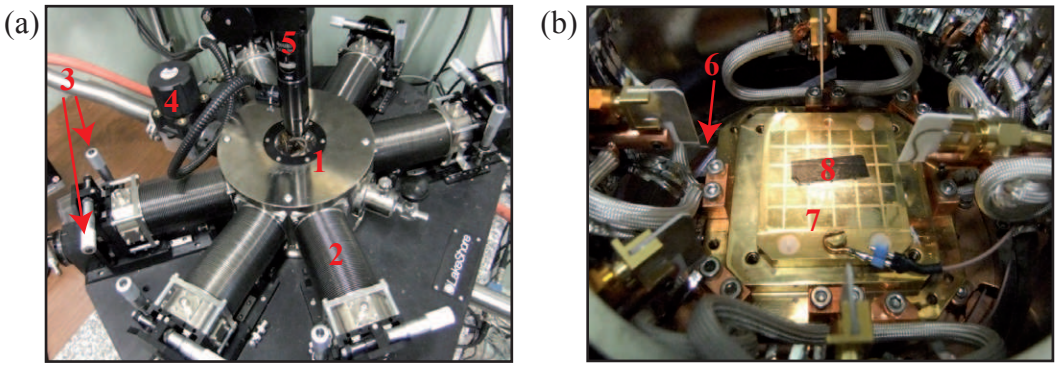


FIGURE 3.14 – **Effet du recuit sur les résidus de PMMA. (a)** Feuillet de graphène après lithographie et avant recuit. **(b)** Même feuillet qu'en (a) après recuit sous argon.

La première consiste à insoler à nouveau l'échantillon avec un faisceau d'électrons et de développer dans du MIBK pur. Cependant, il a été montré qu'une irradiation d'électrons à 20 kV crée des défauts dans la structure du nanotube [75, 76] ; nous avons donc abandonné cette idée. La deuxième solution consiste à insérer l'échantillon dans une chambre sous atmosphère de gaz chaud. Les composants du gaz viennent alors réagir mécaniquement avec les résidus de polymère, ce qui a pour effet de nettoyer la surface.
Nous avons en premier lieu testé cette idée avec un morceau de graphène qui permet une caractérisation par AFM sur une zone étendue. L'échantillon de graphène subit le processus de lithographie décrit à la figure 3.12, puis il est inséré dans un four chauffé à $300^{\circ}C$ sous 1 bar d'argon pendant 30 min. Les figures 3.14 sont deux topographies par AFM du feuillet de graphène après lithographie, avant (a) et après (b) le traitement thermique. Nous remarquons que la surface du graphène est rugueuse et comporte de multiples tâches avant le recuit. Ces taches disparaissent une fois le traitement réalisé et le graphène épouse de nouveau la rugosité due à la silice. Ce résultat montre clairement que la résine a été nettoyée grâce au recuit sous argon. Nous avons essayé différents paramètres, mais il ne semble pas nécessaire d'augmenter la durée et la température du recuit. Nous procédons de même avec les nanotubes et on observe que l'effet du recuit ne se limite pas au nettoyage de surface, il diminue également la résistance des contacts métal/nanotube.

3.6.2 Amélioration des contacts

On mesure la résistance à travers les jonctions à nanotube, à température ambiante, grâce à un testeur sous pointe de la compagnie *Lakeshore* modèle TTPX dont deux photographies sont présentées à la figure 3.15. Cet appareil est simple d'utilisation et on peut y introduire une grande quantité d'échantillons. Grâce à un adhésif conducteur, ceux-ci sont collés à une plaque



1: Chambre de test
2: Bras mécanique à ressort
3: Micro-contrôleurs
4: Vanne de contrôle du pompage
5: Caméra focalisée sur 8
6: Pointe
7: Support métallique
8: Adhésif carbone

FIGURE 3.15 – **Station de test sous pointe. (a)** Photographie de l'ensemble du dispositif. **(b)** Photographie de l'intérieur de la chambre de test.

métallique dont on contrôle le potentiel par rapport à la masse du testeur. On applique donc le potentiel que l'on désire à la grille arrière de l'échantillon.
Deux pointes sont ensuite positionnées sur les plots de soudure d'une jonction dont on mesure la conductance en fonction de la tension de grille, grâce à l'automate *Adwin* qui sera présenté à la section 4.2.2. La figure 3.16 (a) présente la conductance différentielle d'une jonction à nanotube semi-conducteur en fonction de la tension de grille arrière. On constate sur cette figure que l'hystérésis de grille est quasiment nulle : les courbes correspondantes aux tensions de grilles croissante et décroissante se superposent. Ceci est la signature d'un environnement électrostatique stable et d'un substrat de qualité.
Si l'on souhaite avoir une estimation rapide de la conductance des jonctions, on utilise une détection synchrone portable dont la limitation en courant de 20 nA permet de ne pas endommager les nanotubes. On relève la valeur de la conductance différentielle à $V_g = 0\,\mathrm{V}$, puis l'on procède au recuit et on mesure à nouveau la conductance différentielle à $V_g = 0\,\mathrm{V}$. Nous avons répété cette procédure sur une série de 64 jonctions. Le rapport des conductances avant et après recuit est reporté à la figure 3.16 (b). Le traitement thermique a clairement eu pour effet d'améliorer la transparence des contacts métal/nanotubes, en accord avec de nombreux travaux réalisés sur les transistors à nanotube [77, 78, 79].

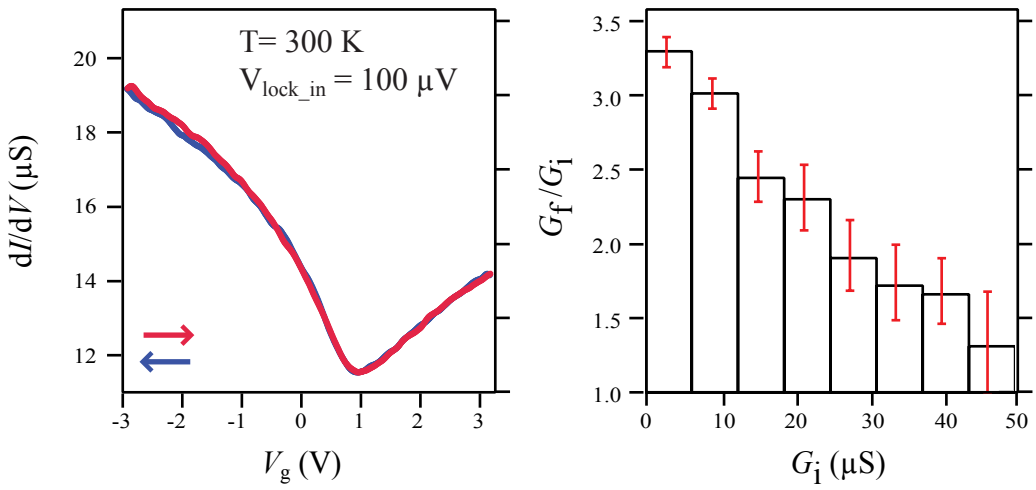


FIGURE 3.16 – **Influence du recuit sur les contacts. (a)** Caractéristique $G(V_g)$ d'un nanotube semi-conducteur, mesure réalisée en balayant la tension de grille de $-3\,\mathrm{V}$ à $+3\,\mathrm{V}$ et de $+3\,\mathrm{V}$ à $-3\,\mathrm{V}$, avec une vitesse de $10\,\mathrm{mV.s^{-1}}$. Les deux courbes se superposent, traduisant la bonne qualité de la grille. **(b)** Statistique des conductances de 64 jonctions avant (G_i) et après recuit (G_f). Chaque canal de l'histogramme correspond à 8 jonctions.

Chapitre 4

Mise en œuvre expérimentale

Nous voulons étudier le retournement d'aimantation d'un objet attaché à un nanotube de carbone par des mesures de transport électronique. J'ai montré dans le chapitre précédent comment avoir accès aux propriétés de transport d'un nanotube grâce aux techniques de lithographie. Nous allons maintenant nous intéresser à la manière dont on attache les aimants moléculaires à la surface de nanotube. Il existe une grande quantité de méthodes différentes pour parvenir à fonctionnaliser des nanotubes par des groupements chimiques. On peut distinguer principalement deux types de stratégie : par liaison covalente ou par interactions Van der Waals. La première nécessite une chimie dure mettant en jeu des traitements par acides forts de manière à casser les doubles liaisons C-C du nanotube [80] pour créer des sites réactifs. La seconde tient plutôt de la chimie douce et ne nécessite aucune réaction chimique, mais une simple mise en contact des différents protagonistes [81]. Cependant, il n'est pas du tout trivial que les propriétés magnétiques soient conservées, une fois l'aimant moléculaire déposé. En effet, il a été montré par exemple que Mn_{12} perd ses propriétés magnétiques lorsque déposé sur de l'or [18] et il a fallu beaucoup d'efforts pour arriver à stabiliser une molécule comme Fe_4 sur une surface métallique [20]. Je vais principalement m'attacher, dans ce chapitre, à étudier les propriétés physico-chimiques des aimants moléculaires une fois déposés.
Je commencerai par présenter le greffage de la molécule de Fe_6 sur nanotube par liaison ionique. Cette étude n'ayant pas été concluante, je présenterai donc dans un deuxième temps, le greffage de la molécule $TbPc_2$ sur graphène, grâce à une interaction de type Van der Waals. Nous avons utilisé cette approche, beaucoup plus simple et ne nécessitant pas d'équipement lourd de chimie pour être mise en oeuvre. De plus, $TbPc_2$ donne lieu à un signal Raman très intense lorsque déposé sur du graphène, offrant un réel avantage pour une caractérisation structurelle. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des instruments qui nous ont permis de réaliser cette expérience. Toutes les mesures des chapitres suivants étant réalisées à très basse température ($< 1\,\mathrm{K}$), je présenterai le cryostat utilisé au cours de ce travail ainsi que par la description de la chaine de mesure qui a permis de caractériser les échantillons sous champ magnétique.

4.1 Greffage d'aimants moléculaires sur structure carbonée

4.1.1 Greffage de Fe_6 sur nanotube

On souhaite savoir si la molécule dite Fe_6 possède la capacité de se fixer sur un nanotube. Cette molécule a été synthétisée par Compain et al. à l'Institut Lavoisier à Versailles suivant le mode opératoire décrit dans la référence [83] qui présente aussi les propriétés magnétiques de Fe_6. Elle ne possède aucun ligand organique, mais est constituée d'une «coque» en oxyde de tungstène et d'un cœur où se situent les centres magnétiques. Elle n'a, à priori, pas de moyen pour s'accrocher. En revanche, en solution, cette molécule sous forme ionique avec une très forte charge négative peut s'accrocher au nanotube grâce à des interactions électrostatiques [82]. En effet, au pH où l'on travaille ($pH = 2$), le nanotube a une surface supposée protonée.
On commence par déposer des nanotubes sur une surface de silice (voir section 3.3) qui contient des électrodes grossières et des marqueurs (voir section 3.4). Les marqueurs servent à repérer les nanotubes avant immersion dans la solution fonctionnalisante et ensuite à les retrouver exactement afin de comparer. On prépare ensuite la solution de Fe_6. Pour cela, on dissout une quantité de Fe_6 dans une solution d'acide dichloroacétique tamponnée à $pH = 2$, de manière à obtenir une molarité de l'ordre de 10^{-3} mol.L^{-1}. La couleur de la solution, après agitation vigoureuse, est orange.
L'échantillon immergé dans la solution pendant quelques secondes puis rincé à l'isopropyl alcool (IPA) est enfin séché sous flux d'azote. Nous pouvons alors le caractériser par spectroscopie Raman et AFM.

Topographie par AFM de Fe_6 sur nanotube

L'AFM nous permet une caractérisation topographique de la surface du nanotube à laquelle on procède avant et après dépôt de molécules. Tout d'abord, les premiers essais montrent clairement qu'à cette forte concentration les molécules forment des agrégats, comme vu sur la figure 4.1 (a) et (b).
Il est difficile de diminuer la concentration de la solution, car les molécules ne sont pas stables en dessous de 10^{-4} mol.L^{-1}. On rince donc l'échantillon avec le solvant des molécules une fois le dépôt réalisé. Les figures 4.1 (c) et (d) sont des topographies AFM avant et après dépôt et rinçage d'un nanotube. On constate qu'il n'y a plus d'agrégats de molécules. L'expérience a été reproduite plusieurs fois et aucun agrégat n'a été décelé lorsque l'échantillon est rincé au DCA. On observe qu'une grande proportion des molécules est cependant greffée sur le nanotube.

Spectroscopie Raman de Fe_6 sur nanotube

Il est impossible d'avoir la certitude que ce que l'on détecte en AFM est bien une molécule. Une autre caractérisation est donc nécessaire. La microscopie Raman nous permet à travers les modes de vibrations des objets de reconnaître leur signature et leur interaction. Il serait

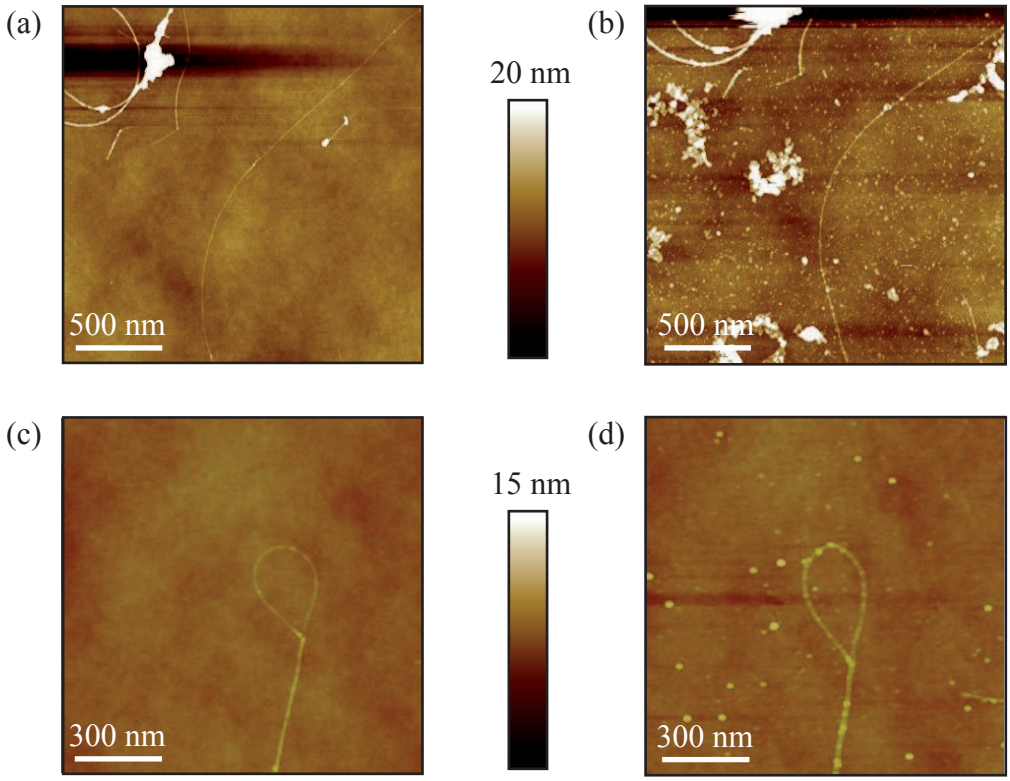


FIGURE 4.1 – **Fonctionnalisation de nanotubes par Fe_6. (a)** Topographie par AFM d'un nanotube sur la surface. **(b)** Topographie du même échantillon qu'en (a) ayant subi un dépôt de molécules. **(c)** Topographie par AFM d'un nanotube sur la surface. **(d)** Topographie du même nanotube recouvert de molécules.

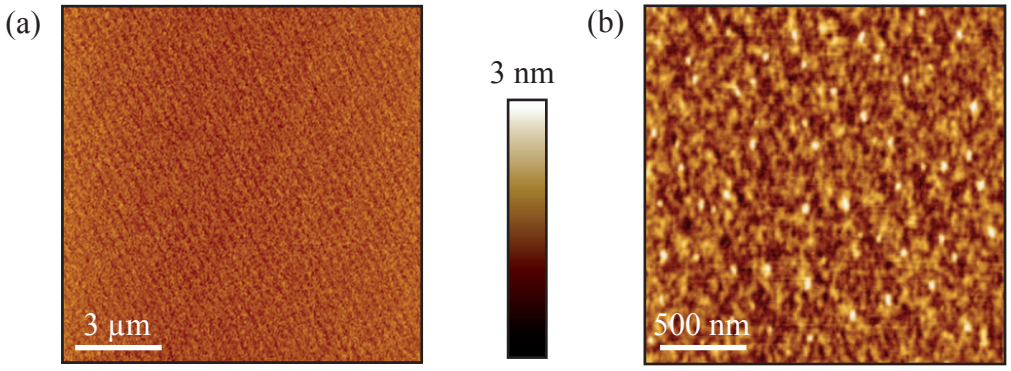


FIGURE 4.2 – **Sublimation de molécules sur saphir. (a)** Topographie par AFM d'une surface de saphir propre. **(b)** Topographie de la même surface après sublimation de Fe_6. Les points blancs correspondent à une épaisseur de quelques nanomètres d'épaisseur.

donc très utile de pouvoir cartographier ces échantillons de manière à observer sur les nanotubes l'empreinte de la molécule. De plus, les variations de fréquences dans les modes de vibrations des nanotubes de carbone apportent un élément de réponse quant à la manière dont les molécules se fixent. Malheureusement, les mesures par spectroscopie Raman, réalisées à l'Institut Néel par Manuel Lopes, ne nous permettent pas de confirmer la présence de la molécule Fe_6 sur le nanotube. En effet, la molécule ne donne plus de signal lorsqu'elle est déliée. Nous avons reproduit le test en déposant des molécules sur lame de verre recouverte d'une fine couche d'or ou sur du graphène afin d'utiliser les phénomènes d'amplification Raman à la surface de métaux. Nous n'avons toujours pas obtenu de signal Raman.

Dépôt par sublimation de Fe_6 sur saphir

Nous avons quand même testé une seconde méthode de dépôt qui est la sublimation de micro-cristaux grâce à un filament chauffé par effet Joule. Afin de pouvoir observer les molécules sur la surface, on choisit un substrat possédant le moins de rugosité possible, comme le saphir par exemple, voir figure 4.2 (a). Un morceau de substrat est ensuite enfermé dans une chambre dont on contrôle le vide ; il est positionné en vis à vis d'un filament de tungstène qui a été au préalable trempé dans une solution de Fe_6 à 10^{-3} mol.L^{-1}. Un courant traverse alors le tungstène permettant une sublimation des molécules déposées à sa surface. Le résultat est illustré à la figure 4.2 (b). On constate qu'après sublimation de Fe_6, de petits objets d'environ 2 nm d'épaisseur se retrouvent sur la surface.
Finalement, l'impossibilité de réaliser une caractérisation structurale de ces objets ne nous permet pas de conclure quant à la validité de la méthode de dépôt.

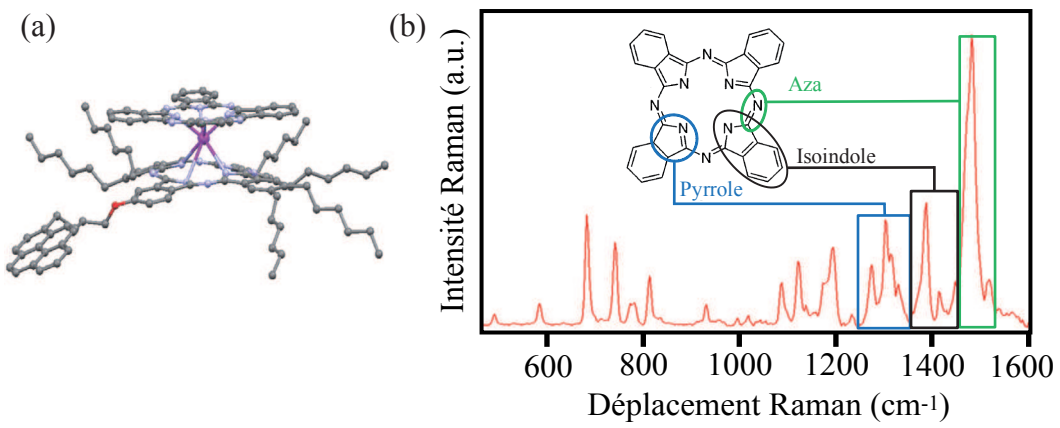


FIGURE 4.3 – **Caractéristiques Raman de $TbPc_2$. (a)** Illustration du complexe $TbPc_2^*$. Le terbium (violet foncé) est coordiné à 8 azotes (violet clair) en symétrie antiprisme à base carrée. Un groupe pyrène ainsi que 6 groupes aliphatiques sont ajoutés sur un des phtalocyanines. **(b)** Spectre Raman de la poudre de $TbPc_2^*$. La spectroscopie est réalisée dans le rouge (à 633 nm) et avec une intensité de 75 μW. La terre rare est très sensible vis-à-vis des trois groupements cerclés sur la représentation d'un phtalocyanine [85].

4.1.2 Greffage de $TbPc_2^*$ sur graphène et nanotube

Une seconde molécule a attiré notre attention : le complexe de Terbium bis-(phthalocyaninato) fonctionnalisé avec un groupe pyrène, qu'on notera $TbPc_2^*$ par la suite. Contrairement à Fe_6, ce complexe offre l'avantage d'être facilement détectable en spectroscopie Raman. Le magnétisme de cet objet est présenté à la section 1.3.2. Ce complexe, illustré à la figure 4.3(a), a été synthétisé par Svetlana Klyatskaya et Mario Ruben à l'Institut Technologique de Karlsruhe en Allemagne, voir la référence [84] pour le détail de la synthèse. Il est constitué de deux phtalocyanines coordinant un ion Terbium à l'état d'oxydation +3 ; la symétrie locale est antiprisme à base carrée, le terbium étant lié à 8 azotes . De plus, un groupe pyrène a été rajouté sur un des phtalocyanines, augmentant ainsi la capacité d'accroche sur les nanotubes. En effet, le pyrène et les phtalocyanines sont des systèmes conjugués ou système dits π, i.e. les électrons des orbitales p_z sont délocalisés sur toute la molécule, abaissant ainsi l'énergie du système. Les phtalocyanines sont donc très similaires aux nanotubes et au graphène du point de vue de la structure électronique, augmentant l'affinité entre ces systèmes.

Spectroscopie Raman sur poudre de $TbPc_2^*$

Les différentes spectroscopies Raman présentées dans cette section ont été réalisées dans le rouge à 633 nm car la molécule possède une très forte absorption à cette longueur d'onde, contrairement au vert où elle n'absorbe quasiment pas [85]. La puissance utilisée est inférieure à

80 μW pour des temps d'intégration de quelques minutes. En effet, si l'on augmente la puissance du laser au-delà de 300 μW, les molécules se désagrègent rapidement.
Les phtalocyanines comportent un certain nombre de groupements chimiques ayant chacun leurs propres modes de vibrations. Le spectre Raman rend compte de cela par la présence d'une multitude de résonances. Un spectre sur poudre de $TbPc_2^*$ est présenté à la figure 4.3(b) où est aussi schématisé un phtalocyanine. La terre-rare est sensible aux trois groupes qui sont surlignés. Une légère modification des vibrations correspondantes traduirait un changement dans l'environnement de la terre-rare et cela pourrait avoir des conséquences sur ses propriétés magnétiques.

Caractérisation de $TbPc_2^*$ déposée sur du graphène

Nous avons donc poursuivi cette étude par la fonctionnalisation du graphène [86]. Nous utilisons le graphène comme "cobaye" avant de transférer la technique de dépôt sur nanotube, car il possède l'avantage d'être beaucoup plus étendu spatialement que le nanotube et parce que ces deux formes allotropiques du carbone possèdent une structure électronique très similaire. Nous avons pu mener une étude complémentaire topographie AFM/ spectroscopie Raman résolue spatialement sur le système graphène/$TbPc_2^*$. L'AFM donne une information sur l'état de surface du graphène et la spectroscopie Raman offre une analyse physico-chimique des objets ainsi que de leur interaction. Le graphène exfolié a été produit par Andrea Candini (Institut de Nanoscience de Modena en Italie) ; Manuel Lopes (Institut Néel) a réalisé la spectroscopie Raman avec l'aide d'Antoine Reserbat-Plantey et j'ai procédé à la fonctionnalisation ainsi qu'aux mesures AFM qui sont présentées dans cette section.
Le graphène est exfolié sur un substrat de silicium dégénéré recouvert de 300 nm de SiO_2. Les feuillets de graphène sont repérés par microscopie optique. Nous procédons alors à la spectroscopie Raman et à un relevé topographique AFM des feuillets. Les molécules $TbPc_2^*$ sont dissous dans du dichlorométhane, puis, une goutte de solution est déposée sur l'échantillon supportant le graphène. Une nouvelle spectroscopie Raman ainsi qu'une topographie par AFM sont réalisées au même endroit que précédemment. Enfin, on procède à un nouveau dépôt avec une solution plus concentrée si nécessaire.
La figure 4.4 présente trois spectres Raman. La courbe rouge correspond au spectre du graphène tout juste exfolié, on y voit la bande G caractéristique des liaisons C-C dans le graphène. La courbe noire est le même spectre sur poudre que celui de la figure 4.3 et enfin la bleue représente le spectre du graphène fonctionnalisé avec $TbPc_2^*$. Cette dernière montre les caractéristiques superposées des deux précédentes : la bande G est toujours située à la même énergie ainsi que les bandes de $TbPc_2^*$. Dissoudre et déposer les molécules sur la surface du graphène ne semble pas modifier la structure de la molécule. Par la suite, nous adopterons la résonance spectrale située autour de 1500 cm^{-1} comme marqueur référent de la molécule, il sera noté M.
La figure 4.5(a) est une cartographie spatialement résolue de l'intensité Raman d'une monocouche de graphène : un spectre est relevé tous les 300 nm suivant les deux directions dans le

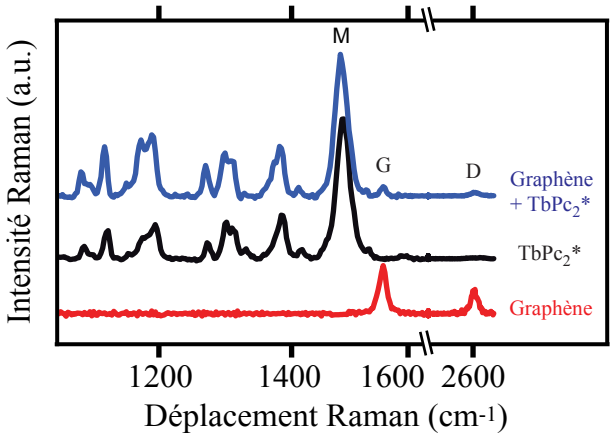


FIGURE 4.4 – **Spectres Raman du graphène, de TbPc$_2^*$ sous forme de poudre et de l'hybride graphène/TbPc$_2^*$.** Le spectre de l'hybride présente la signature du graphène (bandes G et D) et celle de la molécule de manière très intense.

plan de l'échantillon, l'intensité de la bande G est alors relevée sur une carte. La topographie AFM, figure 4.5(c), et la cartographie Raman sont donc concordantes. Après immersion de l'échantillon dans une solution de TbPc$_2^*$ à 10^{-8} mol.L^{-1}, on procède à nouveau à un relevé topographique et à une spectroscopie Raman. On sélectionne maintenant l'intensité de la bande M, et on la trace sur une carte, voir figure 4.5(b). La cartographie Raman confirme que ces objets sont bien des TbPc$_2^*$. Par comparaison avec la carte de la bande G, le signal de la molécule est maximum sur le graphène. La topographie AFM, figure 4.5(d), montre clairement que la surface du graphène est maintenant recouverte d'objets d'environ 1 nm. La silice quant à elle semble moins affectée par le dépôt, mais pas au point d'expliquer l'absence de signal Raman à cet endroit. On peut donc conclure à une affinité de la molécule pour le graphène mais aussi que son intensité Raman est exacerbée par la proximité avec le graphène [86].

Limite de détection par spectroscopie Raman et topographie AFM

Grâce à ce phénomène d'amplification, il est maintenant intéressant de se demander jusqu'à quelle limite on peut contrôler et étudier le dépôt des molécules. Pour cela, nous utilisons l'AFM en mode contact. Comme son nom l'indique, la pointe de l'AFM reste en permanence en contact avec la surface, contrairement au mode "tapping" où ce contact est intermittent. De plus, il est possible de contrôler la force avec laquelle la pointe "appuie" sur la surface. Nous utilisons ce mode afin de déplacer les molécules sur la surface du graphène à l'aide de la pointe. Cette manipulation est illustrée à la figure 4.6(a) où une topographie par AFM(mode tapping) révèle la zone balayée en mode contact. On voit sur cette image que la zone balayée (3 μm*3 μm) est très propre relativement au reste de l'image. Par ailleurs, les objets balayés forment maintenant un amoncellement sur les bords de cette zone. La carte d'intensité Raman relative à la bande M

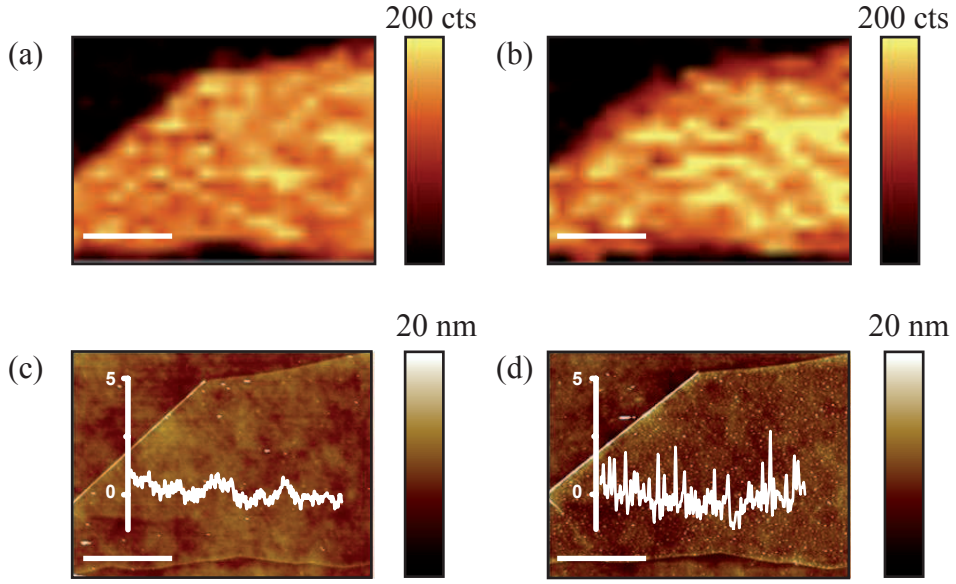


FIGURE 4.5 – **Greffage de $TbPc_2$ sur graphène. (a)** Cartographie de l'intensité Raman spatialement résolue d'un feuillet de graphène avant dépôt de molécules. La couleur de chaque pixel correspond à l'intensité de la bande G en ce point. Les zones jaunes correspondent donc au graphène et les zones noires à la silice. **(b)** Cartographie Raman du mode M de $TbPc_2^*$ dans la même zone que pour (a) après dépôt.**(c)** Topographie par AFM du feuillet de graphène avant dépôt, une coupe transverse est réalisée, montrant une rugosité de surface faible. **(d)** Topographie par AFM du même feuillet après dépôt. La coupe transverse montre maintenant la présence d'objets de taille comprise entre 1 et 2 nm. Les barres d'échelle correspondent à 3 μm.

de $TbPc_2^*$ sur ce même endroit, voir figure 4.6(b), indique que ce sont bien des molécules qui ont été balayées. Cependant, les figures 4.6(d) et (e) démontrent la présence de molécules au centre de cette zone alors que la topographie n'indique rien de tel. L'amplification du signal Raman par le graphène est donc un effet suffisamment puissant pour révéler la présence de la molécule là ou elle est indétectable par AFM. Une autre information nous est offerte par les figures 4.6(d) et (e) : le signal Raman n'évolue pas de manière linéaire avec la quantité de molécules : alors que sur les bords, leur densité est très importante, le signal Raman n'a que très peu évolué en comparaison aux zones non-balayées. On conclut que seuls les objets en contact direct avec le graphène (la première couche de molécule) profitent du phénomène d'amplification du signal Raman.

Transfert de charge entre $TbPc_2^*$ et graphène

On s'intéresse maintenant à l'interaction électronique qui se produit entre les molécules et le graphène. Dans ce but, on fabrique un transistor à effet de champ dont le canal de conduction est formé de graphène : on dépose des contacts sur un feuillet de graphène lui-même exfolié sur

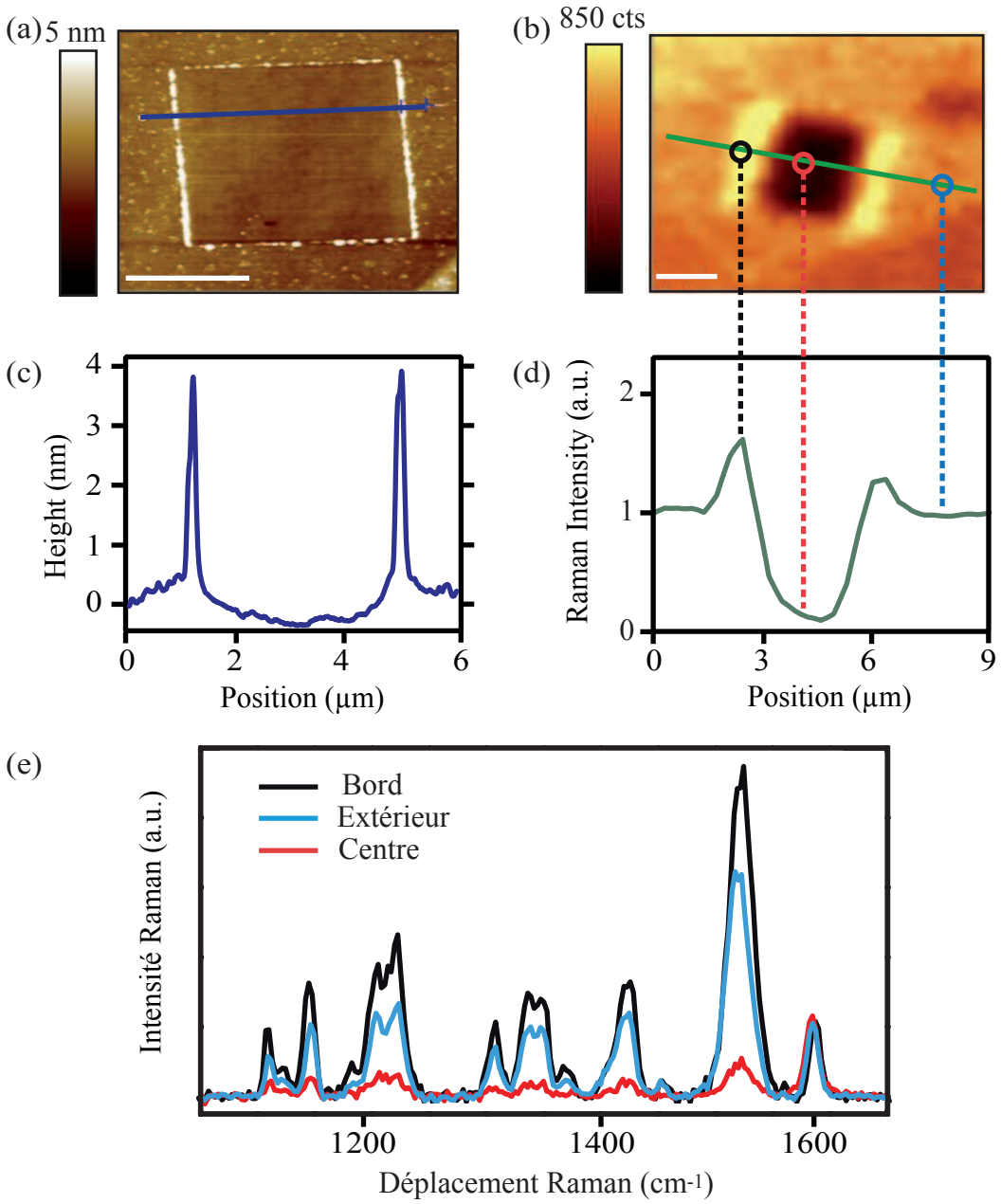


FIGURE 4.6 – **Estimation de la quantité de molécules déposées. (a)** Topographie AFM de la surface d'un feuillet de graphène fonctionnalisé par $TbPc_2^*$. Une zone de $3\,\mu$m*$3\,\mu$m a été nettoyée des molécules grâce au mode contact de l'AFM. La barre d'échelle correspond à $2\,\mu$m. **(b)** Cartographie d'intensité Raman de la bande M de la zone topographiée en (a). La barre d'échelle correspond à $2\,\mu m$. **(c)** Profil AFM transverse représenté par une ligne bleue en (a). **(d)** Intensité Raman de la bande M le long de la ligne verte représentée en (b). **(e)** Spectres Raman relevés aux trois positions symbolisés par des cercles en (b). Un Spectre est pris à l'extérieur de la zone balayée, un autre sur les bords et le dernier au centre.

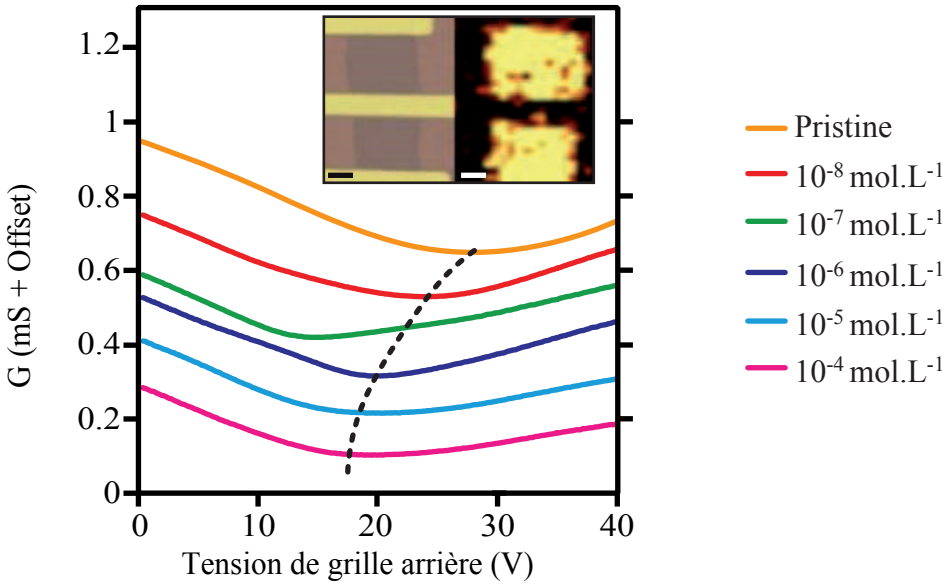


FIGURE 4.7 – **Conductances d'un feuillet de graphène en fonction de la tension de grille arrière pour différentes quantités de molécules le recouvrant.** Pour réaliser cette mesure, on utilise une méthode de détection synchrone avec une amplitude de 100 μV. La ligne en pointillé marque l'évolution du point de neutralité de charge pour les différentes concentrations. Une photographie du dispositif, ainsi qu'une cartographie Raman de la bande M sont placées en insert. Les barres d'échelles correspondent à 1 μm.

un substrat comportant une grille arrière (silicium dégénéré recouvert de silice). Ceci permet de mesurer la conductance du système en fonction de la tension appliquée sur la grille. Cette mesure donne accès au point de neutralité de charge, c'est à dire au point où le champ électrique créé par la grille compense exactement le dopage dû aux adsorbants ou au substrat. La courbe orange de la figure 4.7 illustre une telle mesure sur le graphène : le minimum situé aux alentour de 30 V, correspond au point de neutralité de charge signifiant que le graphène est dopé par des accepteurs d'électrons (dopé p). Ensuite, on procède à plusieurs dépôts successifs de molécules $TbPc_2^*$ par concentrations croissantes. On observe alors un déplacement du point de neutralité vers des tensions plus basse. Ceci traduit un transfert d'électrons des molécules vers le graphène (dopage n). Ce transfert de charge est estimé à 10^{-4} électron par atome de carbone, lorsque la surface du graphène est complètement recouverte de molécules.
Si l'on compare, par exemple, avec un dopage du graphène par de l'or [87], la quantité de charge transférée n'est pas négligeable. Néanmoins, la mobilité du système ne semble pas être affectée pour des concentrations inférieures à 10^{-6} mol.L^{-1}, ce qui indique que les molécules n'induisent pas de désordre ni de défauts dans le graphène.

En conclusion de cette partie, nous avons démontré la possibilité de greffer les aimants molécu-

laires $TbPc_2$ sur du graphène ; l'interaction électronique entre le graphène et les molécules est suffisamment grande pour être détectée mais reste faible et préserve les propriétés de transport du graphène. Nous avons utilisé la méthode présentée au cours de ce chapitre pour fonctionnaliser les dispositifs à nanotube : on dépose une goutte de solution à 10^{-8} mol.L^{-1} pendant 15 s puis l'on sèche sous un flux d'azote.

4.2 Chaine de mesure

Je vais décrire dans cette partie les éléments essentiels qui nous ont permis de mesurer les propriétés de transport de nos échantillons à très basse température. Le premier élément est un cryostat à dilution qui permet d'avoir une température de base inférieure à 100 mK. Le second est l'électronique de mesure qui est constituée principalement d'un ordinateur de commande, d'un boitier *ADwin* et d'un convertisseur courant/tension.

4.2.1 Cryostat à dilution

La physique de notre système met en jeu des énergies qui sont comparables aux températures cryogéniques. Par exemple, nous avons vu que les aimants moléculaires présentent des anisotropies de l'ordre de quelques kelvins, que l'interaction hyperfine dans $TbPc_2$ est de l'ordre de 100 mK ou encore que l'énergie de charge peut atteindre quelques dizaines de kelvins. Il est donc primordial de refroidir nos échantillons à la température la plus basse possible afin d'éliminer les excitations d'origine thermique. Pour cela nous utilisons un cryostat à dilution qui permet d'obtenir une température de base inférieure à 100 mK. Le cryostat, appelé aussi diluette, mesure 38 mm de diamètre et contient très peu de masse à refroidir. Malgré sa faible puissance de refroidissement (quelques μW à 100 mK), il est possible de refroidir l'échantillon en dessous de 100 mK en moins de 3 heures, ce qui est un avantage certain quand on doit mesurer un grand nombre d'échantillons.
Une photographie de la diluette est fournie à la figure 4.8. La canne, figure 4.8(b), contient le circuit à dilution, figure 4.8(c). Elle est remplie d'^{4}He, qui joue le rôle de gaz d'échange, puis plongée dans un bain d'hélium liquide afin de la thermaliser à 4 K, voir figure 4.8(a). Ce gaz d'échange est ensuite pompé de manière à isoler le circuit de dilution du bain à 4 K.
Le principe de fonctionnement du circuit à dilution est schématisé à la figure 4.9. Le mélange ^{3}He/^{4}He est injecté dans le cryostat et atteint 4 K lorsqu'il parcourt les parties supérieures en contact avec le bain d'^{4}He. Il est ensuite refroidi à 3 K grâce aux échanges entre le circuit d'injection et les vapeurs du bouilleur. L'impédance principale Z1 lui fait subir une détente qui le refroidit aux alentours de 1.8 K. Le circuit d'injection rentre de nouveau dans le bouilleur où il est, cette fois, en contact avec le liquide, le mélange atteint 0.8 K et continue de refroidir dans l'impédance Z2 et dans l'échangeur continu, en sortie duquel on trouve la boîte à mélange. En dessous de 0.8 K, cette boîte contient deux phases ^{3}He/^{4}He. L'une est riche (phase supérieure) et l'autre pauvre (phase inférieure) en ^{3}He. Le bouilleur appauvrit la phase inférieure et la

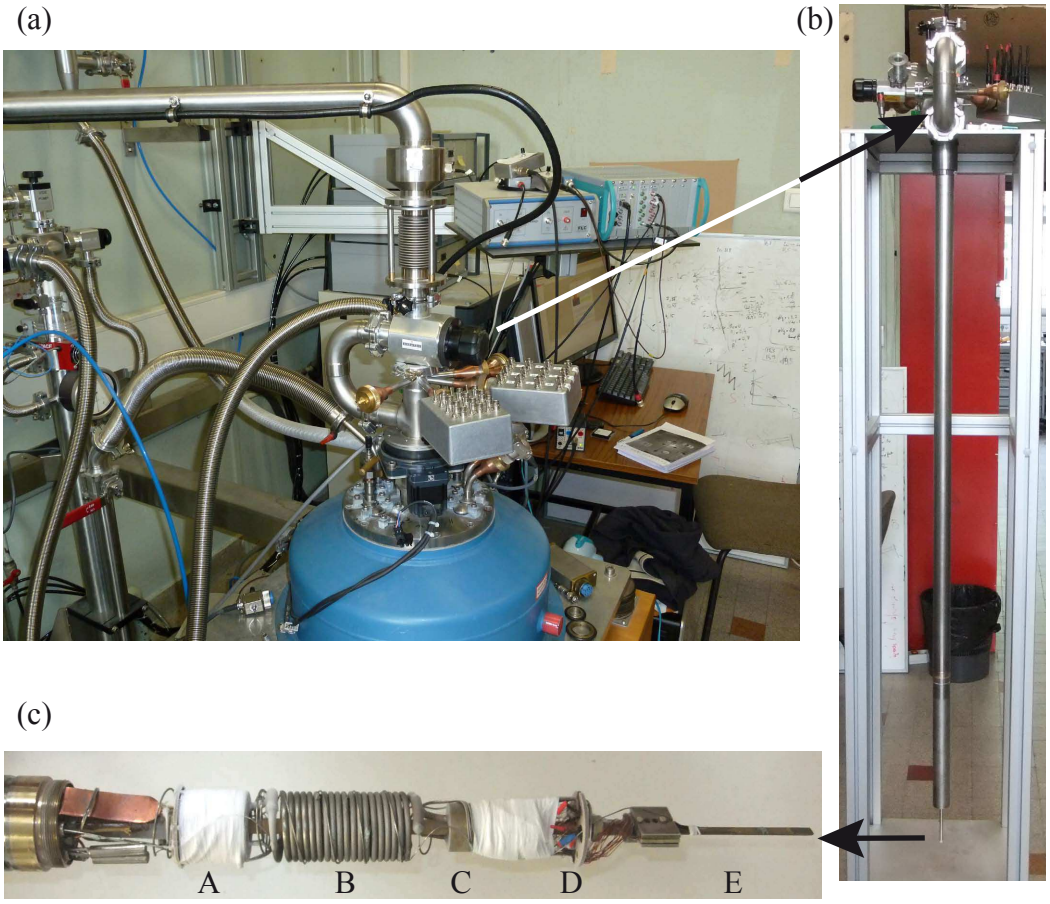


FIGURE 4.8 – **Le cryostat à dilution. (a)** Vu d'ensemble du cryostat. La canne contenant le circuit à dilution est insérée dans un vase Dewar rempli d'hélium liquide à $4\,K$. On vient ensuite positionner un gros tuyau pour permettre une aspiration efficace de l'^{3}He que l'on réinjecte à l'aide du tuyau souple de couleur noir. Les boitiers branchés sur le cryostat sont les connecteurs BNC qui permettent d'accéder aux échantillons. **(b)** canne de dilution sortie du Dewar. Le système de dilution se trouve à l'extrémité basse et le doigt qui s'y trouve s'insère au milieu des bobines situées dans le bain d'hélium liquide. **(c)** Circuit de dilution. La partie A correspond au bouilleur, la B à l'échangeur continu qui permet de refroidir à contre flux le mélange injecté par le mélange aspiré, la D rassemble la thermométrie et enfin, en E, le porte-échantillon.

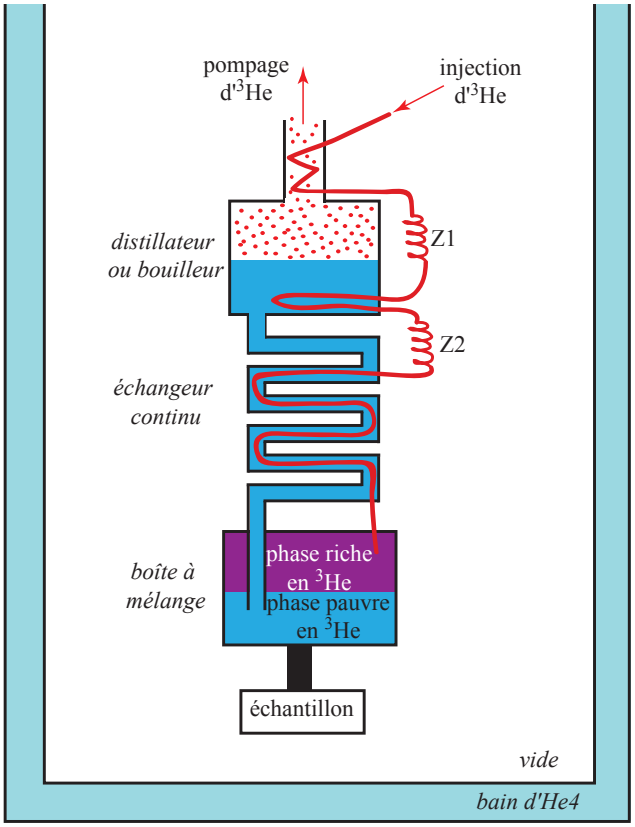


FIGURE 4.9 – **Principe du cryostat à dilution.** Le mélange est d'abord en contact thermique avec la vapeur du bouilleur où il se refroidit à $3\,K$, après l'impédance principale Z1, où il subit une détente Joule-Thomson, il atteint 1.8 K. Il se liquéfie peu à peu autour d'1 K au niveau du contact avec le liquide du bouilleur. En entrée d'impédance Z2, le mélange atteint 0.8 K et subit une nouvelle détente en sortie de l'impédance. L'échangeur continu va permettre d'abaisser encore la température grâce au liquide qui remonte à contre flux vers le bouilleur. Enfin, il arrive dans la boîte à mélange, où l'^{3}He diffuse de la phase riche vers la phase pauvre. Cela nécessite de la chaleur, ce qui a pour conséquence un abaissement de la température de la boîte à mélange qui est en contact direct avec l'échantillon. L'^{3}He de la phase pauvre diffuse vers le bouilleur où il est distillé et pompé vers l'extérieur avant d'être réinjecté.

conservation de la fraction en ^{3}He dans chacune des phases force sa diffusion depuis la phase riche vers la phase pauvre. Ce processus nécessite de la chaleur refroidissant ainsi la boite à mélange.
Malheureusement, la place disponible au cœur de cette diluette ne nous permet pas de positionner une quantité importante de filtres pour améliorer la qualité de la mesure. Néanmoins on utilise des fils de mesures (CuNi) dans un capillaire qui filtre une grande partie du bruit pour atteindre une température électronique de 150 mK. Comme nous le verrons au chapitre cinq et six, le signal à mesurer est suffisamment fort pour être détecté malgré cette relativement forte température électronique.

4.2.2 Électronique de mesure

La mesure temps réel

On souhaite réaliser des mesures de conductances à travers notre nanotube fonctionnalisé et refroidi à très basse température. Pour cela on réalise un montage en polarisation de tension comme schématisé à la figure 4.10(a), et l'on utilise la technique de détection synchrone pour extraire le signal du bruit. Dans le même temps, il est nécessaire de pouvoir modifier différents paramètres tels que le champ magnétique ou la tension appliquée à la grille. En général, différents appareils sont utilisés pour délivrer toutes les tensions contrôlant chacun des paramètres, et ces appareils sont contrôlés par un ordinateur. Or les systèmes d'exploitation qui permettent de faire fonctionner les ordinateurs sont des opérateurs qui gèrent les nombreuses tâches à effectuer par ordre de priorité. Ainsi, une tâche de faible priorité peut voir son exécution retardée de plusieurs millisecondes au profit de tâches de haute priorité. Dans le même temps, on ne peut pas garantir l'exécution immédiate des tâches de haute priorité. Ainsi, le contrôle de divers paramètres, tel que la tension de sortie d'un appareil, ne peut s'exécuter de façon synchrone. Dans notre cas, nous utilisons un seul appareil (ou système) d'acquisition de donnée nommé *ADwin*, qui possède 8 sorties et 8 entrées analogiques, voir figure 4.10(b) et (c). Les sorties correspondent à des convertisseurs numériques/analogiques (CNA). L'échantillonnage de la tension de sortie est effectuée sur une profondeur de 16 bits sur une échelle de tension de 20 V (de -10 V à $+10$ V). La tension de sortie est donc discrétisée par pas de 0.3 mV. Les entrées sont composées de convertisseurs analogique/numérique (CAN) ayant une profondeur d'échantillonnage de 18 bits sur une échelle de 20 V. La tension d'entrée est discrétisée par pas de 0.08 mV. Ces entrées et sorties sont directement reliées à un processeur interne à l'*ADwin* permettant de gérer le flux d'informations à une fréquence de travail de 10 kHz. L'intérêt de l'*ADwin* par rapport aux autres systèmes d'acquisition est que chaque tâche (ou processus) est effectuée avec une ponctualité temporelle de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. L'*ADwin* est un automate qui s'occupe que de gérer les tensions de sorties et de numériser les tensions d'entrée. Pour un tel système, on peut parler de temps réel car les processus sont effectués avec une grande rapidité par rapport à l'échelle de temps des effets physiques mesurés.
La synchronisation et la rapidité de l'ADwin permettent de générer des signaux périodiques

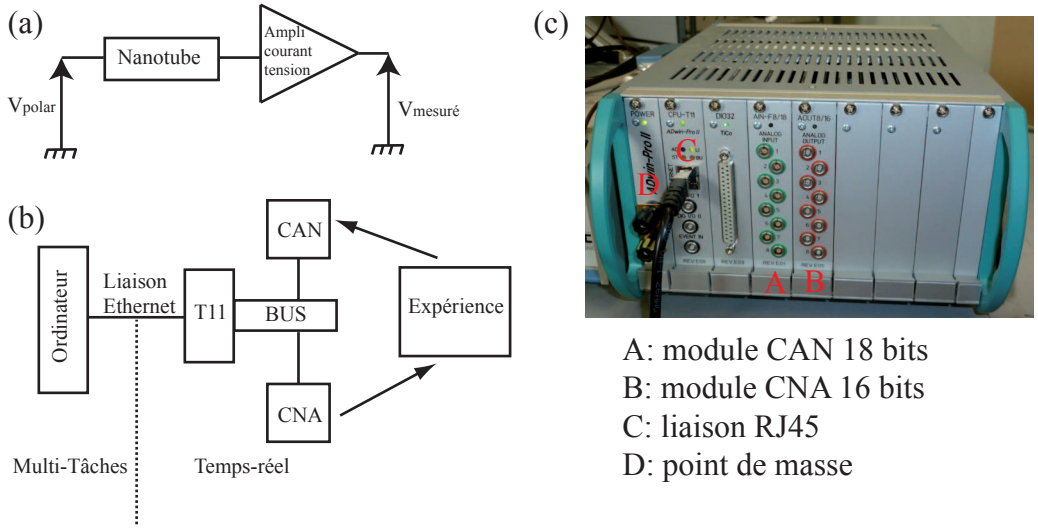


FIGURE 4.10 – **Chaine de mesure. (a)** Schéma de mesure en polarisation tension. On applique une tension aux bornes de l'échantillon à partir d'une sortie de l'Adwin et d'un diviseur de tension, puis le courant qui traverse l'échantillon est converti en tension qui est alors appliquée à une entrée de l'Adwin. **(b)** Représentation de la chaine de mesure. L'ordinateur offre l'interface graphique de contrôle de la mesure ainsi qu'une zone de stockage des données. Il est relié par une connexion RJ45 à un processeur T11 de type Digital Signal Processor, optimisé pour le traitement du signal numérique et qui garantit la fonction temps réel. Il redirige les ordres vers le CNA qui pilote l'expérience et récupère les données du CAN. **(c)** Photographie de l'Adwin avec les différents modules utiles. Le point de masse permet de découpler l'Adwin de la masse du secteur et de la relier à celle du cryostat.

et offre donc la possibilité d'une détection synchrone numérique sans l'intervention d'autre appareil.

Un automate indépendant

Le processeur de l'ADwin, appelé T11, est programmé de manière à recevoir une liste d'ordres simples depuis un ordinateur de contrôle grâce à une connexion Ethernet. Sa configuration a été réalisée par E. Bonet, R. Piquerel et C. Thirion de l'Institut Néel.
La liste d'ordres que peut interpréter le T11 prend la forme suivante : une expérience est décomposée en mouvements décrivant un déplacement dans l'espace des tensions de sorties. Chacun de ces mouvements doit contenir le point d'arrivée, la durée d'exécution du mouvement et les entrées à relever pendant ce temps.
Imaginons que l'on souhaite balayer la sortie S1 de 0 V à +1 V en 1 s tout en mesurant l'entrée E1, faire une pause de 10 s à +1 V sans mesurer E1 et revenir à −1 V en mesurant E1. En supposant S1 initialement à 0 V, le chemin s'écrira alors :
chemin : [
    {"mouvement1"

état final : S1=+1
durée : 1
mesurer : E1
option : détection synchrone, filtre numérique
},
{"mouvement2"
état final : S1=+1
durée : 10
mesurer : rien
option : rien
},
{"mouvement3"
état final : S1=0
durée : 1
mesurer : E1
option : détection synchrone, filtre numérique
}
]

Une fois ce chemin envoyé à *ADwin*, celui-ci fonctionne de manière indépendante jusqu'à ce que tous les mouvements de la liste aient été accomplis. Puis, il attend jusqu'à ce qu'un nouveau chemin lui soit transmis.

NanoQt

Afin de pouvoir communiquer avec l'*ADwin* pour lui envoyer des ordres ou récupérer des données, E. Bonet, R. Piquerel et C. Thirion ont conçu une interface appelée NanoQt. Elle est codée en C++ et utilise la bibliothèque de communication de l'*ADwin* ainsi qu'une librairie graphique Qt permettant de tracer les données mesurées. De plus, elle contient un interpréteur afin de traduire les chemins écrits en Javascript, en langage C++. Cette interface de script est d'une qualité tout à fait comparable à des solutions commerciales telles que *Labview* ou *LabWindows*. Elle permet en outre de tracer et d'analyser les données en temps réel, de manière très conviviale et les différents formats de sauvegarde proposés sont exploitables par tous types de logiciel de traitement de données.

Chapitre 5

Une vanne de spin à l'échelle moléculaire

Afin d'introduire les résultats de ce chapitre, je souhaite rappeler la problématique de cette thèse : pouvons-nous détecter le retournement du moment magnétique d'un atome unique enrobé au sein d'une molécule et pouvons-nous exploiter ce retournement pour élaborer de nouveaux dispositifs pour la spintronique ou l'information quantique ?
Pour répondre à cette question, nous avons suivi une approche phénoménologique découlant davantage d'un certain nombre d'intuitions que de prédictions théoriques. Nous avons alors mélangé les deux principaux ingrédients que sont le nanotube et les aimants moléculaires afin de créer un nouveau dispositif mésoscopique dont les propriétés de transport sont gouvernées par les moments magnétiques des molécules. L'innovation ne réside pas dans l'utilisation des nanotubes de carbone pour des applications de spintronique mais dans le remplacement des composants magnétiques "classiques" par des aimants au comportement quantique.
L'essentiel de ce chapitre sera consacré à l'étude du dispositif hybride nanotube-$TbPc_2^*$ ainsi créé. Dans un premier temps, nous montrerons en quoi le nanotube est un bon choix de canal de conduction de spin, en s'appuyant sur quelques exemples d'utilisation en spintronique ; nous présenterons ensuite les caractéristiques de transport à basse température de notre dispositif. Nous verrons alors s'il est possible, par des mesures de transport, d'observer les signatures caractéristiques de $TbPc_2$.

5.1 Les nanotubes en spintronique moléculaire

Au-delà du fait que leur diamètre est comparable aux aimants moléculaires, favorisant ainsi le couplage entre ces objets, les nanotubes possèdent un très fort potentiel pour le transport de spin. Ainsi, A. Fert dans sa *Nobel Lecture*[88], *the origin, development and future of spintronics*, déclarait : *"A recently emerging direction is spintronics with molecules. Very large GMR- or TMR-like effects are predicted by the theory, especially for carbon based molecules [...]"*. Un grand nombre de travaux a démontré la possibilité d'intégrer des nanotubes de carbone dans des dispositifs de spintronique tels que des vannes de spin [89, 90, 91, 92, 93, 94]. Je présenterai donc dans cette partie deux approches différentes : l'une consiste à contacter les nanotubes avec des électrodes ferromagnétiques et l'autre à insérer des nanoparticules magnétiques en leur sein.

5.1.1 Nanotube contacté par des électrodes ferromagnétiques

Le choix des matériaux pour les électrodes en vue de réaliser des contacts ferromagnétiques reste un problème principal. On a vu à la section 2.2.2 que les barrières Schottky aux interfaces dépendent du travail de sortie du nanotube et du métal. Or, si le palladium est l'élément adéquat pour des contacts transparents, la plupart des éléments ferromagnétiques possèdent un travail de sortie plus grand. L'utilisation d'alliages tels que NiPd permet néanmoins d'obtenir de très bons contacts ferromagnétiques [90].

Les transistors de spin

Le meilleur ratio de magnétorésistance obtenu jusqu'alors, à ma connaissance, provient du travail réalisé par Jensen et al. [95], où un nanotube mono-paroi est connecté à un semi-conducteur ferromagnétique (Ga, Mn)As produisant un ratio de magnétorésistance maximum de 150%. On peut en conclure qu'une proportion significative des spins ainsi injectés dans le nanotube garde leur cohérence d'un bout à l'autre de la jonction. De plus, l'intégration de grilles électrostatiques dans un tel dispositif à nanotube offre la possibilité de moduler le courant de spins.
Une étude plus systématique en fonction du potentiel de grille a été réalisée par Sahoo et al. [90]. Le dispositif, composé d'un nanotube mono-paroi contacté par deux électrodes composées d'un alliage palladium-nickel, est supporté par une grille arrière. Le ratio de magnétorésistance mesuré peut atteindre 17%. De plus, celui-ci peut être positif ou négatif, dépendant du potentiel appliqué sur la grille : voir figure 5.1. Cette équipe a montré que la transmission des canaux de spin dépendait fortement des barrières tunnels et a expliqué le changement de signe en magnétorésistance par l'asymétrie des barrières. On trouve une explication théorique plus complète, car tenant compte des interactions Coulombiennes, à la référence [96]. Enfin, cet effet tunnel spin-dépendant a pour conséquence la création d'un champ d'échange qui peut être estimé en régime Kondo [93].

Mesure non-locale de transport de spin

La mesure non-locale de transport de spin est, à mon sens, l'utilisation la plus intéressante, à ce jour, des nanotubes dans des dispositifs de spintronique. L'idée principale de cette expérience est d'injecter un courant de spins dans un conducteur, et de détecter la présence de cet excédent de spins loin du courant. En effet, au fur et à mesure que les spins diffusent loin de la source d'injection, les spins majoritaires subissent des processus de décohérence qui ramènent l'équilibre des populations au-delà d'une certaine distance appelée longueur de cohérence. On peut ainsi décoreller le transport de spins du transport de charges. En positionnant une électrode ferromagnétique à une certaine distance de la source d'injection de courant polarisé, et en y mesurant le potentiel chimique, on a accès à la population de chaque type de spins. Ce dispositif est réalisé en positionnant deux paires d'électrodes sur un nanotube, comme représenté sur

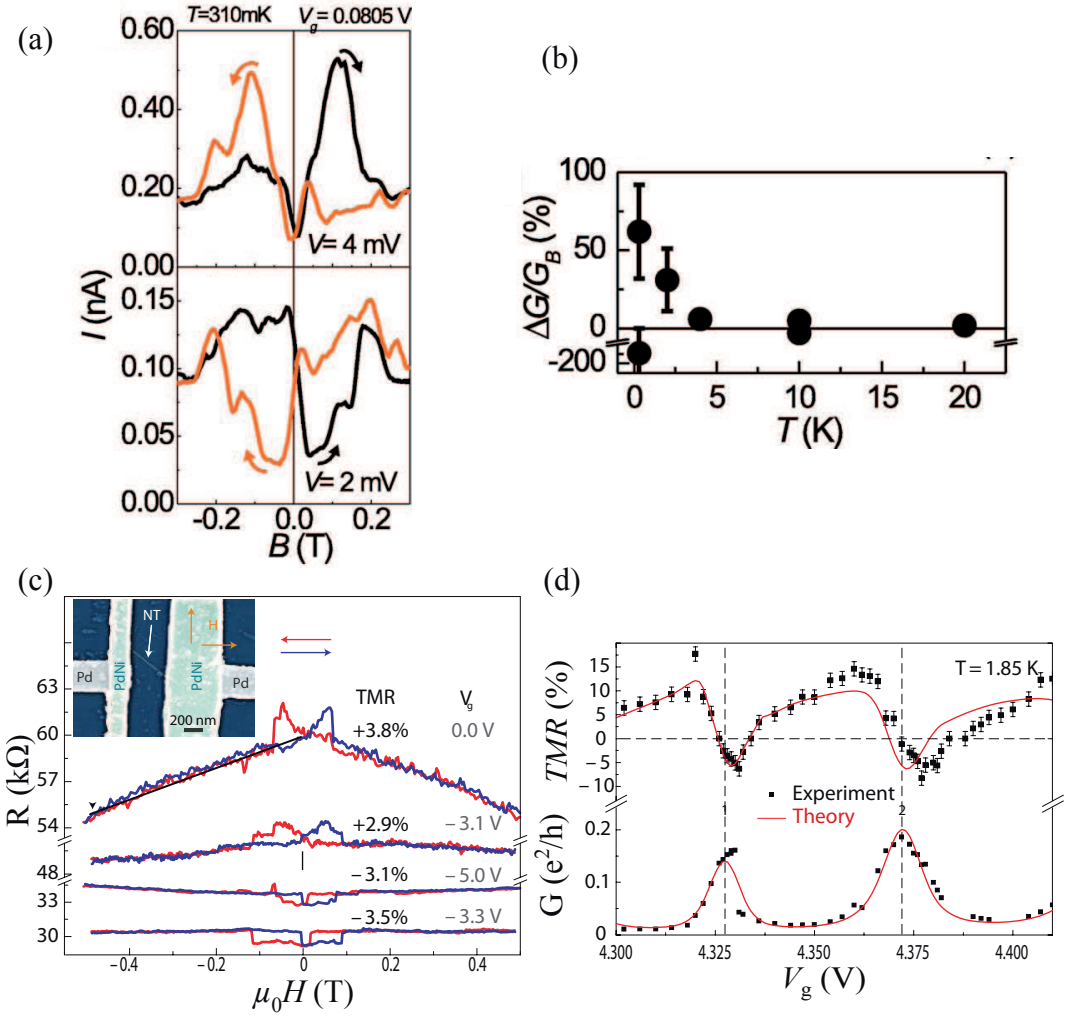


FIGURE 5.1 – **Vanne de spin à partir d'un nanotube contacté avec (Ga, Mn)As pour (a) et (b) et avec NiPd pour (c) et (d), extrait respectivement de [90, 95]. (a)** Courbes de magnétorésistance dans une jonction (Ga, Mn)As/NT/(Ga, Mn)As. **(b)** Evolution du ratio de la magnétorésistance avec la température. **(c)** Insère : Micrographie MEB d'une jonction NiPd/NT/NiPd. Panel principal : effet vanne de spin pour différentes valeurs de tension de grille. **(d)** Magnétorésistance tunnel en fonction de la tension de grille. Les courbes inférieures correspondent à la mesure et la simulation de deux pics de Coulomb et les deux supérieures à la mesure et à la simulation de la magnétorésistance tunnel.

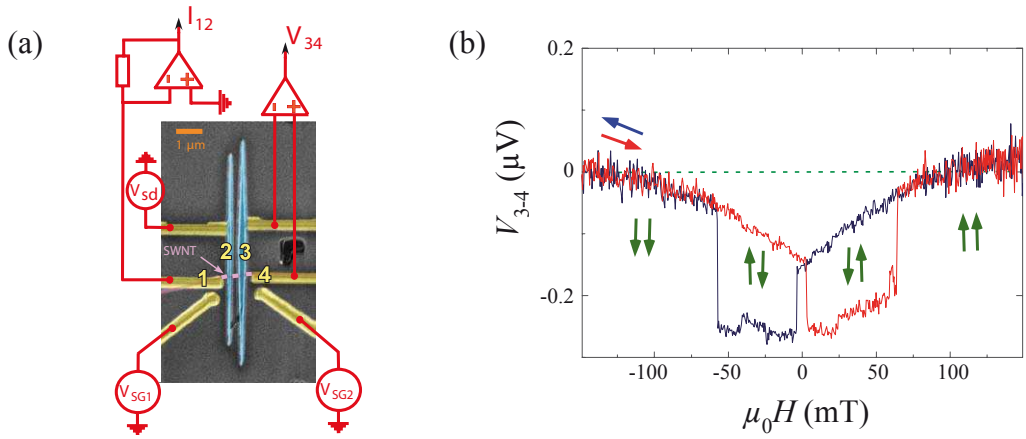


FIGURE 5.2 – **Mesure non-locale de transport de spin. (a)** Dispositif constitué d'un nanotube (en rose), de deux électrodes ferromagnétiques (en bleu), labellisées 2 et 3, et de deux électrodes normales (en jaune) labellisées 1 et 4. Le courant polarisé en spin est injecté entre 1 et 2 et la tension est mesurée entre 3 et 4. Les deux grilles permettent de moduler la conductance dans chacune de ces portions. **(b)** Tension mesurée entre 3 et 4, en fonction du champ magnétique. L'effet vanne de spin se manifeste relativement à l'alignement des aimantations de 2 et 3.

la figure 5.2(a), extraite de [97]. Chaque paire est constituée d'un matériau ferromagnétique et d'un métal normal [97] ou de deux ferromagnétiques [98]. La première paire permet d'injecter un courant polarisé, l'autre de lire le potentiel chimique à une position différente. L'alignement relatif des deux électrodes ferromagnétiques est soit parallèle soit antiparallèle. La différence de potentiel lue dans chacune de ces configurations donne la proportion de chaque population de spins à cet endroit, comme le montre la figure 5.2(b). Cela prouve que la cohérence de spin se conserve sur une longueur supérieure à quelques centaines de nanomètres.
Enfin, je souhaite conclure cette section sur une remarque concernant cette longueur de cohérence de spin dans les nanotubes : il est souvent dit qu'elle est grande dans les nanotubes, car ces derniers possèdent un faible couplage spin-orbite. Ceci n'est pas vrai dans tous les nanotubes, comme démontré théoriquement par Huertas-Hernando [99] et al. et expérimentalement par Kuemmeth et al. [66]. Cependant, il n'est pas question d'y voir la fin des nanotubes en spintronique pour autant, bien au contraire : le couplage spin-orbite permet le contrôle du spin par l'application d'un potentiel électrique, ce qui ouvre de nouvelles perspectives.

5.1.2 Nanotube couplé à une nanoparticule magnétique

Grâce au développement récent de la chimie du carbone, une nouvelle voie s'ouvre pour exploiter les nanotubes en spintronique par l'insertion de matériaux ferromagnétiques directement en leur sein [100, 101]. La prédiction d'une forte polarisation en spin du courant dans des nanotubes encapsulant des nanoparticules ferromagnétiques [102, 103] et la possibilité de

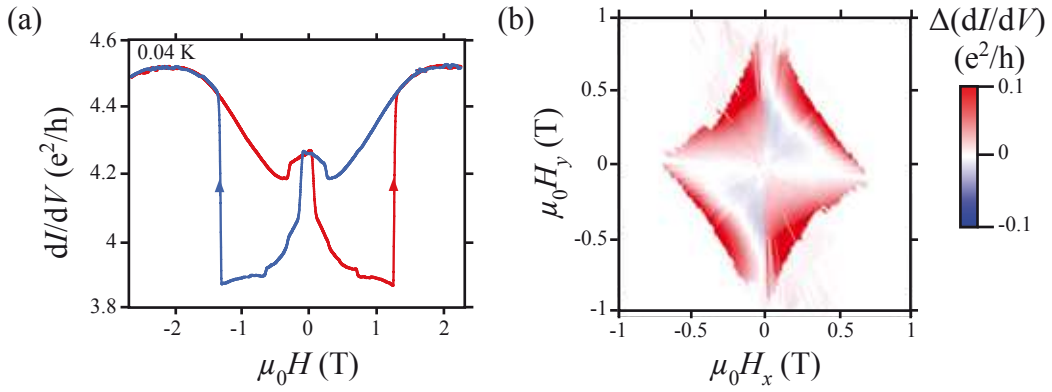


FIGURE 5.3 – **Caractérisation d'un nanotube rempli avec des nanoparticules de cobalt. (a)** Magnétorésistance du dispositif. La conductance est mesurée de $-2.5\,\mathrm{T}$ à $2.5\,\mathrm{T}$, courbe rouge, et de $2.5\,\mathrm{T}$ à $-2.5\,\mathrm{T}$, courbe bleue. L'évolution abrupte de la conductance est attribuée au retournement de l'aimantation d'une nanoparticule piégée dans le tube. **(b)** Astroïde de Stoner-Wohlfarth d'une nano-particule magnétique, réalisée par mesure de transport à travers le dispositif.

détecter le retournement d'aimantation d'une particule de taille inférieure au diamètre du tube en sont les deux principales motivations.
Leur oxydation par l'air fait obstacles à l'étude de nanoparticules magnétiques. Si une particule mesure quelques nanomètres et qu'elle s'oxyde en surface, son anisotropie magnétique est alterée et son aimantation diminue grandement. Le nanotube permet de s'affranchir de ce problème en proposant une coque imperméable ; les nanoparticules précipitées à l'intérieur du tube, sont protégées -au moins pour un certain temps- de l'oxydation.
La première caractérisation d'une nanoparticule de cobalt encapsulée de cette manière a été réalisée au cours de la thèse de J.-P. Cleuziou [104]. Le nanotube est contacté en configuration transistor et les mesures sont réalisées à très basse température (40 mK). Ce dispositif présente une hystérèse en magnétoconductance dont l'amplitude est de quelques pourcents, modifiable par le potentiel de grille. Chaque changement brutal de la conductance est attribué au retournement de l'aimantation d'une particule.
On peut moduler le champ de retournement de l'aimantation en appliquant le champ magnétique selon différentes directions. Les particules étudiées étant suffisamment petites pour être mono-domaine, le champ de retournement de l'aimantation suit l'astroïde de Stoner-Wohlfarth [106, 107]. La figure 5.3 illustre un tel résultat.
Un mécanisme possible pour expliquer ces variations de magnétorésistance est lié à la présence d'une seconde particule, donnant alors lieu à un effet vanne de spin. Une autre explication réside dans l'effet magnéto-Coulomb [105], qui sera développé à la dernière section de ce chapitre.
Ces résultats ouvrent la voie à de nouvelles recherches : l'observation du comportement d'objets magnétiques dans le régime quantique. Cependant, il n'est pas possible, pour le moment,

de synthétiser dans les nanotubes des particules comportant moins d'une centaine d'atomes. Greffer des aimants moléculaires représente alors une alternative formidable que nous allons développer dans la suite de ce chapitre.

5.2 Magnétorésistance dans le dispositif hybride nanotube-$TbPc_2^*$

J'ai caractérisé, au cours de cette thèse, un nombre assez conséquent d'échantillons (quelques centaines), mais il n'est pas question ici de faire un catalogue de toutes les mesures. L'exposé des résultats de cette thèse s'appuie principalement sur trois échantillons, appelés NTA, NTB et NTC par la suite. NTA et NTB sont des dispositifs à une grille arrière, avec des contacts en palladium, dont une topographie AFM est visible sur la figure 5.4(a). NTC possède, en plus, une grille latérale, voir la micrographie MEB de la figure 5.4(b). Ils couvrent à eux trois l'ensemble des phénomènes que l'on espérait observer sur le dispositif représenté par une vue d'artiste à la figure 5.4(c). Dans ce chapitre, l'attention sera surtout portée sur les dispositifs NTA et NTB dont l'étude a été publiée dans les références [108, 109].

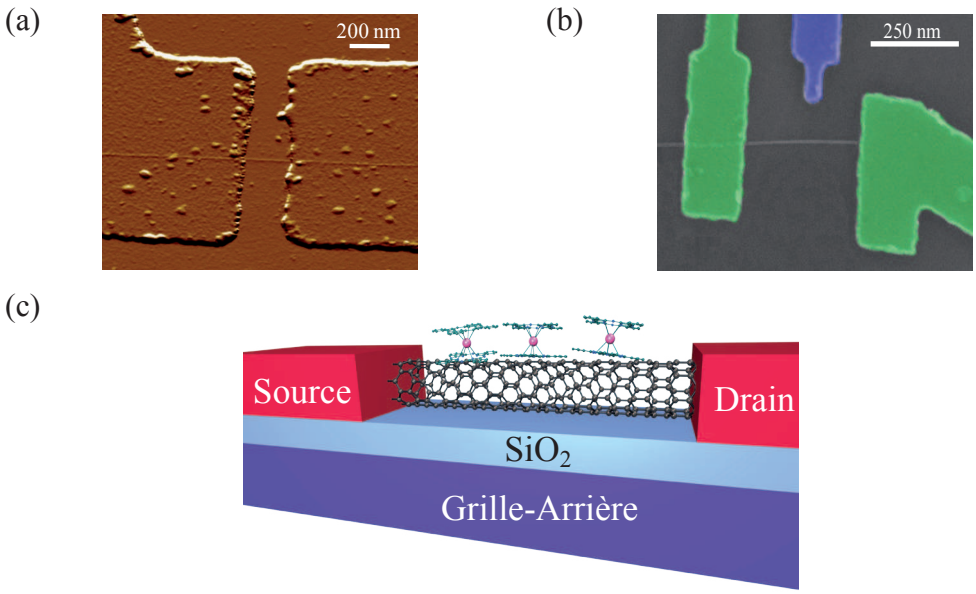


FIGURE 5.4 – **Géométrie des échantillons. (a)** Topographie AFM de l'échantillon NTA. Deux électrodes, source et drain, en Pd viennent connecter un nanotube reposant sur une surface de silice supportée par du silicium dégénéré utilisé comme grille arrière. Le nanotube est ensuite fonctionnalisé avec $TbPc_2^*$ comme décrit à la section 4.1.2. **(b)** Micrographie MEB du dispositif NTC, constitué par les électrodes source et drain en vert, d'une grille locale en violet, le tout reposant sur une grille arrière. **(c)** Vue d'artiste du dispositif hybride nanotube-$TbPc_2^*$. Trois molécules $TbPc_2^*$ reposent sur le nanotube. Les groupements fonctionnels pyrènes et aliphatiques ont été omis pour plus de clarté.

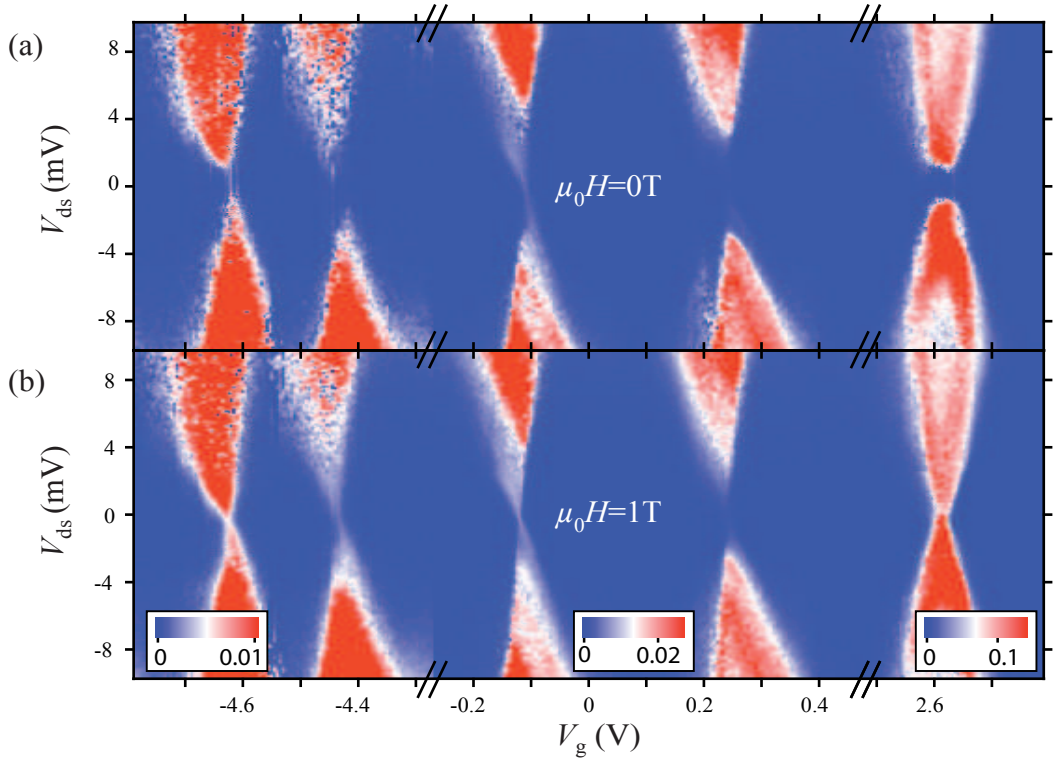


FIGURE 5.5 – **Diagramme de stabilité en conductance différentielle de NTA.** La conductance différentielle est donnée en unité du quantum de conductance ($G_0 = e^2/h$).**(a)** Diagramme mesuré sans champ magnétique. La conductance à faible tension de biais au niveau des points de dégénérescence est nulle ou très bruitée.**(b)** Diagramme mesuré à 1 T. La conductance au niveau des points de dégénérescence augmente de manière importante.

5.2.1 Diagramme de stabilité à basse température

Le dispositif NTA est mesuré dans une Sionludi à une température de base de 40 mK et NTB et NTC dans la diluette à une température de 100 mK. Une fois les échantillons refroidis, on procède à une carte en conductance différentielle en fonction des tensions de grilles V_g et source-drain V_{ds}, avec et sans champ magnétique. Les mesures correspondantes à NTA sont représentées à la figure 5.5 et à NTB en annexe B.

Nous avons vu à la section 2.3.2, qu'un point de dégénérescence correspond à un niveau de la boîte quantique en résonance avec les mers de Fermi des électrodes de source et drain, dans ce cas un courant circule à travers le dispositif. Néanmoins, dans notre dispositif, il semble que cette résonance soit bloquée en l'absence de champ magnétique.
En effet, une chose remarquable se produit sur le diagramme de stabilité de NTA et dans une moindre mesure sur celui de NTB (voir annexe B) : les points de dégénérescence s'ouvrent et se ferment en fonction du champ magnétique. En lieu et place du point de dégénérescence,

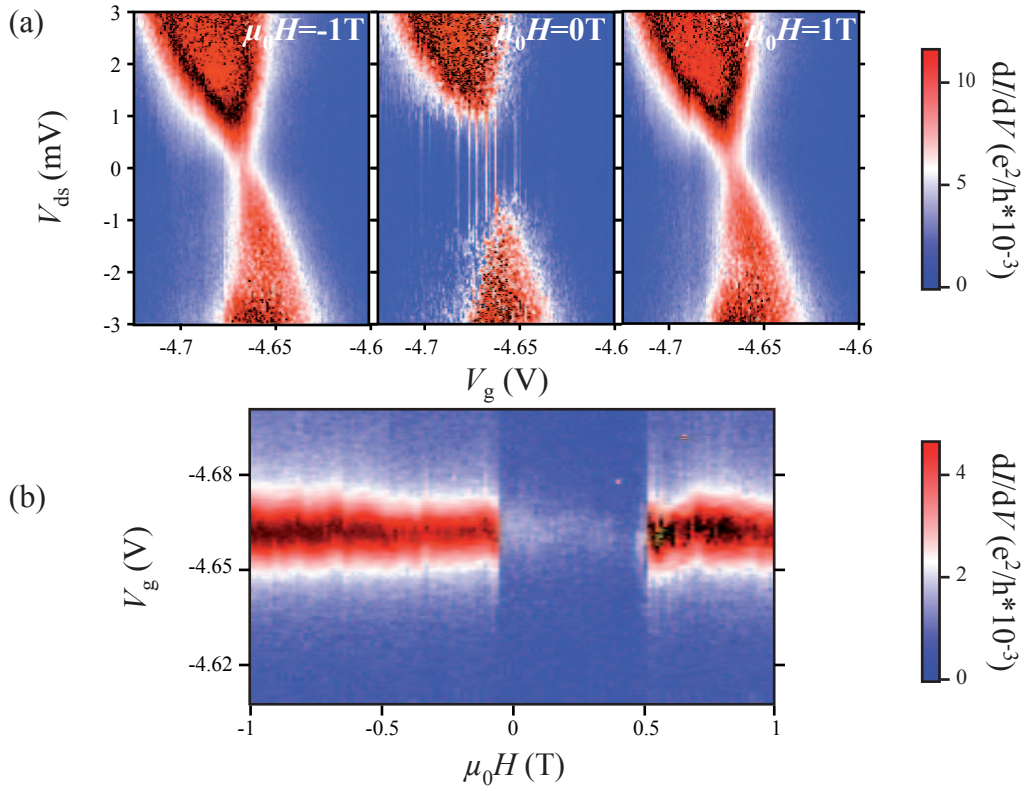


FIGURE 5.6 – **Point de dégénérescence sous champ magnétique de NTA. (a)** Point de dégénérescence mesuré sous $1,0$ et -1 T. Les mesures sous 1 et -1 T sont identiques et "standard". Lorsque le champ magnétique est éteint, la mesure est beaucoup plus instable et la conductance est bloquée à faible tension de biais (< 1 mV). **(b)** Pic de Coulomb en fonction du champ magnétique. La tension de grille est balayée dans un sens de -4.7 V à -4.6 V, puis on incrémente le champ magnétique de 15 mT en partant de -1 T jusqu'à 1 T. Le pic de Coulomb "disparait" autour de champ nul puis "réapparait" autour de 500 mT.

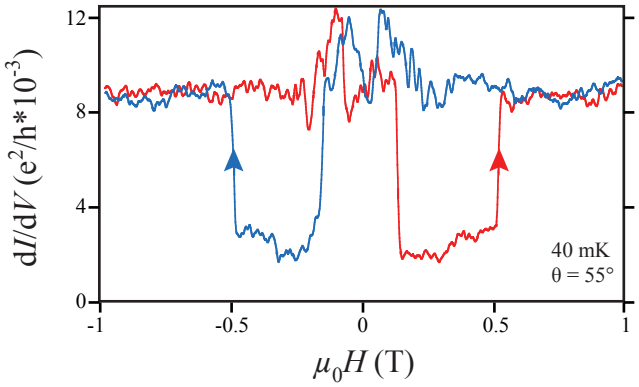


FIGURE 5.7 – **Caractéristique de vanne de spin.** La conductance différentielle à biais nul est mesurée en fonction du champ magnétique. La courbe rouge correspond au balayage de -1 T à $+1$ T et la bleue de $+1$ T à -1 T.

on a soit un bruit qui fluctue entre un niveau passant et un niveau bloquant, soit aucun courant. Cependant, aussitôt que le champ magnétique dépasse une certaine valeur, on recouvre des points de dégénérescence "classique". Le champ magnétique permet donc d'activer ou de désactiver une barrière tunnel effective dans le nanotube. Dans tous les cas, cette barrière peut être franchie lorsque le potentiel V_{ds} excède $1\,m$V, voir le zoom réalisé à la figure 5.6(b).
Pour estimer ce champ particulier, on mesure l'évolution du pic de Coulomb autour de la tension de grille $V_g = -4.6$ V sur la figure 5.6(a) en fonction du champ magnétique. On fixe la tension source drain à 0 V, on balaye alors la tension de grille en incrémentant le champ magnétique de -1 T à 1 T. On constate alors que le pic de Coulomb disparait aux alentours de champ nul et réapparait après 500 mT. Si maintenant on diminue le champ magnétique, le comportement est hystérétique, i.e. le champ où disparait le pic de Coulomb est 0 T et il réapparait à -500 mT.

5.2.2 Hystérèse et vanne de spin

Pour faciliter l'analyse du système, on fixe maintenant la tension V_g de manière à être sur le bord du pic de Coulomb étudié précédemment. On mesure la conductance différentielle à tension de biais nul en fonction du champ magnétique, voir la figure 5.7. Lorsque le champ magnétique est saturé à -1 T, la conductance est dans un régime stable. A mesure que l'on diminue le champ, on atteint une zone d'instabilité située autour de champ nul, puis la conductance chute de manière abrupte et atteint un régime de basse conductance. Il persiste jusqu'à ce que le champ atteigne une valeur critique que nous noterons H_{sw} (pour "*switch*"). Le système bascule alors en régime de haute conductance qui recouvre la même valeur qu'à -1 T. Ensuite, on vient diminuer le champ ; la conductance reste stable jusqu'à champ nul où elle chute brutalement. Finalement, la conductance augmente de nouveau à $-H_{sw}$ et recouvre la valeur initiale. Ce phénomène est une hystérèse car les courbes aller et retour ne se superposent pas mais sont symétriques l'une de l'autre par rapport à champ nul. Pour une valeur absolue de champ inférieur à H_{sw}, il existe donc deux valeurs de conductances possibles. Dans la littérature relative à la spintronique, on appelle ce type de signature effet vanne de spin et dans ce contexte il est intéressant de donner le ratio de magnétorésistance qu'on estime ici à 300 % en utilisant la définition fournie en introduction de cette thèse.

La question qui se pose à nous est la suivante : les molécules magnétiques que l'on a greffées sur le nanotube, sont-elles responsables de ce signal hystérétique ?

5.3 Signature de $TbPc_2^*$

Nous pouvons supposer en premier lieu que le saut à zéro champ, s'il correspond au retournement magnétique d'une molécule de $TbPc_2^*$, serait la signature d'un effet tunnel de l'aimantation. Afin de prouver davantage l'implication de $TbPc_2^*$ dans le signal hystérétique, nous allons étudier plus en détail le comportement de H_{sw} en fonction de l'angle du champ magnétique appliqué, de la vitesse de balayage et de la température, en nous appuyant sur les propriétés d'assemblée que nous avons introduites à la section 1.3.2.

5.3.1 Comportement anisotrope de H_{sw}

Les figures 5.8(a) et (b) représentent deux mesures de magnétorésistance effectuées sur NTB à deux angles différents de 90°. La figure 5.8(a) est tout à fait comparable à la figure 5.7 : le ratio de magnétorésistance atteint 100 %. La figure 5.8(b), quant à elle, n'est pas hystérétique, et chaque courbe (aller et retour) ne présente qu'un saut de conductance autour de champ nul. De plus, on observe que lorsque le champ est saturé à -1 T ou à $+1$ T, la conductance ne possède pas la même valeur.
Dans le but de mieux comprendre le comportement anisotrope de la magnétorésistance, nous balayons le champ magnétique de -1 T à $+1$ T selon une direction puis nous incrémentons l'angle de la mesure. On peut ainsi parcourir un disque de rayon 1 T de manière radiale sans risquer de faire transiter les bobines supraconductrices. Pour faciliter la lecture du résultat, on trace la différence de conductance différentielle entre l'aller et le retour de -1 T à 0 T et la différence entre le retour et l'aller de 0 T à 1 T. On obtient alors les figures 5.8(c) et (d) qui correspondent aux mesures effectuées respectivement sur NTA et NTB , la direction 90° correspondant à l'axe du nanotube. Le code couleur indique l'absence d'hystérésis dans les zones blanches. Les zones rouges, au contraire, désignent les zones où l'aller et le retour prennent deux valeurs différentes. La frontière entre ces deux zones correspond donc à la valeur de champ magnétique H_{sw} pour laquelle un saut abrupt de conductance est observé.
Il est important de noter que H_{sw} sort de la fenêtre de mesure $[-1\,\mathrm{T},\ +1\,\mathrm{T}]$ lorsque l'on s'approche de 85° pour NTA et de 45° pour NTB (voir les figures 5.8(b) et (c)) ; dans ce cas, le signal ressemble à la mesure de la figure 5.8(b).
Il est clair que le comportement de H_{sw} ne dépend que de la projection du champ magnétique selon la direction 0°, ce qui est la signature d'un objet magnétique d'anisotropie uni-axiale. Reproduits de nombreuses fois, les résultats de cette mesure concernant d'autres échantillons sont présentés à la figure 5.18. Nous avons là une première indication que les molécules $TbPc_2^*$ sont bien les causes du signal hystérétique. En effet, nous avons vu à la section 1.3.2, qu'à basse température $TbPc_2^*$ se comporte comme un spin de type Ising et que seule l'application

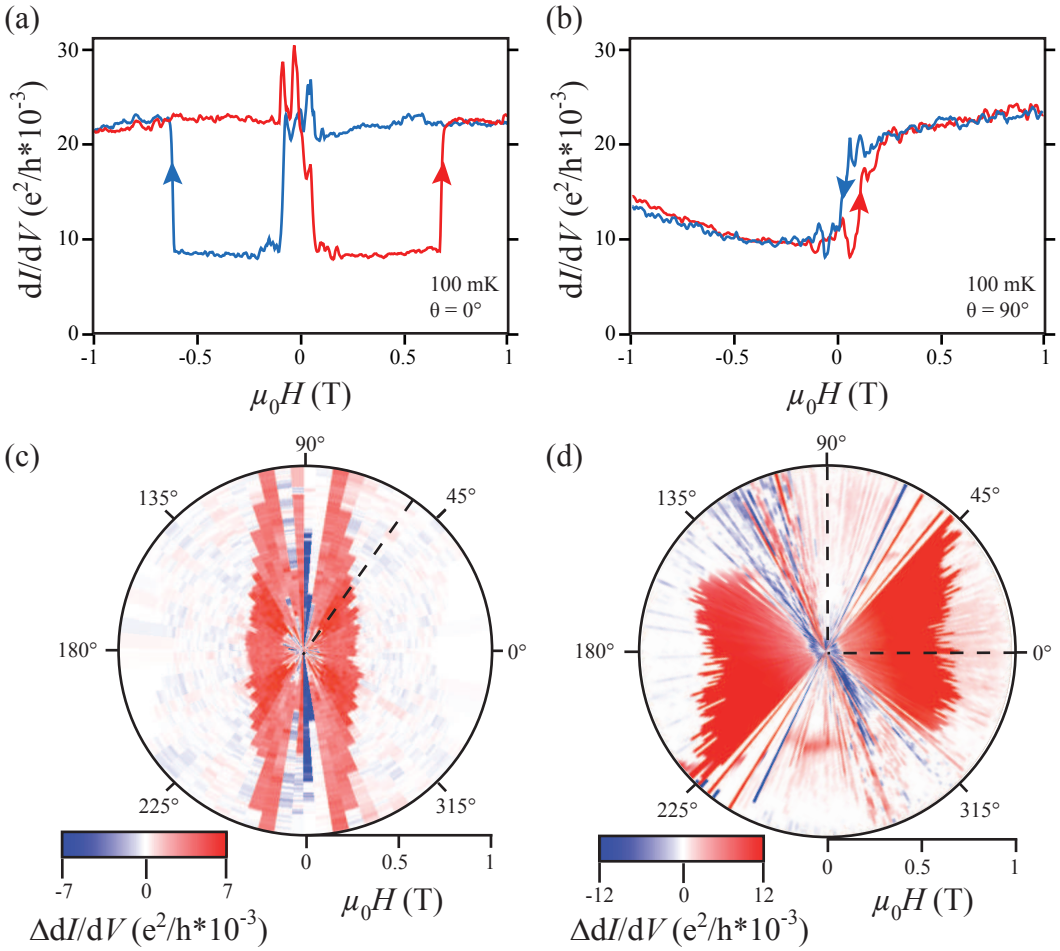


FIGURE 5.8 – **Magnétorésistance anisotrope. (a)** Signal de type vanne de spin de NTB, mesuré à 0° sur (d). On retrouve le même type de comportement que pour l'échantillon NTA présenté à la figure 5.7. **(b)** Absence de signal vanne de spin de NTB, mesuré à 90° sur (d). La signature vanne de spin disparait et la conductance adopte deux niveaux de conductances différents pour +1 T et −1 T. Seul le saut à champ nul persiste. **(c)** Dépendance angulaire de l'effet vanne de spin de NTA. La ligne en pointillés correspond à la mesure de la figure 5.7. **(d)** Dépendance angulaire de NTB. Les courbes (a) et (b) y sont représentées par les pointillés. Les lieux où H_{sw} est mesurable (entre −85° et +85° pour NTA et entre −45° et +45° pour NTB) décrivent des droites orthogonales à la direction 0°.

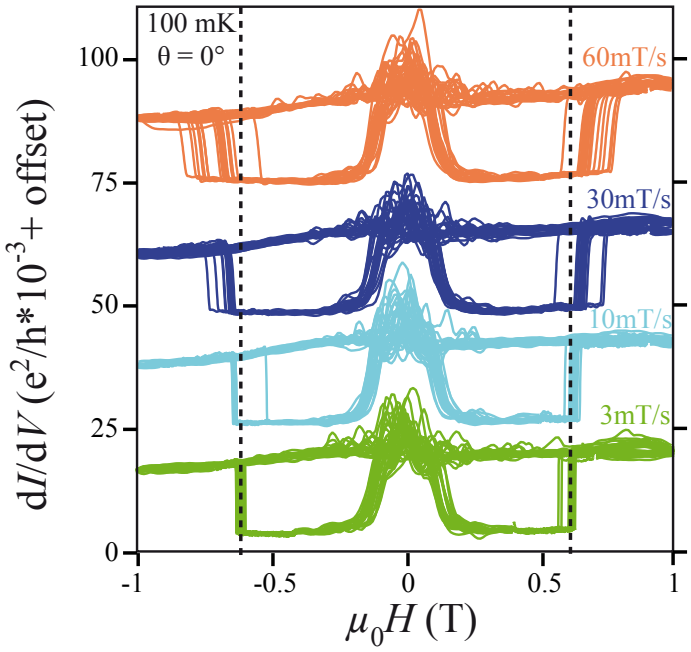


FIGURE 5.9 – **Évolution de H_{sw} de NTB en fonction de la vitesse de balayage.** 20 mesures consécutives sont relevées pour chaque vitesse.

du champ magnétique selon l'axe facile de la molécule (perpendiculaire aux Pcs) permet un retournement du moment magnétique. La valeur relativement élevée de H_{sw} permet en outre de postuler que c'est l'anisotropie du retournement par transition directe que nous observons sur les figures 5.8(c) et (d).
Pour confirmer cette hypothèse, nous allons procéder à une étude en fonction de la vitesse de balayage.

5.3.2 H_{sw} en fonction de la vitesse de balayage

Nous avons vu sur les courbes d'aimantation sur mono-cristal à la section 1.3.2, que la position des transitions directes dépend fortement de la vitesse de balayage. La figure 5.9 représente 20 courbes aller-retour consécutives réalisées sur NTB pour 4 valeurs différentes de vitesse de balayage : 3 mT.s^{-1}, 10 mT.s^{-1}, 30 mT.s^{-1} et 60 mT.s^{-1}. Ces mesures tiennent compte de la rémanence du champ qui apparait dans les bobines lorsque l'on augmente la vitesse.
Nous comparons l'évolution de H_{sw} par rapport à sa valeur moyenne à 3 mT.s^{-1}, celle-ci est représentée par une ligne en pointillés. Lorsque la vitesse de balayage augmente, la position H_{sw} évolue vers les champs plus élevés, en accord avec les mesures réalisées sur une assemblée de TbPc$_2^*$ présentées à la section 1.3.2 ; une étude plus approfondie de cette évolution sera proposée à la section 6.3.1.
Nous avons vu aux sections 1.1.2 et 1.2.2 que le retournement d'aimantation dans les aimants moléculaires obéit à la théorie de Landau-Zener, à savoir que la probabilité de retournement par effet tunnel augmente si l'on diminue la vitesse de balayage et par conséquent la probabilité de voir se produire une transition directe dans TbPc$_2^*$ diminue dans le même temps. La figure 5.10

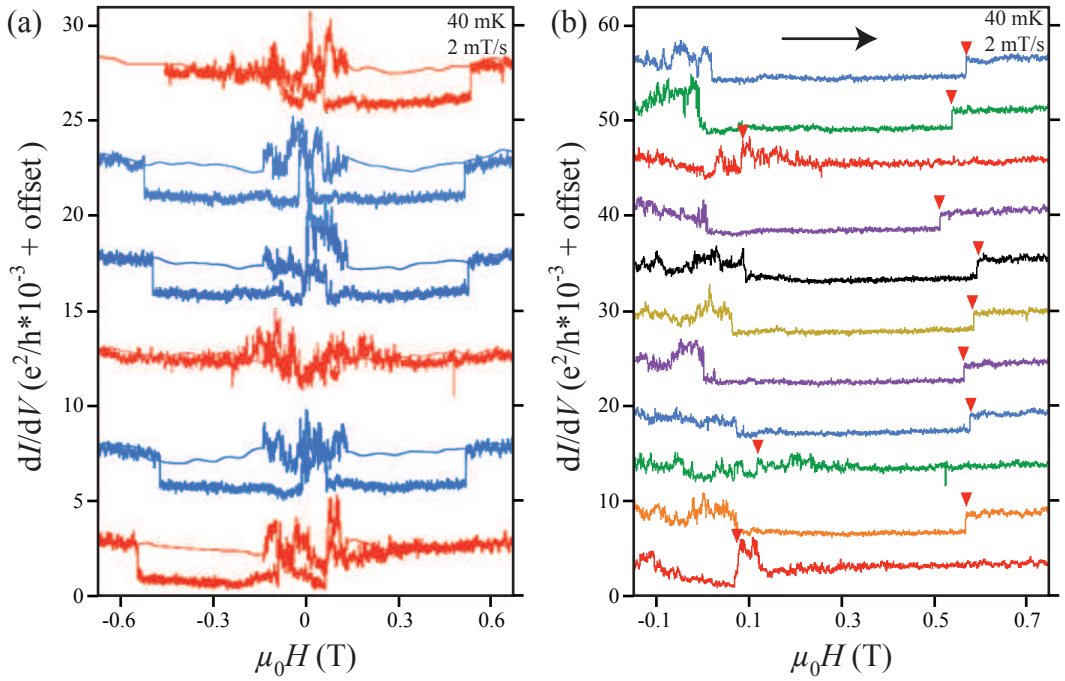


FIGURE 5.10 – **Positionnement stochastique de H_{sw}. (a)** 6 mesures consécutives aller-retour sur NTA. On sature le champ magnétique à -1 T puis on rampe le champ à $50\,\mathrm{mT.s^{-1}}$ jusqu'à -0.1 T. La vitesse est diminuée à $2\,\mathrm{mT.s^{-1}}$ jusqu'à $+1$ T, tout en conservant le même taux d'échantillonnage, ce qui donne un aspect plus bruité à cette partie de la mesure. On procède de même pour le retour, la vitesse de balayage est de $50\,\mathrm{mT.s^{-1}}$ entre $+1$ T et 0.1 T, et de $2\,\mathrm{mT.s^{-1}}$ entre 0.1 T et -1 T.Les courbes bleues présentent le caractère vanne de spin contrairement aux courbes rouges. **(b)** Courbes aller partielles mesurées à $2\,\mathrm{mT.s^{-1}}$. Les triangles rouges indiquent la position de H_{sw}.

montre plusieurs mesures de magnétorésistances consécutives réalisées sur NTA à $2\,\mathrm{mT.s^{-1}}$. On observe que sur les courbes en rouge le caractère vanne de spin disparait, alors qu'il est conservé sur les bleus. Il est important de noter qu'à forte vitesse de balayage ($> 20\,\mathrm{mT.s^{-1}}$), on observe toujours une transition à fort champ dans NTA.

Regardons plus en détail la position de H_{sw} à faible vitesse : la figure 5.10(b) montre ainsi 11 courbes de magnétorésistance aller (de -1 T à $+1$ T). On constate que H_{sw} ne prend pas n'importe quelle valeur, il se situe soit autour de 0.6 T soit autour de champ nul et cela de manière stochastique. On peut alors faire le rapprochement avec le comportement magnétique de $TbPc_2^*$ développé à la section 1.3.2. Nous y avons vu que le retournement de l'aimantation peut se produire soit à champ nul par effet tunnel soit à champ fort grâce à une transition directe. Nous allons maintenant procéder à une étude en fonction de la température afin de voir si cela est cohérent avec le comportement de $TbPc_2^*$.

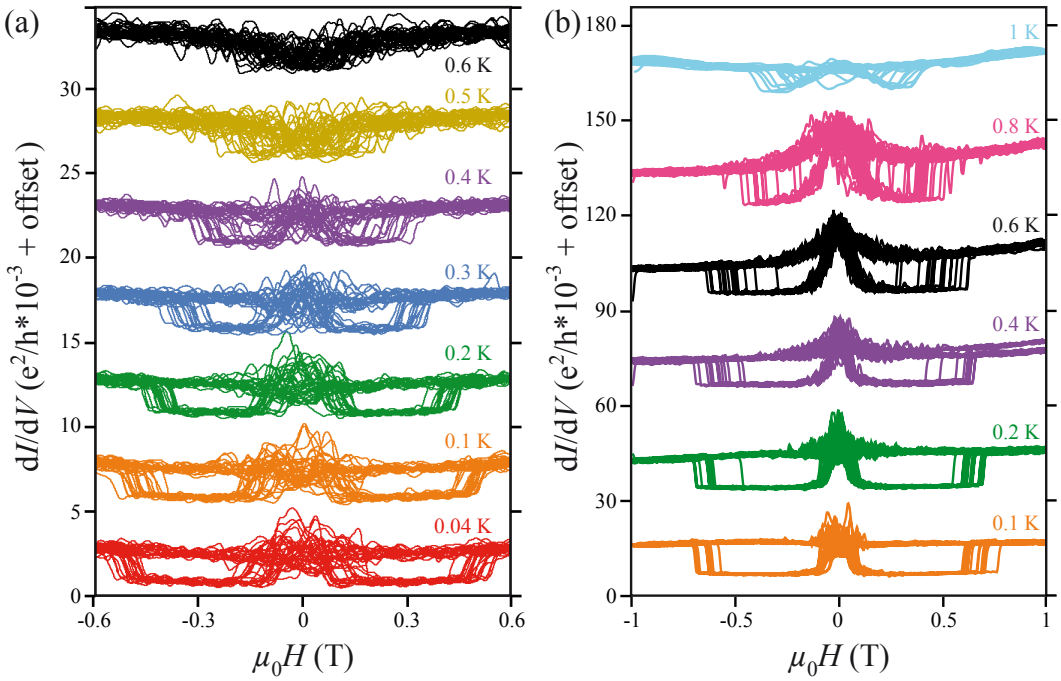


FIGURE 5.11 – **Évolution de H_{sw} avec la température.** **(a)** Mesurée sur NTA. **(b)** Mesurée sur NTB. 20 mesures sont réalisées pour chaque température à 50 mT.s^{-1}.

5.3.3 Température de blocage

Une augmentation de la température du système a deux conséquences : d'une part, les électrons de conduction possèdent plus d'énergie et sont donc moins sensibles à leur environnement, d'autre part l'objet magnétique interagit avec ces derniers et acquiert davantage d'énergie pour retourner son aimantation. La figure 5.11 présente l'évolution de l'effet vanne de spin en fonction de la température dans NTA et NTB. On constate effectivement que le signal est de plus en plus bruité à mesure que l'on augmente la température et que l'amplitude de l'hystérésis diminue. En effet, la position de H_{sw} se rapproche de champ nul et se disperse davantage avec la température. En extrapolant ce comportement, on peut estimer la température de blocage de l'objet magnétique à 0.8 K dans le cas NTA et à 1.5 K dans le cas NTB. Or ces résultats concordent avec ceux obtenus par Margheriti et al. sur $TbPc_2$ [110] : ils ont mesuré par XMCD des courbes d'aimantation de molécules $TbPc_2$ déposées sur une surface métallique en quantité inférieure à une mono-couche et parviennent à une température de blocage estimée à 2 K. On peut considérer dans ces deux expériences que la molécule, une fois déposée sur une surface, voit son anisotropie fortement altérée, puisque la température de blocage de $TbPc_2$ sous forme cristalline est estimée à 40 K par mesure de susceptibilité AC [111]. Nous discuterons plus en détail à la section 6.3.2 de l'effet de la température sur les transitions directes.

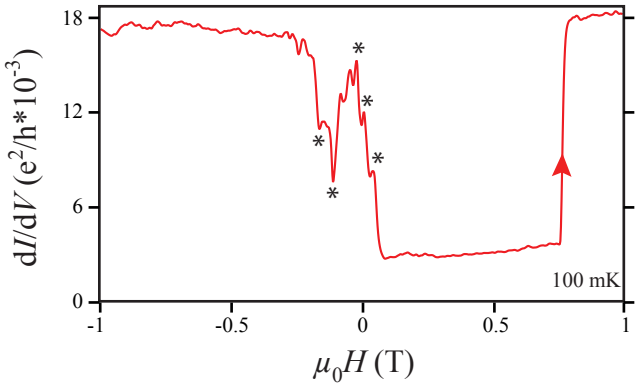


FIGURE 5.12 – **Effet vanne de spin à plusieurs molécules.** Les astérisques marquent les changements abrupts de conductances autour de champ nul, attribués au retournement d'aimantation de molécules par effet tunnel.

5.4 Discussion sur l'interaction nanotube-TbPc$_2^*$

Nous avons maintenant toutes les raisons de penser, et les résultats du chapitre six finiront de nous en convaincre, que les molécules TbPc$_2^*$ sont responsables de la signature "vanne de spin". Nous allons maintenant tenter de comprendre la nature de l'interaction entre le nanotube et TbPc$_2^*$ et proposer un modèle pour expliquer le comportement en magnétorésistance.

5.4.1 Interprétation du comportement magnétique

Le nombre de molécules couplées au tube est de toute évidence un paramètre essentiel que l'on ne peut pas contrôler de manière déterministe car la méthode de fonctionnalisation est purement stochastique. La plupart des échantillons offrant un effet vanne de spin, présentent autour de champ nul une multitude de sauts comme montré sur la figure 5.12. Ces sauts sont attribués à des effets tunnels de l'aimantation de quelques molécules couplées au nanotube. Par souci de simplicité et afin d'interpréter les résultats présentés au cours de ce chapitre, on ramènera leur comportement à celui d'une seule molécule. En revanche, le saut à fort champ est attribué à une transition directe et est en général unique, en accord avec les mesures μ-SQUID présentées à la section 1.3.2. Ces dernières montrent que les trois quarts des molécules procèdent par effet tunnel et que seulement un quart subit une transition directe, pour des vitesses de balayage identiques à celles utilisées dans cette expérimentation.
On modélise donc notre système à l'aide de deux molécules seulement. Sous fort champ magnétique, leur aimantation est polarisée dans une configuration parallèle, le dispositif est dans un régime de forte conductance. Lorsque l'on diminue le champ et que l'on atteint la zone où l'effet tunnel de l'aimantation peut avoir lieu, une des deux molécules voit son moment magnétique se retourner par effet tunnel, la configuration magnétique est alors anti-parallèle et le dispositif est en régime de faible conductance. En continuant d'augmenter le champ, le moment de la molécule qui n'a pas subi l'effet tunnel se retourne alors par transition directe. En outre, nous avons montré que lorsque la vitesse de balayage est suffisamment faible, les moments de chacune des molécules se retournent par effet tunnel.
Nous allons tenter de comprendre comment l'information de ce retournement est transmise aux

électrons de conductions du nanotube. Après avoir éliminé une interaction d'origine dipolaire, nous aborderons l'effet magnéto-Coulomb, généralement considéré comme un effet parasite en spintronique, et nous montrerons qu'il ne peut pas expliquer nos résultats. Nous verrons quel rôle peuvent jouer les électrons des phtalocyanines dans un processus d'échange. Puis nous présenterons deux modèles qui ont été développés pour expliquer nos observations.
Si l'on considère un objet magnétique de moment magnétique égal à un magnéton de Bohr, le champ magnétique produit par cet objet décroit en intensité avec le cube de la distance. C'est-à-dire qu'il vaut 1 T à une distance d'1 Å mais ne vaut plus que 10 mT à 1 nm. Supposons maintenant que le terbium se situe à une distance de 5 Å de la surface du nanotube, ce qui semble raisonnable au vu des données cristallographiques tirées de [112]. Les 6 magnétons de Bohr du terbium génèrent alors un champ de 50 mT sur les électrons à la surface immédiate, intensité de champ bien trop faible pour rendre compte du signal mesuré.

5.4.2 Effet magnéto-Coulomb

Dans les dispositifs de spintronique faisant intervenir une boîte quantique, il est souvent nécessaire de vérifier si le signal magnétique n'a pas d'autre origine que le filtrage de spin. L'effet parasite principal est l'effet magnéto-Coulomb (MC) qui se manifeste dès lors qu'une électrode magnétique est couplée à une boîte [113, 114].
Prenons le cas d'une particule magnétique couplée de manière capacitive à un îlot quantique. D'après l'équation 2.15 de la section 2.3.3, le potentiel chimique de l'îlot peut être ramené à :

$$\mu(N) = e^2 \frac{N - N_0 - 1/2}{C} - e\left(\frac{C_g V_g + C_s V_s + C_d V_d - \mu_p C_p/e}{C}\right) \tag{5.1}$$

où μ_p est le potentiel chimique de la particule et C_p le couplage capacitif entre la particule et le nanotube. Le schéma de la figure 5.13 illustre les variations de ce potentiel chimique lorsque l'on varie le champ magnétique et que l'aimantation de la particule se renverse. On pose ΔE^0 l'énergie d'échange séparant les spin *up* et *down*. L'application d'un champ magnétique H antiparallèle à son aimantation diminue cette différence d'énergie de $g\mu_B\mu_B H * N$, où N est la différence entre le nombre de spins *up* et *down*. En augmentant le champ magnétique, l'aimantation finit par se retourner et la différence d'énergie passe de $\Delta E^0 - g\mu_B HN$ à $\Delta E^0 + g\mu_B HN'$. Suivant le profil des bandes, la conservation du nombre total d'électrons dans la particule magnétique oblige un réajustement du potentiel chimique. En conséquence, le potentiel chimique de l'îlot va aussi être modifié relativement à l'importance du couplage capacitif.
L'effet MC revient donc à un déplacement du potentiel chimique de l'îlot ce qui provoque un abaissement de la conductance si l'on se place d'un côté du pic de Coulomb et une augmentation si l'on se place de l'autre côté. Le signe de l'hystérésis doit donc changer le long du pic de Coulomb comme on peut l'observer sur la simulation reproduite à la figure 5.14 extraite de [114]. Une illustration expérimentale d'un tel effet dans un nanotube couplé à une nanoparticule magnétique est proposée à la figure 5.14(c) et (d), qui a été réalisée par Datta et al., [115]. La

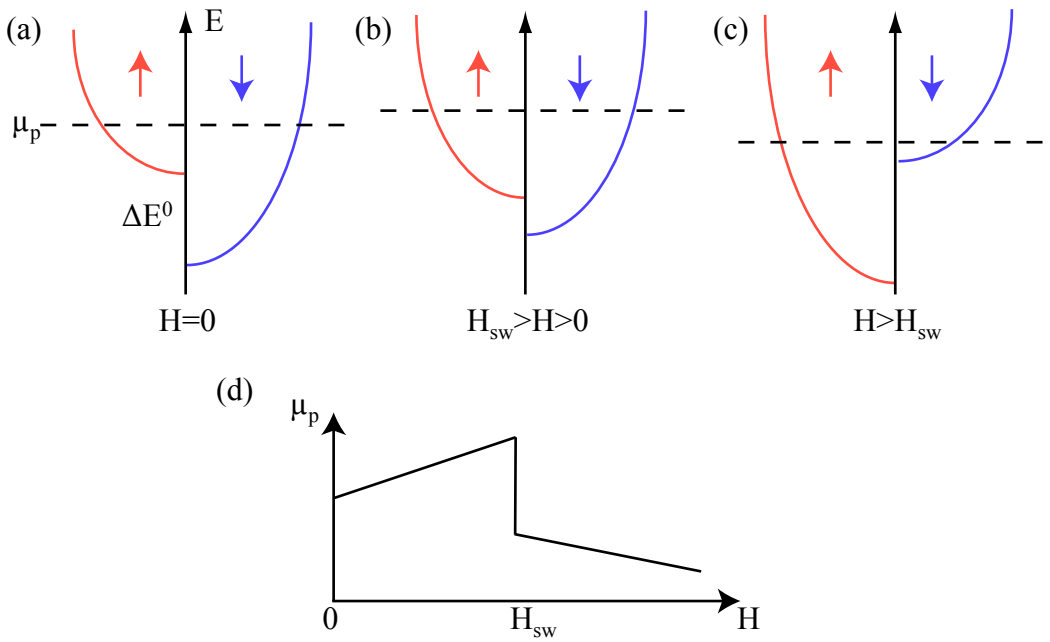


FIGURE 5.13 – **Évolution du potentiel chimique d'une nanoparticule avec le champ magnétique.** **(a)** Les deux bandes de spin sont séparées par l'énergie d'échange à champ nul. **(b)** Le fond de la bande up diminue avec le champ magnétique positif alors que celui de la bande down augmente. Le potentiel chimique est ajusté de manière à conserver le nombre total d'électrons. **(c)** Une fois la particule retournée, la bande up est la plus profonde et continue à voir son énergie diminuer en fonction du champ. **(d)** Évolution du potentiel chimique avec le champ magnétique. Adapté de [114].

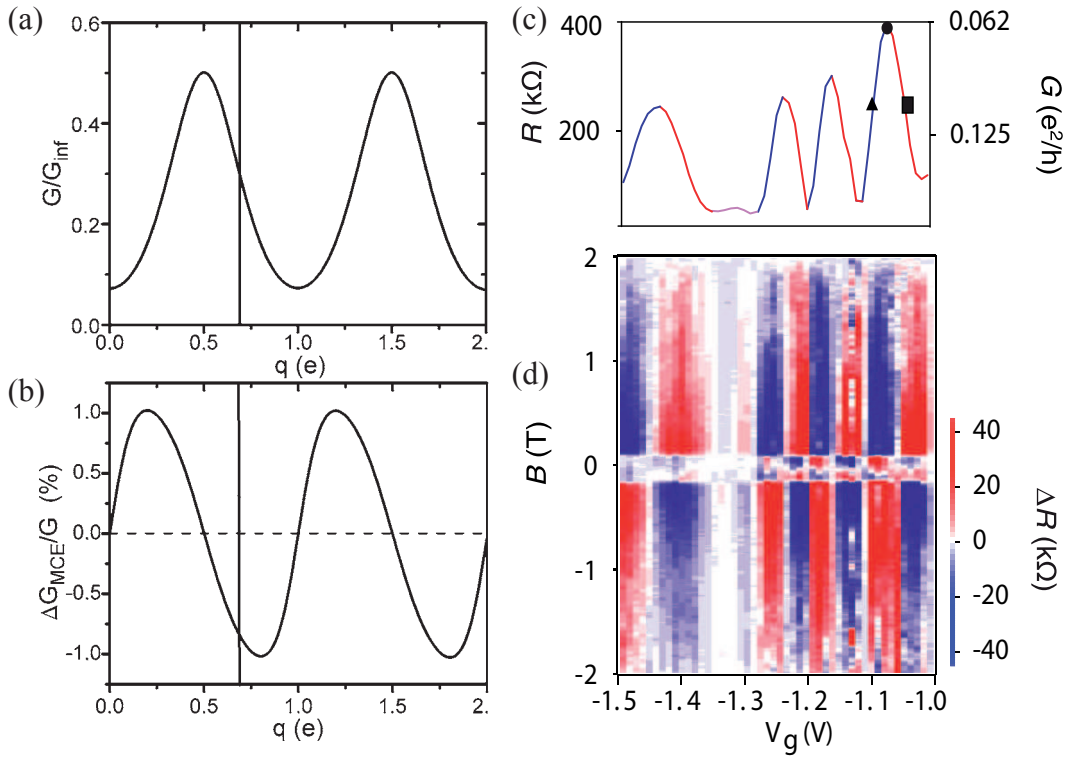


FIGURE 5.14 – **Effet magnéto-Coulomb dans une boîte quantique contactée à deux électrodes ferromagnétiques et dans un nanotube couplé à une nanoparticule. Extrait de [114] et de [115].** **(a)** Simulation d'oscillations de Coulomb. **(b)** Simulation de l'évolution du ratio de magnétorésistance en fonction de la charge de la boîte. Le signe du ratio change d'un côté à l'autre du pic de Coulomb. **(c)** Mesure d'oscillations de Coulomb dans un nanotube couplé à une nanoparticule de fer. La couleur indique le signe de la magnétorésistance sur les pentes des pics de Coulomb. **(d)** Carte de magnétorésistance montrant un changement clair de signe lors du passage au sommet d'un pic de Coulomb.

figure 5.14(c) et (d) montre que le signe de la magnétorésistance change lorsque l'on passe au sommet d'un pic de Coulomb, en accord avec la simulation de la figure 5.14(b). Dans le cas de notre molécule magnétique, on peut ramener la variation du potentiel chimique induit à $\Delta\mu = C_p g \mu_B \mu_0 J_z H_z$. La figure 5.15 présente l'évolution de l'hystérésis dans notre système en fonction de la tension de grille. Cette gamme de grille correspond aux losanges de Coulombs représentés figure 5.5 dans la zone aux tensions de grilles les plus négatives. Pour simplifier la lecture de la mesure, on trace la différence entre les courbes aller et retour en fonction de la grille. Le signe du ratio de la magnétorésistance n'évolue pas lorsque l'on traverse le point de dégénérescence, ce qui est en clair désaccord avec l'effet MC et l'on peut donc exclure cette explication pour interpréter nos résultats.

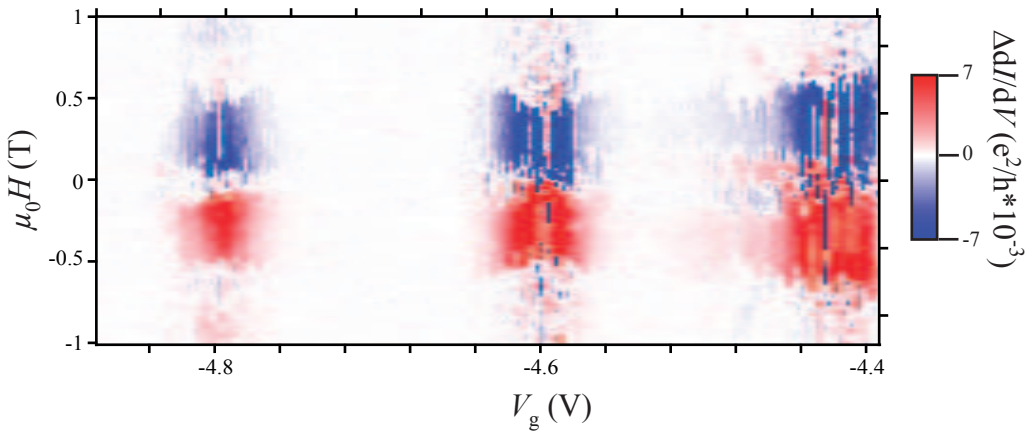


FIGURE 5.15 – **Évolution du ratio de la magnétorésistance en fonction de la tension de grille dans NTA.** On observe aucun changement de signe de la magnétorésistance.

5.4.3 Rôle des électrons des phtalocyanines

Intéressons-nous maintenant à l'orientation des molécules par rapport au nanotube. La figure 5.18 présente des résultats obtenus sur cinq échantillons offrant l'effet vanne de spin. Il est intéressant de constater que lorsque la projection de l'axe de facile aimantation dans le plan de mesure est perpendiculaire à l'axe du nanotube (direction 90°), voir figures 5.18(a), (d) et (e), le ratio de magnétorésistance est fort ($> 100\,\%$) alors qu'il n'atteint que quelques % dans les autres cas, figures 5.18 (b) et (c). Même s'il est difficile de généraliser à partir d'un nombre aussi réduit d'échantillons, on peut néanmoins émettre l'hypothèse suivante : l'interaction entre la molécule et le nanotube est maximale lorsque l'axe facile d'aimantation est perpendiculaire à la surface du nanotube, autrement dit, lorsque la molécule est à plat sur le nanotube. Cette hypothèse concorde d'ailleurs avec la configuration maximisant l'interaction de type π entre les phtalocyanines (Pcs) et le nanotube [116, 117, 118].
Les Pcs possèdent une structure électronique très similaire à celle des nanotubes. En effet, les Pcs sont des groupes dits conjugués, c'est-à-dire qu'ils possèdent des électrons délocalisés sur toute leur surface. Lorsque le terbium est complexé pour former la molécule, son état d'oxydation est +3, il a donc cédé 2 électrons à un Pc et un électron à l'autre. Un des Pcs se retrouve alors en couche ouverte : il possède un électron célibataire dans son orbitale π. Cet électron se situant entre l'ion magnétique et les électrons du nanotube, il est donc légitime de penser qu'il joue un rôle d'intermédiaire dans la transmission de l'information magnétique, sous la forme d'un super-échange.
Les calculs DFT réalisés par Vitali et al. [119], reproduits à la figure 5.17, montrent qu'il existe un couplage fort entre l'ion terbium et l'électron célibataire. On voit ainsi que les électrons de spin *down* (parallèle au moment du terbium) et de spin *up* (anti-parallèle) possèdent chacun une orbitale à une énergie différente séparée l'une de l'autre par une centaine de meV. Cette

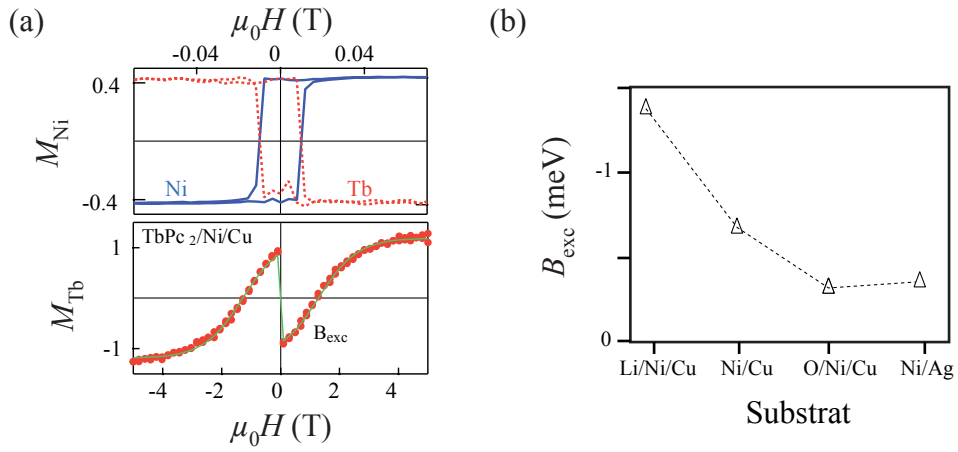


FIGURE 5.16 – **Interaction d'échange entre TbPc$_2^*$ et une couche de Ni [120].** **(a)** Courbes d'hystérésis du nickel et du terbium à partir de mesures XMCD. Le panel du haut montre le comportement du terbium et du nickel à champ faible et le panel du bas le comportement du terbium à champs plus forts. Le champ d'échange est relevé lorsque l'aimantation moyenne des ions terbium est nulle. **(b)** Interaction d'échange entre Ni et Tb en fonction du substrat utilisé. Lorsque le substrat donne des électrons comme c'est le cas du Li, par exemple, l'interaction d'échange est amplifiée.

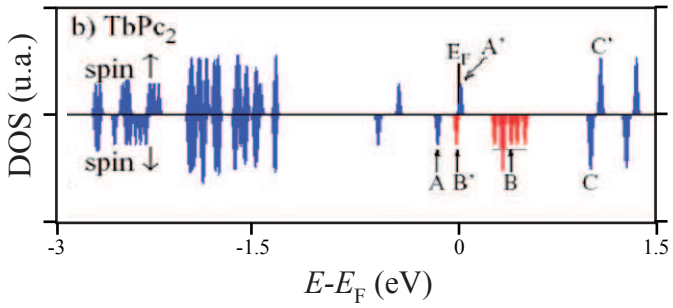


FIGURE 5.17 – **Densité d'état résolu en spin de TbPc$_2^*$, extrait de [119].** Les contributions des spins *up* et *down* sont séparées par la ligne horizontale. Les raies bleues et rouges représentent respectivement les états du Pc et du Tb-4f.

orbitale du Pc est donc polarisée en spin.

Lodi-Rizzini et al. ont démontré expérimentalement [120] le rôle des électrons du Pc dans l'interaction entre un métal ferromagnétique et l'ion terbium. Pour cela ils ont déposé sur une surface de Ni des molécules TbPc$_2$ et mesuré par XMCD l'aimantation des deux éléments en fonction du champ magnétique. L'interaction d'échange est ensuite mesurée pour différents matériaux plus ou moins oxydants intercalés entre la molécule et le Ni. La figure 5.16 présente l'évolution du champ d'échange en fonction du substrat. Ils interprètent cette évolution comme une preuve de l'influence des électrons des Pcs sur l'interaction.

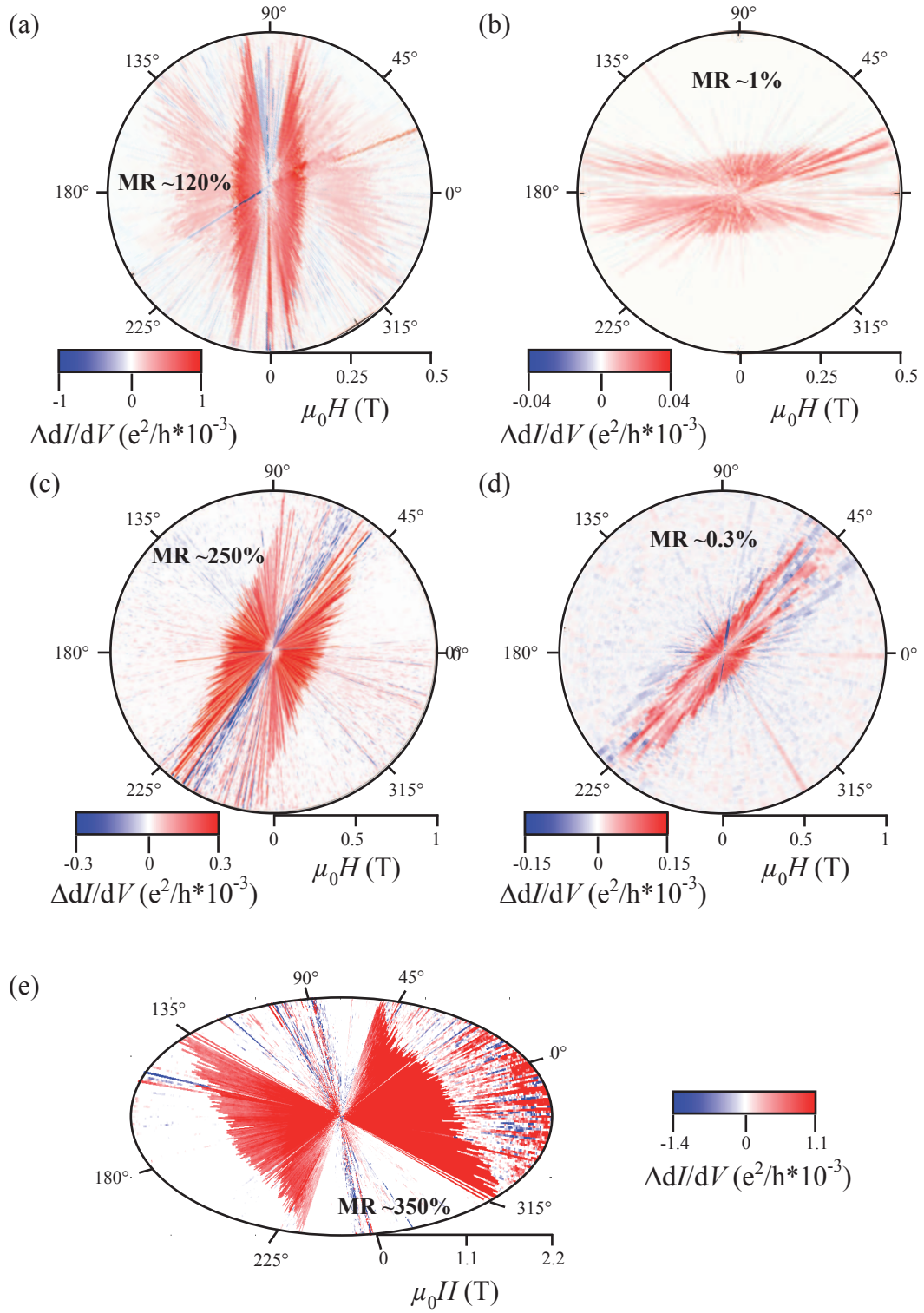


FIGURE 5.18 – **Orientation relative de l'axe facile par rapport au nanotube.** **(a)** et **(b)** ont été mesurés dans la Sionludi à une température de base de 40 mK et **(c)**, **(d)** et **(e)** dans la diluette à une température de 100 mK. La direction 0° correspond à l'axe du nanotube.

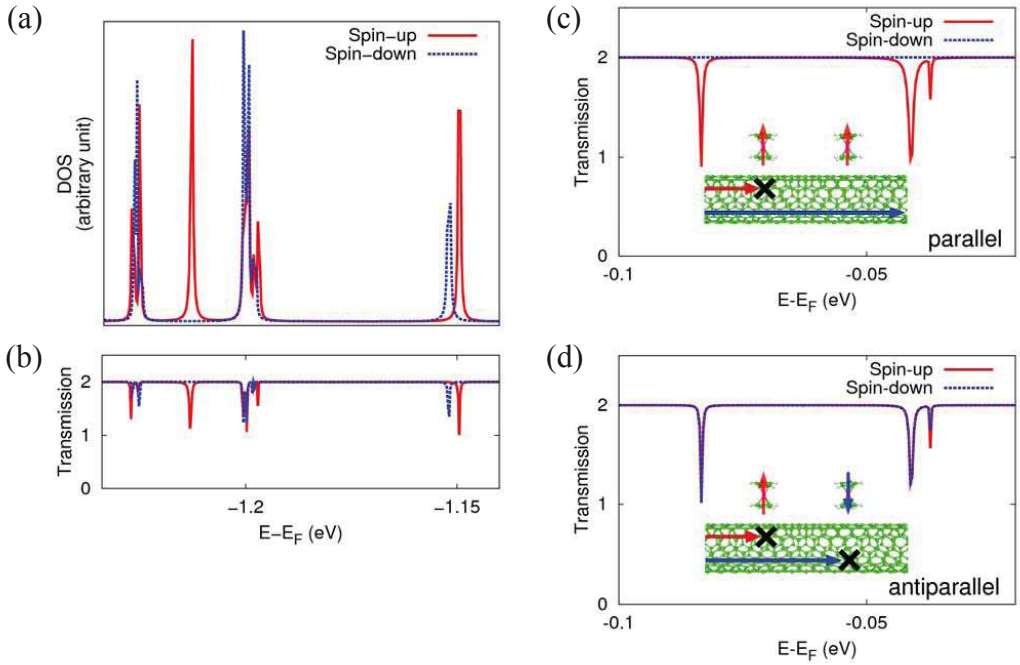


FIGURE 5.19 – **Modèle diffusif pour une vanne de spin, extrait de [121].** **(a)** Densité d'état et **(b)** transmission résolue en spin dans le système nanotube couplé à une molécule $TbPc_2^*$. **(c)** Transmission à travers le système nanotube couplé à deux vanadocènes en configuration magnétique parallèle et **(d)** antiparallèle. La transmission n'est altérée que pour les spins *down* dans le cas parallèle alors que les deux types de spins sont affectés dans le cas antiparallèle.

5.4.4 Modèle diffusif

Le développement des techniques ab-initio et des fonctions de Green permettent de simuler les propriétés électroniques et de transport d'un nanotube couplé à un objet magnétique [102, 103, 121]. Par exemple, les travaux de Hong et Kim portent sur un système tout à fait similaire au nôtre : un nanotube (6,6) latéralement couplé à deux vanadocènes (spin 3/2) ou à un TbPc$_2^*$.
La figure 5.19 reproduit les résultats obtenus par leur simulation. Dans le système nanotube-TbPc$_2^*$, la figure 5.19(a) représente la densité d'état et la figure 5.19(b) la transmission électronique. L'interférence entre le continuum d'état dans le nanotube et les orbitales polarisées en spin de la molécule produit une résonance Fano dépendante du spin. Cela entraine dans le système hybride une transmission différente pour chacun des spins.
La molécule de TbPc$_2^*$ est ensuite remplacée par deux vanadocènes plus faciles à modéliser, voir figures 5.19(c) et (d). Lorsque les spins des vanadocènes sont en configuration parallèle, la transmission d'un seul type de spin est affectée, alors que dans la configuration anti-parallèle les transmissions des deux types de spin sont diminuées.
Toutefois, ce modèle n'est valable par définition qu'en régime diffusif puisqu'il ne tient pas compte de l'interaction Coulombienne qui devient prédominante à basse température. Ce modèle n'est donc pas suffisant pour interpréter nos résultats qui ont lieu en régime de blocage de Coulomb.

5.4.5 Modèle multi-boîtes

La similarité électronique des nanotubes et des Pcs, rend envisageable une forte hybridation entre eux. De nombreux travaux en apportent la preuve [116, 117, 118]. Un nouveau jeu d'orbitales doit donc être considéré, il prend en compte à la fois le caractère des électrons π du nanotube et le caractère polarisé en spin du Pc. On ne peut alors plus penser le nanotube comme une seule et unique boîte quantique mais comme une multitude de boîtes en séries, chacune traduisant le résultat de l'hybridation avec une molécule.
Par simplicité, nous allons illustrer cette idée avec un modèle où deux molécules seulement sont couplées au nanotube, voir figure 5.20. Il en résulte la formation de deux boîtes séparées par une barrière tunnel. Chacune des boîtes voit la dégénérescence de spin être levée relativement à la direction de l'aimantation de la molécule hybridée. Ainsi, si l'on représente le transport du premier électron de spin *up* dans la configuration parallèle, on voit qu'il traverse le système sans problème, alors que le premier électron *down*, ne trouvant aucun niveau en résonance, ne peut être transporté. Dans la configuration anti-parallèle, si l'électron *down* connait le même scénario, l'électron *up* peut rentrer mais non sortir ; la conductance est complètement bloquée dans ce cas.
A l'évidence, ce modèle est une vision naïve du système et on peut très facilement lui trouver des défauts. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas pu pousser l'interprétation plus loin. Cependant, bien que simpliste, ce modèle a le mérite d'être cohérent avec les mesures de

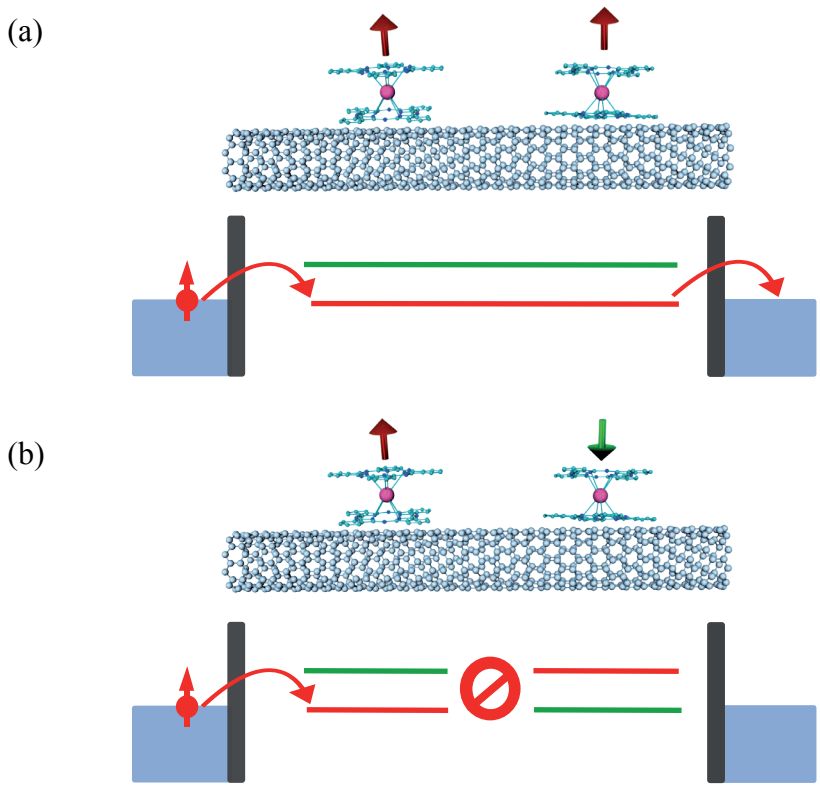


FIGURE 5.20 – **Représentation schématique du modèle multi-boîtes. (a)** Configuration parallèle. Le système n'est formé que d'une boîte dont les niveaux de spin ne sont pas dégénérés. **(b)** Configuration antiparallèle. Le système est coupé en deux boîtes ayant des niveaux de spin inversés l'une par rapport à l'autre. Il est impossible à un électron de traverser le système sans changer de spin, la conductance est donc plus basse que dans le régime parallèle.

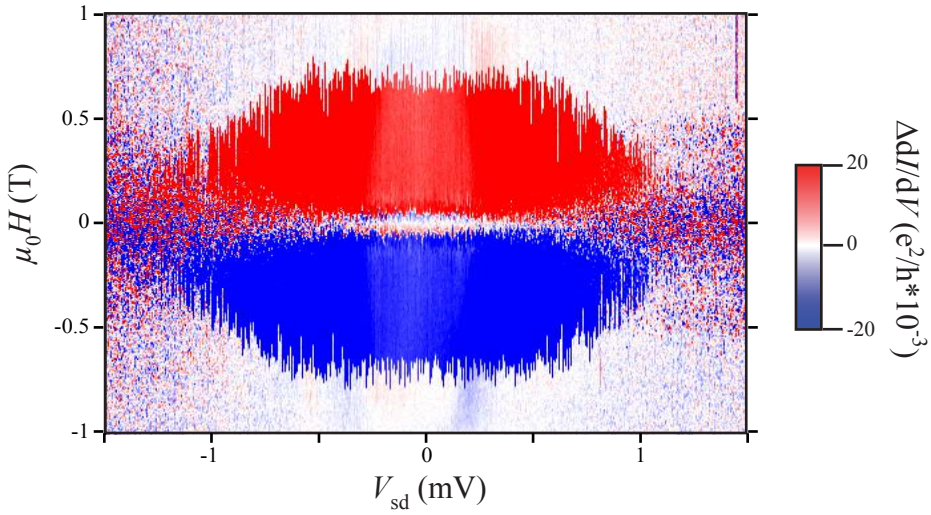


FIGURE 5.21 – **Évolution de l'hystérésis avec le potentiel source drain.** On trace la différence entre les courbes aller et retour en magnétorésistance puis on incrémente V_{sd} par pas de 5 μV. L'hystérésis diminue avec le potentiel et disparait dans le bruit au-delà de 1 mV.

transport réalisées. Il permet notamment d'expliquer la conservation du signe de l'hystérésis le long des pics de Coulombs, voir figure 5.15. Il donne la possibilité également de justifier l'ouverture des points de dégénérescence vue aux figures 5.5 et 5.6 : si la configuration adoptée est anti-parallèle, aucun courant ne peut circuler, à moins que le potentiel de biais ne vienne rééquilibrer les potentiels chimiques des deux boîtes. Afin d'avoir une idée plus précise de l'influence du potentiel de biais sur l'interaction entre les molécules et le nanotube, on mesure l'hystérésis en incrémentant V_{ds}, voir figure 5.21. On constate effectivement que l'hystérésis disparait ou devient fortement bruitée au-delà de 1 mV, estimation en première approximation comme énergie d'échange entre le terbium et les niveaux des boîtes. Autre fait remarquable sur cette figure : la position de H_{sw} évolue avec la tension de polarisation. Un échange d'énergie entre les électrons de conduction et le terbium assiste donc le retournement de l'aimantation. Bode et al. ont prévu de façon théorique un tel effet lorsqu'un courant traverse un aimant moléculaire [122].

5.5 Conclusion

Nous avons démontré au cours de ce chapitre, qu'il est possible de fabriquer un dispositif vanne de spin construit à partir de molécules magnétiques et d'un nanotube assemblés grâce à des interactions supra-moléculaires. À très basse température, ce dispositif présente des ratios de magnétorésistance pouvant atteindre quelques centaines de pourcents.
L'analyse du comportement du champ de retournement en fonction de l'angle du champ appliqué, de la vitesse de balayage et de la température, nous a permis de mettre en évidence

la responsabilité des molécules magnétiques dans la signature vanne de spin, à noter que des résultats similaires ont été obtenus sur une couche de graphène par Candini et al. [123]. En revanche, dans l'état de l'art, il nous est impossible de proposer une modélisation complète de notre système dans le régime de blocage de Coulomb. L'approche multi-boîtes que nous proposons n'est pas complète, elle permet cependant de fixer une image cohérente du système. Par ailleurs, afin d'aller plus loin dans la compréhension du mécanisme, nous avons développé des échantillons possédant un nombre plus important de grilles dans l'espoir de contrôler le potentiel chimique tout le long du nanotube et de modifier le couplage avec les molécules. Cependant, nous n'avons pas réussi, pour le moment, à apporter de nouveaux éléments permettant de faire émerger un modèle plus élaboré.
Néanmoins, au-delà du fait d'avoir mis au point un dispositif de spintronique entièrement moléculaire, nous avons mis en évidence la lecture d'un moment magnétique unique par des mesures de transport électronique. Nous avons ainsi réalisé un magnétomètre qui peut mesurer des variations de quelques magnétons de Bohr.

Chapitre 6

Caractérisation d'un moment magnétique unique

Comme je l'ai expliqué en introduction de cette thèse, la détection d'un moment magnétique unique est une des problématiques les plus explorées à l'heure actuelle en magnétisme mésoscopique. Les centres colorés dans le diamant ont déjà démontré leur potentiel pour des applications en information quantique. Néanmoins, d'autres pistes s'avèrent également prometteuses, comme celle des aimants moléculaires. En effet, grâce à la chimie, nous pouvons intriquer divers centres magnétiques et, par des approches bottom-up, il est désormais envisageable de construire des architectures complexes munies de bus reliant les différents Q-bits de spin.
Nous avons démontré par notre arrangement supra-moléculaire que notre dispositif est sensible au moment d'une molécule unique. Il s'agit maintenant d'exploiter cela pour affirmer davantage la capacité des aimants moléculaires à jouer un rôle en spintronique et en information quantique.
Pour cela, nous allons utiliser l'effet vanne de spin, qui permet de détecter le retournement d'aimantation lorsqu'au moins deux molécules sont couplées au nanotube. Cependant, jusqu'à présent, un nombre important de molécules étaient déposées sur la surface du conducteur. Chacun de ces aimants moléculaires produisait un saut autour de champ nul (figure 5.12), constituant un obstacle majeur dans la résolution de la position exacte à laquelle se produit l'effet tunnel d'une seule molécule.
Pour pallier ce problème, nous avons diminué la concentration de la solution fonctionnalisante, de manière à réduire le nombre de molécules couplées au dispositif. Ainsi, avec un nombre de sauts limités, nous allons pouvoir résoudre le retournement par effet tunnel d'une molécule unique.
Dans un premier temps, nous allons voir ce que ces informations apportent et quelles sont les données que l'on peut recueillir quant à l'interaction hyperfine dans le terbium. Ensuite, je discuterai de la relaxation du moment électronique lorsqu'il ne se retourne pas par effet tunnel. Enfin, je conclurai en décrivant le cas du moment électronique couplé à un système à deux niveaux.

6.1 Mesure du couplage hyperfin et lecture d'un spin nucléaire unique

Notre but est de construire un système dans lequel il sera possible de mesurer les variations d'aimantation d'une molécule par l'intermédiaire de son couplage avec un nanotube. Une des motivations principales à l'utilisation de $TbPc_2^*$ comme molécule aimant test dans notre expérience est l'existence d'un couplage hyperfin entre le moment magnétique électronique du terbium et son spin nucléaire. Les mesures effectuées sur une assemblée de $TbPc_2^*$ montrent que l'aimantation de son moment électronique peut s'inverser par effet tunnel à différentes intersections du diagramme Zeeman dépendant de l'état du spin nucléaire du Tb. Nous allons maintenant tenter de répondre à la question suivante : est-il possible de mesurer l'état d'un unique spin nucléaire grâce à notre dispositif ?
Je commencerai par introduire l'échantillon NTC ainsi que ses propriétés de magnétorésistance, puis je présenterai le protocole de mesure et les résultats qui nous permettront de répondre à cette question.

6.1.1 Caractéristiques principales de l'échantillon

Les résultats présentés dans cette section concernent l'échantillon NTC. Il s'agit d'un nanotube contacté en configuration transistor à deux grilles : une latérale (*side-gate*) et l'autre à l'arrière du substrat (*back-gate*). La conductance différentielle est mesurée à tension de biais nul en fonction de ces deux potentiels de grille pour donner lieu à la figure 6.1(a). Chaque ligne de forte conductance sépare deux états de charge du nanotube.
La figure 6.1(b) présente le signal hystérétique offert par cet échantillon. Ce signal est semblable à celui de la figure 5.7. Néanmoins, si l'on regarde attentivement autour de champ nul, le signal ne présente qu'un seul saut net. Nous en concluons que deux molécules seulement sont couplées fortement au nanotube. Nous noterons par la suite M1 et M2 ces deux molécules, M2 étant celle qui subit une transition directe.
Malheureusement, la présence d'hystérèse dans la magnétoconductance n'est relevée que dans une seule zone : sur le bord du point de dégénérescence à $V_{bg} = 0\,\mathrm{V}$ et $V_{sg} = 0\,\mathrm{V}$. Nous n'avons donc pas pu mener une étude systématique du comportement magnétique en fonction du diagramme de stabilité sur cet échantillon. Cependant, la présence dans le signal de seulement deux molécules permet une analyse bien plus poussée des propriétés magnétiques de $TbPc_2^*$.

Anisotropie

La première chose à vérifier est l'anisotropie de la magnétorésistance. Pour ce faire, on utilise le même protocole de mesure qu'à la section 5.3.1 : on mesure la magnétorésistance aller-retour en incrémentant à chaque fois l'angle du champ appliqué de $0,5^\circ$. On retrouve le même comportement que lors des mesures de NTA et NTB : l'anisostropie de M2 est de type

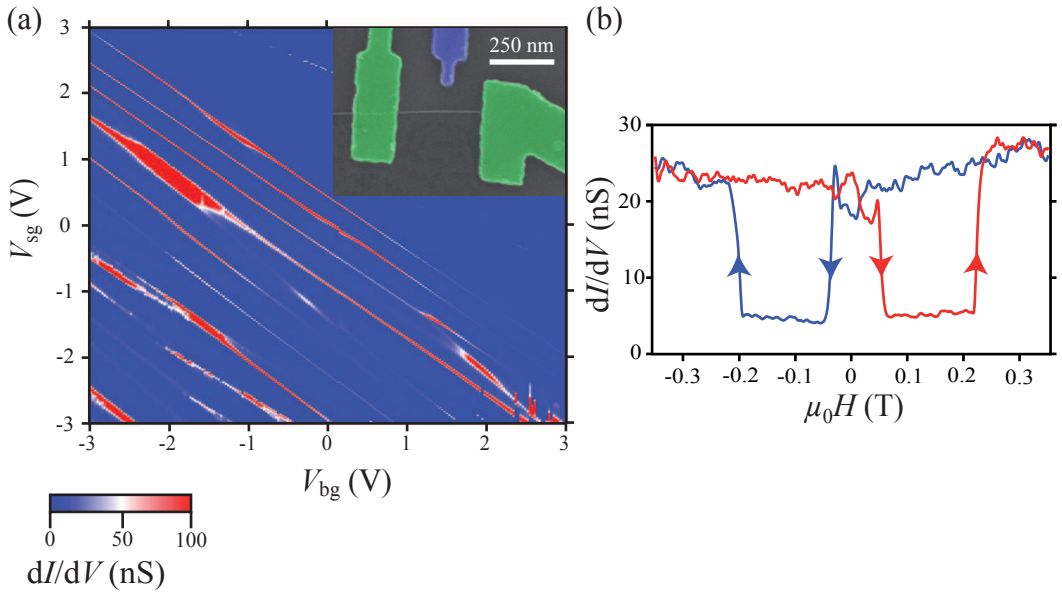


FIGURE 6.1 – **Diagramme de stabilité et hystérésis dans NTC. (a)** Diagramme de stabilité en conductance différentielle à biais nul, mesurée en fonction des deux tensions de grilles. Les lignes rouges correspondent aux points de dégénérescence en régime de blocage de Coulomb. L'insère est une micrographie MEB de NTC. **(b)** Hystérésis dans la magnétoconductance mesurée à $50\,\mathrm{mT.s^{-1}}$ et à $V_{bg} = 0.02\,\mathrm{V}$ et $V_{sg} = 0\,\mathrm{V}$.

uniaxiale, seule la projection du champ suivant la direction 0° influence la transition directe, soulignée par des pointillés (figure 6.2).
On définit la direction 90° comme axe difficile, ce qui correspond à l'intersection du plan de mesure avec le plan difficile de la molécule. En revanche, on ne peut pas définir d'axe facile dans le plan de mesure, mais seulement la projection de ce dernier, qui correspond ici à la direction 0°.

Stochastique du retournement

La figure 6.3 présente trois mesures consécutives de la magnétorésistance suivant la direction 0° pour une vitesse de balayage de $50\,\mathrm{mT.s^{-1}}$. Le changement abrupt de conductance à champ fort (transition directe) disparait de temps en temps. À la place, un deuxième saut de conductance a lieu autour de champ nul que l'on attribue à un retournement par effet tunnel. Ceci est tout à fait en accord avec le comportement stochastique du retournement d'aimantation dans $TbPc_2^*$, comme nous l'avons déjà évoqué à la section 5.3.2. Dans le cas où les moments des deux molécules se retournent par effet tunnel, il est impossible de discriminer la position de M1 de celle de M2. En effet, si les axes faciles des deux molécules ne sont pas orientés de manière très différente, l'effet tunnel a lieu dans la même gamme de champ magnétique pour les deux molécules.

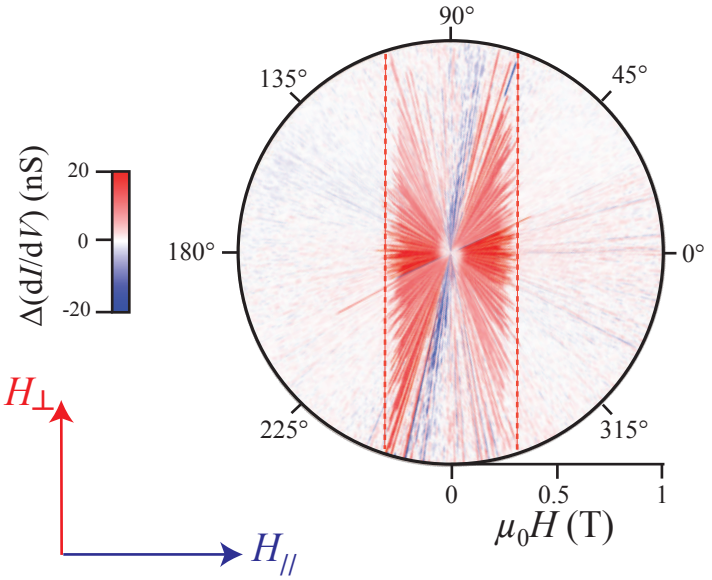


FIGURE 6.2 – **Anisotropie de la magnétorésistance dans NTC.** Les pointillés correspondent au lieu des retournements par transition directe. Un des axes difficiles de M2 est orienté selon 90° et la projection de son axe facile selon 0°. Ces directions sont notées respectivement $H_\perp$ et $H_\parallel$.

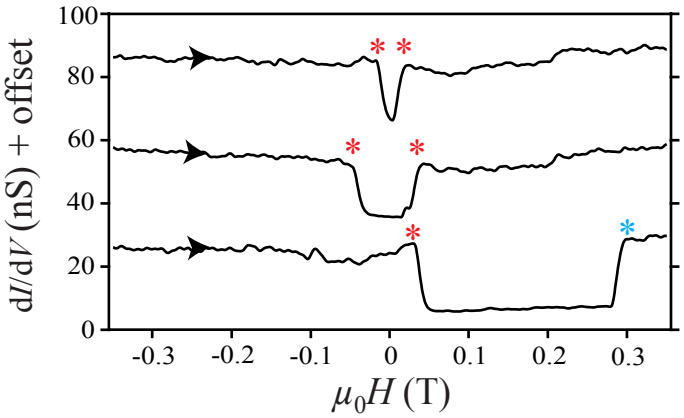


FIGURE 6.3 – **Transition directe *versus* effet tunnel de l'aimantation.** Les trois courbes aller sont mesurées de manière consécutive à $50\,\mathrm{mT.s^{-1}}$. L'astérisque bleu marque le retournement par transition directe et les astérisques rouges les effets tunnels de l'aimantation.

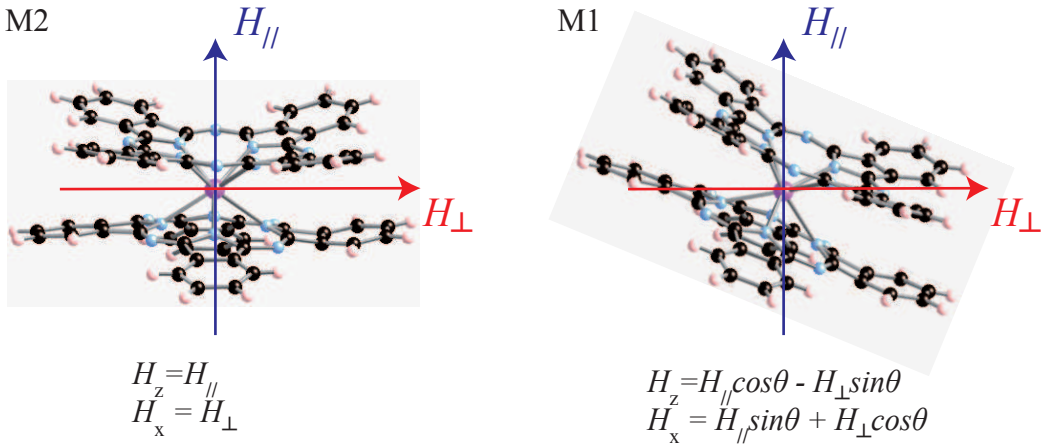


FIGURE 6.4 – **Application d'un champ transverse.** Le repère propre aux molécules est défini par z pour l'axe facile et par x pour le plan difficile. **(M2)** Le champ transverse à M2 est par définition dans le plan difficile, et le champ longitudinal est le long de l'axe facile. **(M1)** L'application d'un champ transverse à M2 déplace l'origine des champs suivant l'axe facile de M1 d'une quantité $H_\perp \sin\Theta$, où Θ est l'angle entre l'axe facile de M1 et celui de M2.

Application d'un champ transverse

On connait une direction difficile de M2 grâce aux mesures présentées à la figure 6.2, on peut donc appliquer un champ transverse à M2 qui ne modifie pas les positions de son effet tunnel. En revanche, si les axes faciles de M1 et de M2 forment un angle Θ, l'effet tunnel de M1 va être décalé de $H_\perp \sin\Theta$ comme le schématise la figure 6.4. On peut ensuite balayer le champ longitudinal et enregistrer les mesures de magnétorésistance.
Les positions des effets tunnels mesurés se séparent en deux groupes distincts. La figure 6.5 présente un échantillon des mesures effectuées sous un champ transverse de 350 mT.
Le premier groupe centré à champ nul est attribué à la molécule M2, puisque le champ transverse ne décale pas ses positions d'effet tunnel. Le second, centré à 70 mT, est attribué à M1. On en déduit l'angle entre les projections des axes faciles de M1 et M2 : 12 °.

6.1.2 Mesure de l'état du spin nucléaire par la position de l'effet tunnel

La figure 6.5 laisse à penser que les transitions de M2 ne sont pas distribuées de manière uniforme, mais qu'il y a 4 positions résonantes. Pour s'en assurer, il est nécessaire de répéter cette mesure un grand nombre de fois et de relever les positions d'effet tunnel de M2.
On procède au traitement des données de la manière suivante : la conductance différentielle est dérivée par rapport au champ parallèle, puis le minimum de chaque dérivé est relevé si aucune transition directe n'est observée. Par exemple, sur la figure 6.6, on relève seulement la

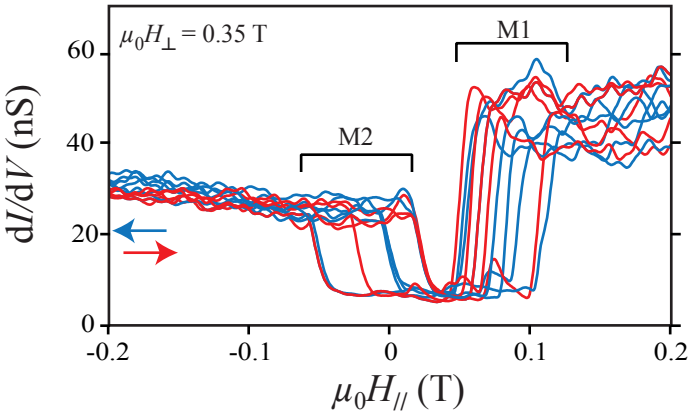


FIGURE 6.5 – **Séparation des positions des effets tunnels par application d'un champ transverse.** Les 12 courbes aller et retour sont mesurées à 50 mT.s^{-1}. Sur les courbes aller, les sauts qui diminuent la conductance sont attribués à la molécule M2 et ceux qui l'augmentent à la molécule M1.

position du minimum des courbes rouge, bleue, verte et pourpre. La courbe noire, présentant une transition directe, est considérée de manière séparée.
L'issue de 3500 mesures est représentée sous la forme d'un histogramme, figure 6.7(a). On remarque que quatre pics se détachent. Leur largeur à mi-hauteur est de 10 mT et la séparation moyenne est de 25 mT.
Pour expliquer ce résultat, il est nécessaire de considérer l'Hamiltonien de $TbPc_2^*$, rendant compte de l'effet Zeeman, de l'interaction hyperfine avec le spin nucléaire $I = 3/2$ ainsi que de l'anisotropie magnétique du noyau :

$$\mathcal{H} = g\mu_B\mu_0\mathbf{H}.\mathbf{J} + A\mathbf{I}.\mathbf{J} + P(I_z^2 - \frac{1}{3}(\mathbf{I}+1)\mathbf{I}) \tag{6.1}$$

où g est le facteur gyromagnétique de Tb^{3+}, $\mathbf{H}$ le champ magnétique appliqué, A la constante hyperfine du Tb et P la constante quadripolaire. Le diagramme Zeeman correspondant au multiplet fondamental est rappelé à la figure 6.7(b). Une correction de 15° a été appliquée pour rectifier le mésalignement entre le champ longitudinal et la direction de l'axe facile z.
Parmi les 16 intersections possibles, seules quatre donnent lieu à un anti-croisement, comme nous l'avons déjà mentionné à la section 1.3.3. Ceux-ci sont cerclés sur la figure 6.7(b). L'effet tunnel qui a une probabilité de se produire à ces endroits change le moment magnétique électronique de $\Delta m_J = \pm 12$ mais conserve l'état du spin nucléaire.
Nous interprétons donc le résultat de la mesure présentée à l'histogramme 6.7(a) comme étant la lecture des quatre positions possibles pour l'effet tunnel du moment électronique, correspondant aux quatre états de spin nucléaire.
C'est un résultat fondamental puisqu'il démontre sans équivoque, d'une part la responsabilité de $TbPc_2^*$ dans les variations abruptes de magnétorésistance, et d'autre part la possibilité d'une lecture directe, *single-shot*, de l'état du spin nucléaire du terbium. Des résultats tout à

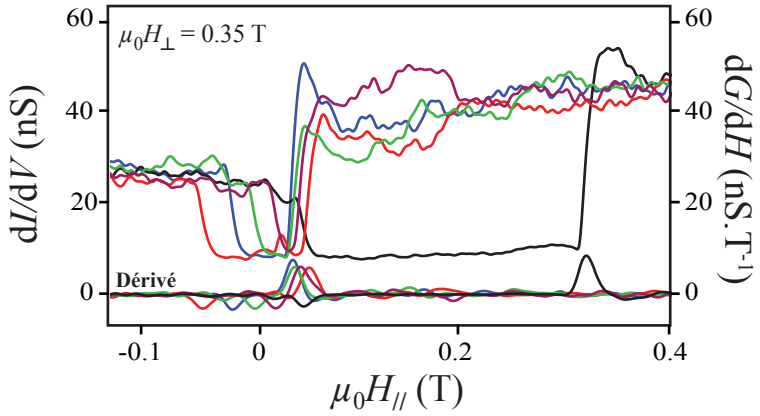


FIGURE 6.6 – **Relevé des positions de l'effet tunnel dans M2.** Les 5 courbes supérieures sont les mesures de magnétorésistance aller. Les courbes inférieures sont les dérivées par rapport au champ. La position du minimum de la dérivée n'est relevée que sur les courbes colorées. La courbe noire est un exemple de la mesure effectuée lorsqu'il n'y a pas d'effet tunnel.

fait similaires ont été obtenus récemment par R. Vincent, au sein de notre équipe, grâce à un transistor à molécule unique formé à partir d'une jonction électromigrée et de $TbPc_2$ [124]. Il est intéressant de comparer les résultats de ces deux expérimentations avec ceux obtenus sur une assemblée de molécules : la mesure réalisée par micro-SQUID et présentée à la section 1.3.2, montre que des transitions sont possibles pour de nombreuses autres intersections que les anti-croisements révélés par le calcul et par nos mesures. Une explication à ce phénomène réside dans l'interaction entre les moments des différentes molécules qui, en brisant la symétrie, ouvre de nouveaux anti-croisements. Une molécule unique isolée est donc un système modèle pour étudier un moment électronique couplé à un spin nucléaire.

6.1.3 Équilibre et relaxation du spin nucléaire

Il est important de noter que les spectres de spin nucléaire sont inversés suivant que l'on commence la mesure à champ négatif ou positif. Si, par exemple, on débute la mesure à champ négatif, le moment électronique est dans l'état $|m_J = +6\rangle$ et l'état de spin nucléaire de plus basse énergie est $|m_I = -3/2\rangle$. En fin de mesure, une fois le moment électronique renversé, l'état de spin nucléaire de plus basse énergie devient $|m_I = +3/2\rangle$. Si l'on attend suffisamment longtemps, le noyau tend vers ce nouvel état d'équilibre et la proportion de chaque population obéit à l'équilibre de Boltzmann. La figure 6.8(a) présente l'histogramme pour les mesures aller (identique à la figure6.7(a)), l'histogramme pour les mesures retour, ainsi que l'intégrale du nombre de coups en fonction du champ. Les hauteurs des marches de l'histogramme intégré correspondent donc aux probabilités d'occupation de chaque état de spin nucléaire. Supposons que le système atteigne l'équilibre thermodynamique, la probabilité d'occuper le niveau i est

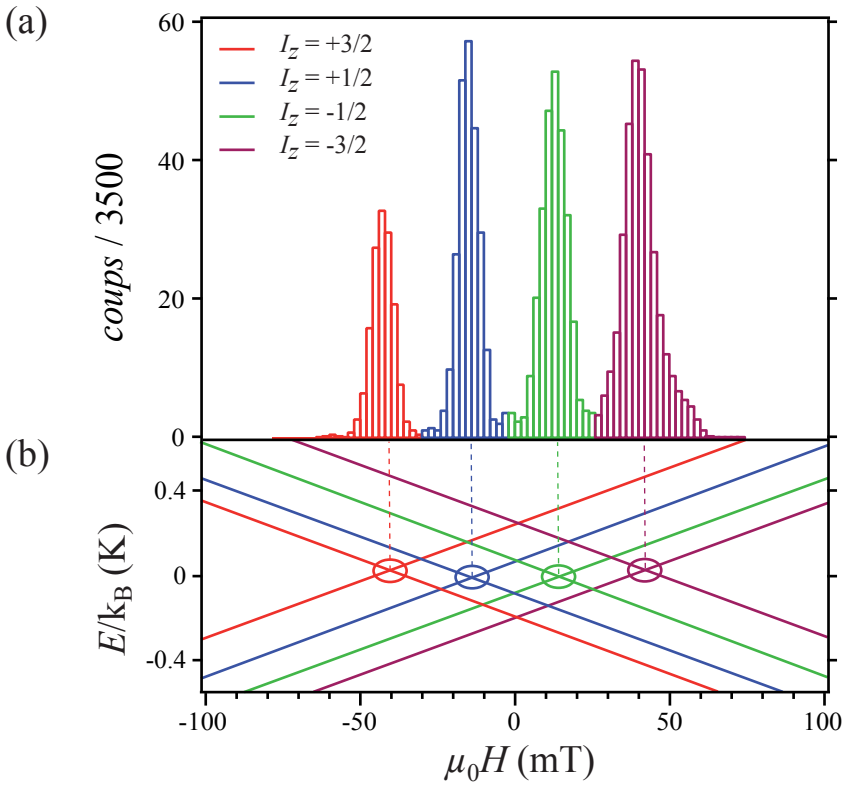


FIGURE 6.7 – **Lecture de l'état de spin nucléaire par la position de l'effet tunnel. (a)** Histogramme des positions de l'effet tunnel de M2. Les positions des transitions par effet tunnel sont relevées sur chacune des 3500 mesures de magnétorésistance aller qui ne présentent pas de transition directe. L'élargissement des pics est attribué au fait que l'on balaie le champ très rapidement, diminuant ainsi la précision des bobines. **(b)** Diagramme Zeeman correspondant à l'Hamiltonien de l'équation 6.1. Les intersections cerclées correspondent aux anti-croisements où l'effet tunnel peut avoir lieu.

alors régie par la statistique de Maxwell-Boltzmann :

$$P_i = \frac{exp(-\beta E_i)}{Z(T)} \tag{6.2}$$

où E_i est l'énergie du niveau i et Z(T) la fonction de partition qui agit comme une constante de renormalisation. La figure 6.8(b) présente la probabilité de trouver le spin nucléaire dans chacun des quatre états possibles pour les mesures aller et retour. Pour l'aller, le spectre par énergie croissante correspond à m_I=-3/2, -1/2, +1/2 et +3/2, et pour le retour à m_I=+3/2, +1/2, -1/2 et -3/2. Ces points expérimentaux sont ensuite ajustés en utilisant la statistique de Maxwell-Boltzman, offrant une température effective du spin nucléaire de l'ordre de 400 mK. Cette température est au moins deux fois supérieure à la température électronique de l'échantillon, ce qui laisse à penser que le système n'a pas le temps de relaxer complètement vers l'équilibre entre deux mesures.
En effet, notre protocole de mesure consistant à balayer le champ en allant et en revenant, l'état d'équilibre du système s'inverse à chaque mesure. Il ne peut alors être atteint que si le temps de relaxation est plus petit que le temps caractéristique d'une mesure aller ou retour. La figure 6.8(b) montre clairement que l'état de spin nucléaire de plus basse énergie donne lieu au plus grand nombre de transitions sans toutefois atteindre l'équilibre thermodynamique. On peut donc en conclure que le temps de relaxation est du même ordre de grandeur que le temps caractéristique de mesure, soit de l'ordre de la seconde. Ce résultat rend possible la mesure d'oscillation cohérente entre deux états du spin nucléaire grâce à notre dispositif. Néanmoins, nous supposons pour la séquence de lecture par les anti-croisements que la probabilité d'effet tunnel est égale à 1, ce qui n'est pas le cas en réalité. Afin de rendre la plus fidèle possible cette mesure, il est donc nécessaire d'étudier et de pouvoir contrôler l'écart tunnel.

6.2 Probabilité de retournement par effet tunnel

À partir de ce que nous avons vu à la section 1.1.2 et 1.2.2, on peut exprimer P, la probabilité de retournement par effet tunnel donnée par la théorie de Landau-Zener :

$$P = 1 - exp\left[\frac{-\pi\Delta^2}{4\hbar g\mu_{\mathrm{B}} m_J \mu_0 \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}}\right] \tag{6.3}$$

où Δ correspond à l'écart tunnel et $\mathrm{d}H/\mathrm{d}t$ à la vitesse de balayage du champ magnétique au voisinage d'un anti-croisement. Nous allons voir maintenant dans quelle mesure cette relation peut être vérifiée à l'échelle d'une molécule unique.

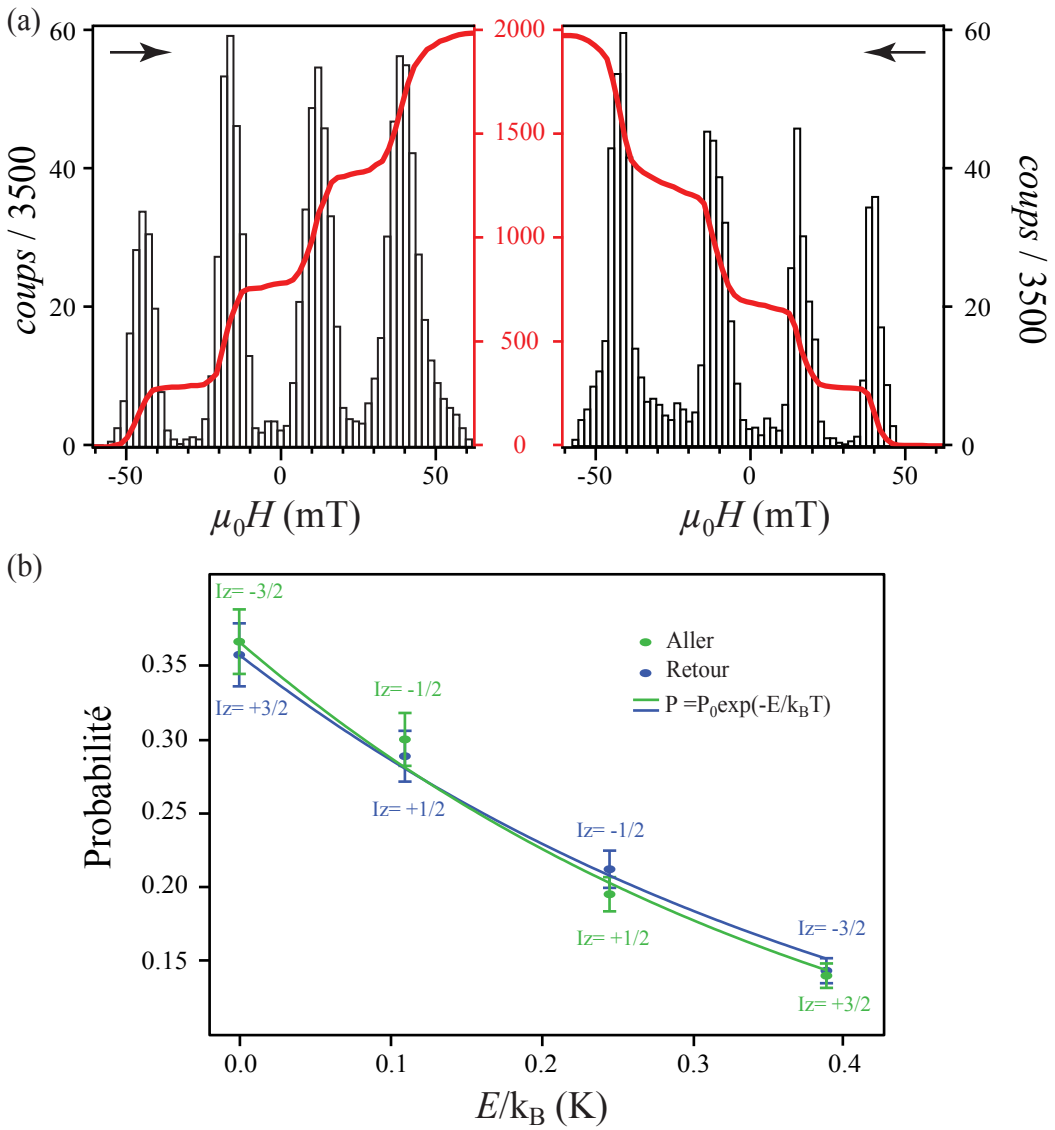


FIGURE 6.8 – **Population des états de spin nucléaire. (a)** L'histogramme de gauche correspond aux mesures des positions des effets tunnels sur les courbes aller et l'histogramme de droite sur les courbes retour. Les courbes rouges correspondent aux intégrales des histogrammes. L'énergie des états de spin nucléaire correspondant à chaque pic diminue dans le sens du champ, la hauteur des marches augmente dans le même sens traduisant le fait que le système tend à revenir à l'équilibre thermodynamique. **(b)** Probabilité d'occuper chaque niveau de spin en fonction de son énergie. L'ordonnée des points expérimentaux est la hauteur des marches relevée sur (a) renormalisée par le nombre total de mesures. L'abscisse de ces points est l'énergie du niveau de spin nucléaire correspondant (cf figure 6.7) en prenant l'état fondamental comme origine des énergies. Ces points sont ajustés par la fonction $P = P_0 exp(-E/kT)$ qui traduit une distribution de type Maxwell-Boltzmann.

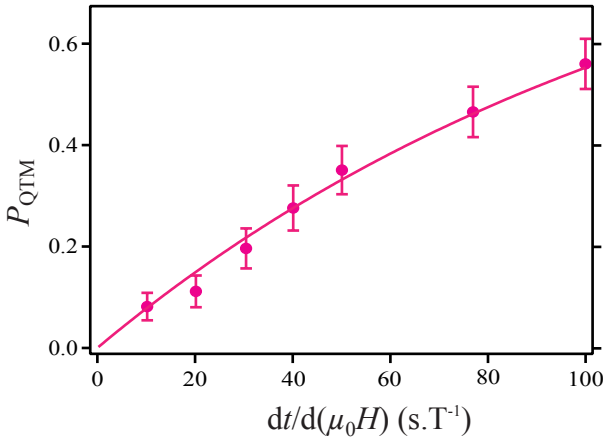


FIGURE 6.9 – **Évolution de la probabilité d'effet tunnel avec la vitesse de balayage.** La gamme de vitesse de balayage explorée va de 10 mT.s−1 à 100 mT.s−1, les points expérimentaux sont ensuite ajustés par une fonction de type $y = 1 - exp(-\sigma x)$.

6.2.1 Influence de la vitesse de balayage

Pour déterminer l'influence de la vitesse de balayage sur la probabilité de retournement, nous avons procédé de la manière suivante : les mesures présentées à la figure 6.3 ont été reproduites 100 fois, et pour chacune d'entre elles, le nombre de transitions directes observées a été relevé. Puis, on incrémente la vitesse de balayage. On obtient alors la figure 6.9, où les points expérimentaux sont ajustés par l'équation 6.3. On constate que les données expérimentales s'accordent très bien avec la théorie. Ceci permet de conforter l'hypothèse selon laquelle une seule intersection par état de spin nucléaire est un anti-croisement. Dans le cas contraire, il aurait été nécessaire d'ajuster par une somme d'exponentielle.
Lorsque l'on veut procéder à une lecture rapide de l'état du spin nucléaire, il est nécessaire de balayer le champ magnétique de manière rapide afin que les spin ne relaxent pas. Or, on observe sur la figure 6.9 que pour une vitesse de balayage importante, la probabilité d'effet tunnel devient très faible, autrement dit la lecture de l'état du spin nucléaire perd 90% de sa fiabilité. Afin de pallier ce problème, on peut artificiellement augmenter Δ par l'application d'un champ transverse.

6.2.2 Influence du champ transverse

Comme nous l'avons vu à la section 1.1.1, les anti-croisements ont lieu lorsque des termes dits transverses mélangent les états de différents $|m_J\rangle$. L'Hamiltonien de spin développé à la section 1.3.1 comprend seulement deux termes transverses : $A_4^4O_4^4$, dû au champ cristallin et H_xJ_x et H_yJ_y dû à l'effet Zeeman. Le terme $A_4^4O_4^4$ est propre à la symétrie de la molécule et ne peut donc être modifié que par le contrôle d'une contrainte mécanique ce qui à notre échelle n'est pas envisageable. En revanche, le terme transverse Zeeman est influençable par l'application d'un champ magnétique.
Wernsdorfer et al. ayant démontré qu'il est possible d'altérer la probabilité d'occurrence d'un effet tunnel sur une assemblée de molécules aimants grâce à un champ transverse [125], nous allons tenter de voir le même phénomène avec notre dispositif. Dans ce but, on répète la mesure

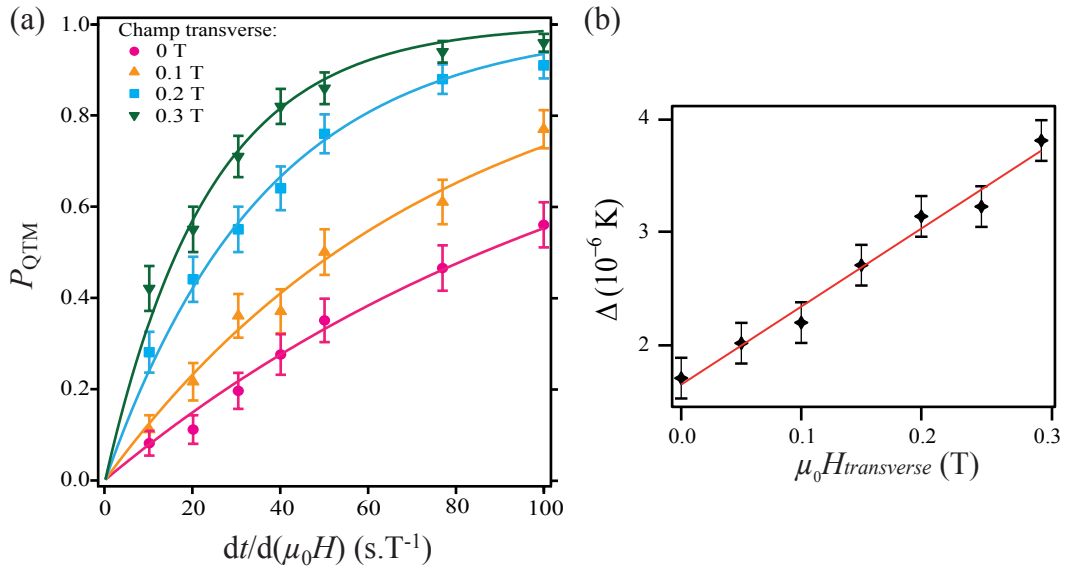


FIGURE 6.10 – **Influence du champ transverse sur l'écart tunnel. (a)** Évolution de la probabilité Landau-Zener en fonction de la vitesse de balayage et pour différentes valeurs du champ transverse. Les points expérimentaux sont ajustés avec une fonction de type $y = 1 - exp(-\sigma x)$. **(b)** Évolution de l'écart tunnel avec le champ transverse.

réalisée précédemment et présentée à la figure 6.9, pour différentes valeurs de champ transverse. Le résultat de ces mesures est présenté à la figure 6.10. On y observe une augmentation notable de la probabilité tunnel pour une même vitesse de balayage lorsqu'on augmente le champ transverse, même faiblement.

Chacune des séries de points expérimentaux est ajustée avec la formule de Landau-Zener et on extrait la valeur de Δ en fonction du champ transverse. À zéro champ transverse, on trouve un écart tunnel de l'ordre de $2\,\mu$K ce qui est tout à fait comparable aux simulations d'Ishikawa et al. [39] ainsi qu'à celles présentées à la section 1.3.1. En revanche, on constate que l'écart tunnel augmente avec le champ transverse. Or, d'après les simulations utilisant les mêmes paramètres qu'Ishikawa et al., l'évolution de l'écart tunnel avec le champ transverse ne devrait pas être aussi rapide. L'anisotropie de la molécule est donc diminuée, ce qui n'est pas surprenant puisque l'on a vu que la température de blocage est bien moindre que pour $TbPc_2$ en assemblée cristalline.

Dans notre dispositif, le champ transverse permet donc de moduler la probabilité d'un événement tunnel dans cet échantillon de 5% à 98%. On peut estimer qu'avec un champ transverse de 1 T, on obtiendrait une probabilité supérieure à 95% d'effet tunnel pour une vitesse de balayage de $1\,\mathrm{T.s^{-1}}$, ce qui permettrait une lecture de l'état de spin nucléaire en quelques millisecondes.

6.3 Discussion sur la relaxation du moment électronique

Lorsque le moment électronique de $TbPc_2^*$ ne se retourne pas par effet tunnel, il occupe un état excité dont l'écart avec le fondamental va évoluer linéairement en fonction du champ longitudinal. Il peut ensuite, à fort champ, subir ce que nous avons appelé jusqu'alors une transition directe, de manière à relaxer vers l'état fondamental grâce à l'émission d'un phonon. L'énergie transmise est de l'ordre de quelques K, ce qui est assez anecdotique dans la littérature de la relaxation de spin. En général, dans la littérature de la relaxation de spin, on trouve des températures de bain de phonons plus grandes que l'énergie de la transition [26]. Nous supposons ici que la molécule est fortement couplée au nanotube d'un point de vue mécanique et que les phonons mis en jeu sont évacués par le nanotube vers le substrat.
Le problème de la relaxation, central dans l'étude des aimants moléculaires, peut renseigner sur de nombreux paramètres quant à l'interaction entre un spin et son environnement. Cette interaction a lieu grâce à l'absorption ou l'émission de phonons comme nous l'avons vu à la section 1.3.4.
Nous allons nous intéresser dans cette section à la manière dont cette relaxation se produit dans le dispositif NTB, en fonction de différents paramètres contrôlables tels que la température ou la vitesse de balayage.

6.3.1 Dépendance en champ magnétique à basse température

En supposant que l'on se place dans le cadre du modèle de Debye, le temps caractéristique de relaxation par transition directe est donné par la relation [26] :

$$\frac{1}{\tau_d} = \frac{3}{2\pi\hbar^4\rho v^5} V_1^2 (\Delta E)^3 coth\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) \tag{6.4}$$

où ΔE est la différence d'énergie entre l'état excité et le fondamental, ρ la densité du matériau, v la vitesse de propagation du phonon mis en jeu à l'énergie ΔE, et V_1 l'élément de matrice qui couple les états $|m_J = \pm 6\rangle$ avec les vibrations du réseau.
Dans le cas de $TbPc_2^*$, le fondamental et l'excité sont deux états dégénérés à champ nul, on peut donc considérer que $\Delta E = g\mu_0\mu_B\Delta m_J H_z = \beta H$. Le temps de relaxation est alors :

$$\frac{1}{\tau} \propto H^3 coth\left(\frac{\beta H}{2k_B T}\right) \tag{6.5}$$

De plus, si la transition a lieu à quelques centaines de mT et que l'on travaille à basse température, on a $\beta H > 2kT$, soit $coth(\beta H/2kT) \simeq 1$.
Nous allons vérifier si cette relation est bien valide dans notre cas, en appliquant le protocole suivant à l'échantillon NTB : on sature le champ à -1 T puis on l'augmente jusqu'à une valeur $H_0 > 0$ à une vitesse de $20\,\mathrm{mT.s^{-1}}$ de manière à minimiser la probabilité d'effet tunnel, on attend alors que le moment électronique relaxe, et l'on répète l'expérience une centaine de fois. Le temps d'attente est stocké dans un histogramme intégré par la suite. Enfin, on incrémente

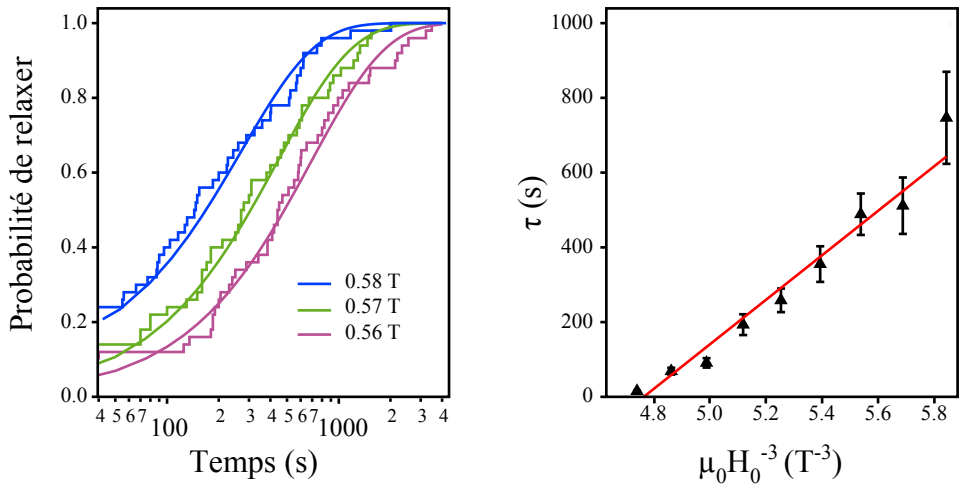


FIGURE 6.11 – **Évolution du temps de relaxation en fonction du champ magnétique. (a)** Probabilité d'avoir relaxé vers le fondamental au bout d'un temps t. Le champ magnétique est amené à une certaine valeur où l'on attend que le moment relaxe. On obtient alors la probabilité d'avoir relaxé au-delà d'un certain temps. L'histogramme intégré des temps d'attente est ensuite ajusté avec une équation du type $y = 1 - exp(-t/\tau)$, d'où l'on extrait le temps caractéristique de relaxation τ. **(b)** Temps de relaxation en fonction du champ magnétique.

H_0. On obtient alors les courbes représentées à la figure 6.11(a) qui montrent la probabilité d'avoir relaxé au bout d'un temps t pour trois valeurs différentes de H_0. On extrait ensuite le temps caractéristique en supposant une loi de probabilité de la forme $P = 1 - exp(-t/\tau)$. On constate que plus le champ est fort, plus le temps de relaxation est court, voir figure 6.11(b). L'ajustement par une droite affine illustre bien le lien de proportionnalité entre τ et H^{-3}, justifiant ainsi que le moment se retourne par transition directe. De plus, on peut extraire un champ critique de retournement évalué ici à 0.59 T.
Une autre manière de prouver qu'il s'agit bien d'une transition directe consiste à relever les positions des transitions directes en fonction de la vitesse de balayage. Cette méthode s'inspire du travail de Kurkijarvi [126] adapté au retournement classique de nanoparticules magnétiques [106].
Prenons la probabilité P de relaxer au bout d'un temps t, on l'écrit sous la forme $P = 1 - exp(-t\tau)$ que l'on dérive :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} = \frac{1}{\tau}(1 - P) \tag{6.6}$$

La densité de probabilité est maximale pour $\frac{d^2P}{dt^2} = 0$, soit :

$$\frac{d^2P}{dt^2} = -\frac{d\tau}{dt}\frac{1}{\tau^2}(1 - P) - \frac{1}{\tau}\frac{dP}{dt} = 0 \tag{6.7}$$

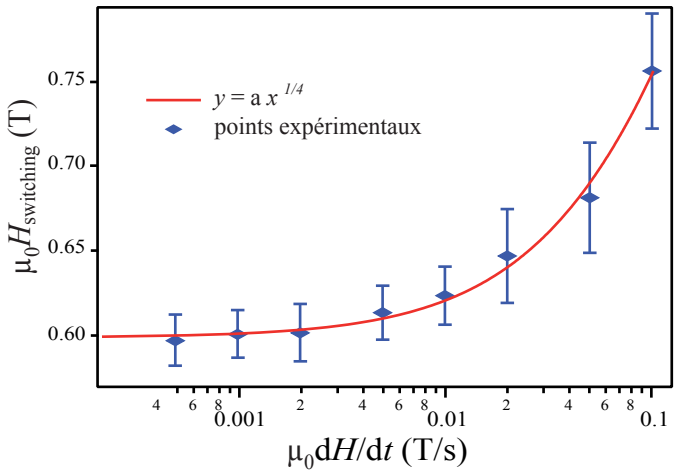


FIGURE 6.12 – **Évolution du champ de retournement par transition directe en fonction de la vitesse.** Les barres d'erreurs sont les écarts types relevés pour chaque vitesse. Les points expérimentaux sont ajustés par une fonction de type $y = ax^{1/4}$.

$$\frac{d^2P}{dt^2} = \frac{P-1}{\tau^2}\left(\frac{d\tau}{dt}+1\right) \tag{6.8}$$

qui s'annule lorsque $\frac{d\tau}{dt} = -1$, soit en reprenant l'équation 6.5 et en supposant $\beta H > kT$:

$$\frac{d\tau}{dt} \propto H^{-4}\frac{dH}{dt} \tag{6.9}$$

qui est une constante. On reconnait dH/dt comme étant la vitesse de balayage, d'où la relation qui nous intéresse :

$$H_{sw} \propto v^{1/4} \tag{6.10}$$

Pour vérifier cette relation, on relève la position de la transition directe pour différentes valeurs de vitesse de balayage. On procède à 100 mesures pour chacune des vitesses et on trace la valeur médiane en fonction de la vitesse sur la figure 6.12. L'écart-type est relativement important et est attribué à la présence du couplage hyperfin. En effet, ce dernier agit comme un champ effectif pouvant prendre quatre valeurs différentes. Les valeurs expérimentales sont ajustées avec l'équation 6.10, confirmant ainsi qu'à très basse température, le mécanisme prédominant est une transition directe.

6.3.2 Dépendance en température

Nous allons maintenant tenter de comprendre quelle est l'influence de la température sur la relaxation du moment. Pour cela, on sature le champ à $-1\,\mathrm{T}$, puis l'on rampe le champ jusqu'à une valeur $H_0 = 0.57\,\mathrm{T}$ à une vitesse de $100\,\mathrm{mT.s^{-1}}$, on relève alors le temps que met

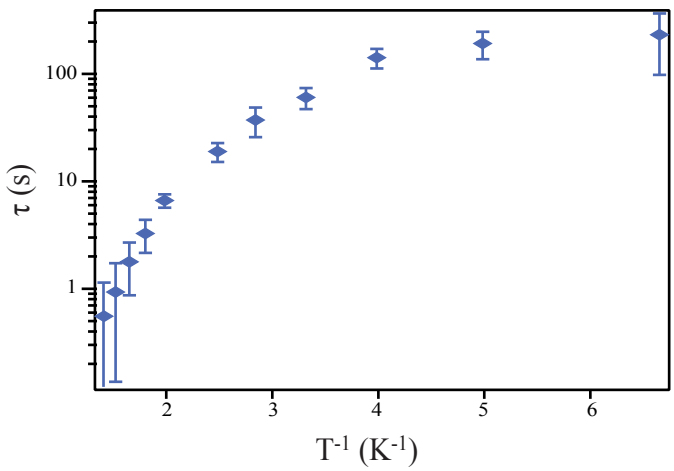


FIGURE 6.13 – **Évolution du temps caractéristique de relaxation en fonction de la température.** La gamme de température s'étend de 0.1 – 0.9 K.

le moment électronique à relaxer, et l'on répète l'expérience 100 fois pour chaque température. La figure 6.13 présente la variation de τ avec l'inverse de la température. On constate que τ n'évolue pas en dessous de 300 mK. En revanche, une nette évolution est observée au-delà, qui ne peut être expliquée par le processus de transition directe. Deux mécanismes, dits d'ordre supérieur, peuvent intervenir au fur et à mesure que la température du système augmente. Ce sont le processus d'Orbach et le processus Raman, introduits à la section 1.3.4.

Le processus d'Orbach

Ce processus nécessite la présence d'un niveau excité qui joue le rôle d'intermédiaire dans la relaxation. Le temps caractéristique suit alors un comportement de type loi d'Arrhénius :

$$\tau = \tau_0 exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \tag{6.11}$$

En supposant que le premier niveau excité correspond au doublet $|m_J = \pm 5\rangle$, l'écart séparant les niveaux $|m_J = -6\rangle$ et $|m_J = +5\rangle$ au champ de retournement H_{sw}, est :

$$\Delta = E_{-5} - E_{+6} = E_0 - g\mu_B 5H_{sw} - g\mu_B 6H_{sw} = \frac{E_0(H_0 - H_{sw})}{H_0} \tag{6.12}$$

où E_0 est l'écart à champ nul entre $|m_J = \pm 6\rangle$ et $|m_J = \pm 5\rangle$, et $H_0 = E_0/(11g\mu_B)$. En utilisant l'équation 6.8 on obtient :

$$\frac{d\tau}{dt} = -\frac{\tau_0 E_0}{k_B T H_0}\frac{dH_{sw}}{dt} exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) = -1 \tag{6.13}$$

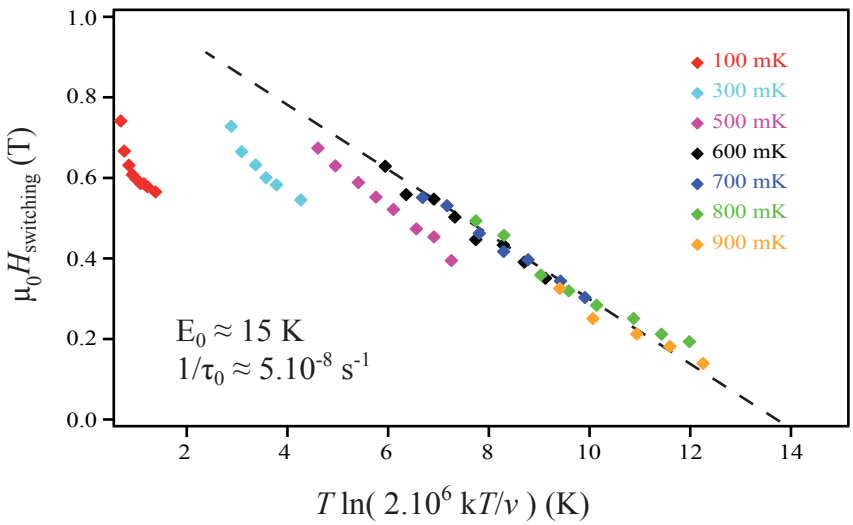


FIGURE 6.14 – **Loi d'échelle du processus d'Orbach.** Chaque point est la valeur moyenne du champ de retournement en fonction de la variable $Tln(2.10^6 kT/v)$ avec T en K et v en T.s^{-1}. À chaque température, 8 points sont relevés qui correspondent chacun à une vitesse de balayage différente sur la gamme $1 - 100\,\mathrm{mT.s^{-1}}$.

soit

$$ln\left(\frac{k_B T H_0}{\tau_0 E_0 v}\right) = \frac{E_0}{H_0 k_B T}(H_0 - H_{sw}) \tag{6.14}$$

avec $v = dH/dt$. In fine, on trouve la loi d'échelle liant H_{sw}, v et T :

$$H_{sw} = H_0\left[1 - \frac{k_B T}{E_0} ln\left(\frac{k_B T H_0}{\tau_0 E_0 v}\right)\right] \tag{6.15}$$

Afin de trouver les paramètres E_0 et τ_0 on procède à la même mesure que celle présentée à la figure 6.12, pour la gamme de température allant de 0.1 à 0.9 K. Puis, on trace le champ de retournement H_{sw} en fonction de $Tln\left(\frac{\tau_0 E_0}{k_B T H_0 v}\right)$, voir la figure 6.14. On constate qu'au-delà de 0.5 K, les résultats expérimentaux sont en accord avec un processus de relaxation de type Orbach. Si l'on extrait de l'ajustement linéaire les constantes de l'équation 6.15, on obtient : $\tau_0^{-1} = 5.10^8\,\mathrm{s}^{-1}$ et $E_0 = 15\,\mathrm{K}$.
τ_0^{-1} peut s'exprimer comme étant CE_0^3 où C caractérise l'intensité du couplage entre les spins et les phonons. Dans notre cas, $C = 200\,\mathrm{kHz}$, supérieur de trois ordres de grandeur à ce qu'on trouve dans la littérature des mono-cristaux [34, 127, 128]. On peut l'expliquer par le fait que le nanotube est très bien couplé mécaniquement au substrat qui, amorphe, possède une densité d'état de phonon non-nul à toutes énergies. La molécule, suffisamment bien couplée au nanotube, se situe dans la vicinité de la surface amorphe peut donc facilement absorber ou émettre tout type de phonon.
La valeur de E_0 est, en revanche, plus faible de quasiment deux ordres de grandeur si on

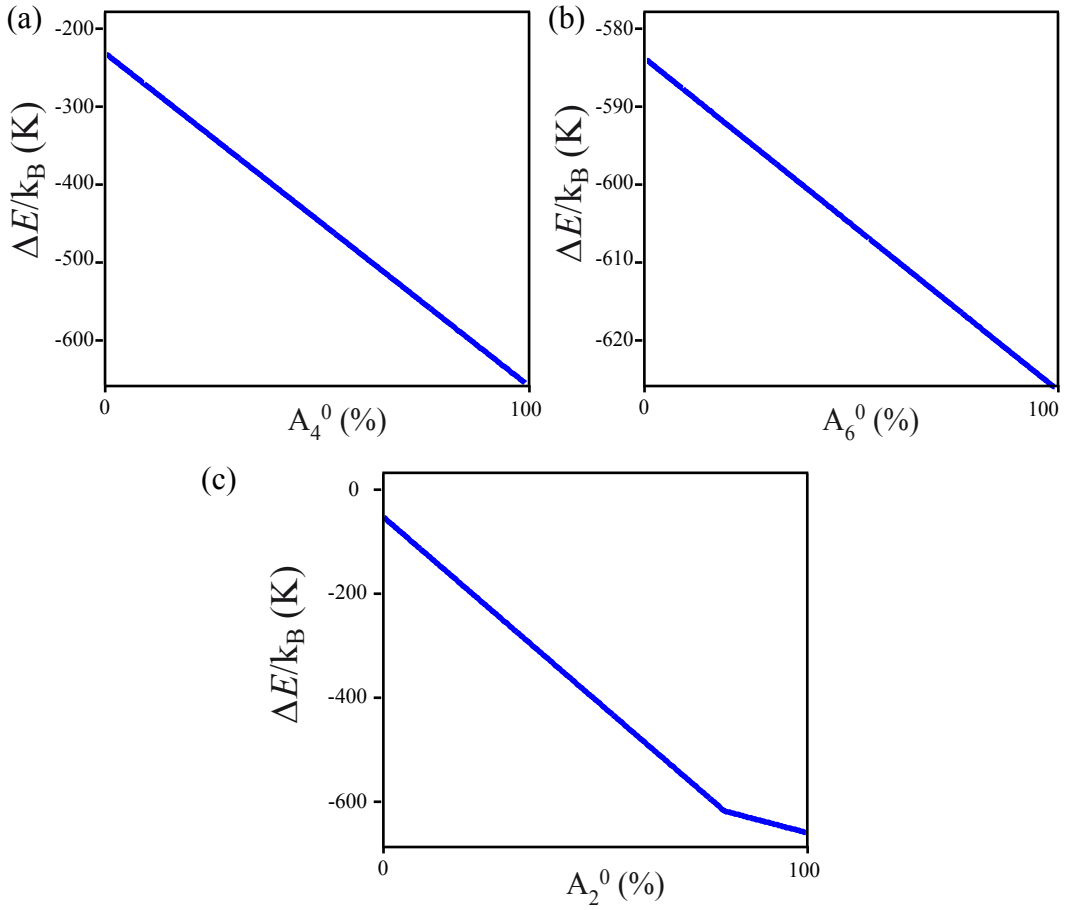


FIGURE 6.15 – **Évolution de l'écart à champ nul entre $|m_J = \pm 6\rangle$ et $|m_J = \pm 5\rangle$.** Evolution de l'écart en fonction de **(a)**A_4^0, **(b)**A_6^0 et **(c)**A_2^0. Les paramètres initiaux sont $A_2^0 = 414\,\mathrm{cm}^{-1}$, $A_4^0 = -228\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $A_6^0 = 33\,\mathrm{cm}^{-1}$.

la compare aux simulations présentées à la section 1.3.1 et aux valeurs expérimentales sur monocristaux [34, 127, 128] pour lesquelles l'écart à champ nul entre le fondamental et le premier excité varie entre 630 K et 880 K. On peut imaginer que le champ cristallin a été modifié par une déformation ou par une distorsion de la molécule.
La variation des paramètres de champ cristallin ne semble pas suffisante pour justifier cette faible valeur de E_0. D'après le travail de Sorace et al [129], une très forte distorsion de la symétrie antiprisme carré vers une symétrie dodécahèdre (compression selon l'axe facile) est nécessaire pour l'expliquer. Or, contrairement au cristal, la molécule évolue librement sur le nanotube, rendant difficile une contrainte axiale. En guise d'illustration, on simule l'évolution de l'écart à champ nul entre $|m_J = \pm 6\rangle$ et $|m_J = \pm 5\rangle$ en fonction des paramètres de champ cristallin. La figure 6.15 montre les variations de l'écart à champ nul entre l'état fondamental et le premier excité en fonction d'une variation des paramètres A_2^0, A_4^0 et A_6^0 en pourcentage de la valeur initiale. On remarque sur ce graphique qu'il est nécessaire que tous ces paramètres

s'effondrent pour que l'écart à champ nul se réduise à quelques dizaines de kelvins. Dans le même temps, la pondération des termes transverses du champ cristallin augmente, mélangeant ainsi tous les états, ce qui ne pourrait être en accord avec l'anisotropie très prononcée mesurée à la figure 5.8. En conclusion, si l'on considère que le premier niveau excité est inaccessible aux températures mises en oeuvre, il nous reste à tester le second scénario de processus Raman.

Le processus Raman

Contrairement au processus d'Orbach, le processus Raman met en oeuvre un niveau dit virtuel comme intermédiaire de la relaxation. L'ion transite de l'état $|m_J = +6\rangle$ vers l'état $|m_J = -6\rangle$ par l'absorption virtuelle d'un phonon d'énergie E_1 et l'émission virtuelle d'un phonon d'énergie E_2. La condition de conservation d'énergie nécessite que $E_2 - E_1$ soit égale à la différence d'énergie entre les états $|m_J = -6\rangle$ et $|m_J = +6\rangle$. Comme introduit à la section 1.3.4, le comportement en température du temps de relaxation se décline sous la forme :

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{9(6!)}{4\pi^3\rho^2 v^{10}} V_2^2 \left(\frac{kT}{\hbar}\right)^7 \tag{6.16}$$

où V_2 est l'élément de la matrice du champ cristallin du second ordre créé par les vibrations qui couple les états $|m_J = -6\rangle$ et $|m_J = +6\rangle$. On ne peut malheureusement pas utiliser de loi d'échelle, car le temps caractéristique du processus Raman ne dépend pas du champ magnétique. Pour vérifier cette relation, on mesure le temps de relaxation à $H_0 = 0.57\,\mathrm{T}$ pour la gamme de température $0.1 - 0.9\,\mathrm{K}$. Enfin, on ajuste les points expérimentaux avec une équation de type $y = aX^n + b$, voir figure 6.16. Le meilleur ajustement correspond à n=7 avec $a = 20\,\mathrm{Hz.K^{-7}}$ et $b = 10^{-2}\,\mathrm{Hz}$, ce qui est en accord avec un processus de type Raman. Cependant, si l'on calcule le ratio des temps de relaxation par transition directe et processus Raman, on obtient :

$$\frac{\tau_d}{\tau_r} = \frac{b}{a} =\approx \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2 .10^5 \tag{6.17}$$

soit $V_2 = 10^4 V_1$. Or, les termes V_n du développement du champ cristallin sous l'effet d'une contrainte, ou $V = V_0 + \varepsilon V_1 + \varepsilon^2 V_2 + ...$, sont supposés être de même ordre de grandeur [130].

Il n'est donc pas possible de conclure quant au mécanisme de relaxation réellement impliqué. Le modèle d'un moment électronique au sein d'un réseau est trop simpliste. En effet, nous n'avons pas tenu compte d'un certain nombre de paramètres qui nous sont inaccessibles, tels que la densité d'état de phonon dans le nanotube, la température effective de ce dernier ou encore le couplage entre la molécule et le nanotube. De plus, la faible gamme de température accessible ne permet pas d'affiner davantage l'interprétation.

Nous avons vu, à travers l'écart type des champs de retournement, (figures 5.9 et 6.12), que les transitions directes s'effectuent sur une gamme d'énergie relativement importante. En effet, la

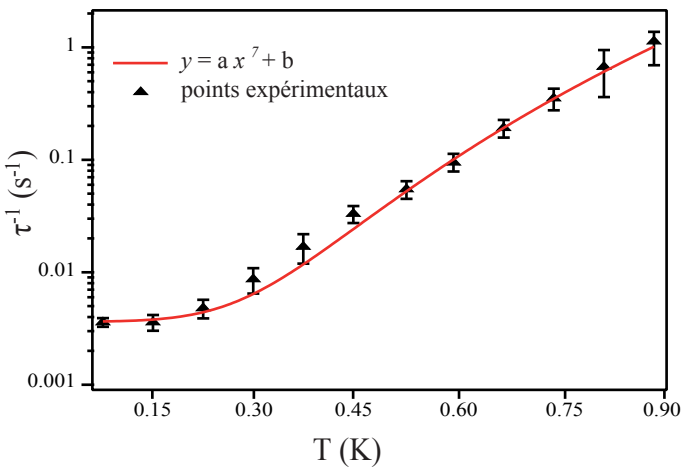


FIGURE 6.16 – **Évolution du temps caractéristique avec la température.** Les points expérimentaux sont ajustés par la fonction $y = aX^7 + b$.

probabilité de retournement évolue de manière continue avec la densité d'énergie de phonon. Le système ne relaxe donc pas avec une énergie très précise. En revanche, si le moment couple avec un autre système de manière plus efficace qu'avec le bain de phonon, il est possible d'obtenir des transitions à des valeurs de champ très précises, comme nous allons le voir à présent.

6.4 Interaction entre le moment électronique et un système à deux niveaux

Je propose de regarder plus en détail le retournement à fort champ de l'échantillon NTC. La figure 6.17(a) présente une série de mesures aller et retour à une vitesse de $50\,\mathrm{mT.s^{-1}}$. Pour plus de clarté, les traces présentant un effet tunnel ont été omises. On constate sur cette figure qu'il semble y avoir quatre transitions particulières situées entre $\pm 200\,\mathrm{mT}$ et $\pm 280\,\mathrm{mT}$. Afin de mieux cerner la nature de ces transitions, on relève dans un histogramme la position des transitions à fort champ, voir figure 6.17(b). La comparaison de cet histogramme avec celui présenté à la figure 6.7 révèle de grandes similitudes. Tout d'abord, on remarque quatre résonances qui pourraient correspondre aux quatre états de spin nucléaire. Ensuite, les distances entre les pics sont identiques, à la précision de mesure près. Il semble donc que le retournement ait lieu par l'intermédiaire d'un système qui ne peut accepter qu'une quantité très précise d'énergie.
Regardons maintenant le comportement en champ transverse. Pour ce faire, on mesure un aller et un retour et on relève la position des transitions, puis on incrémente le champ transverse de $0.1\,\mathrm{mT}$, de sorte que l'on obtient la figure 6.18, où chaque transition est représentée par un point. De ces amas de points ressortent des tendances qui évoluent en fonction du champ transverse.

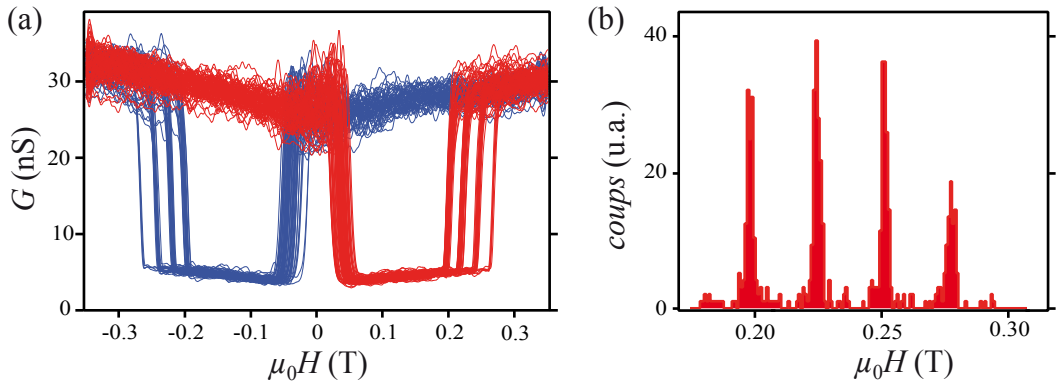


FIGURE 6.17 – **Relaxations résonantes. (a)** 50 courbes de magnétorésistance aller (rouge) et retour (bleu) mesurées à 50 mT.s^{-1}. Les transitions à fort champ sont distribuées en quatre résonances bien distinctes. **(b)** Histogramme des transitions à fort champ de mesures identiques à (a). Les résonances s'étalent sur 80 mT. La largeur à mi-hauteur des pics est de 8 mT.

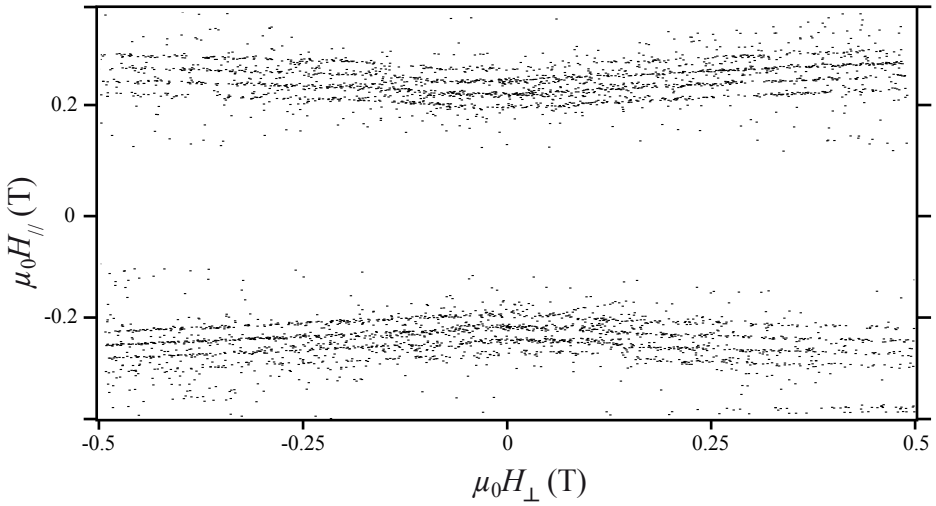


FIGURE 6.18 – **Évolution des transitions résonantes avec le champ transverse.** La position des transitions est relevée pour chaque courbe aller et retour ne présentant pas d'effet tunnel. Le champ transverse est ensuite incrémenté d'une valeur très faible, de manière à ce que la tendance se dessine naturellement. Deux séries de quatre tendances sont distinguables, l'une d'elle correspond aux mesures aller et l'autre aux mesures retour.

L'énergie d'une transition directe du terbium n'évolue pas avec un champ transverse faible. C'est donc le système, récupérant l'énergie relâchée lors du retournement, qui évolue.
Essayons de déterminer quel est ce système. Supposons que ce soit un spin $S_1 = 1/2$ de facteur gyromagnétique g=2 qui soit couplé au terbium par une interaction d'échange et qu'il subisse une transition vers un état excité lorsque le moment du terbium relaxe. On peut écrire l'Hamiltonien du système en ne tenant pas compte du couplage hyperfin comme étant :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cf} + (g_j \mu_B J_z + g_s \mu_B S_z)\mu_0 H_{\parallel} + C\mathbf{J.S} \tag{6.18}$$

où $\mathcal{H}_{cf}$ est l'Hamiltonien du champ cristallin, g_j et g_s les facteurs gyromagnétiques respectivement du terbium et d'un électron libre, J_z et S_z les opérateurs de spin du terbium et de l'électron libre et C l'interaction d'échange entre le moment du terbium et le spin de l'électron. En supposant $C = 0.5\,\mathrm{K}$, la diagonalisation de l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ nous offre la figure 6.19. Si le système de moments couplés ne subit pas d'effet tunnel à champ nul, il occupe alors l'état $(+6, -1/2)$. Lorsque le champ atteint l'anti-croisement à 250 mT, le système bascule dans l'état $(-6, -1/2)$. La probabilité d'un tel événement est très forte aux vitesses de balayage accessibles car l'écart tunnel à l'anti-croisement est de l'ordre de $1\,\mu$K. Afin de reproduire l'évolution en champ transverse, introduisons maintenant le champ transverse dans l'Hamiltonien :

$$H = H_{cf} + (g_j \mu_B J_z + g_s \mu_B S_z)\mu_0 H_{\parallel} + (g_j \mu_B J_x + g_s \mu_B S_x)\mu_0 H_{\perp} + CJ.S \tag{6.19}$$

On peut maintenant tracer la position de l'anti-croisement avec le champ transverse pour chaque état de spin nucléaire, voir figure 6.20. Il semble que la simulation considérant un spin 1/2 couplé s'accorde très bien avec les mesures.
L'hypothèse d'un électron couplé au terbium semble donc bien fondée. D'autre part, des mesures similaires ont été réalisées par R. Vincent et al. sur une jonction électromigrée contenant un $TbPc_2$. L'interaction d'échange extraite par R. Vincent et al. est tout à fait en accord avec celle trouvée dans notre travail, grâce à l'ajustement. On peut donc supposer que cet électron se situe dans la molécule, et non dans le nanotube. Cela est légitime, puisque nous avons vu qu'un électron célibataire réside dans les phtalocyanines pour la forme neutre de $TbPc_2$.

6.5 Conclusion

Nous avons donc démontré dans ce chapitre qu'il est possible d'étudier un objet magnétique unique grâce au dispositif que nous avons développé. Je souhaite rappeler que tous les résultats sont obtenus en mesurant la conductance différentielle à travers le nanotube.
Le terbium, de par ses propriétés remarquables, est une plate-forme exceptionnelle pour étudier divers phénomènes magnétiques. Nous avons montré que le moment électronique, en se retournant par effet tunnel à une position particulière, offre une lecture directe de l'état de spin du noyau du terbium. En accord avec les simulations, nous avons vu qu'il existe quatre positions différentes où l'effet tunnel peut se produire, chacune attribuée à un état de spin nucléaire

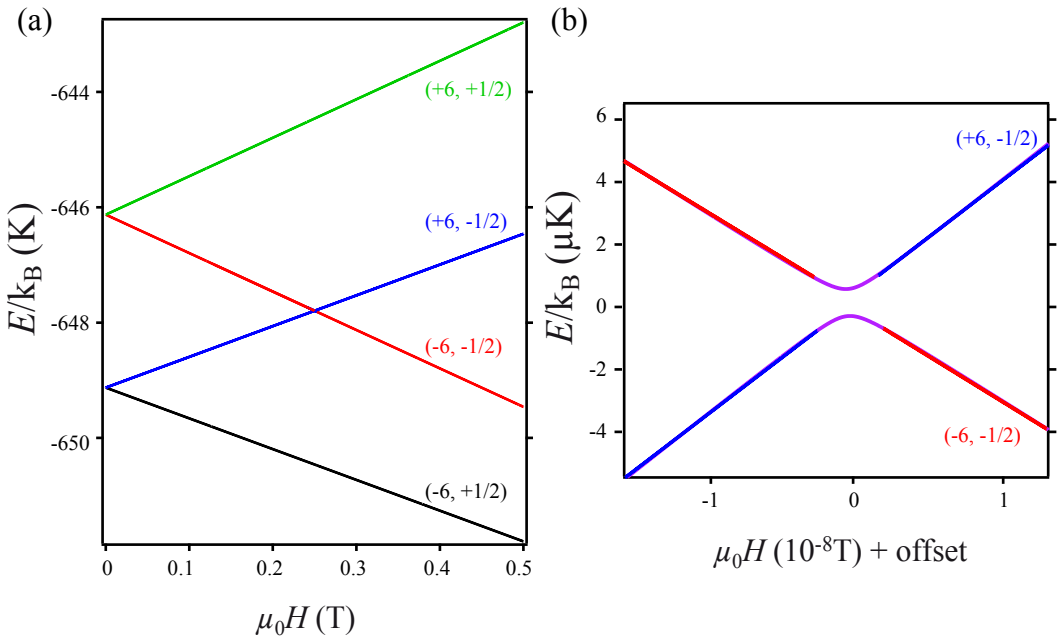


FIGURE 6.19 – **Diagramme Zeeman du système couplé J=6, S=1/2. (a)** Diagramme Zeeman des deux doublets fondamentaux. L'interaction d'échange est fixée à 0.5 K. **(b)** Zoom sur l'intersection à 250 mT. L'écart tunnel est de l'ordre de 1 μK et permet donc un effet tunnel à cet endroit entre $(+6, -1/2)$ et $(-6, -1/2)$.

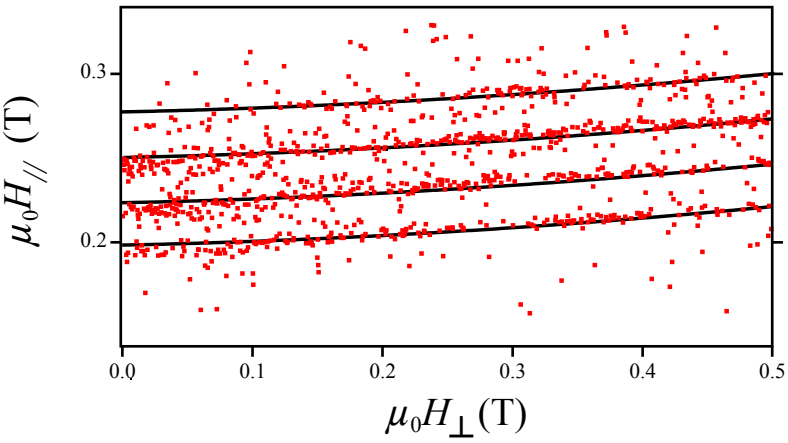


FIGURE 6.20 – **Comparaison simulation-expérimentation.** Les courbes noires correspondent à l'évolution de la position de l'anti-croisement vu à la figure 6.19(b) en fonction du champ transverse pour chaque état de spin nucléaire. Les courbes s'ajustent bien aux points expérimentaux extraits de la figure 6.18.

particulier. L'espacement irrégulier entre ces états de spin offre la possibilité de contrôler et de manipuler l'état de spin nucléaire par des impulsions de différentes fréquences.
L'étude du comportement du moment électronique, que ce soit par transition directe ou par effet tunnel, montre bien que chaque dispositif est unique. En effet, toutes les molécules déposées possèdent de légères différences entre elles. Elles peuvent présenter, par exemple, des écarts tunnels variables ou se coupler de façons différentes au nanotube. Néanmoins, le couplage hyperfin est un paramètre stable indépendant de l'environnement immédiat de la molécule. $TbPc_2^*$ est donc potentiellement un excellent Qbit de spin.

Conclusion générale et perspectives

La spintronique moléculaire est un domaine en pleine expansion et qui propose des sujets de recherche aussi riches que variés, allant de l'incorporation de matériaux organiques pour le transport de spin à l'utilisation de matériaux magnétiques moléculaires. L'objectif principal de cette thèse était de développer une nouvelle branche de cette discipline en utilisant des objets magnétiques au comportement quantique et d'en mesurer l'information par transport électronique à travers un nanotube de carbone en interaction faible. À la question avons-nous réussi ? Nous pouvons répondre par l'affirmative. Au cours de ce travail, nous avons pu détecter et mettre en évidence pour la première fois le retournement du moment magnétique d'un aimant moléculaire unique accroché à la surface d'un nanotube. Le dispositif que nous avons développé à cette fin se compose d'une boîte quantique formée d'un nanotube en configuration transistor et d'au moins deux molécules. C'est grâce à la présence de ces deux objets magnétiques, induisant un effet vanne de spin, que nous avons obtenu une lecture directe des champs de retournement de chacune des molécules. Nous avons donc prouvé que notre technique fonctionnait, ouvrant ainsi la voie à la caractérisation d'un moment unique, point clef vers l'exploitation des SMMs comme Qbit de spin.
Cependant, que ce soit pour le processus de fabrication, les mesures ou bien au niveau du design des dispositifs, d'autres pistes restent encore à explorer et de nouvelles améliorations sont en développement.

Création du dispositif hybride

Les étapes de fabrications, les petites « recettes » qui nous ont permis de créer notre dispositif hybride à partir des éléments que nous avions choisis : un nanotube de carbone en configuration transistor et des aimants moléculaires de type $TbPc_2$, ont été largement détaillés dans la partie de ce manuscrit relatif au processus de fabrication. Néanmoins, il faut bien noter que c'est grâce à la fiabilité des techniques de micro et nanofabrication que nous avons pu réaliser le grand nombre d'échantillons nécessaires au bon déroulement des mesures.
D'autre part, je tiens à souligner les résultats que nous avons obtenus en nous penchant plus particulièrement sur l'étude, à température ambiante, de l'interaction entre les différentes molécules aimants et leur surface de dépôt, qu'il s'agisse d'un nanotube ou de graphène. En effet, si ces mesures avaient pour but de vérifier l'intégrité des molécules une fois déposées, elles nous ont également apporté d'autres convictions. Tout d'abord, elles nous ont amenés à considérer $TbPc_2$ comme une molécule idéale pour les besoins de notre expérience. L'interaction entre la molécule et le support carboné induit une exacerbation du signal Raman, ce qui constitue la preuve de l'hybridation entre les deux composés.
Ensuite, et d'une manière plus générale, nous avons démontré par ces mesures que le graphène est une formidable plateforme pour la spectroscopie Raman. Ces résultats ont intéressé d'autres

équipes au sein de l'Institut Néel et de nouvelles expérimentations sont en cours pour améliorer la compréhension du phénomène d'exacerbation du signal.
Pendant le processus de fabrication de notre dispositif hybride, l'un des problèmes principaux auxquels nous avons été confrontés résidait dans le contrôle du nombre de molécules présentes sur le nanotube, ainsi que dans la maitrise de leur interaction avec le tube. Dans cette thèse, nous avons opté pour une technique de dépôt simple. Cependant, d'autres alternatives sont d'ores et déjà envisagées pour affiner le contrôle de ces paramètres.

La première d'entre elles, développée par Ngoc-Viet Nguyen à l'institut Néel, consiste à évaporer des molécules $TbPc_2$ à partir d'une cellule de type Knudsen remplie de micro-cristaux. Grâce à un système de chauffage par effet Joule, le creuset est porté à une température de 450 °C. La vapeur de molécule ainsi créée est libérée du creuset en passant par une ouverture magnétique, voir figure 6.1(a), (b) et (c). La cellule peut être montée dans un cryostat, offrant la possibilité de caractériser le dispositif à nanotube nu, puis de l'exposer peu à peu aux molécules de manière contrôlée.

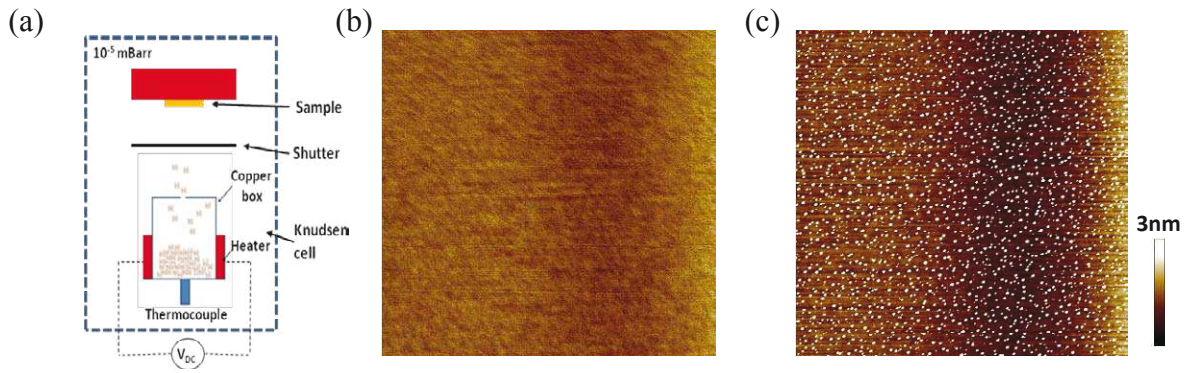


FIGURE 6.1 – **Évaporation de molécules. (a)** Schéma de la cellule Knudsen utilisée pour évaporer les molécules. **(b)** Topographie d'une surface de saphir exposée à la cellule Knudsen portée à 400 °C pendant 10 minutes. **(c)** Topographie de la même surface qu'en (b) exposée à la cellule Knudsen portée à 450 °C pendant 10 minutes.

Une deuxième solution fait appel à la chimie. Récemment, del Carmen Giménez-López et al. [131] ont inséré des molécules de type Mn_{12} à l'intérieur de nanotubes, voir figure 6.2(a). Les molécules insérées présentent un cycle d'aimantation ouvert très similaire à celui du cristal, voir figure 6.2(b). Les molécules ont une surface d'interaction bien plus grande avec le nanotube que lorsqu'elles sont accrochées à la paroi externe, ce qui potentiellement augmenterait l'effet de polarisation de spin. Les premières caractérisations de magnétorésistance sur un tapis de ces nanotubes remplis ont montré un effet anisotrope important corrélé avec l'anisotropie de Mn_{12}, ce qui tend à montrer que connecter de tels nanotubes serait une alternative à notre technique.

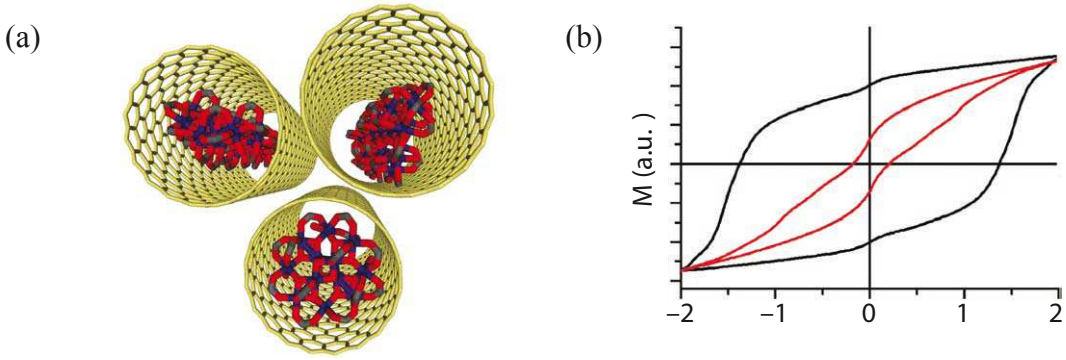


FIGURE 6.2 – **Molécules de Mn_{12} encapsulées dans un nanotube. (a)** Vue d'artiste de nanotubes remplis avec des molécules Mn_{12}. **(b)** En rouge, les courbes d'aimantation de l'hybride nanotube rempli avec Mn_{12}, et en noir, les courbes d'aimantation de Mn_{12} sous forme cristalline.

Vanne de spin supramoléculaire

Une fois les dispositifs fabriqués et les molécules déposées, les échantillons ont été refroidis à une température de 100 mK. Quelques-uns d'entre eux présentaient alors un comportement très particulier en fonction du champ magnétique, tout à fait similaire au signal d'une vanne de spin "classique ". L'évolution de leur signal en fonction des différents paramètres accessibles désignait clairement la molécule $TbPc_2$ comme responsable de l'hystérésis de magnétorésistance : en premier lieu, le champ de retournement évoluait avec l'angle du champ appliqué et traduisait une anisotropie purement uni-axiale, tout à fait en accord avec le moment de type Ising du terbium. Ensuite, en fonction de la vitesse de balayage, le retournement pouvait avoir lieu, soit autour de champ nul, soit à fort champ, mais toujours de manière stochastique. Ces résultats nous ont permis de mettre en évidence l'effet tunnel de l'aimantation dans $TbPc_2$.
Notre interprétation du signal hystérétique nécessite au moins deux molécules fortement couplées au nanotube. On suppose que la première, possédant un écart tunnel important, se retourne systématiquement autour de champ nul par effet tunnel ; la seconde, ayant un écart tunnel plus faible, se retourne différemment selon les cas : Pour des vitesses de balayage importantes et à fort champ, elle se retourne par transition directe, tandis qu'autour de champ nul et pour des vitesses plus faibles, un effet tunnel serait mis en cause.
En terme de transport de spin, la forte hybridation entre les orbitales des molécules et celles du tube donne naissance à des orbitales polarisées en spin localisées. On peut alors concevoir ce système comme plusieurs boîtes quantiques en série dont le spectre, en terme de spin, dépend de l'aimantation de la molécule. En conséquence, lorsque deux molécules successives sur le tube voient leur aimantation prendre une configuration anti-parallèle, le mésalignement entre les orbitales des différentes boîtes induites empêche le courant de circuler. Au contraire, en configuration parallèle, le courant circule normalement à travers le nanotube. Ce modèle est une première approche permettant de fixer les idées, mais n'est en rien une modélisation définitive

et aboutie de notre dispositif. Un meilleur contrôle du nombre de molécules ainsi que de leur couplage avec le nanotube devrait nous permettre d'obtenir davantage d'informations quant au mécanisme donnant l'effet vanne de spin.

De nouveaux dispositifs, comportant plusieurs grilles latérales, sont d'ailleurs déjà en cours de développement au laboratoire, voir figure 6.3. Le champ électrique créé par ces grilles permettrait d'agrandir les barrières tunnels, de manière à localiser une ou plusieurs boîtes quantiques le long du tube. La localisation de deux boîtes, chacune sous l'influence d'une molécule, pourrait confirmer notre modèle. De plus, il est possible que le couplage entre le nanotube et les molécules soit sensible au champ électrique, ce qui permettrait de sélectionner certaines molécules et d'en éliminer d'autres du signal. Enfin, il serait très intéressant de montrer si le champ électrique produit par des grilles locales modifie ou non les propriétés magnétiques des aimants à molécule unique.

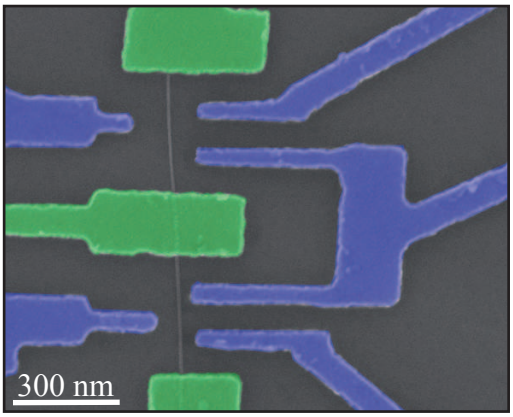


FIGURE 6.3 – **Micrographie MEB de deux dispositifs en série à trois grilles locales.** En vert, les électrodes de drain et de source. En bleu, les grilles latérales.

Détection *single-shot* de l'état du spin nucléaire : vers une manipulation cohérente

Dans la grande majorité des échantillons mesurés, le signal d'un grand nombre de molécules est observable, rendant impossible la caractérisation d'un seul moment. Nous avons cependant réussi, en réduisant la concentration de la solution pour le dépôt, à obtenir un dispositif où seules deux molécules sont fortement couplées. Cela nous a permis de résoudre l'effet tunnel de l'aimantation d'une seule molécule $TbPc_2$. Nous avons mis en évidence quatre positions où cet effet tunnel peut avoir lieu, et en comparant avec l'Hamiltonien de spin du terbium, nous avons démontré qu'à chacune de ces positions correspond un état du spin nucléaire. Ainsi, en relevant la position de l'effet tunnel, nous accédons à une lecture en mode *single-shot* d'un seul spin nucléaire, couplé au moment électronique. D'autre part, le fait que la population des états

de spin nucléaire n'ait pas le temps d'atteindre un équilibre thermique entre deux mesures nous indique que le temps de relaxation du spin nucléaire est de l'ordre de quelques secondes.

L'anisotropie de la molécule semble, quant à elle, affectée par le dépôt sur la surface du nanotube de par la faible température de blocage et l'effet important du champ transverse sur l'écart tunnel. Cependant, le couplage hyperfin reste identique à celui mesuré dans le cristal. C'est d'ailleurs cette stabilité qui rendrait possible la manipulation du spin nucléaire dans notre dispositif.

À présent que nous avons démontré qu'il était tout à fait possible de lire en direct le spin nucléaire, nous allons pouvoir nous pencher sur la prochaine étape, celle qui servira à démontrer le potentiel du terbium à former un Qbit de spin. Ce pas, que l'équipe cherche à franchir, consiste à réaliser une oscillation cohérente entre au moins deux états. On pourra choisir par exemple de mettre en superposition d'états les deux premiers niveaux du spin nucléaire, séparés par une énergie correspondant à la fréquence 2.4 GHz, voir figure 6.4(a). Pour ce faire, il est nécessaire de préparer l'état initial dans le fondamental, soit en attendant un temps long (de l'ordre de quelques minutes) pour que le système relaxe naturellement, soit en émettant des impulsions radio fréquence à 3.2, 3.0 et 2.4 GHz polarisées circulairement qui vont stimuler la relaxation vers le fondamental en quelques microsecondes.
Une fois l'initialisation accomplie, une impulsion à la fréquence séparant les deux premiers niveaux est émise afin de créer une superposition oscillant entre ces deux états. Afin de connaitre la proportion de chacun des états au bout d'un temps d'impulsion τ, il est nécessaire de stopper l'oscillation et de projeter la mesure. Pour cela, on émet une impulsion polarisée circulairement dont la fréquence correspond à la différence entre les niveaux 2 et 3, puis on vient se placer à l'anti-croisement du niveau 3, en bleu sur la figure 6.4(c), et on observe s'il y a retournement du moment électronique à cet endroit. La probabilité d'avoir un retournement est identique à la proportion d'états 2 dans la superposition au bout d'un temps τ. On peut ensuite incrémenter τ pour obtenir le diagramme complet des oscillations et ainsi déterminer le temps de relaxation T_2 au bout duquel la cohérence est perdue.
Une fois cette expérimentation réalisée, on pourra s'intéresser à des expériences de type écho de spin ou oscillations de Ramsey et étudier des molécules plus complexes, comportant plusieurs centres magnétiques comme les triples Decker par exemple. Bien sûr, en espérant que les temps de relaxation et la rapidité des opérations soient suffisants, les perspectives d'aujourd'hui montrent à quel point la spintronique pourrait être appelée à jouer un rôle important dans l'étude et l'utilisation de Qbits de spin formés à partir d'aimants moléculaires.

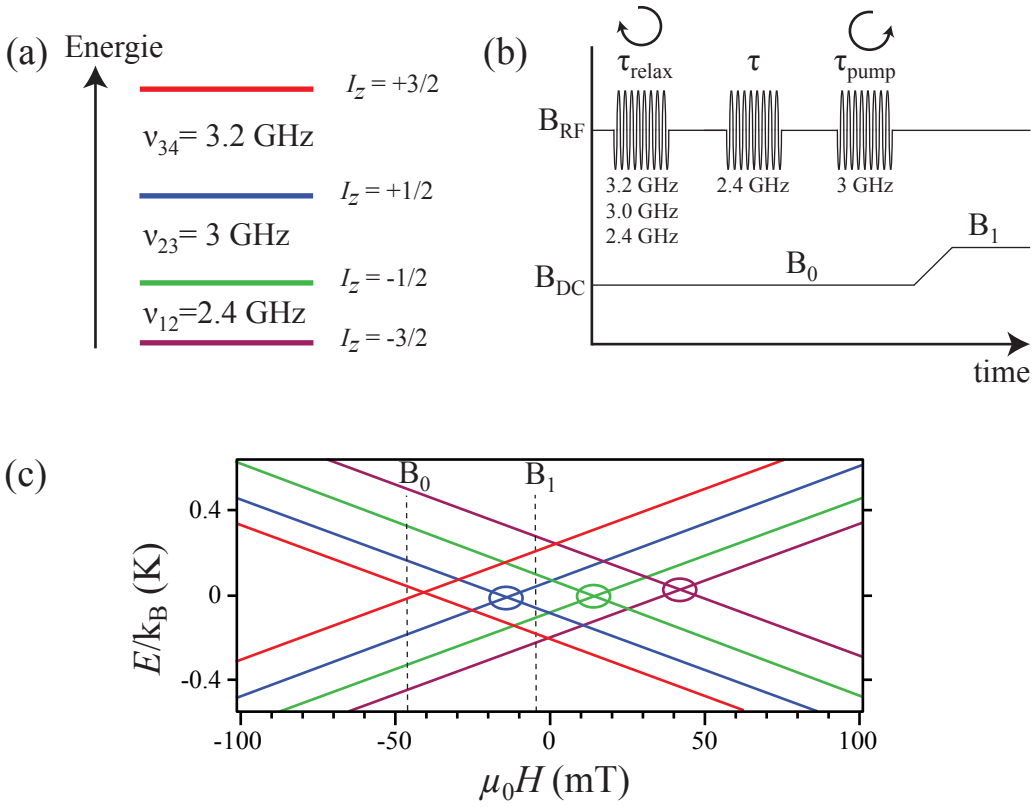


FIGURE 6.4 – **Protocole de mesure d'oscillations cohérentes. (a)** Spectre énergétique des états de spin nucléaire dans le cas $m_J = +6$. La différence entre chaque niveau est exprimée en fréquence pour faciliter la lecture en terme d'impulsion RF. **(b)** Séquence de mesure. La première impulsion circulairement polarisée permet d'initialiser le système dans l'état fondamental noté $m_I = -3/2$, la seconde impulsion crée la superposition d'états entre $m_I = -3/2$ et $m_I = -1/2$ et la troisième sert à projeter cette superposition sur $m_I = -1/2$ en pompant entre $m_I = -1/2$ et $m_I = +1/2$. Le champ magnétique DC est ensuite amené à B_1. **(c)** Diagramme Zeeman représentant les trois niveaux de plus basse énergie pour les courbes aller. Après la séquence présentée en (b), si le moment électronique se retourne à l'anti-croisement bleu, on compte un coup pour l'état 2, sinon un coup pour l'état 1. Ainsi, en répétant le protocole, on peut connaitre la probabilité d'être dans chacun des états au bout d'un temps τ lors de l'oscillation cohérente.

Annexe A

Opérateurs de Stevens

k	q	O_k^q
2	0	$3J_z^2 - jI$
	± 1	$c_\pm\{J_z, J_+ + J_-\}_S$
	± 2	$c_\pm(J_+^2 \pm J_-^2)$
4	0	$35J_z^4 - (30j - 25)J_z^2 + (3j^2 - 6j)I$
	± 1	$c_\pm\{7J_z^2 - (3j+1)J_z, J_+ \pm J_-)\}_S$
	± 2	$c_\pm\{7J_z^2 - (j+5)I, J_+^2 \pm J_-^2)\}_S$
	± 3	$c_\pm\{J_z, J_+^3 \pm J_-^3\}_S$
	± 4	$c_\pm(J_+^4 \pm J_-^4)$
6	0	$231J_z^6 - (315j - 735)J_z^4 + (105j^2 - 525j + 294)J_z^2 - (5j^3 - 40j^2 + 60j)I$
	± 1	$c_\pm\{33J_z^5 - (30j - 155)J_z^3 + (5j^2 - 10j + 12)J_z, J_+ + J_-\}_S$
	± 2	$c_\pm\{33J_z^4 - (18j + 123)J_z^2 + (j^2 + 10j + 102)I, J_+^2 \pm J_-^2\}_S$
	± 3	$c_\pm\{11J_z^3 - (3j + 59)J_z, J_+^3 \pm J_-^3\}_S$
	± 4	$c_\pm\{11J_z^2 - (j + 38)I, J_+^4 \pm J_-^4\}_S$
	± 5	$c_\pm\{J_z, J_+^5 \pm J_-^5\}_S$
	± 6	$c_\pm(J_+^6 \pm J_-^6)$

Table A.1 – **Opérateurs équivalents de Stevens.** La notation $\{A, B\}_S$ est utilisée comme raccourci de $\frac{1}{2}(AB+BA)$. Par exemple $O_4^3 = \frac{1}{2}\{J_z, J_+^3+J_-^3\}_S = \frac{1}{4}(J_z(J_+^3+J_-^3)+(J_+^3+J_-^3)J_z)$. On pose j=J(J+1), I l'opérateur identité, $c_+ = \frac{1}{2}$ et $c_- = \frac{i}{2}$.

Annexe B

Carte de Coulomb de NTB

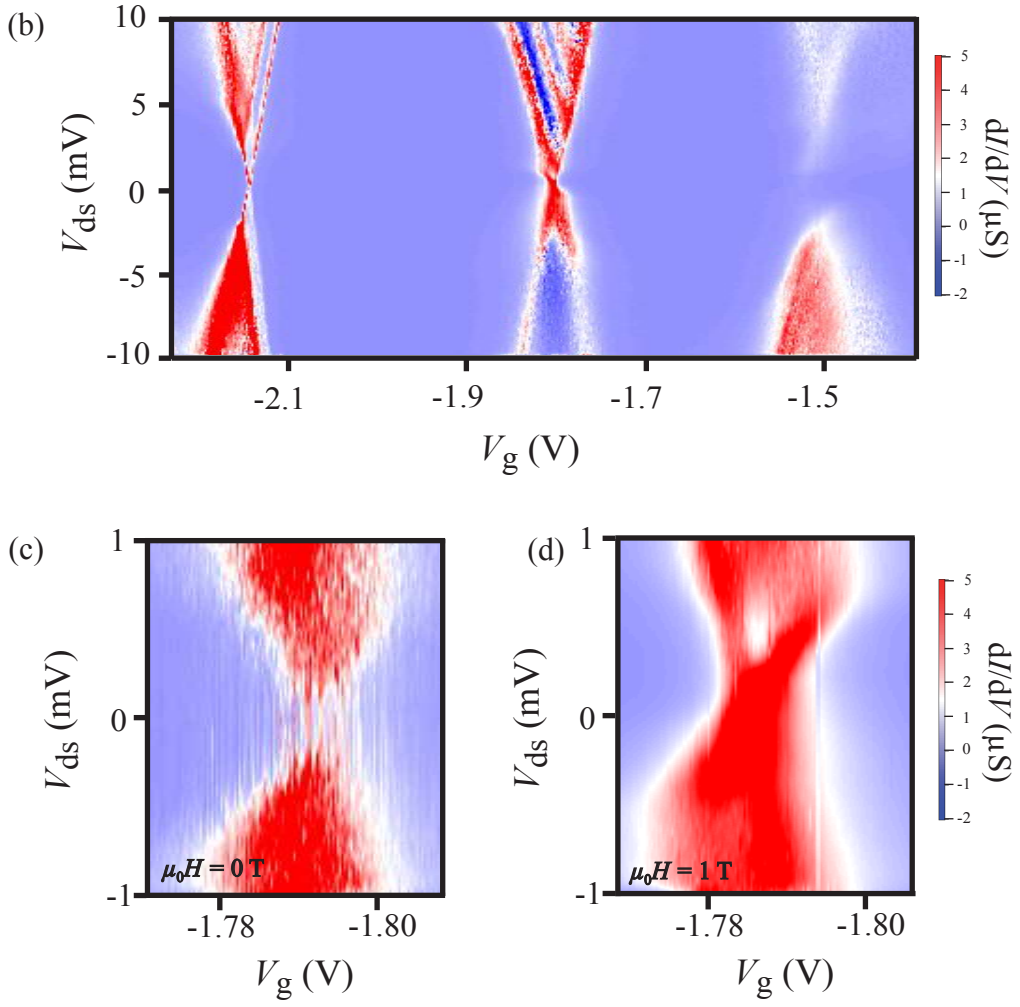


Figure B.1 – **Carte de Coulomb de l'échantillon NTB.** **(a)** Carte de Coulomb sous champ magnétique de NTB. **(b)** Agrandissement du point de dégénérescence à $V_g = -1.8\,\mathrm{V}$ sans champ magnétique, **(c)** avec 1 T.

Annexe C

Publications

Surface-Enhanced Raman Signal for Terbium Single-Molecule Magnets Grafted on Graphene

Manuel Lopes,[†] Andrea Candini,[†,‡] Matias Urdampilleta,[†] Antoine Reserbat-Plantey,[†] Valerio Bellini,[‡] Svetlana Klyatskaya,[§] Laëtitia Marty,[†] Mario Ruben,[§,⊥] Marco Affronte,[∥,¶] Wolfgang Wernsdorfer,[†] and Nedjma Bendiab[†,*]

[†]Institut Néel, associé à l'Université Joseph Fourier, CNRS, BP 166, 38042 Grenoble Cedex 9, France, [‡]CNR-Institute of NanoSciences S3 via Campi 213/a, 41125 Modena, Italy, [§]Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, [⊥]IPCMSCNRS-Université de Strasbourg, 67034 Strasbourg, France, [∥]CNR-Institute of NanoSciences S3 via Campi 213/a, 41100 Modena, Italy, and [¶]Dipartimento di Fisica, Università di Modena e Reggio Emilia, via Campi 213/a, 41125 Modena, Italy

ABSTRACT We report the preparation and characterization of monolayer graphene decorated with functionalized single-molecule magnets (SMMs). The grafting ligands provide a homogeneous and selective deposition on graphene. The grafting is characterized by combined Raman microspectroscopy, atomic force microscopy (AFM), and electron transport measurements. We observe a surface-enhanced Raman signal that allowed us to study the grafting down to the limit of a few isolated molecules. The weak interaction through charge transfer is in agreement with *ab initio* DFT calculations. Our results indicate that both molecules and graphene are essentially intact and the interaction is driven by van der Waals forces.

KEYWORDS: graphene · Raman spectroscopy · bis(phthalocyaninato)terbium(III) · single-molecule magnets · AFM · $\pi-\pi$ interaction

Graphene has been attracting considerable interest due to its fascinating electrical and mechanical properties. High crystalline order,[1] ballistic transport, massless Dirac fermion-like charge carriers,[2] as well as long spin coherence length due to the intrinsically low spin−orbit coupling make graphene a promising candidate for applications in electronics,[3] spintronics,[4] and nanomechanics.[5] Along this line, field-effect transistors (FETs)[6] and graphene−SQUID devices[7] have been demonstrated. The fact that graphene is a one-atom-thick layer directly exposed to the external world makes it a promising material for ultrasensitive probes and opens the possibility to exploit proximity effects and chemical functionalization. For instance, graphene-based gas detectors with a sensitivity down to the single-molecule limit have been demonstrated.[8] Graphene−metal interface or molecular functionalization has been reported to induce superconductivity,[9,10] insulating behavior,[11] or magnetic properties.[12,13]

In the past few years, we have started developing hybrid nanoarchitectures combining carbon-based structures and single-molecule magnets (SMM)[14−17] in view of molecular spintronic devices.[18] SMMs are metal-ion complexes exhibiting quantum phenomena at low temperatures.[19,20] They might be suitable as components for quantum computing[21,22] and molecular spintronics.[18,23]

The objective of this study is to graft in a controlled way SMMs on graphene-based devices using functional ligands equipped with appropriate linkers and to investigate the interaction between graphene and SMMs. While covalent bonding might severely alter the performance of the devices by a strong lifting of graphene sp^2 character, noncovalent π-stacking should preserve the intrinsic features of both graphene and SMMs and lead to an indirect coupling through, for instance, the SMM magnetic stray field. Among the large variety of SMMs, mononuclear representatives like the rare-earth-based bis(phthalocyaninato) complexes (so-called double deckers) are particularly attractive.[15] Their robust monatomic structure opens the possibility for chemical tuning of the molecular properties, while maintaining the overall coordinating core and therefore their SMM behavior. Herein, a bis(phthalocyaninato)terbium(III) complex particularly tailored for the grafting on sp^2 carbon surfaces was used (Figure 1a and Experimental Section).[15]

Combining AFM and Raman investigations, we show here the selective and homogeneous grafting of SMMs on

*Address correspondence to nedjma.bendiab@grenoble.cnrs.fr.

Received for review July 30, 2010 and accepted November 02, 2010.

10.1021/nn1018363

© XXXX American Chemical Society

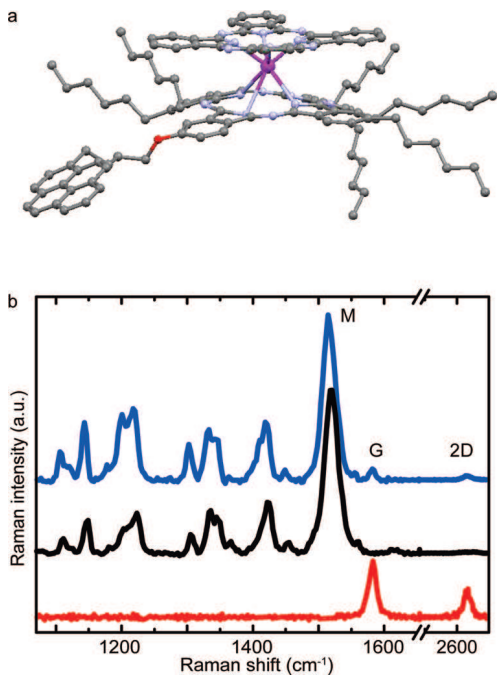


Figure 1. (a) Scheme of $TbPc_2$ molecule constituted by a single magnetic Tb^{3+} ion coordinated by two phthalocyanine ligands. One of the ligands is subtituted by a pyrene group and six hexyl groups. (b) Raman spectra of the pristine graphene (bottom, red), $TbPc_2$ powder (middle, black), and the hybrid system graphene and $TbPc_2$ molecules (top, blue). The G and 2D modes of graphene and the M band of $TbPc_2$ molecules are indicated.

graphene and the structural integrity of the molecule after the grafting. With respect to the techniques traditionally employed to study molecules on surfaces (AFM, STM), Raman spectroscopy can probe structural and electronic properties of both molecules and graphene in a fast and nondestructive way.[24,25] The enhanced Raman intensity signal of these SMMs on graphene allowed studies down to few isolated molecules on the surface. The weak orbital overlapping between graphene and SMM suggested by our experiments is corroborated by *ab initio* calculations and electron transport measurements.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1b presents typical Raman spectra of pristine graphene, $TbPc_2$ powder, and the graphene−$TbPc_2$ hybrid. Note that Raman scattering is resonant when the excitation energy matches an electronic transition of $TbPc_2$,[15] which is the case at the excitation wavelength used here. The Raman response of the graphene−$TbPc_2$ hybrid is a simple superposition of the response of each component without any shift or disappearance of a mode, indicating that both remain chemically unchanged after the grafting process. The spectrum obtained on $TbPc_2$ powders shows several peaks between 1050 and1650 cm^{-1}. In particular, the M mode in Figure 1b is a doublet with 1512 and 1520 cm^{-1}, which was ascribed to the pyrrole C═C and aza-C═N stretching modes, respectively. It was found that these frequencies depend on the ionic radius of the rare-earth complexes.[26,27] Since all Raman modes of the $TbPc_2$ molecule followed the same behavior in our experiments, the most intense band (M) was used for the Raman maps. As presented in Figure 2a, the spatially resolved Raman map of $TbPc_2$ molecules precisely matches the graphene G band map (Figure 2b), while no $TbPc_2$ Raman signal is detectable on the silicon substrate.

AFM measurements confirm this result because the roughness on the graphene after grafting is much more pronounced than before grafting, whereas the roughness hardly changed on the silicon oxide (Figure 2d). The 2−3 nm high roughness is associated with the formation of molecular clusters of few molecules (<5) packed together. For concentrations higher than 10^{-5} mol · L^{-1}, the AFM topography reveals the presence of much large clusters (up to 10−20 nm in size), which are uniformly distributed without any evidence for grafting selectivity. Indeed, molecular clusters also appear on silicon oxide, as confirmed by a weak $TbPc_2$ Raman signal (see Supporting Information). These observations establish that the grafting mechanism is selective and favors deposition on graphene, which is important for hybrid device fabrication. Moreover, all $TbPc_2$ Raman modes are present on the Raman spectrum of the hybrid with the same frequency position and width as for the $TbPc_2$ powder (Figure 1b).

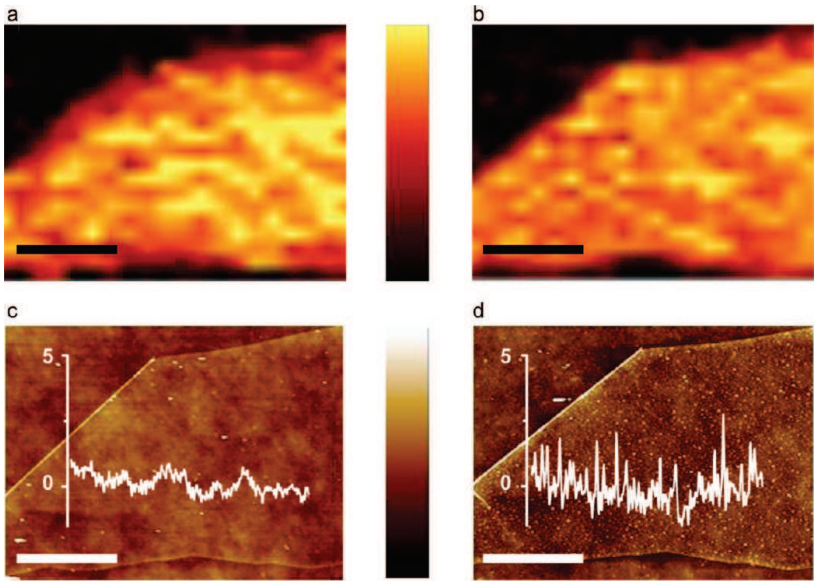


Figure 2. (a,b) Spatially resolved Raman intensity map of the $TbPc_2$ M band and of the graphene G band, respectively. Color scale range: 0 to 200 CCD counts from black to yellow. (c,d) AFM topography image and height profile of the pristine graphene of the graphene−$TbPc_2$ hybrid system, respectively. Color scale range: 0 to 10 nm from black to white. For panels a, b, and d, the sample was prepared with a solution concentration of 10^{-8} mol · L^{-1} (scale bars = 3 μm).

In particular, no extra peak was observed. The G band of graphene is only slightly shifted and without any broadening or splitting.[28] These observations point to a weak interaction between $TbPc_2$ and graphene.

In order to get more insight, contact mode AFM was used to selectively displace the molecules grafted on graphene (Figure 3a). After performing contact AFM, the graphene surface recovered a small roughness and was free of visible clusters, as shown in Figure 3a, suggesting that the majority of all $TbPc_2$ molecules were displaced by the tip. From the AFM profile shown in Figure 3c, we estimate the volume corresponding to the displaced molecules; we found that the values measured on graphene flakes are at least factor of 10 larger than what we found on the SiO_2 surface. Along with AFM measurements, we recorded Raman maps on the same cleaned area (Figure 3b). The $TbPc_2$ Raman signal strongly decreases in the cleaned area, although a weak residual signal (about 15%) is still detected in the center of the scan (red curve in Figure 3e), suggesting that a small amount of molecules is left on the cleaned graphene. In particular, while AFM measurements indicate that an important quantity of molecules is present on the edges (Figure 3b), the corresponding Raman signal is increased only by a factor of 1.4 with respect to the decorated graphene (Figure 3d,e). We can, therefore, conclude that the $TbPc_2$ Raman signal does not change linearly with the quantity of deposited molecules. Additional evidence of the Raman enhancement is provided by Raman measurements for successive deposition of different $TbPc_2$ concentrations. Figure 4a,b displays the dependence of the $TbPc_2$ doublet Raman intensity on different concentrations up to 10^{-6} mol · L^{-1}. The intensity follows a logarithmic behavior which saturates at 10^{-7} mol · L^{-1}. This nonlinear Raman response is compatible with a chemical enhancement due to a modification of the molecule polarizability, as recently proposed by Ling *et al.*,[29] *via* a charge transfer with the substrate.[30−32] This effect occurs only for molecules in contact with graphene,[30] and therefore, only the first molecular monolayer is influenced, in agreement with the observed signal saturation for thicker molecular films. Furthermore, the graphene-induced chemical enhancement allows the detection of the SMMs' Raman signal for concentrations as low as 10^{-10} mol · L^{-1} (Figure 4c), while no significant roughness change was detected on graphene by AFM. We suggest that, at low concentrations, the few deposited molecules detected by the Raman signal are isolated on the graphene surface and difficult to extract from the AFM background signal. In conclusion, the $TbPc_2$−graphene interaction improves the Raman detection limit, which is estimated below 100 molecules under the laser spot of 500 nm.[33] This sensitivity is remarkable and leads us to conclude that within this level of accuracy no particular change of the molecular structural and electronic features was observed. Despite the described strong impact on the Raman response, the molecule−graphene interaction seems to be weak.

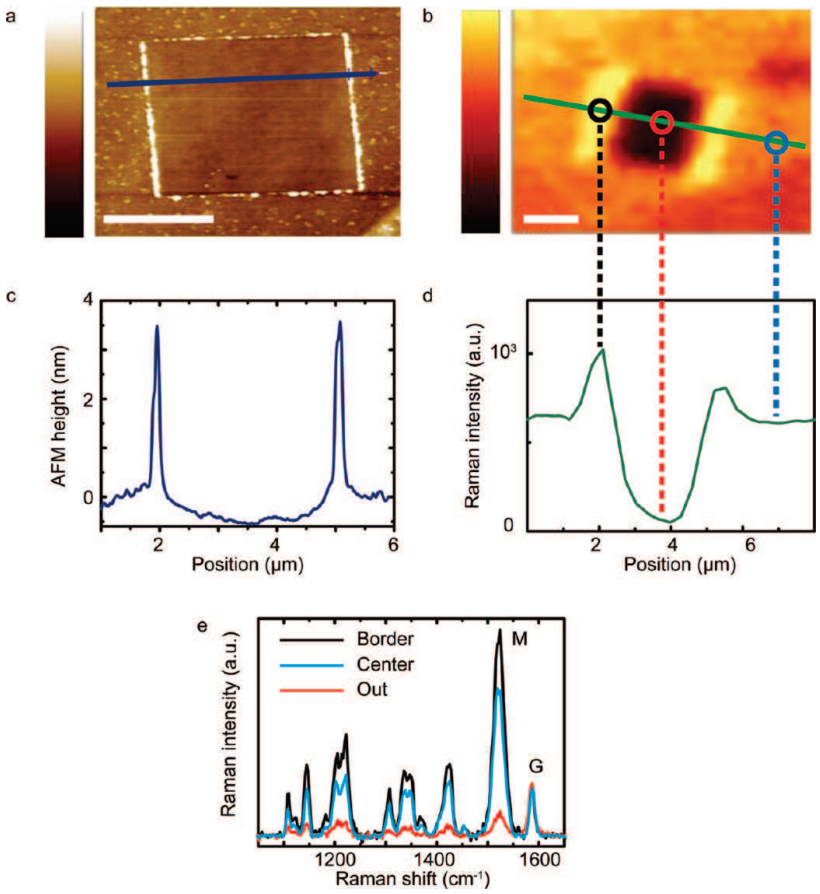


Figure 3. (a) Tapping AFM topography image performed after contact AFM cleaning on a 2 μm × 2 μm square to displace the $TbPc_2$ single-molecule magnet on the graphene. Color scale range: 0 to 10 nm from black to white. (b) Raman intensity map of the $TbPc_2$ M band for the same place as in panel a. Color scale range: 0 to 200 CCD counts from black to yellow. (c) Height profile of the graphene surface along the blue line represented in panel a. (d) Raman intensity profile along the green curve shown in panel b. (e) Raman spectra taken at three different spots indicated by the colored circles in panel b: center (red), border (black), and outside (blue) (scale bars = 1 μm).

In order to elucidate this experimental findings, *ab initio* density functional theory calculations were performed. To keep the problem tractable from the computational point of view, we studied the anchoring properties of the pyrene group alone (Figure 4e,f). Recent combined scanning probe and XMCD work has shown that unsubstituted $TbPc_2$ molecules adsorb flat lying on both copper[33] and graphite[34] surfaces with the

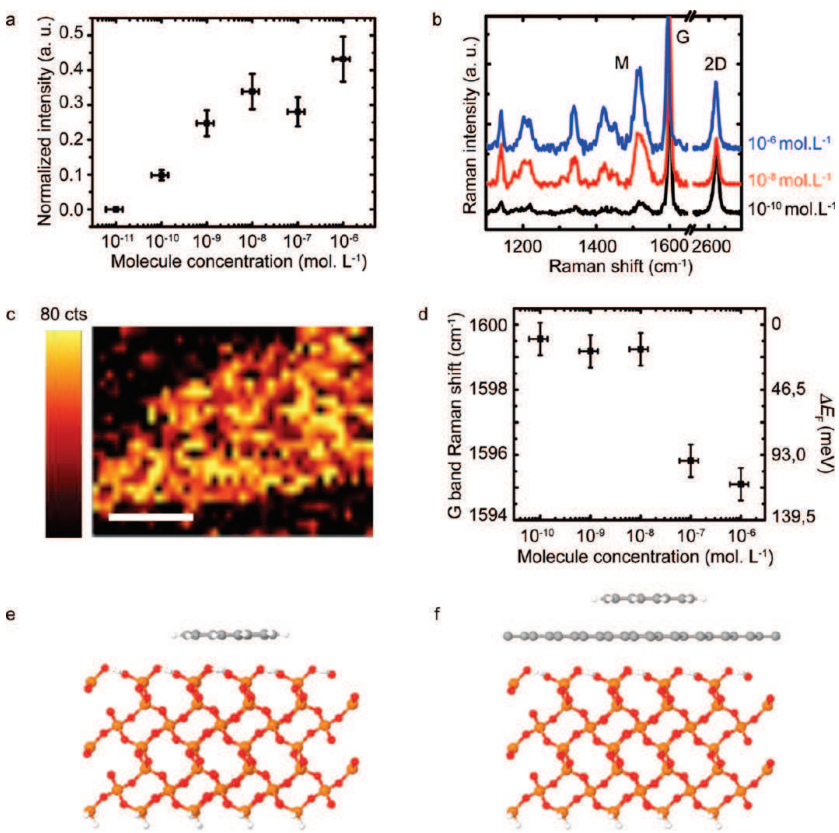


Figure 4. (a) Evolution of the M doublet intensity according to the solution concentration. (b) Raman spectra of $TbPc_2$ molecules deposited on graphene at three different concentrations. (c) Raman intensity map of the $TbPc_2$ deposited with a concentration of 10^{-10} mol · L^{-1}. (d) Evolution of the position of the graphene G band with $TbPc_2$ concentration. The value for the pristine system was 1600 cm^{-1}. (e) Pyrene molecule anchored to clean SiO_2 surface. (f) Pyrene molecule anchored to graphene on SiO_2 (scale bar = 3 μm).

magnetic anisotropy axis orthogonal to the surface normal.[35] Due to the chemical composition of the phthalocyanine (Pc) groups in $TbPc_2$, characterized also by π-delocalized orbitals, it is possible to assume that Pc and pyrene groups interact similarly with the underlying substrate. In Figure 4e,f, we present a sketch of the two systems that we have considered, namely, a pyrene molecule adsorbed on a clean and graphene-covered SiO_2 surface (Figure 4e,f). More details on the method and the simulated systems are given in the Supporting Information. We find that the interaction between pyrene and graphene (or SiO_2) is noncovalent and due to van der Waals interactions. This leads to an equilibrium distance of 3.2 and 2.8 Å between pyrene and graphene or SiO_2, respectively. Most importantly, our calculations indicate that a pyrene group adsorbs more favorably on the graphene layer than on the SiO_2 surface, in agreement with the experimental evidence discussed above. The binding energy of the pyrene molecule on graphene is indeed 2-fold larger than that for the pyrene adsorbed directly on SiO_2: ΔE(Py + graphene + SiO_2) = 1.06 eV *vs* ΔE(Py + SiO_2) = 0.52 eV. Finally, the orbital overlapping, although weak, still induces changes in the electronic properties of the graphene. In Figure 4d, we plot the G band frequency dependence on the $TbPc_2$ concentration. Indeed, the G band is slightly shifted to lower frequency (4 cm^{-1} between extreme concentrations) as well as the 2D band (3 cm^{-1} between extreme concentrations). This frequency shift is compatible with a doping-induced change of the Fermi energy.[25,36] The corresponding relative change of the Fermi energy of graphene (reported on the right axis of Figure 4d) is calculated from our Raman shift, following the work of Yan *et al.*[25] and Pisana *et al.*[37] The observed logarithmic decay suggests that the doping originates only from the molecules in contact with graphene. Although it is strongly dependent on the intrinsic doping of the pristine layer and undetectable for multilayer flakes, this frequency shift is reproducible for any monolayer at the highest molecular concentration with a typical charge transfer of 10^{12} e/cm^2. Though predicted by *ab initio* calculations, these data obtained on a nonconnected graphene monolayer need to be confirmed by measuring the electronic properties of a monolayer with a well-defined electrical potential, as presented in the following. In order to further probe the consequences of grafting on the electronic properties, we performed electron transport measurements under ambient conditions on a similar graphene flake in a FET geometry (inset of Figure 5b). For increasing $TbPc_2$ concentrations, the Dirac point (corresponding to the minimum of conductance) shifts

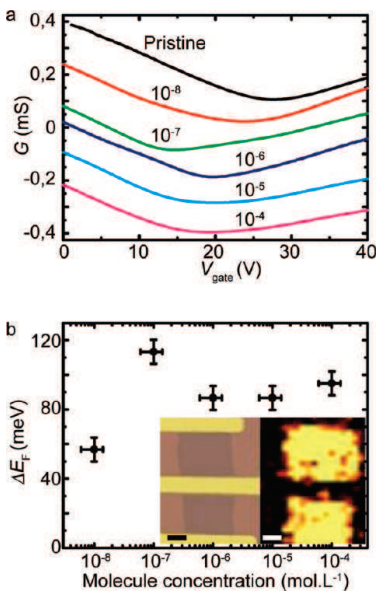


Figure 5. (a) Transfer characteristics (I, V_g) of the graphene FET for different $TbPc_2$ concentrations. The measurements have been performed under ambient conditions using the lock-in technique with an AC excitation of 100 μV. Curves are vertically shifted (by −0.3 mS) for clarity. (b) Concentration dependence of the shift of the Fermi energy relative to the pristine device. Inset: optical image and Raman intensity map of the M doublet of the device (scale bars = 1 μm).

toward lower gate voltages, which suggests an electron transfer from the $TbPc_2$ molecules to the graphene, that is, n-doping (Figure 5a). Despite a slight asymmetry between electrons and holes induced by molecule decoration, the graphene mobility $\mu = \sigma/ne$ (where n is the density of carriers[38] and e the electron charge) remains constant at ≈2000 $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ until the concentration reaches about 10^{-6} $mol \cdot L^{-1}$. This indicates that no significant disorder is induced in the graphene. For concentrations higher than 10^{-5} $mol \cdot L^{-1}$, the mobility drops by nearly 40% and the conductivity minimum broadens significantly. This is consistent with the presence of clusters and crystallites at these high concentrations, which induce defects and diffusion sites on the graphene sheet and degrade progressively the mobility. The relative change of the Fermi energy caused by the $TbPc_2$ molecules is calculated from the electrical transport measurements and reported on Figure 5b. The logarithmic behavior and the shift magnitude are in good agreement with the values obtained from the Raman frequency shift. Finally, Raman and transport experiments converge on a charge transfer between graphene and molecules of about 10^{12} e/cm^2 that corresponds to 10^{-4} electrons per carbon atom for the highest concentration (10^{-4} $mol \cdot L^{-1}$), indicating that the electronic properties of graphene and $TbPc_2$ are not altered.

CONCLUSION

We report herein evidence for a selective physisorption and homogeneous grafting of pyrene-substituted $TbPc_2$ single-molecule magnets onto graphene. The decoration process is directly applicable *in situ* onto graphene transistors. The enhanced Raman intensity of $TbPc_2$ on graphene allows the detection of molecules down to a few tens of molecules per laser spot. Furthermore, a weak electronic interaction between graphene and $TbPc_2$ molecules was found. Only small charge transfer occurs, resulting in a shift of Fermi level and preserving graphene mobility. Our experimental findings are corroborated by DFT calculations that point out van der Waals coupling between pyrene and graphene, leading us to conclude that $TbPc_2$ and graphene electronic properties are essentially intact even for low molecule densities where no molecular clusters are observed. Note that our main results can be applied to other families of molecular systems with different functionalities since a similar pyrene substitution can be performed on many other compounds. Our results show a way to probe the interactions and to provide fabrication criteria in carbon-based molecular sensors for spintronics applications.

EXPERIMENTAL SECTION

We deposited graphene flakes by micromechanical exfoliation[39] of natural graphite on degenerately doped Si with a 300 nm SiO_2 capping layer. Optical microscopy and AFM were used to determine the flake thickness and position, and the number of layers was also confirmed by Raman spectroscopy (up to 5 layers).[40] For FET devices, e-beam lithography was performed by alignment on prelocated graphene flakes. Ten nanometer Ti/100 nm Pt contacts were deposited by electron-gun evaporation on top of the graphene. The silicon substrate was used as a backgate. The SMMs deposited on graphene are pyrenyl-substituted heteroleptical bis(phthalocyaninato)terbium(III) complexes[15] (Figure 1a), referred to as $TbPc_2$ in this publication. This molecule consists of a single magnetic Tb^{3+} ion coordinated to two phthalocyanine ligands (see scheme of Figure 1a). In order to improve the grafting on graphene, one of the two phthalocyanine macrocycles was substituted by a pyrene group and functionalized with six hexyl groups. Both pyrene groups and alkyl chains are well-known to exhibit an attractive interaction with sp^2 carbon materials, maximizing the intermolecular van der Waals interactions.[15,41] The molecule was deposited by drop casting of a $TbPc_2$ solution in dichloromethane (DCM) with a molecule concentration ([$TbPc_2$]) ranging from 10^{-11} to 10^{-4} $mol \cdot L^{-1}$. After 5 s, the sample was rinsed in DCM and dried under nitrogen flow. Residual DCM was removed by a second rinse with isopropanol. The washing efficiency is monitored by a strong decrease of DCM fluorescence, which is a broad band centered at 1600 cm^{-1}. Micro-Raman spectroscopy was performed with a commercial Witec Alpha 500 spectrometer in a backscattering configuration. The excitation wavelength for all presented Raman experiments was the 633 nm line of a He−Ne laser with a power around 300 μW on the sample to prevent any damage of $TbPc_2$ and graphene. All Raman spectra were recorded with a 500 nm diameter laser spot. The spectrometer was equipped with a piezostage, which allows the measurement of Raman intensity maps: a Raman spectrum was recorded for each

pixel (500 nm size), and the integrated intensity of a chosen mode was displayed with a color scale. Tapping and contact mode AFM micrographs were recorded using a VEECO D3100 under ambient conditions.

Acknowledgment. This work has been supported by the ERC advanced grant MolNanoSpin (No. 226558), EU FP7-ICT FET Open "MolSpinQIP" project, Contract N.211284, and the ANR-Pnano project MolNanoSpin. Computational resources have been granted by the project "AMNOS" under the DEISA-Extreme Computing Initiatives. The authors thank V. Reita, E. Eyraud, L. del-Rey, D. Lepoittevin, R. Haettel, and Nanofab facility for technical support.

Supporting Information Available: Additional experimental details and figures. This material is available free of charge *via* the Internet at http://pubs.acs.org.

REFERENCES AND NOTES

1. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
2. Zhang, Y.; Tan, Y.-W.; Stormer, H. L.; Kim, P. Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene. *Nature* **2005**, *438*, 201–204.
3. Neto, A. C.; Guinea, F.; Peres, N.; Novoselov, K.; Geim, A. The Electronic Properties of Graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109–162.
4. Tombros, N.; Jozsa, C.; Popinciuc, M.; Jonkman, H.; van Wees, B. Electronic Spin Transport and Spin Precession in Single Graphene Layers at Room Temperature. *Nature* **2007**, *448*, 571–574.
5. Bunch, J.; van der Zande, A.; Verbridge, S.; Frank, I.; Tanenbaum, D.; Parpia, J.; Craighead, H.; McEuen, P. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. *Science* **2007**, *315*, 490–493.
6. Xia, F.; Farmer, D.; ming Lin, Y.; Avouris, P. Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 715–718.
7. Girit, C.; Bouchiat, V.; Naaman, O.; Zhang, Y.; Crommie, M. F.; Zettl, A.; Siddiqi, I. Tunable Graphene dc Superconducting Quantum Interference Device. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 198–199.
8. Schedin, F.; Geim, A.; Morozov, S.; Hill, E.; Blake, P.; Katsnelson, M.; Novoselov, K. Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652–655.
9. Kessler, B.; Girit, C.; Zettl, A.; Bouchiat, V. Tunable Superconducting Phase Transition in Metal-Decorated Graphene Sheets. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 047001.
10. Heersche, H.; Jarillo-Herrero, P.; Oostinga, J.; Vandersypen, L.; Morpurgo, A. Bipolar Super-Currents in Graphene. *Nature* **2006**, *446*, 56–59.
11. Elias, D.; Nair, R.; Mohiuddin, T.; Morozov, S.; Blake, P.; Halsall, M.; Ferrari, A.; Boukhvalov, D.; Katsnelson, M.; Geim, A.; *et al.* Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science* **2009**, *323*, 610–613.
12. Krasheninnikov, A.; Lehtinen, P.; Foster, A.; Pyykko, P.; Nieminen, R. Embedding Transition-Metal Atoms in Graphene: Structure, Bonding, and Magnetism. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 126807.
13. Dedkov, Y.; Fonin, M.; Rudiger, U.; Laubschat, C. Rashba Effect in the Graphene/Ni(111) System. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 107602.
14. Bogani, L.; Danieli, C.; Biavardi, E.; Bendiab, N.; Barra, A.-L.; Dalcanale, E.; Wernsdorfer, W.; Cornia, A. Single-Molecule-Magnet Carbon-Nanotube Hybrids. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 746–750.
15. Klyatskaya, S.; Mascarós, J.; Bogani, L.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Wernsdorfer, W.; Ruben, M. Anchoring of Rare-Earth-Based Single-Molecule Magnets on Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15143–15151.
16. Giusti, A.; Charron, G.; Mazerat, S.; Compain, J.-D.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Riviére, E.; Wernsdorfer, W.; Biboum, R.; Keita, B.; *et al.* Magnetic Bistability of Individual Single Molecule Magnets Grafted on Single-Wall Carbon Nanotubes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4949–4952.
17. Ghirri, A.; Corradini, V.; Cervetti, C.; Candini, A.; del Pennino, U.; Timco, G.; Pritchard, R.; Muryn, C.; Winpenny, R.; Affronte, M. Deposition of Functionalized Cr_7Ni Molecular Rings on Graphite from the Liquid Phase. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1552–1560.
18. Bogani, L.; Wernsdorfer, W. Molecular Spintronics Using Single-Molecule Magnets. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179–186.
19. Wernsdorfer, W.; Sessoli, R. Quantum Phase Interference and Parity Effects in Magnetic Molecular Clusters. *Science* **1999**, *284*, 133–135.
20. Gatteschi, D.; Sessoli, R. Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 268–297.
21. Leuenberger, M. N.; Loss, D. Quantum Computing with Molecular Magnets. *Nature* **2001**, *410*, 789.
22. Affronte, M. Molecular Nanomagnets for Information Technologies. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1731–1737.
23. Sanvito, S.; Rocha, A. R. Molecular-Spintronics: The Art of Driving Spin through Molecules. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2006**, *3*, 624–642.
24. Ferrari, A.; Meyer, J.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K.; Roth, S.; *et al.* Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.
25. Yan, J.; Zhang, Y.; Kim, P.; Pinczuk, A. Electric Field Effect Tuning of Electron−Phonon Coupling in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 166802.
26. Arnold, D.; Bao, M.; Biang, Y.; Jiang, J.; Ma, C.; Rintoul, L.; Wang, R. Vibrational Spectroscopy of Phthalocyanine and Naphthalocyanine in Sandwich-Type (Na)Phthalocyaninato and Porphyrinato Rare Earth Complexes. *Vibr. Spectrosc.* **2004**, *34*, 283–291.
27. Fanli Lu, J. C.; Qiuhua, Y.; Yana, X. Infrared and Raman Spectroscopic Study of Tetra-Substituted Bis(phthalocyaninato) Rare Earth Complexes Peripherally Substituted with *tert*-Butyl Derivatives. *Spectrochim. Acta* **2006**, *65*, 221–228.
28. Dong, X.; Shi, Y.; Zhao, Y.; Chen, D.; Ye, J.; Yao, Y.; Gao, F.; Ni, Z.; Yu, T.; Shen, Z.; *et al.* Symmetry Breaking of Graphene Monolayers by Molecular Decoration. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 135501.
29. Ling, X.; Xie, L.; Fang, Y.; Xu, H.; Zhang, H.; Kong, J.; Dresselhauss, M. S.; Zhang, J.; Liu, Z. Can Graphene Be Used as a Substrate for Raman Enhancement? *Nano Lett.* **2010**, *10*, 553–561.
30. Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Phys.: Condens. Mater.* **1992**, *4*, 1143.
31. Wright, A. R.; Cao, J. C.; Zhang, C. Enhanced Optical Conductivity of Bilayer Graphene Nanoribbons in the Terahertz Regime. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 207401.
32. Otto, A. The Chemical (Electronic) Contribution to Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 497–509.
33. For a concentration $C = 10^{-9}$ mol · L^{-1} and a volume of deposited drop about 1 → 10 μL, with $C = n/V \Rightarrow n =$ 10−15 mol, so 6.03×10^8 molecules. Graphene covers silicon up to 1 → 10%. So, under a laser spot of 500 nm diameter, the number of molecules on graphene is around 10 to 100 molecules.
34. Vitali, L.; Fabris, S.; Conte, A. M.; Brink, S.; Ruben, M.; Baroni, S.; Kern, K. Electronic Structure of Surface-Supported Bis(phthalocyaninato)terbium(III) Single Molecular Magnets. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3364–3368.
35. Gomez-Segura, J.; Diez-Perez, I.; Ishikawa, N.; Nakono, M.; Veciana, J.; Ruiz-Molina, D. Electronic Structure of Surface-Supported Bis(phthalocyaninato)terbium(III) Single Molecular Magnets. *Chem Commun.* **2006**, *27*, 2866–2868.
36. Stepanow, S.; Honolka, J.; Gambardella, P.; Vitali, L.; Abdurakhmanova, N.; Tseng, T.-C.; Rauschenbach, S.; Tait, S.; Sessi, V.; Klyatskaya, S.; *et al.* Electronic Structure of Surface Supported Bis(phthalocyaninato)terbium(III) Single

Molecular Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11900–11901.
37. Pisana, S.; Lazzeri, M.; Casiraghi, C.; Novoselov, K.; Geim, A.; Ferrari, A.; Mauri, F. Break-down of the Adiabatic Born−Oppenheimer Approximation in Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 198–201.
38. To estimate n, we used the formula $n = \alpha(V_g - V_{Dirac})$, where $\alpha = 7 \times 10^{10}$ cm^2/V is the value commonly accepted for a 300 nm thick SiO_2 gate dielectric and was also confirmed by Hall measurements on similar samples.
39. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
40. Malard, L.; Pimenta, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. Raman Spectroscopy in Graphene. *Phys. Rep.* **2009**, *473*, 51–87.
41. Elemans, J.; Lei, S.; de Feyter, S. Molecular and Supramolecular Networks on Surfaces: From Two-Dimensional Crystal Engineering to Reactivity. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7298–7332.

LETTERS
PUBLISHED ONLINE: 19 JUNE 2011 | DOI: 10.1038/NMAT3050

nature materials

Supramolecular spin valves

M. Urdampilleta[1], S. Klyatskaya[2], J-P. Cleuziou[1], M. Ruben[2,3]* and W. Wernsdorfer[1]*

Magnetic molecules are potential building blocks for the design of spintronic devices[1,2]. Moreover, molecular materials enable the combination of bottom-up processing techniques, for example with conventional top-down nanofabrication[3]. The development of solid-state spintronic devices based on the giant magnetoresistance[4], tunnel magnetoresistance[5] and spin-valve effects[6] has revolutionized magnetic memory applications. Recently, a significant improvement of the spin-relaxation time has been observed in organic semiconductor tunnel junctions[7,8], single non-magnetic molecules coupled to magnetic electrodes have shown giant magnetoresistance[9,10] and hybrid devices exploiting the quantum tunnelling properties of single-molecule magnets have been proposed[2]. Herein, we present an original spin-valve device in which a non-magnetic molecular quantum dot, made of a single-walled carbon nanotube contacted with non-magnetic electrodes, is laterally coupled through supramolecular interactions to $TbPc_2$ single-molecule magnets (Pc = phthalocyanine). Their localized magnetic moments lead to a magnetic field dependence of the electrical transport through the single-walled carbon nanotube, resulting in magnetoresistance ratios up to 300% at temperatures less than 1 K. We thus demonstrate the functionality of a supramolecular spin valve without magnetic leads. Our results open up prospects of new spintronic devices with quantum properties.

A standard giant magnetoresistance spin valve is an electronic device in which two conducting magnetic layers are separated by a non-magnetic layer. A considerable modification of the electrical conductance through the device can be achieved by altering the electrodes' magnetic configuration (parallel or antiparallel). Because the layers have different magnetic coercivities, in an increasing external magnetic field the magnetization of one layer switches at different field values from the other, that is going from parallel to antiparallel, and finally back to parallel alignment[4], thus switching the conductance of the device. The resulting magnetoresistance ratio is defined by $MR = (G_P - G_{AP})/G_{AP}$, where G_P and G_{AP} are the conductances of the spin valve for parallel (P) and antiparallel (AP) alignments. Typical values of MR for metallic spin valves lie in the 10% range at room temperature. A tunnel barrier between the two layers leads to MR values greater than 100%, for instance, in commercially used spin valves in read heads. The two magnetic layers can be also connected through a carbon nanotube, leading to typical MR values of about 3% for PdNi or permalloy single-walled carbon nanotube (SWCNT) spin valves[11,12] and 60% for $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$ (LSMO)-based electrodes[13]. In all these devices, the active layers are classical magnets.

An alternative experimental set-up proposes to use quantum nanomagnets[2]. It was suggested that if a single-molecule magnet (SMM) is laterally coupled to an electrically contacted SWCNT, its highly anisotropic magnetic moment may influence the current passing through the SWCNT, thus permitting the readout of the molecular magnetic state by standard conductance measurements. This idea is experimentally realized here. We have measured high magnetoresistance ratios in this supramolecular SMM–SWCNT geometry, in which single quantum nanomagnets act as both magnetic polarizers and analysers. Remarkably, the presented experimental results demonstrate the electrical detection of the magnetization switching of a single quantum magnet. Out of 130 investigated devices, 25 samples showed signals due to magnetic molecules. Seven devices were studied in detail and exemplary data for one of them are presented below (concerning other samples, see Supplementary Figs S2 and S3).

The rare-earth-based SMMs are among the most promising systems for molecular spintronic applications. In *bis*-phthalocyaninato-terbium (III) complexes, hereafter $TbPc_2$ (ref. 14), the total magnetic moment is given by $J = 6$ and originates from both orbital and spin contributions[15]. In its neutral form the $TbPc_2$ molecule represents a two-spin system: the Tb^{3+} ion has an intrinsic magnetic anisotropy whereas the organic spin $S = 1/2$ radical is delocalized over the two phthalocyanine ligands enhancing the magnetic coupling to the environment (Fig. 1a). At low temperatures, quantum magnets of the $TbPc_2$ family are characterized by (1) a large magnetic moment in the ground state, (2) a high zero-field splitting due to their large magnetic anisotropy, (3) slow relaxation of the magnetization and (4) a strong hyperfine coupling[16]. In addition, their magnetic properties show a very large spectrum of quantum physics phenomena[17], for example quantum tunnelling of magnetization (QTM) between up and down magnetization polarizations and quantum interference between different tunnelling paths[18].

The investigation of the magnetic characteristics of the $TbPc_2$ SMM crystal, using a micro superconducting quantum interference device at 0.04 K (ref. 19), reveals a hysteresis loop containing magnetic quantum phenomena (Fig. 1b; ref. 16). The sharp steps within the magnetic hysteresis loop originate from quantum tunnelling at the respective energy-level crossings (Fig. 1c). Due to the large magnetic anisotropy of the Tb^{3+} ion, the ground-state doublet with quantum numbers $J_z = \pm 6$ is well separated from the excited states by several hundred Kelvin (see Supplementary Fig. S1; refs 20,21). Moreover, the interaction of each ground state with the four nuclear-spin states of the Tb^{3+} ion nuclear spin ($I = 3/2$) leads to several energy-level crossings and therefore QTM. A further magnetization-reversal mechanism, occurring at higher field, is given by the direct relaxation process, which can be seen as a non-coherent tunnelling event combined with a phonon emission. Therefore, a $TbPc_2$ SMM can switch at different external fields, depending on the mechanism involved in the magnetization reversal (see Supplementary Fig. S4a and b). Recently, it has

[1]Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France, [2]Institute of Nanotechnology (INT), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, [3]Institute de Physique et Chimie de Matériaux de Strasbourg (IPCMS), CNRS-Université de Strasbourg, 67034 Strasbourg, France. *e-mail: mario.ruben@kit.edu; wolfgang.wernsdorfer@grenoble.cnrs.fr.

© 2011 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

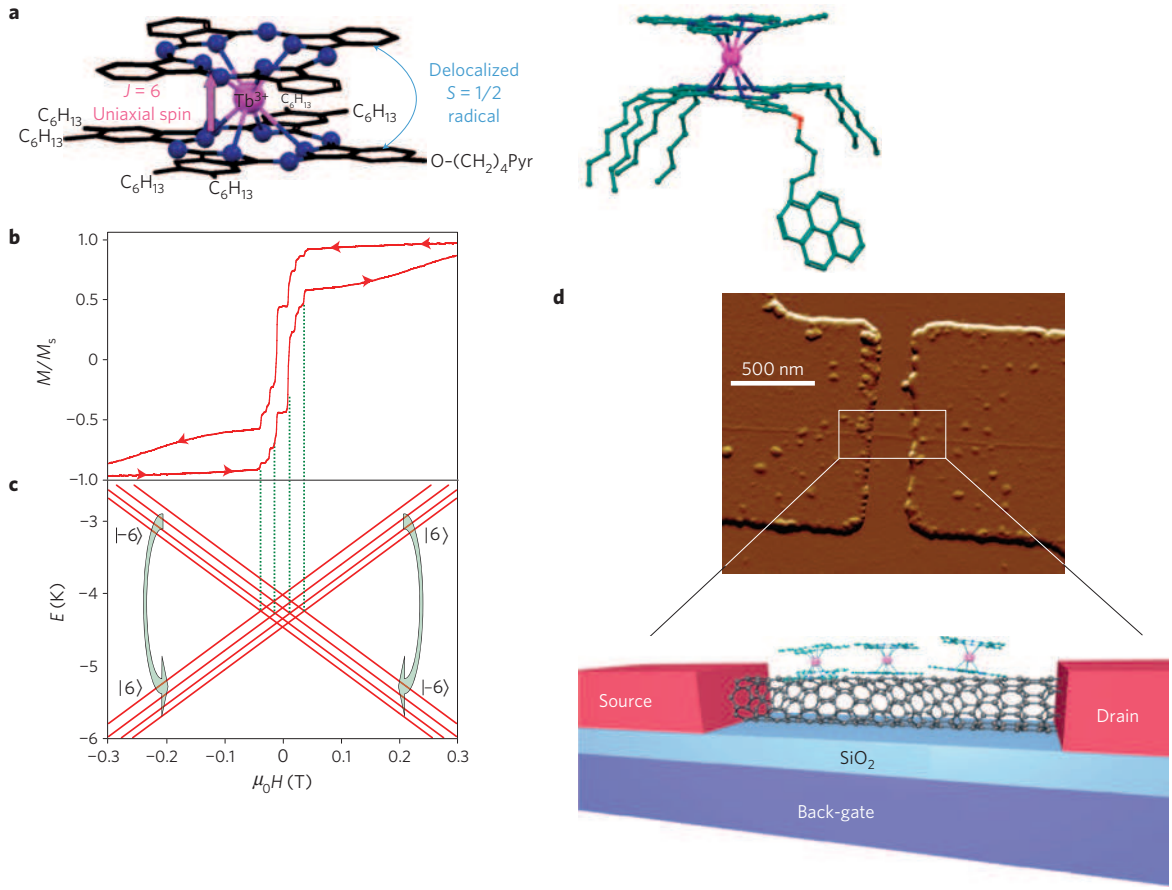


Figure 1 | Supramolecular spin-valve device. a, Schematic and molecular representation of the $TbPc_2$* quantum nanomagnet. A Tb^{3+} ion (pink) is coordinated by two phthalocyanine groups; pyrenyl and hexyl substitutions maximize the supramolecular interaction with sp^2-carbon materials. The quantum magnet consists of two spin systems: an organic $S = 1/2$ radical delocalized over the two phthalocyanine rings and a highly anisotropic $J = 6$ spin system localized on the Tb^{3+} metal ion. **b**, Magnetic characteristics of the $TbPc_2$* SMM showing the hysteresis loop at 0.04 K for a single crystal of diluted sample measured with a micro superconducting quantum interference device set-up at a field sweep rate of 1 mT s^{-1}. The marked steps are induced by quantum tunnelling at energy-level crossings presented in **c**. **c**, Zeeman diagram for the lowest states with $J_z = \pm 6$, which are split by the four nuclear spin states of $I = 3/2$. The calculation was done with the ligand field parameters of ref. 16. **d**, Top, atomic force micrograph of the supramolecular spin valve. The single-walled nanotube lies on a SiO_2 surface supported by a back gate and is connected to palladium source and drain electrodes. **d**, Bottom, scheme of the supramolecular spin-valve architecture (hexyl and pyrenyl groups are omitted for reasons of clarity).

been shown that the prominent magnetic properties of $TbPc_2$ SMMs remain robust when attached through supramolecular π–π interactions to sp^2-carbon materials, such as carbon nanotubes[22] and graphene[23]. However, it is important to note that each molecule when deposited on the nanotube relaxes into a slightly different supramolecular position, leading to a local variation of the physical properties. As a matter of fact, some of them would have a huge QTM probability whereas others would mostly undergo a direct relaxation process.

To increase the non-invasive attachment to SWNTs at very low concentrations, the $TbPc_2$ SMMs used herein were modified by introducing one pyrene group and six hexyl groups into one of the two Pc rings (referred to hereafter as $TbPc_2$*; see Fig. 1a). Both the pyrene group and the alkyl chains are known to exhibit attractive van der Waals interactions with sp^2-carbon materials and are used as anchoring points on the nanotube. Moreover, the steric hindrance induced by this ligand prevents recrystallization of the SMM on the nanotube. The anchoring groups steer the supramolecular grafting of the quantum magnet and bring the substituted Pc ring into direct contact with the SWCNT wall. The latter and the Pc ring are conjugated systems, which strongly hybridize through π–π interactions[24]. The supramolecular sample geometry is shown in Fig. 1d. The external magnetic field is applied in the plane of the sample (0° corresponds to the normal to the nanotube axis) and a back gate fine-tunes the chemical potential of the SWCNT. Figure 2 shows the electronic-transport characteristics of the supramolecular $TbPc_2$*–SWCNT set-up. Differential conductance maps of dI/dV as a function of source–drain voltage V_{sd} and back-gate voltage V_g were taken at 0 T (Fig. 2a) and 1 T (Fig. 2b), corresponding to random and polarized orientations of the $TbPc_2$* magnetic moments, respectively. At both magnetic fields, the differential conductance maps exhibit the features of Coulomb diamonds[25], typically observed for SWCNT quantum dots in the weak-coupling regime[26]. Intriguingly, the degeneracy points of most of the Coulomb diamonds are open in the absence of an external magnetic field (0 T, Fig. 2a) and closed in its presence (1 T, Fig. 2b). This is clear evidence of the modulation of an extra tunnelling barrier inside the quantum dot. Further insight can be gained when measuring the magnetic field hysteresis loops of the conductance at $V_{sd} = 0$. In Fig. 2c, the magnetic field is swept between 1 and −1 T resulting in an abrupt switch between a relatively high value (~1 μS) and a lower one (~ 100 nS). The characteristics of the hysteresis loops are consistent for each of the Coulomb peaks, as shown in Fig. 2d: the difference in conductance value is plotted between trace (from −1 to 1 T) and retrace (from 1 to −1 T) for each

© 2011 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

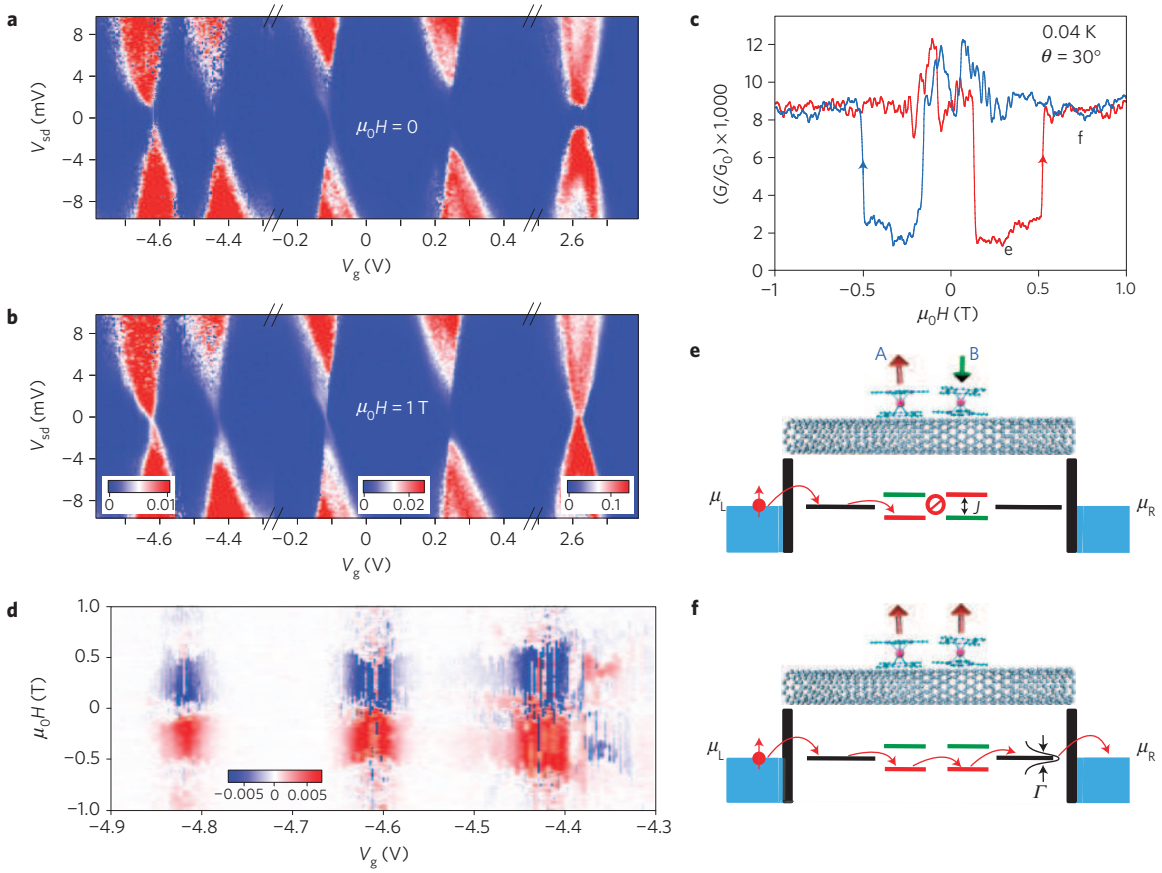


Figure 2 | Molecular spin-valve electronic-transport characteristics. a, Coulomb map of the differential conductance as a function of source–drain voltage V_{sd} and back-gate voltage V_g without magnetic field. The differential conductance is given in the unit of the conductance quantum G_0. A gap Δ is induced at the degeneracy point when all the magnetic moments are randomly oriented. Magnetic molecules induce effective tunnelling barriers in the SWCNT, hindering the electron flow, except in the case where the electrons have enough energy ($V_{sd} > \Delta/2$) to overcome these barriers. **b**, Coulomb map under a magnetic field of 1 T. The gap is closed, and the standard degeneracy points are recovered. This corresponds to the situation where all molecules are polarized in approximately the same direction. **c**, Zero-bias conductance measured as a function of the magnetic field. The red curve corresponds to the conductance under increasing field (−1 to +1 T) and the blue curve under decreasing field. The conductance jumps around zero field are attributed to molecules experiencing quantum tunnelling due to tunnel splittings. The last jumps around ±500 mT are attributed to a direct relaxation process of a single molecule. When all the magnetic momenta are parallel only one spin carrier can flow easily, whereas when the magnetic moment are antiparallel the electron flow of both spin carriers is hindered. **d**, Intensity of the conductance hysteresis measured as a function of the gate voltage. The colour code corresponds to the difference between magnetic field trace and retrace, given in the unit of G_0: blue corresponds to negative values, red to positive and white to zero hysteresis. The most intense regions are directly correlated to the Coulomb peaks. **e**,**f**, Schematic representation of the mechanism involving two $TbPc_2$* SMM molecules (A and B) grafted on an SWCNT. With increasing magnetic field, molecule A switches first (**e**), thus leading to an antiparallel configuration of the spin valve with lowest conductance. Each molecule induces localized states in the nanotube through exchange interaction. The value of this interaction is estimated to be around $J = 0.5$ meV. The mismatch between spin levels induces effective tunnel barriers in the SWCNT for both spin polarizations. As a result, the electron flow through the SWCNT is hindered. When molecule B switches (**f**), a parallel configuration is recovered, and because of the level broadening (~0.2 meV) this configuration leads to high conductance. The hexyl and pyrenyl groups of the $TbPc_2$* SMM are omitted for reasons of clarity.

gate step. The hysteretic behaviour disappears above a bias voltage of about 0.5 mV.

To relate the device characteristics to the magnetic signature of the $TbPc_2$* quantum magnets, a detailed investigation of the magnetic field dependence of the largest conductance jumps was carried out. An analysis of the angular dependence of the switching field, which was made by plotting the difference between the trace and the retrace, reveals a very pronounced dependence. The smallest switching fields, which define the easy axis of magnetization, were found to be orthogonal to the SWCNT axis (x direction), whereas along the tube axis (y direction) a hard axis was found (Fig. 3a). Such a very strong angular dependence is in agreement with the Ising-like uniaxial anisotropy of the $TbPc_2$-SMM family[16]. We compared the orientation of the easy axis with the SWCNT axis and found that the $TbPc_2$* molecule is orientated with the Pc rings parallel to the SWCNT wall, which is in accordance with the supramolecular design maximizing the π–π interactions between the Pc ring and the nanotube.

Quantum tunnelling of magnetization is an inherently stochastic process: the magnetization reversal at a tunnel splitting or through a direct relaxation process is expressed by transition probabilities. By cycling the hysteresis loop many times, the related stochastics of the magnetic moment reversal can be elucidated (Fig. 3b). Increasing temperatures lead to a continuous reduction of the area of the hysteresis loop (Fig. 3c). At 40 mK the switching field is found to be around 0.5 T progressively declining and finally vanishing above 600 mK. The blocking temperature can be extrapolated to be around 1 K, which is in good agreement with recent reports on a $TbPc_2$ submonolayer[27]. Other samples showed similar temperature dependencies (see Supplementary Fig. S5).

© 2011 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

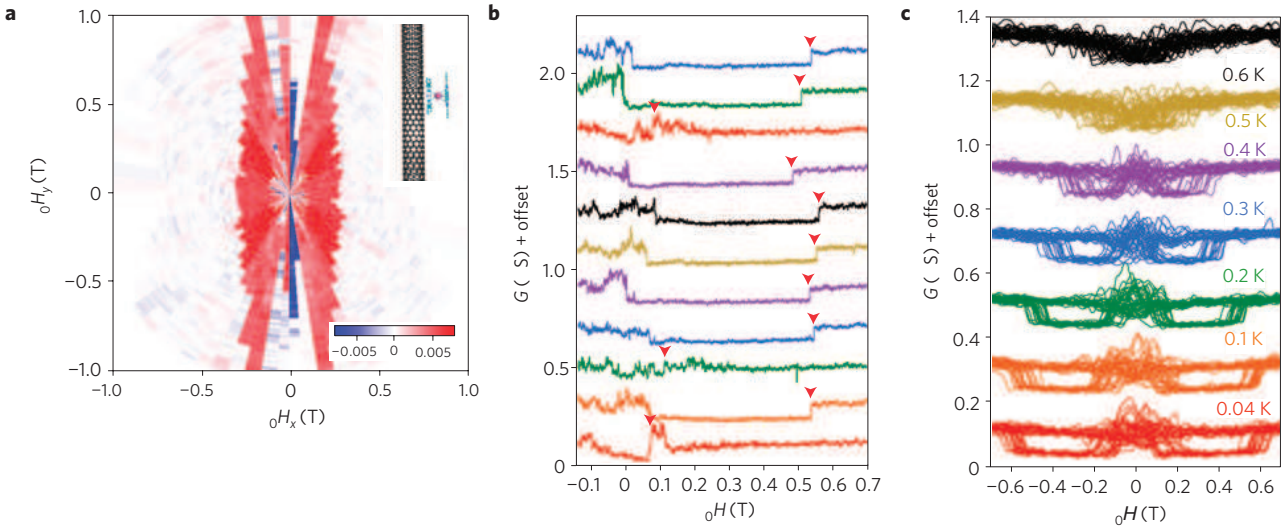


Figure 3 | Molecular spin-valve switching-field characteristics. a, Angular dependence of the switching field corresponding to the direct relaxation process. The difference between trace (from −1 to +1 T) and retrace (from +1 to −1 T) is plotted as a function of the angle of the applied field. The colour code is given in G_0. The white code corresponds to no difference between trace and retrace for the corresponding field value whereas a red code corresponds to a bistable region. This means that in the white region both molecules are polarized in the same way and in the red region the antiparallel configuration is adopted. As a result, the border between the white and the red region corresponds to the switching field of the molecule experiencing a direct relaxation process. It is important to note that the switching field along the *y* axis cannot be resolved because our magnets are limited to 1 T. This ellipsoidal behaviour has been measured repeatedly on several samples (see Supplementary Fig. S3), and is in agreement with the Ising-like uniaxial anisotropy of the $TbPc_2$*. The *x* axis can be attributed to the easy axis and the *y* axis to the hard axis. By comparing the orientation of the easy axis with the nanotube direction it can be deduced that the $TbPc_2$* molecule is flat-landing on the nanotube, as shown in the inset. **b**, The conductance is measured 11 times as a function of the magnetic field applied at an angle of 30° with a sweep rate of 2 mT s^{-1}. The switching field of the studied molecule is marked by an arrow. Some of the curves present a transition close to zero instead of 0.5 T. This is attributed to a tunnel mechanism at an avoided level crossing. In this case all the $TbPc_2$* molecules have experienced a tunnel transition and the spin-valve behaviour disappears. Most of the tunnel transitions happen at small positive field values, establishing that the Tb nuclear spins are cold enough to involve mainly the lowest magnetic spin states. **c**, 20 hysteresis loops at several temperatures between 0.04 and 0.6 K, using a field sweep rate of 70 mT s^{-1}. A few molecules switch around zero field through a tunnel process whereas one molecule switches at higher fields through a direct relaxation process. The blocking temperature is extrapolated to be around 1 K.

The observation of electronic coupling of the terbium-based $J = 6$ magnetic moment with the conduction electrons is explained by the intermediating presence of the $S = 1/2$ π radical delocalized on the organic phthalocyanine ring systems. Owing to π–π interaction, this radical is supposed to be in close electronic contact with surfaces; for example, it was shown to lead to Kondo features in scanning probe spectroscopy studies[28]. This means that the wavefunction of this unpaired spin can easily hybridize with the π-electron density of the nanotube. Moreover, transition-metal/Pc systems adsorbed on sp^2-graphite surfaces show a pinning of the lowest unoccupied molecular orbital level close to the Fermi level[29] and recent investigations have shown a weak antiferromagnetic exchange coupling of the Tb magnetic moment of $TbPc_2$ to a ferromagnetic Ni substrate (P. Gambardella *et al.*, manuscript in preparation). Furthermore, the radical ligand state is close in energy to the Tb 4*f* states[30], enabling an efficient coupling of the Tb magnetic $J = 6$ state with the conduction electron of the SWCNT.

The observed magnetoresistance behaviour is explained by an effective tunnelling barrier induced by the magnetic configuration of very few SMMs coupled to the SWCNT quantum dot. The average number of molecules was previously determined to be about four molecules for a source–drain SWCNT segment of 300 nm (ref. 23). The conduction electrons of the SWCNTs are locally influenced through the π-radical-mediated exchange mechanism (*vide supra*) of the confined $TbPc_2$* magnetic moment. For reasons of simplicity, the mechanism will be explained for the most ideal case involving two SMM molecules (A and B, Fig. 2e,f) and one spin-degenerate conduction channel: each molecule locally lifts the spin degeneracy, and as a result there is an energy mismatch in the antiparallel configuration between the orbitals of the same spin, which creates an effective tunnelling barrier. In a spin-valve picture, the first of the molecules (A) plays the role of spin polarizer, whereas the second one (B) acts as spin analyser. The presence of two reversal mechanisms (tunnel splitting versus direct relaxation process) expressing significantly different tunnelling probabilities (see Supplementary Fig. S4a and b) leads to different switching fields for quantum magnets A and B. In the example presented herein molecule A has a close-to-unit QTM probability around zero field (but spread due to the hyperfine coupling) and consequently exhibits magnetic-moment flips close to zero field (Fig. 2e). With increasing magnetic field, the second molecule (B) remains still in the opposite magnetic state, rendering an antiparallel configuration of the spin valve, until this second molecule experiences a direct transition (Fig. 2f), reprogramming the valve into its parallel configuration. Moreover, the quantum behaviour of the second molecule (B) has been investigated through its magnetic field sweep-rate dependence (see Supplementary Fig. S4a). With decreasing fields, around a rate of 2 mT s^{-1}, the spin-valve characteristic disappears in one-third of the cases, which is in accordance with the Landau–Zener theory[18]. When molecules A and B tunnel close to zero field, the spin-valve behaviour vanishes (Fig. 3b). The supramolecular spin valve described here thus offers two distinct working regimes: (1) a bi-stable and (2) a sweeping-rate-independent regime. This allows for functional fine-tuning as well as electronic detection and manipulation of a single magnetic moment. It should be noted that other mechanisms invoking any shift of the Coulomb diamond to explain conductance changes (for example magneto-Coulomb effect, see Supplementary Fig. S6) are refuted by Fig. 2d, where no change of the magnetoconductance sign is observed.

© 2011 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

In conclusion, a supramolecular spin valve consisting of quantum magnets (SMMs) and SWCNT components has been demonstrated. On reversing the magnetic field, the device exhibits magnetoresistance ratios up to 300%. Analysis of the differential conductance of the SWCNT with the switching-field angle and temperature reveals fingerprint-like characteristics of the magnetic molecules exhibiting Ising-like uniaxial anisotropy and quantum tunnelling phenomena. Our results open a pathway towards the design of operable molecular spintronic devices projecting the implementation of new electrical functionalities, high integration depth and an alternative fabrication scheme to cost-intensive lithographic technologies.

Methods

Sample preparation. SWCNTs of diameter about ~1.2 nm grown by the laser ablation method at the Rice University were dispersed in 1–2 ml dichloroethane and sonicated for 1 h. A droplet of this suspension was deposited onto a degenerately doped p-type silicon wafer with a ~450 nm surface oxide. SWCNTs were located by atomic force microscopy with respect to predefined markers and then contacted with 50-nm-thick Pd by standard electron-beam lithography with a contact spacing of ~300 nm. The $TbPc_2^*$ SMMs were synthesized as previously reported[22]. The supramolecular grafting was carried out by drop casting a solution of $TbPc_2^*$ diluted in dichloromethane with molarity $M = 10^{-8}$ mol l^{-1} onto the sample. After 5 s, the sample was rinsed in dichloromethane and dried under nitrogen flow. Residual dichloromethane was removed by a second rinse with isopropanol.

Conductance experiments. Samples with high resistance (>100 kΩ) at room temperature were selected. The conductance measurements were carried out in a $^3He/^4He$ dilution refrigerator with a base temperature of 30 mK. Identical stable spin-valve characteristics have been seen on two different samples using this method and on five samples with the same method but with nanotubes grown by chemical vapour deposition (see Supplementary Section S2). The magnetic field in the sample plane was provided by two magnets, generating up to 1 T and up to 0.7 T, respectively. Electrical measurements of interest were made using a Stanford Research Systems SR-830-DSP lock-in amplifier or an ADwin real-time data acquisition system.

Received 16 February 2011; accepted 17 May 2011; published online 19 June 2011

References

1. Rocha, A. R. *et al.* Towards molecular spintronics. *Nature Mater.* **4,** 335–339 (2005).
2. Bogani, L. & Wernsdorfer, W. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nature Mater.* **7,** 179–186 (2008).
3. Lehn, J-M. Supramolecular chemistry: From molecular information toward self-organization and complex matter. *Rep. Prog. Phys.* **67,** 249–265 (2004).
4. Baibich, M. N. *et al.* Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **61,** 2472–2475 (1988).
5. Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F. & Zinn, W. Enhanced magnetoresistance in Fe–Cr layered structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B* **39,** 4828–4830 (1989).
6. Dieny, B. Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Phys. Rev. B* **43,** 1297–1300 (1991).
7. Awschalom, D. D. & Flatté, M. M. Challenges for semiconductor spintronics. *Nature Phys.* **3,** 153–159 (2007).
8. Dediu, V., Hueso, L., Bergenti, I. & Taliani, C. Spin routes in organic semiconductors. *Nature Mater.* **8,** 707–716 (2009).
9. Brede, J. *et al.* Spin- and energy-dependent tunnelling through a single molecule with intramolecular spatial resolution. *Phys. Rev. Lett.* **105,** 047204 (2010).
10. Schmaus, S. *et al.* Giant magnetoresistance through a single molecule. *Nature Nanotech.* **6,** 185–189 (2011).
11. Sahoo, S. *et al.* Electric field control of spin transport. *Nature Phys.* **1,** 99–102 (2005).
12. Aurich, H. *et al.* Permalloy-based carbon nanotube spin-valve. *Appl. Phys. Lett.* **97,** 153116 (2010).
13. Hueso, L. *et al.* Transformation of spin information into large electrical signals using carbon nanotubes. *Nature* **445,** 410–413 (2007).
14. Ishikawa, N. *et al.* Upward temperature shift of the intrinsic phase lag of the magnetization of bis(phthalocyaninato)terbium by ligand oxidation creating an S = 1/2 spin. *Inorg. Chem.* **43,** 5498–5500 (2004).
15. Stepanow, S. *et al.* Spin and orbital magnetic moment anisotropies of monodispersed bis(phthalocyaninato) terbium on a copper surface. *J. Am. Chem. Soc.* **132,** 11900–11901 (2010).
16. Ishikawa, N., Sugita, M. & Wernsdorfer, W. Quantum tunnelling of magnetization in lanthanide single-molecule magnets: *bis*(phthalocyaninato)terbium and *bis*(phthalocyaninato)dysprosium anions. *Angew. Chem. Int. Edn.* **44,** 2931–2935 (2005).
17. Christou, G., Gatteschi, D., Hendrickson, D. N. & Sessoli, R. Single-molecule magnets. *MRS Bull.* **25,** 66–71 (2000).
18. Wernsdorfer, W. & Sessoli, R. Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters. *Science* **284,** 133–135 (1999).
19. Wernsdorfer, W. From micro- to nano-SQUIDs: Applications to nanomagnetism. *Supercond. Sci. Technol.* **22,** 064013 (2009).
20. Ishikawa, N. *et al.* Determination of ligand-Field parameters and f electronic structures of double-decker *bis*(phthalocyaninato)lanthanide complexes. *Inorg. Chem.* **42,** 2440–2446 (2003).
21. Zopellaro, G. *et al.* Spin dynamics in the negatively charged terbium (III) *bis* phthalocyaninato complex. *J. Am. Chem. Soc.* **131,** 4387–4396 (2009).
22. Klyatskaya, S. *et al.* Anchoring of rare-earth-based single-molecule magnets on single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **131,** 15143–15151 (2009).
23. Lopes, M. *et al.* Surface-enhanced Raman signal for terbium single-molecule magnets grafted on graphene. *ACS Nano* **4,** 7531–7537 (2010).
24. Wang, Y. Y. *et al.* Single-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine derivative hybrid material: Preparation, characterization and its gas sensing properties. *J. Mater. Chem.* **21,** 3779–3787 (2011).
25. Hanson, R., Kouwenhoven, L. P., Petta, J. R., Tarucha, S. & Vandersypen, L. M. K. Spins in few-electron quantum dots. *Rev. Mod. Phys.* **79,** 1217–1265 (2007).
26. Sapmaz, S., Jarillo-Herrero, P., Kouwenhoven, L. P. & van der Zant, H. S. J. Quantum dots in carbon nanotubes. *Semicond. Sci. Technol.* **21,** S52–S63 (2006).
27. Otero, L. M., Caneschi, A. & Sessoli, R. X-Ray detected magnetic hysteresis of thermally evaporated terbium double-decker oriented films. *Adv. Mater.* **42,** 5488–5493 (2010).
28. Katoh, K. *et al.* Direct observation of lanthanide(III)-phthalocyanine molecules on Au(111) by using scanning tunnelling microscopy and scanning tunnelling spectroscopy and thin-film field-effect transistor properties of Tb(III)- and Dy(III)-phthalocyanine molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **131,** 9967–9971 (2009).
29. Gopakumar, T. G., Müller, F. & Hietschold, M. STM and STS studies of planar and non-planar naphthalocyanines on graphite I & II. *J. Phys. Chem. B* **110,** 6051–6060 (2006).
30. Vitali, L. *et al.* Electronic structure of surface-supported *bis*(phthalocyaninato) terbium(III) single molecular magnets. *Nano Lett.* **8,** 3364–3368 (2008).

Acknowledgements

This work is partially supported by the DFG programmes SPP 1459 and TRR 88, ANR-PNANO project MolNanoSpin No ANR-08-NANO-002, ERC Advanced Grant MolNanoSpin No 226558, STEP MolSpinQIP and the Nanosciences Foundation of Grenoble. Samples were fabricated in the NANOFAB facility of the Néel Institute. We thank M. Affronte, F. Balestro, N. Bendiab, L. Bogani, E. Bonet, V. Bouchiat, L. Calvet, A. Candini, D. Feinberg, J. Jarvinen, L. Marty, T. Novotny, R. Piquerel, C. Thirion and R. Vincent for discussion and software development. We thank D. Lepoittevin, E. Eyraud, R. Haettel, C. Hoarau and V. Reita for technical support. We thank N-V. Nguyen and T. Crozes for help in device fabrication.

Author contributions

M.U., M.R. and W.W. designed, carried out and analysed the experiments; J-P.C. helped to fabricate the devices; S.K. and M.R. designed, synthesized and characterized the molecule; M.U., M.R. and W.W. co-wrote the paper.

Additional information

The authors declare no competing financial interests. Supplementary information accompanies this paper on www.nature.com/naturematerials. Reprints and permissions information is available online at http://www.nature.com/reprints. Correspondence and requests for materials should be addressed to M.R. or W.W.

© 2011 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

Int. J. Mol. Sci. **2011**, *12*, 6656-6667; doi:10.3390/ijms12106656

OPEN ACCESS

International Journal of
Molecular Sciences
ISSN 1422-0067
www.mdpi.com/journal/ijms

Article

Molecular Quantum Spintronics: Supramolecular Spin Valves Based on Single-Molecule Magnets and Carbon Nanotubes

Matias Urdampilleta [1], Ngoc-Viet Nguyen [1], Jean-Pierre Cleuziou [1], Svetlana Klyatskaya [2], Mario Ruben [2,3] and Wolfgang Wernsdorfer [1,*]

[1] Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France; E-Mails: matias.urdampilleta@grenoble.cnrs.fr (M.U.); ngoc-viet.nguyen@grenoble.cnrs.fr (N.-V.N.); jean-pierre.cleuziou@grenoble.cnrs.fr (J.-P.C.)

[2] Institute of Nanotechnology (INT), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany; E-Mails: svetlana.klyatskaya@kit.edu (S.K.); mario.ruben@kit.edu (M.R.)

[3] Institute de Physique et Chimie de Matériaux de Strasbourg (IPCMS), CNRS-Université de Strasbourg, 67034 Strasbourg, France

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: wolfgang.wernsdorfer@grenoble.cnrs.fr; Tel.: +33-0-47688-7909.

Received: 18 July 2011; in revised form: 14 September 2011 / Accepted: 26 September 2011 / Published: 10 October 2011

Abstract: We built new hybrid devices consisting of chemical vapor deposition (CVD) grown carbon nanotube (CNT) transistors, decorated with $TbPc_2$ (Pc = phthalocyanine) rare-earth based single-molecule magnets (SMMs). The drafting was achieved by tailoring supramolecular π-π interactions between CNTs and SMMs. The magnetoresistance hysteresis loop measurements revealed steep steps, which we can relate to the magnetization reversal of individual SMMs. Indeed, we established that the electronic transport properties of these devices depend strongly on the relative magnetization orientations of the grafted SMMs. The SMMs are playing the role of localized spin polarizer and analyzer on the CNT electronic conducting channel. As a result, we measured magneto-resistance ratios up to several hundred percent. We used this spin valve effect to confirm the strong uniaxial anisotropy and the superparamagnetic blocking temperature ($T_B \sim 1$ K) of isolated $TbPc_2$ SMMs. For the first time, the strength of exchange interaction between the different SMMs of the molecular spin valve geometry could be determined.

Our results introduce a new design for operable molecular spintronic devices using the quantum effects of individual SMMs.

Keywords: molecular quantum spintronics; molecular magnets; nanoelectronics devices

1. Introduction

Single molecule magnets (SMMs) have attracted much interest over the last years because of their unique magnetic properties. These molecular structures combine the classical properties of magnets with the intrinsic quantum nature of nanoscale entities. With a large spin ground state and a magnetic anisotropy well-defined, molecular clusters composed of few magnetic atoms have shown various properties such as the blocking of the spin orientation at low temperatures, quantum tunneling of magnetization (QTM) [1] and interference effects between tunneling paths [2]. Besides, the synthetic chemistry produces controlled molecular structures at high yield and low cost. As a result, a wide range of SMMs systems incorporating transition metal and/or rare earth metal ions with tailored magnetic interactions have been discovered. In addition, the rich variety of quantum systems provided by the molecular magnetism field strongly motivates the use of SMMs for both quantum information storage and processing purposes.

At the same time, studies in spintronics using magnetic materials in electronic devices have made considerable progress from fundamental studies to practical applications. This technology is based on the discovery of magnetoresistive effects, such as the giant magnetoresistance effect, where metallic spin valves are composed of two metallic layers separated by a non-magnetic one. Depending on the relative magnetization orientation of the two magnets (parallel or antiparallel), a drastic change of the electrical resistance is observed. Nowadays, new directions in spintronics aim at transposing the existing concepts and at developing alternative ones with various types of materials, from inorganic to π-conjugated organic semiconductors [3]. Organic semiconductors are promising since they may offer longer spin relaxation times [4] than conventional transition metals as well as new functionalities (e.g., switchability with light, electric field, *etc*.). In this context, SMMs are interesting candidates to study and preserve quantum coherence of the electronic spin in molecular spintronics devices. Such devices lead the way to the electronic detection and coherent manipulation of SMMs spin states, important for quantum computation schemes at the single molecule level.

In this work, proposed recently [5], we realized a device consisting of SMMs anchored by supramolecular interactions on the sidewall of a chemical vapor deposition (CVD) grown carbon nanotube (CNT), itself connected to a three-terminal (transistor) geometry [6,7]. The CNT acts as a path for conducting electrons so that electronic transport does not occur directly through the magnetic orbitals of the SMM. This prevents charge-induced excitations or relaxation of molecular spin states. In particular, we showed that the electronic transport is extremely sensitive to the orientation of local magnetic moments. This property allows the electrical detection of magnetization reversal of individual molecular spins. In addition, a spin valve effect with two molecules leads to very large variations of the conductance with magnetoresistance ratios of up to several hundred percent. Our approach differs from previous realizations of carbon based spin valves [8–10] and does not imply

magnetic leads. Indeed, the spin-dependent transport through this supramolecular spin valve is completely determined by the magnetic properties of the molecular species magnetically coupled to the conducting channel of the CNT. Similar results were recently obtained using graphene nanoconstriction decorated with $TbPc_2$ magnetic molecules [11]. In this case, a magnetoconductivity signal as high as 20% was found for the spin reversal. These results show the behavior of multiple-field-effect nanotransistors with sensitivity at the single-molecule level.

The paper is structured as follows. In Section 2, we introduce different methods used to fabricate and measure the supramolecular based junctions. The results section (Section 3) describes the magnetic properties of the pyrene functionalized heteroleptic *bis*-phthalocyaninato-Terbium (III) SMMs (called $TbPc_2$ in the following) used in this study. In Section 3.1, we briefly discuss the magnetization reversal mechanisms of the $TbPc_2$ SMM, namely QTM and the direct relaxation process, using μ-SQUID measurements on diluted crystals of molecules. Section 3.2 exhibits the electronic transport features of the spin valve, being in the closed quantum dot regime. Then, in Section 3.3, we present the spin-valve behavior revealed by the magneto-conductance measurements under magnetic field sweeps. The anisotropic dependence of the hysteretic conductance jumps is also studied and in good agreement with the expected uniaxial anisotropy of $TbPc_2$ SMMs. Finally, Section 4 discusses the spin valve mechanism in further detail and we conclude with a brief outlook.

2. Devices Fabrication

In this project we studied about 150 samples of which 28 showed magnetic signals related to the $TbPc_2$-SMMs and eight of them were studied in detail, manifesting similar behavior concerning their magneto-conductance. In contrast to our first publication [6], the sample presented in this paper was fabricated using CVD nanotubes. Catalyst islands were designed on SiO_2 by creating holes by optical lithography in LOR3A resist, which were filled with Fe/Mo catalyst in nanoporous alumina. After liftoff of the resist, nanotubes were grown in a Firstnano CVD oven at 750 °C, whereby methane was used as a carbon source [12]. SWNTs were located by AFM or SEM with respect to lithographically patterned markers and then contacted with 50 nm Pd by standard electron-beam lithography, defining 200 nm long CNT junctions. A solution containing bis(phthalocyaninato)terbium (III) substituted with pyrene groups [13] with a 10^{-6} molarity was dropped on the device and dried under nitrogen flow. Samples with large resistance (>100 kΩ) at room temperature were micro bounded and measurements were carried out in a dilution fridge with a base temperature of 40 mK. The electronic temperature was estimated to be around 150 mK.

3. Results

3.1. Magnetic Properties of the $TbPc_2$ SMMs

Among the existing SMMs families, single ion lanthanide complexes are among the most simple and robust systems [13]. Here we focus our attention on the $TbPc_2$ SMM based on a single Tb^{3+} ion coordinated to two phthalocyanine (Pc) ligands as depicted in Fdigure 1(a). The SMM behavior originates from the electronic multiplet substructure of the Tb^{3+} ion in its $(4f)^8$ electronic configuration leading to a $J = 6$ magnetic moment. The $TbPc_2$-SMM exhibits a significantly large axial magnetic

anisotropy originating from the strong spin-orbit coupling in lanthanide ions and from the ligand field potential made by the two Pc ligands. It leads to a well-defined ground state configuration ($J = 6$, $|J_z| = 6$) separated from the first excited state ($J = 6$, $J_z = 5$) by an energy splitting $\Delta E \sim 600$ K [14]. All our measurements were performed at very low temperatures, so that we only consider the lowest energy substates available with $J_z = \pm 6$, the corresponding Zeeman diagram is plotted in Figure 1(b). Apart from the Terbium(III) ion, the molecule has a spin ½ delocalized over the two phtalocyanines groups [15]. This unpaired electron mediates a magnetic coupling between the Terbium 4f electrons and its environment.

Figure 1. Magnetization reversal mechanisms in the $TbPc_2$ SMM (alkyl and pyrene substituents are omitted for reasons of clarity). (**a**) Scheme of the $TbPc_2$-SMM. The terbium ion has a $J = 6$ magnetic moment and an unpaired electron is delocalized over the organic part; (**b**) Zeeman diagram calculated for the $TbPc_2$ SMM ground state ($J = 6$, $|J_z| = 6$). The interaction with the Tb nucleus spin $I = 3/2$ splits each electronic substate through the hyperfine coupling, providing a path for Quantum Tunneling of Magnetization (QTM) at the anti-crossing of two levels; (**c**) Hysteresis loops of the crystallized $TbPc_2$-SMM (2% in the YPc_2 matrix) measured at 40 mK for different sweeping rates ranging from 1 to 280 $mT.s^{-1}$. QTM reflects in staircase-like steps of the hysteresis loops at low magnetic fields, each step corresponding to a level anti-crossing. Molecules, which did not undergo QTM can relax their magnetization to a lower energy state by the direct transition (DT) occurring at larger magnetic fields.

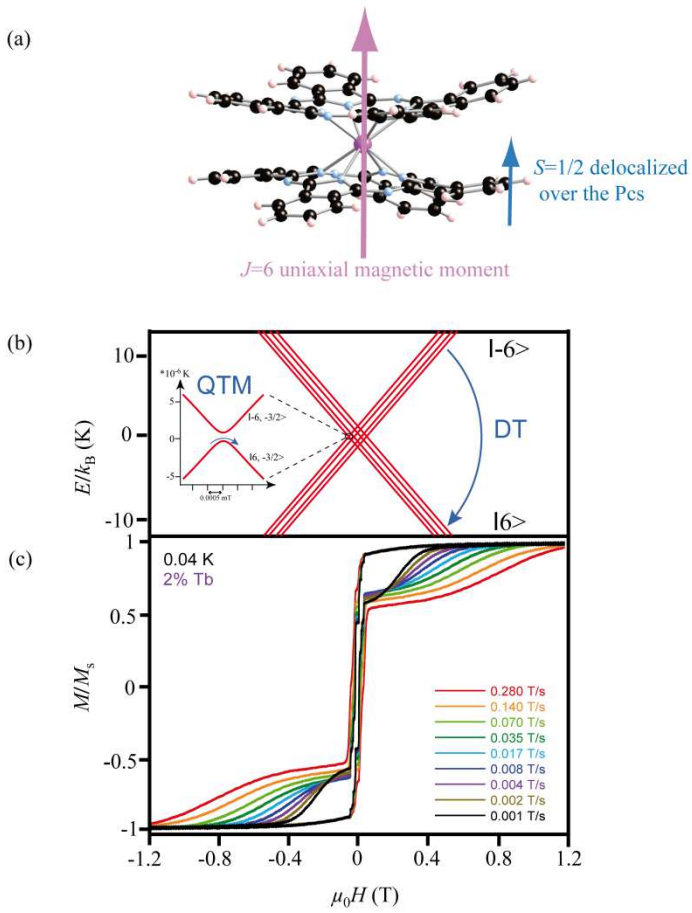


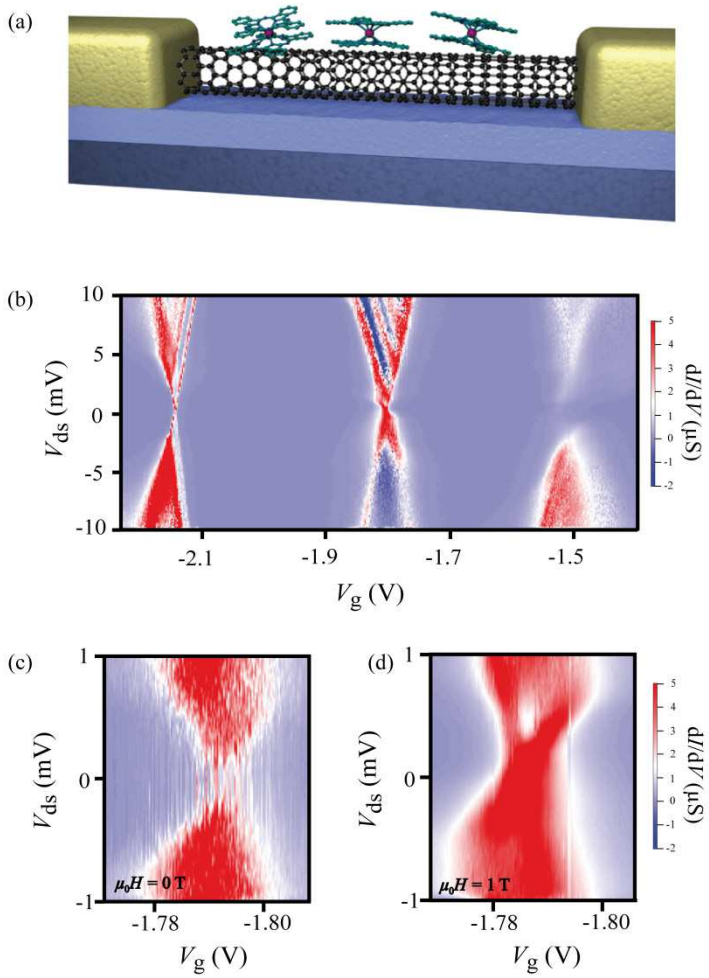
Figure 1(c) presents μ-SQUID magnetization hysteresis loops of the $TbPc_2$ SMMs at a temperature of 40 mK. The SMMs have been diluted in an YPc_2 paramagnetic matrix to minimize any magnetic intermolecular interactions. At an applied magnetic field of −1.2 T along the easy-axis, all magnetic moments in the crystal are saturated along the same direction. Around zero-field, a large number of these magnetic moments switch their magnetization orientation through staircase-like steps of the hysteresis loop. The origin of these magnetization steps is the QTM between the $J_z = 6$ and $J_z = -6$ substates. Since the other excited substates are, energy-wise, far above the fundamental ones, transitions involving the excited states cannot occur. As a consequence, the origin of QTM in single ion rare earth based SMMs differs strongly from the 3d-metal-cluster SMM cases. This comes from the interaction of the Tb ion with the ligand field. Besides this, the Tb nucleus owns a nuclear spin of $I = 3/2$ with a natural isotopic abundance of 100%. The strong hyperfine coupling in $TbPc_2$ leads to a splitting of the $J = 6$ electronic multiplet in several $|J_Z\rangle|I_Z\rangle$ coupled states. These states are visible in the Zeeman diagram in Figure 1(b). QTM can occur through appropriate magnetic field conditions where two such states are brought to resonance at an avoided crossing of two levels (Figure 1(b)). The remaining magnetic moments, which did not undergo magnetization reversal by QTM around the zero magnetic field, start to reverse at about a few hundreds of mT. This transition is visible in the hysteresis loops in Figure 1(c) as a broad field scan rate dependent step. This one phonon mediated mechanism, called the direct transition (DT), is schematized in Figure 1(b).

We highlight that those measurements have been carried out on an assembly of $TbPc_2$-SMMs in a crystallized form. One could thus wonder whether the SMM properties may still be observed on sub-monolayers or isolated molecules deposited on a surface. Indeed, SMMs may lose their magnetic properties when attached to metallic surfaces, as was shown e.g., for Mn_{12}-acetate [16]. A slight modification of the ions surroundings can lead to a drastic change of the crystal field potential and thus to an alteration of the magnetic properties [17]. However, in the case of the $TbPc_2$-SMM, it has been recently demonstrated that the structural and magnetic properties are still conserved [18]. The main fingerprints of SMMs, that is, QTM around zero magnetic field, strong axial anisotropy and high superparamagnetic blocking temperature are, indeed, still present. The $TbPc_2$-SMM is one of the most interesting and reliable systems in order to study magnetism at single molecular level. Besides, this molecule is very well suited to be attached to sp^2 carbon nanomaterials, such as carbon nanotubes or grapheme [19] via supramolecular π-π interactions. This strategy has been used to build our supramolecular spin valve and is described in the following.

3.2. Electronic Transport through Carbon Nanotubes Functionalized by $TbPc_2$-SMMs

The original geometry of our devices is presented in Figure 2(a). A CNT, contacted with non-magnetic electrodes, forms a quantum dot (QD), which is laterally coupled to several $TbPc_2$-SMMs through π-π stacking interaction. Indeed, phtalocyanine groups can be functionalized with pyrenes ligands, allowing a supra-molecular anchoring point and a better coupling to π-conjugated systems such as carbon nanotubes [20].

Figure 2. Electronic transport in carbon nanotube quantum dots with grafted $TbPc_2$ molecules. (**a**) Artist view of the device scheme, consisting of an electrically connected carbon nanotube junction, laterally coupled to isolated $TbPc_2$-SMMs; (**b**) Color-scale plots of the differential conductance dI/dV at temperature T = 40 mK, as a function of source-drain voltage V_{sd} and back-gate voltage V_g, displaying the charge stability diagram in the Coulomb blockade regime. The typical charging energy is about 20 meV; (**c–d**) Enlarged views of (b), showing the charge degeneracy point around V_g = 1.79 V at constant static magnetic fields (c) $\mu_0 H$ = 0 T and (d) $\mu_0 H$ = 1 T.



When deposited, the $TbPc_2$-SMM anchors on the nanotube in a way that the substituted Pc ligand of the molecule comes directly in contact with the nanotube surface. The energy gain through supramolecular interactions is maximized by the formation of strong aromatic π-π and C-H-π stacking interactions between the substituted Pc and CNT. Because of the efficient hybridization between Pc and CNT orbitals [21], we can assume that the unpaired electron delocalized over the Pc ligands has strong interaction with the conduction electron of the nanotube.

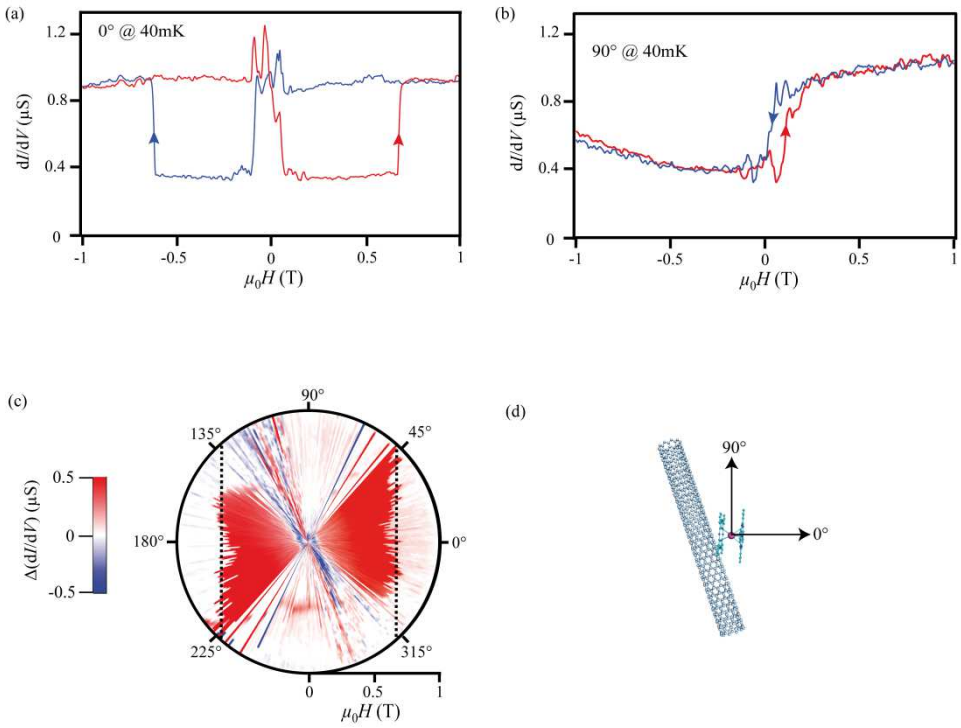
The supra-molecular device structure is cooled down in a $^3He/^4He$ dilution refrigerator to 40 mK and a differential conductance measurement is conducted with an Adwin real-time acquisition system, programmed in a lock-in mode. The lock-in amplitude and frequency are set to 50 μV and 33 Hz, respectively. The QD characteristics are measured by bias spectroscopy, that is, the differential conductance dI/dV is plotted in a color code as a function of the back-gate and bias voltages.

Figure 2(b) shows the standard Coulomb diamond expected for a CNT QD with a charging energy around 20 meV. Figures 2(c,d) display a zoom on the degeneracy points without and under magnetic field (1 T). At low bias (<1 mV) and without magnetic field (Figure 2(c)), the degeneracy point has a noisy conductance, which fluctuates between two values. Then under 1 T, the conductance becomes stable and closed (Figure 2(d)). These features reveal the presence of an extra tunnel barrier in the QD [22], which can be modulated by the magnetic field.

3.3. Characterization of the Strongly Anisotropic Spin-Valve Effect

The magnetoresistance measurements, at the previously mentioned degeneracy point (see Figure 2), are presented in Figure 3(a). At −1 T, the differential conductance is saturated to its maximum value. Sweeping up the magnetic field at 20 mT/s until zero-field, dI/dV drops down abruptly to its minimum value. When still increasing the field, dI/dV abruptly recovers its original value. The complete measurement from −1 T to +1 T (trace) and back to −1 T (retrace) forms a hysteresis loop, which is characteristic of a spin-valve device.

Figure 3. Conductance hysteresis loops of the supramolecular spin valve. (**a–b**) Differential conductance *dI/dV* measured at T = 40 mK as a function of in-plane magnetic field $\mu_0 H$ applied respectively along (**a**) the easy axis direction (0°); and (**b**) the hard direction (90°) of magnetization. The red and blue arrows indicate the magnetic field sweep directions; (**c**) Color-scale plot of the *dI/dV* hysteresis (obtained from the difference between both field sweep directions) as a function of the applied magnetic field angle. The white color code is associated to zero hysteresis (reproducible *dI/dV* curves); (**d**) Relative disposition of the molecule with respect to the nanotube. The magnetic hard axis is 30° tilted from the nanotube axis.



Another remarkable feature of our device is its anisotropic response: we observed that the field values at which sharp conductance jumps are measured, called switching fields, depend strongly on the direction of the applied field. From a certain angle, our magnetic field is not strong enough to observe switching, and the hysteresis disappears (Figure 3(b)). In this case, the differential conductance does not depend on the field history; dI/dV is minimum for negative magnetic field and maximum for positive magnetic field, demonstrating that the switching near zero-field occurs independently from the one taking place at larger field. Thereby, we have to consider several independent magnetic objects to explain the data.

In order to go one step further, we have plotted on Figure 3(c) the hysteresis amplitude (difference between trace and retrace) as a function of the applied field direction. It turns out that the switching field occurring at high value (the dashed line on Figure 3(c)) describes a straight line in the field space. The projection of those points along one axis stays constant, which is the fingerprint of the Ising like uniaxial anisotropy of the $TbPc_2$-SMM family.

Figure 4(a) shows the dependence of the hysteresis on the bias voltage applied to the quantum dot. This bias dependence shows that the hysteresis persists until 1 mV, but above this value, any residual hysteresis is smaller than the noise level. Furthermore, this measurement provides additional information: the switching field evolves with the bias voltage. We conclude from this observation that the conduction electrons can excite the molecules for larger bias voltages. Indeed, the energy of the conduction electrons increases with the bias voltage. A part of this energy might be transferred to the molecule via the electron density on the Pc-ligands and therefore to the anisotropic Tb spin system.

As the temperature increases, the amplitude of the magnetoresistance decreases (Figure 4(b)). Indeed the spin-phonon interaction increases with the temperature and affect the spin-coherence. The magnetoresistance feature is lost around 1 K, which is below the $TbPc_2$-SMMs blocking temperature but is in agreement with an exchange interaction of a few hundreds of μV. The blocking temperature can be roughly estimated to be around 1.5 K, in agreement with recent XMCD measurements of $TbPc_2$-SMMs monolayers [18].

Figure 4. Bias and temperature dependences of the conductance hysteresis loops: (**a**) Color scale map of the *dI/dV* hysteresis as a function of in-plane magnetic field and source drain voltage V_{ds}. The magnetic hysteresis are suppressed above $V_{ds} = \pm 1$ mV; (**b**) 15 records of conductance hysteresis loops for several temperatures ranging from 0.04 to 1 K at a constant sweep rate of 50 mT/s. The curves for $T > 40$ mK are offset by a multiple of 200 nS for clarity.

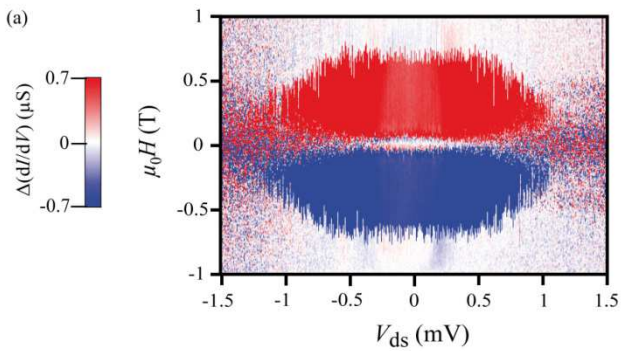
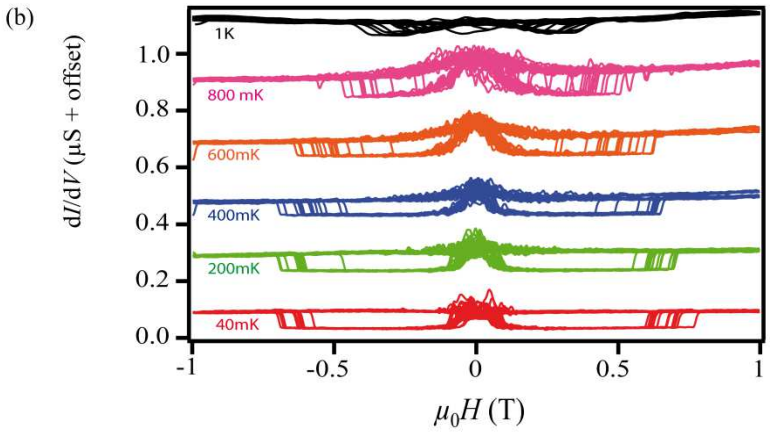


Figure 4. *Cont.*



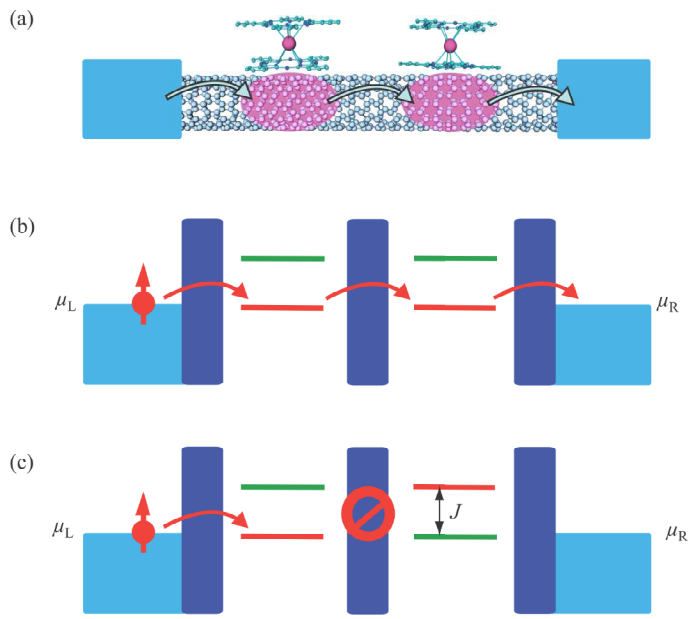
4. Discussion

The spin-valve features can be explained by a simple model involving two distinct molecules: one with a close to one QTM probability and another one only subjected to DT. Under a high magnetic field, the magnetic moments of both molecules are polarized in parallel. This situation corresponds to the high conductance regime. When the magnetic field is reduced, one of the molecule experiences QTM close to zero field, whereas the other stays in the same state. The device is then in an antiparallel configuration and the conductance is minimum. Finally, when the following switching field is reached, meaning when the second molecule undergoes a DT, the parallel arrangement, and therefore the original conductance value, are recovered. This is, of course, the idealized case. In fact, by looking closely at the QTM region, we can observe several abrupt changes of conductance. It means that several molecules (more than two) are involved in the close to zero field process. However, only one molecule relaxes at larger fields via a DT.

From a microscopic point of view, each of these molecules interacts with the nanotube by creating a localized spin-polarized state in its vicinity (schematized in Figure 5(a)). A dipolar interaction is not sufficient to explain such an effect. Indeed, the dipolar interaction between the $S = 1/2$ radical on the Pcs and the conduction electrons cannot exceed a few tens of mT (1/2 μ_B creates a 1/2 T dipolar field at 1 Å, and ~20 mT at 3 Å). Also, even if we consider the effect of the moment $J = 6$ on the conduction electron, the dipolar field is of the same order of magnitude, which is too small to explain the strength of the effect. Considering an exchange interaction, mediated by the π-electron density in the organic Pc ligand, seems to be more realistic. Indeed, Hu *et al.* [23] have shown that spin-polarization may occur through the interaction between a π-system delocalized over a carbon chain and latterly coupled spin radical. As shown by Gambardella *et al.* [24] in a similar system, the electron density on the Pc ligand is able to mediate the magnetic information by a strong exchange interaction. The molecules induce localized states on the nanotube by lifting the spin degeneracy through this interaction (Figure 5(b)). The strength of this interaction can be estimated to be around 200 μV by looking at the gapped degeneracy point in Figure 2(d). The spin level splitting is inhomogeneous along the tube when both molecules are in the antiparallel configuration, as a result of the mismatch between energy levels for a same spin (Figure 5(c)). This barrier can be overcome by

applying a bias voltage higher than the exchange interaction between the molecule and the conduction electrons.

Figure 5. (**a**) Scheme of the localized dots induced by hybridization between the molecules and the nanotube; (**b**) Both molecules are polarized in the same manner. It induces a Zeeman splitting identical for both sets of localized states; (**c**) In the antiparallel configuration the Zeeman splitting is inhomogeneous, preventing spin transport through the device, unless a bias higher than the exchange interaction is applied.



5. Conclusions

We have reported on the characterization of a fully molecular spin-valve made of a carbon nanotube laterally coupled to a few single-molecule magnets determining for the first time the strength of the exchange energy between the SMMs. The interaction between both objects is strong enough to allow an abrupt modification of the conductance by changing the magnetization direction of only one molecule. As a result, the device exhibits a spin-valve effect and the magneto-conductance ratio can reach a few hundreds of percents. These features are obviously related to the grafted TbPc2-SMMs. Indeed, the anisotropic response clearly corresponds to an Ising-like uniaxial magnetic system. Our results open a pathway toward the fabrication of an all-organic spintronic device by the use of supramolecular self-organization techniques. Moreover, the high sensitivity of the device allows the characterization and the control of a single localized spin. Thus, an entanglement between different spin systems could also be possible using the CNT as tunable bus.

Acknowledgments

This work is partially supported by the DFG programmes SPP 1459 and TRR 88 “3Met”, ANR-PNANO project MolNanoSpin No ANR-08-NANO-002, ERC Advanced Grant MolNanoSpin No 226558, STEP MolSpinQIP and the Nanosciences Foundation of Grenoble. Samples were

fabricated in the NANOFAB facility of the Néel Institute and we thank B. Fernandez, G. Julie, T. Crozes and T. Fournier for help in device fabrication. We thank M. Affronte, F. Balestro, N. Bendiab, L. Bogani, E. Bonet, V. Bouchiat, L. Calvet, A. Candini, D. Feinberg, J. Jarvinen, L. Marty, R. Maurand, T. Novotny, R. Piquerel, C. Thirion and R. Vincent for fruitful discussions and software development. We thank E. Eyraud, R. Haettel, C. Hoarau, D. Lepoittevin and V. Reita for technical support.

References

1. Christou, G.; Gatteschi, D.; Hendrickson, D.N.; Sessoli, R. Single-molecule magnets. *MRS Bull.* **2000**, *25*, 66–71.
2. Wernsdorfer, W.; Sessoli, R. Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters. *Science* **1999**, *284*, 133–135.
3. Xiong, Z.H.; Wu, D.; Vardeny, Z.V.; Shi, J. Giant magnetoresistance in organic spin-valves. *Nature* **2004**, *427*, 821–824.
4. Barraud, C.; Seneor, P.; Mattana, R.; Fusil, S.; Bouzehouane, K.; Deranlot, C.; Graziosi, P.; Hueso, L.; Bergenti, I.; Dediu, V.; Petroff, F.; Fert, A.. Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors. *Nat. Phys.* **2010**, *6*, 615–620.
5. Bogani, L.; Wernsdorfer, W. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179–184.
6. Urdampilleta, M.; Klyatskaya, S.; Cleuziou, J.-P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. Supramolecular spin valves. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 502–506.
7. Sanvito, S. Filtering spins with molecules. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 484–485.
8. Hueso, L.E.; Pruneda, J.M.; Ferrari, V.; Burnell, G.; Valdés-Herrera, J.P.; Simons, B.D.; Littlewood, P.B.; Artacho, E.; Fert, A.; Mathur, N.D. Transformation of spin information into large electrical signals using carbon nanotubes. *Nature* **2007**, *445*, 410–413.
9. Aurich, H.; Baumgartner, A.; Freitag, F.; Eichler, A.; Trbovic, J.; Schönenberger, C. Permalloy-based carbon nanotube spin-valve. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 153116.
10. Kim, W.Y.; Kim, K.S. Prediction of very large values of magnetoresistance in a graphene nanoribbon device. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 408–412.
11. Candini, A.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W.; Affronte, M. Graphene spintronic devices with molecular nanomagnets. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2634–2639.
12. Kong, J.; Soh, H.T.; Cassell, A.M.; Quate, C.F.; Dai, H. Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. *Nature* **1998**, *395*, 1–4.
13. Klyatskaya, S.; Galan-Mascarós, J.R.G.; Bogani, L.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Wernsdorfer, W.; Ruben, M. Anchoring of rare-earth-based single-molecule magnets on single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15143–15151.
14. Ishikawa, N.; Sugita, M.; Wernsdorfer, W. Quantum tunnelling of magnetization in lanthanide single-molecule magnets: bis(phthalocyaninato)terbium and bis(phthalocyaninato)dysprosium anions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2931–2935.
15. Ishikawa, N.; Sugita, M.; Okubo, T.; Tanaka, N.; Iino, T.; Kaizu, Y. Determination of ligand-field parameters and f-electronic structures of double-decker bis(phthalocyaninato)lanthanide complexes. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2440–2446.

16. Ishikawa, N.; Sugita, M.; Tanaka, N.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-ya.; Kaizu, Y. Upward temperature shift of the intrinsic phase lag of the magnetization of Bis(phthalocyaninato)terbium by ligand oxidation creating an S = 1/2 spin. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5498–5500.
17. Mannini, M.; Sainctavit, P.; Sessoli, R.; Moulin, C.C.D.; Pineider, F.; Arrio, M.A.; Cornia, A.; Gatteschi, D. XAS and XMCD investigation of Mn-12 monolayers on gold. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7530–7535.
18. Sorace, L.; Benelli, C.; Gatteschi, D. Lanthanides in molecular magnetism: Old tools in a new field. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3092–3104.
19. Margheriti, L.; Chiappe, D.; Mannini, M.; Car, P.-E.; Sainctavit, P.; Arrio, M.-A.; Buatier de Mongeot, F.; Cezar, J.; Piras, F.; Magnani, A.; *et al*. X-Ray detected magnetic hysteresis of thermally evaporated terbium double-decker oriented films. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5488–5493.
20. Lopes, M.; Candini, A.; Urdampilleta, M.; Reserbat-Plantey, A.; Bellini, V.; Klyatskaya, S.; Marty, L.; Ruben, M.; Affronte, M.; Wernsdorfer, W.; *et al*. Surface-enhanced Raman signal for terbium single-molecule magnets grafted on graphene. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7531–7537.
21. Wang, Y.; Hu, N.; Zhou, Z.; Xu, D.; Wang, Z.; Yang, Z.; Wei, H.; Kong, E.S.-W.; Zhang, Y. Single-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine derivative hybrid material: preparation, characterization and its gas sensing properties. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3779–3787.
22. Bockrath, M.; Liang, W.; Bozovic, D.; Hafner, J.H.; Lieber, C.M.; Tinkham, M.; Park, H. Resonant electron scattering by defects in single-walled carbon. *Science* **2001**, *291*, 283–285.
23. Hu, G.; Guo, Y.; Wei, J.; Xie, S. Spin filtering through a metal/organic-ferromagnet/metal structure. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 1–6.
24. Lodi Rizzini, A.; Krull, C.; Balashov T.; Kavich, J.; Mugarza, A.; Miedema, P.; Thakur, P.K.; Sessi, V.; Ruben, M.; Stepanow, S.; Gambardella, P. Coupling single-molecule magnets to ferromagnetic substrates. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, in press.

© 2011 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Bibliographie

[1] V.A. Dediu, L.E. Hueso, I. Bergenti and C. Taliani, "Spin routes in organic semiconductors". *Nature Materials*, 8, 707-716, 2009. (Cité en page 1.)

[2] S. Loth, S. Baumann, C. P. Lutz, D. M. Eigler, and A. J. Heinrich, "Bistability in Atomic-Scale Antiferromagnets". *Science*, 335, 196-9, 2012. (Cité en page 1.)

[3] S. Loth, M. Etzkorn, C. P. Lutz, D. M. Eigler, and A. J. Heinrich, "Spin Relaxation Times with Atomic Resolution". *Science*, 329, 16-28, 2010. (Cité en page 1.)

[4] L. Bogani and W. Wernsdorfer, "Molecular spintronics using single-molecule magnets". *Nature Materials*, 7, 179-186, 2008. (Cité en page 2.)

[5] W. Wernsdorfer, "Molecular Nanomagnets : towards molecular spintronics". *International Journal of Nanotechnology*, 7, 497, 2010. (Cité en pages 2 et 3.)

[6] T. Miyazaki, and N. Tezuka, "Giant magnetic tunneling effect in $Fe/Al_2O_3/Fe$ junction". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 139, 231, 1995. (Cité en page 2.)

[7] S. Dijken, X. Fain, S. Watts, and J. Coey, "Negative magnetoresistance in $Fe_3O_4/Au/Fe$ spin valves". *Physical Review B*, 70, 70-73, 2004. (Cité en page 2.)

[8] C. Barraud, P. Seneor, R. Mattana, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, P. Graziosi, L. Hueso, I. Bergenti, V. Dediu, F. Petroff, and A. Fert, "Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors". *Nature Physics*, 6, 615-620, 2010. (Cité en page 2.)

[9] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas , "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices". *Physical Review Letters*, 61, 2472-2475, 1988. (Cité en page 2.)

[10] C. Chappert, A. Fert, and F. N. Van Dau, "The emergence of spin electronics in data storage". *Nature Materials*, 6, 813-823, 2007. (Cité en page 2.)

[11] Y.M. Lee, J. Hayakawa, S. Ikeda, F. Matsukura, and H. Ohno, "Effect of electrode composition on the tunnel magnetoresistance of pseudo-spin-valve magnetic tunnel junction with a MgO tunnel barrier". *Applied Physics Letters*, 90, 212507, 2007. (Cité en page 2.)

[12] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, and J. Wrachtrup, "Observation of Coherent Oscillations in a Single Electron Spin". *Physical Review Letters*, 92, 076401, 2004. (Cité en page 4.)

[13] M. N. Leuenberger and D. Loss, "Quantum computing in molecular magnets". *Nature*, 410, 789-93, 2011. (Cité en page 5.)

[14] C. Schlegel, J. van Slageren, M. Manoli, E. K. Brechin, and M. Dressel, "Direct Observation of Quantum Coherence in Single-Molecule Magnets". *Physical Review Letters*, 101, 147203, 2008. (Cité en pages 4 et 5.)

[15] A. Ardavan, O. Rival, J. Morton, S. Blundell, A. Tyryshkin, G. Timco, and R. Winpenny, " Will Spin-Relaxation Times in Molecular Magnets Permit Quantum Information Processing ?". *Physical Review Letters*, 98, 057201, 2007. (Cité en page 5.)

[16] S. Bertaina, S. Gambarelli, A Tkachuk, I. N. Kurkin, B. Malkin, a Stepanov, and B. Barbara, "Rare-earth solid-state qubits". *Nature Nanotechnology*, 2, 39-42, 2007. (Cité en page 5.)

[17] N. Ishikawa, M. Sugita, and W. Wernsdorfer, "Nuclear Spin Driven Quantum Tunneling of Magnetization in a New Lanthanide Single-Molecule Magnet : Bis(phthalocyaninato)holmium anion". *Journal of the American Chemical Society*, 127, 3650-1, 2005. (Cité en page 6.)

[18] M. Mannini, P. Sainctavit, R. Sessoli, C. Cartier dit Moulin, F. Pineider, M.A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, "XAS and XMCD investigation of Mn12 monolayers on gold", *Chemistry European Journal*, 14, 7530-35, 2008. (Cité en pages 6 et 69.)

[19] S. Kahle, Z. Deng, N. Malinowski, C. Tonnoir, A. Forment-Aliaga, N. Thontasen, G. Rinke, D. Le, V. Turkowski, T.S. Rahman, S. Rauschenbach, M. Ternes, and K. Kern, "The Quantum Magnetism of Individual Manganese-12-Acetate Molecular Magnets Anchored at Surfaces", *Nanoletters*, 12, 518-21, 2012. (Cité en page 6.)

[20] M. Mannini, F. Pineider, C. Danieli, F. Totti, L. Sorace, P. Sainctavit, M.A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J.C. Cezar, A. Cornia, R. Sessoli, "Quantum tunnelling of the magnetization in a monolayer of oriented single-molecule magnets", *Nature*, 468, 417-21, 2010. (Cité en pages 6 et 69.)

[21] J. Becquerel, "Experimental verification of the theory of the paramagnetic rotatory polarisation in the crystals of xenotime". *Zeitschrift für Physik*, 58, 205-208, 1929. (Cité en page 11.)

[22] H.A. Bethe, *Annals of Physics*, 3, 135-139, 1929. (Cité en page 11.)

[23] H.A. Kramers, *Proceeding of the Amsterdam Academie*, 33, 959-10, 1930. (Cité en page 11.)

[24] J.H. Van Vleck, "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities ". *Oxford University Press*, 1952. (Cité en page 11.)

[25] K.W.H. Stevens, "Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions.". *Proceeding of the Physical Society A*, 65,209, 1952. (Cité en pages 11 et 19.)

[26] A. Abragam and B. Bleaney, "Electron paramagnetic resonance of transition ions". *Clarendon Press, Oxford Edition*, 1970. (Cité en pages 11, 24, 27 et 123.)

[27] C. Zener, "Non-adiabatic crossing of energy levels". *Proceeding of the royal society of london serie A*, 137,696-702, 1932. (Cité en page 13.)

[28] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, "Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a

ground $S = 10$ state in $[Mn_{12}O_{12}(Ch_3COO)_{16}(H2O)_4].2CH_3COOH.4H_2O$". Journal of American Chemical Society **113**, 5873-5874 (1991). (Cité en page 13.)

[29] A. Caneschi, "The molecular approach to nanoscale magnetism". Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**, 182-201 (1999). (Cité en page 14.)

[30] E. del Barco, A. D. Kent, S. Hill, J. M. North, N. S. Dalal, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, N. Chakov, and G. Christou "Magnetic Quantum Tunneling in the Single-Molecule Magnet Mn12-Acetate". Journal of Low Temperature Physics **140**, 119-174 (2005). (Cité en page 14.)

[31] W. Wernsdorfer, M. Murugesu, and G. Christou, "Resonant Tunneling in Truly Axial Symmetry Mn_{12} Single-Molecule Magnets :Sharp Crossover between Thermally Assisted and Pure Quantum Tunneling ". Physical Review Letters **96**, 057208 (2006). (Cité en pages 14, 15 et 18.)

[32] S. Takahashi, R. S. Edwards, J. M. North, S. Hill, and N. S. Dalal, "Discrete easy-axis tilting in Mn_{12}-acetate, as determined by EPR : Implications for the magnetic quantum tunneling mechanism". Physical Review B **70**, 094429 (2004). (Cité en page 16.)

[33] I. Chiorescu, R. Giraud, A. G. M. Jansen, A. Caneschi, and B. Barbara, "Phonon-Assisted Tunneling in the Quantum Regime of Mn_{12} Acetate". Physical Review Letters **85**, 4807-10 (2000). (Cité en page 16.)

[34] F. Branzoli, P. Carretta, M. Filibian, G. Zoppellaro, M. J. Graf, J. R. Galan-Mascaros, O. Fuhr, S. Brink, and M. Ruben, "Spin Dynamics in the Negatively Charged Terbium (III) Bis-phthalocyaninato Complex". *Journal of the American Chemical Society*, 131, 4387-96, 2009. (Cité en pages 18, 127 et 128.)

[35] G.S. Ofelt, "Structure of the f Configuration with Application to RareEarth Ions". *The Journal of Chemical Physics*, 38,2171, 1963. (Cité en page 18.)

[36] N. Koike, H. Uekusa, Y. Ohashi, C. Harnoode, F. Kitamura, T. Ohsaka, and K. Tokuda, "Relationship between the Skew Angle and Interplanar Distance in Four Bis(phthalocyaninato)lanthanide(III) Tetrabutylammonium Salts ([NBun$_4$][LnIIIPc$_2$] ; Ln) Nd, Gd, Ho, Lu)". Inorganic Chemistry **35**, 5798-5804 (1996). (Cité en page 19.)

[37] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Okubo, N. Tanaka, T. Iino, and Y. Kaizu, "Determination of Ligand-Field Parameters and f-Electronic Structures of Double-Decker Bis(phthalocyaninato)lanthanide Complexes". Inorganic Chemistry **42**, 2440-6 (2003). (Cité en pages 19 et 20.)

[38] H. Konami, M. Hatano and A. Tajiri, "An analysis of paramagnetic shifts in proton NMR spectra of non-radical lanthanide(III)-phthalocyanine sandwich complexes". Chemical Physics Letters **160**, 163-7 (1989). (Cité en page 20.)

[39] 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*, 44, 2931-5, 2005. (Cité en pages 22 et 122.)

[40] W. Wernsdorfer, "From micro- to nano-SQUIDs : applications to nanomagnetism". *Superconductor Science and Technology*, 22, 064013, 2009. (Cité en page 22.)

[41] R. Orbach, "Spin-Lattice Relaxation in Rare-Earth Salts ". *Proceeding of the Royal Society London A*, 264, 458-484, 1961. (Cité en page 27.)

[42] M. Reibold, P. Paufler, A.A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke and D.C. Meyer, "Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre". *Nature*, 444, 286, 2006. (Cité en page 29.)

[43] L.V. Radushkevich and V.M. Lukyanovich, "About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate". *Zurn. Fisic. Chim.*, 26, 88-95, 1952. (Cité en page 29.)

[44] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter". *Nature*, 363, 603-5, 1993. (Cité en page 29.)

[45] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, et al., "Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls". *Nature*, 363, 605-7, 1993. (Cité en page 29.)

[46] M. Monthioux and V.L. Kuznetsov "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes ?". *Carbon*, 44, 1621, 2006. (Cité en page 29.)

[47] X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang and S. Fan, "Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates". *Nano Letters*, 9, 3137-41, 2009. (Cité en page 30.)

[48] A.K. Geim and K.S. Novoselov, "The rise of graphene". *Nature Materials*, 6, 183-191, 2007. (Cité en page 30.)

[49] H. Castro Neto, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, "The electronic properties of graphene". *Reviews of Modern Physics*, 81, 109-162, 2009. (Cité en pages 30 et 31.)

[50] P.R. Wallace, "The Band Theory of Graphite". *Physical Review*, 71, 622-634, 1947. (Cité en page 30.)

[51] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva and A.A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films". *Science*, 306, 666-669, 2004. (Cité en page 30.)

[52] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene". *Nature*, 438, 197-200, 2005. (Cité en page 30.)

[53] J.-C. Charlier, X. Blase and S. Roche, "Electronic and transport properties of nanotubes". *Reviews of Modern Physics*, 79, 677-732, 2007. (Cité en pages 32 et 33.)

[54] C. Zhou, J. Kong, and H. Dai, "Intrinsic Electrical Properties of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes with Small Band Gaps". *Physical Review Letter*, 84, 5604-7, 2000. (Cité en page 32.)

[55] J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley and C. Dekker, "Electronic Structure of Atomically Resolved Carbon Nanotubes". *Nature*, 391, 59-62, 1998. (Cité en pages 32 et 33.)

[56] S. Latil, S. Roche, D. Mayou, and J.-C. Charlier, "Mesoscopic Transport in Chemically Doped Carbon Nanotubes". *Physical Review Letters*, 92, 256805, 2004. (Cité en page 35.)

[57] R. Landauer, "Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices". *Philosophical Magazine*, 21, 863-867, 1970. (Cité en page 35.)

[58] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, "Generalized many-channel conductance formula with application to small rings". *Physical Review B*, 31, 6207-15, 1985. (Cité en page 35.)

[59] S.J. Tans, A.R. Verschueren, and C. Dekker, "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube". *Nature*, 393, 49-52, 1998. (Cité en page 35.)

[60] Z. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch, Y.-ming Lin, and P. Avouris, "The Role of Metal Nanotube Contact in the Performance of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors". *Nano Letters*, 5, 1497-502, 2005. (Cité en page 36.)

[61] Y. Nazarov and Y. Blanter, "Quantum Transport". *Cambridge University Press*, 2009. (Cité en pages 37, 38 et 43.)

[62] S.J. Tans, M. Devoret, R.J.A. Groenveld, and C. Dekker, "Electron transport in very clean, as-grown suspended carbon nanotubes". *Nature Materials*, 4, 745-749, 2005. (Cité en page 41.)

[63] S. Sapmaz, P. Jarillo-Herrero, J. Kong, C. Dekker, L. Kouwenhoven, and H. van der Zant, "Electronic excitation spectrum of metallic carbon nanotubes". *Physical Review B*, 71, 153402, 2005. (Cité en pages 41, 42 et 44.)

[64] R. Leturcq, C. Stampfer, K. Inderbitzin, L. Durrer, C. Hierold, E. Mariani, M. G. Schultz, F. von Oppen, and K. Ensslin, "Franck ?Condon blockade in suspended carbon nanotube quantum dots". *Nature Physics*, 5, 327-331, 2009. (Cité en page 41.)

[65] S.J. Tans, M. Devoret, R.J.A. Groenveld, and C. Dekker, "Electron-electron correlations in carbon nanotubes". *Nature*, 394, 761-764, 1998. (Cité en page 43.)

[66] F. Kuemmeth, S. Ilani, D. C. Ralph, and P. L. McEuen, "Coupling of spin and orbital motion of electrons in carbon nanotubes". *Nature*, 452, 448-452, 2008. (Cité en pages 43 et 88.)

[67] S. De Franceschi, S. Sasaki, J. Elzerman, W. van der Wiel, S. Tarucha, and L. Kouwenhoven, "Electron Cotunneling in a Semiconductor Quantum Dot". *Physical Review Letters*, 86, 878-881, 2001. (Cité en page 44.)

[68] J. Nygard, D.H. Cobden, and P.E. Lindelof, "Kondo physics in carbon nanotubes". *Nature*, 408, 342-346, 2000. (Cité en pages 44 et 45.)

[69] W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. H. Hafner, M. Tinkham, and H. Park, "Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide". *Nature*, 411, 665-669, 2001. (Cité en pages 44 et 45.)

[70] M. Bockrath et al., "Resonant electron scattering by defects in single-walled carbon nanotubes", *Science (New York, N.Y.)*, 291, 283-5, 2001. (Cité en page 47.)

[71] P. Jarillo-Herrero, S. Sapmaz, C. Dekker, L.P. Kouwenhoven, H.S.J. Van Der Zant, "Electron-hole symmetry in a semiconducting carbon nanotube quantum dot", *Nature*, 429, 398-92, 2004. (Cité en page 47.)

[72] J.-P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthioux, "Carbon nanotube superconducting quantum interference device", *Nature Nanotechnology*, 1, 53-9, 2006. (Cité en page 47.)

[73] S. Sapmaz, P. Jarillo-Herrero, C. Dekker, L.P. Kouwenhoven, H.S.J. Van Der Zant, "Quantum dots in carbon nanotubes", *Semiconductor Science and Technology*, 21, S52-S63, 2006. (Cité en page 47.)

[74] H.O.H. Churchill et al. "Electron-nuclear interaction in ^{13}C nanotube double quantum dots", *Nature Physics*, 5, 321-326, 2009. (Cité en page 47.)

[75] S. Suzuki , "Low-Energy Irradiation Damage in Single-Wall Carbon Nanotubes", *chapitre 15 de "Electronic Properties of Carbon Nanotubes" , édité par Jose Mauricio Marulanda, publié par InTech*, 2011. (Cité en page 66.)

[76] A. Vijayaraghavan, C.W. Marquardt, S. Dehm, F. Hennrich R. Krupke , "Defect imaging in Single-Walled Carbon Nanotubes by Voltage-Contrast Scanning Electron Microscopy", *Carbon*, 48, 494, 2010. (Cité en page 66.)

[77] A. A. Kane, "Annealing single-walled metallic carbon nanotube devices in ultra-high vacuum", *PhD thesis, University of California, Irvine*, 3398599, 2010. (Cité en page 67.)

[78] Shengdong Li, Zhen Yu, Sheng-Feng Yen, W. C. Tang, and Peter J. Burke, "Carbon Nanotube Transistor Operation at 2.6 GHz", *Nano letters*, 4, 753-6, 2010. (Cité en page 67.)

[79] S.J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, P. Avouris, "Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes", *Applied Physics Letters*, 80, 3817-19, 2002. (Cité en page 67.)

[80] K. Balasubramanian, M. Burghard, "Chemically functionalized carbon nanotubes", *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, 1, 180-92, 2005. (Cité en page 69.)

[81] V. Mittal, "Carbon Nanotubes Surface Modifications : An Overview", Chapitre 1 de "Surface Modification of Nanotube Fillers", édité par V. Mittal, chez Willey dans la série Polymer Nano, Micro- Macrocomposites, 2011. (Cité en page 69.)

[82] A. Giusti, G. Charron, S. Mazerat, J.-D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, E. Rivière, W. Wernsdorfer, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, A. Filoramo, J.-P. Bourgoin, and T.

Mallah, "Magnetic bistability of individual single-molecule magnets grafted on single-wall carbon nanotube", *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 48, 4949-52, 2009. (Cité en page 70.)

[83] J.-D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, I.-M. Mbomekallé, J. Marrot, F. Sécheresse, E. Rivière, G. Rogez, W. Wernsdorfer, "Iron Polyoxometalate Single-Molecule Magnets", *Angewandte Chemie*, 121, 3123-27, 2009. (Cité en page 70.)

[84] S. Kyatskaya, J. R. G. Mascarós, L. Bogani, F. Hennrich, M. Kappes, W. Wernsdorfer, and M. Ruben, "Anchoring of rare-earth-based single-molecule magnets on single-walled carbon nanotubes", *Journal of the American Chemical Society*, 131, 15143-51, 2009. (Cité en page 73.)

[85] J. C. Fanli Lu, Y. Qiuha, X. Yana "Infrared and Raman Spectroscopic Study of Tetra-Substituted Bis(phthalocyaninato) Rare Earth Complexes Peripherally Substituted with tert-Butyl Derivatives", *Spectrochimica Acta*, 65, 221-228, 2006. (Cité en page 73.)

[86] M. Lopes, A. Candini, M. Urdampilleta, A. Reserbat-Plantey, V. Bellini, S. Klyatskaya, L. Marty, M. Ruben, M. Affronte, W. Wernsdorfer, and N. Bendiab, "Surface-Enhanced Raman Signal for Terbium Single-Molecule Magnets Grafted on Graphene", *ACS nano*, 4, 7531-37, 2010. (Cité en pages 74 et 75.)

[87] I. Gierz , C. Riedl, U. Starke, C.R. Ast, K. Kern "Atomic hole doping of graphene", *Nano letters*, 8, 4603-7, 2008. (Cité en page 78.)

[88] A. Fert, "Nobel Lecture : Origin, development, and future of spintronics". *Reviews of Modern Physics*, 80, 1517-1530, 2008. (Cité en page 85.)

[89] K. Tsukagoshi, B.W. Alphenaar, and H. Ago, "Coherent transport of electron spin in a ferromagnetically contacted carbon nanotube". *Nature*, 401, 572-574, 1999. (Cité en page 85.)

[90] S. Sahoo, T. Kontos, J. Furer, C. Hoffmann, M. Gräber, A. Cottet, and C. Schönenberger, "Electric field control of spin transport". *Nature Physics*, 1, 99-102, 2005. (Cité en pages 85, 86 et 87.)

[91] H. Man, I. Wever, and A. Morpurgo, "Spin-dependent quantum interference in single-wall carbon nanotubes with ferromagnetic contacts". *Physical Review B*, 73, 241401, 2006. (Cité en page 85.)

[92] L. E. Hueso, J. M. Pruneda, V. Ferrari, G. Burnell, J. P. Valdés-Herrera, B. D. Simons, P. B. Littlewood, E. Artacho, A. Fert, and N. D. Mathur, "Transformation of spin information into large electrical signals using carbon nanotubes". *Nature*, 445, 410-413, 2007. (Cité en page 85.)

[93] J.R. Hauptmann, J. Paaske, and P.E. Lindelof, "Electric-field-controlled spin reversal in a quantum dot with ferromagnetic contacts". *Nature Physics*, 4, 373-376, 2008. (Cité en pages 85 et 86.)

[94] H. Aurich, A. Baumgartner, F. Freitag, A. Eichler, J. Trbovic and C. Schönenberger, "Coherent transport of electron spin in a ferromagnetically contacted carbon nanotube". *Applied Physics Letters*, 97, 153116, 2010. (Cité en page 85.)

[95] A. Jensen, J. R. Hauptmann, J. Nygård, and P. E. Lindelof, "Magnetoresistance in ferromagnetically contacted single-wall carbon nanotubes". *Physical Review B*, 72, 035419, 2005. (Cité en pages 86 et 87.)

[96] A. Cottet and M.-S. Choi, "Magnetoresistance of a quantum dot with spin-active interfaces". *Physical Review B*, 74, 235316, 2006. (Cité en page 86.)

[97] C. Feuillet-Palma, T. Delattre, P. Morfin, J.-M. Berroir, G. Fève, D. C. Glattli, B. Plaçais, A. Cottet, and T. Kontos, "Conserved spin and orbital phase along carbon nanotubes connected with multiple ferromagnetic contacts". *Physical Review B*, 81, 115414, 2010. (Cité en page 88.)

[98] N. Tombros, S. van der Molen, and B. van Wees, "Separating spin and charge transport in single-wall carbon nanotubes". *Physical Review B*, 73, 233403, 2006. (Cité en page 88.)

[99] D. Huertas-Hernando, F. Guinea, and A. Brataas, "Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps". *Physical Review B*, 74, 155426, 2006. (Cité en page 88.)

[100] G. Korneva, H. Ye, Y. Gogotsi, D. Halverson, G. Friedman, J.-C. Bradley, and K.G. Kornev, "Carbon Nanotubes Loaded with Magnetic Particles". *Nano Letters*, 5, 879-884, 2005. (Cité en page 88.)

[101] J. Zhang, J.-O. Mu, W. Zheng, D. Wang, D. Su, and R. Schlo, "Individual Fe-Co Alloy Nanoparticles on Carbon Nanotubes : Structural and Catalytic Properties". *Nano Letters*, 8, 2738-2743, 2008. (Cité en page 88.)

[102] C.K. Yang, J. Zhao and J.P. Lu, "Magnetism of Transition- Metal/Carbon-Nanotube Hybrid Structures". *Physical Review Letters*, 90, 257203, 2003. (Cité en pages 88 et 107.)

[103] X. Blase and E.R. Margine, "Resonant Spin-Filtering in Cobalt Decorated Nanotubes". *Applied Physics Letters*, 94, 173103, 2009. (Cité en pages 88 et 107.)

[104] J.-P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, T. Ondarçuhu, and M. Monthioux, "Electrical Detection of Individual Magnetic Nanoparticles Encapsulated in Carbon Nanotubes". *ACS Nano*, 5, 2348-2355, 2011. (Cité en page 89.)

[105] H. Shimada, K. Ono, and Y. Ootuka, "Magneto-Coulomb oscillations in ferromagnetic single electron transistors". *Microelectronic Engineering*, 47, 409 ?411, 1999. (Cité en page 89.)

[106] W. Wernsdorfer, E. B. Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, and D. Mailly, "Experimental Evidence of the Néel-Brown Model of Magnetization Reversal". *Physical Review Letters*, 78, 1791-1794, 1997. (Cité en pages 89 et 124.)

[107] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, and A. Pérez, "Magnetic Anisotropy of a Single Cobalt Nanocluster". *Physical Review Letters*, 86, 4676-4679, 2001. (Cité en page 89.)

[108] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J.-P. Cleuziou, M. Ruben, and W. Wernsdorfer, "Supramolecular spin valves". *Nature Materials*, 10, 502-506, 2011. (Cité en page 90.)

[109] M. Urdampilleta, N.-V. Nguyen, J.-P. Cleuziou, S. Klyatskaya, M. Ruben, and W. Wernsdorfer, "Molecular Quantum Spintronics : Supramolecular Spin Valves Based on Single-Molecule Magnets and Carbon Nanotubes". *International Journal of Molecular Sciences*, 12, 6656-6667, 2011. (Cité en page 90.)

[110] L. Margheriti, D. Chiappe, M. Mannini, P.-E. Car, P. Sainctavit, M.-A. Arrio, F. B. de Mongeot, J. C. Cezar, F. M. Piras, A. Magnani, E. Otero, A. Caneschi, and R. Sessoli, "X-Ray Detected Magnetic Hysteresis of Thermally Evaporated Terbium Double-Decker Oriented Films". *Advanced Materials*, 22, 5488-5493, 2010. (Cité en page 98.)

[111] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, and Y. Kaizu "Mononuclear Lanthanide Complexes with a Long Magnetization Relaxation Time at High Temperatures : A New Category of Magnets at the Single-Molecular Level". *Journal of Physical Chemistry*, 108, 11265, 2004. (Cité en page 98.)

[112] K. Katoh, Y. Yoshida, M. Yamashita, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, T. Kajiwara, S. Takaishi, N. Ishikawa, H. Isshiki, Y. F. Zhang, T. Komeda, M. Yamagishi, and J. Takeya, "Direct Observation of Lanthanide(III)-Phthalocyanine Molecules on Au(111) by Using Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy and Thin-Film Field-Effect Transistor Properties of Tb(III)- and Dy(III)-Phthalocyanine Molecules". *Journal of the American Chemical Society*, 131, 9967-76, 2009. (Cité en page 100.)

[113] K. Ono, H. Shimada, and Y. Ootuka, "Magneto-Coulomb Oscillation in Ferromagnetic Single Electron Transistors". *Journal of the Physical Society of Japan*, 67, 2852, 1998. (Cité en page 100.)

[114] S.J. van der Molen, N. Tombros, and B.J. van Wees, "Magneto-Coulomb effect in spin-valve devices". *Physical Review B*, 73, 220406, 2006. (Cité en pages 100, 101 et 102.)

[115] S. Datta, L. Marty, J. Cleuziou, C. Tilmaciu, B. Soula, E. Flahaut, and W. Wernsdorfer, "Magneto-Coulomb Effect in Carbon Nanotube Quantum Dots Filled with Magnetic Nanoparticles". *Physical Review Letters*, 107, 186804, 2011. (Cité en pages 100 et 102.)

[116] X. Wang , Y. Liu , W. Qiu and D. Zhu, "Immobilization of tetra-tert-butylphthalocyanines on carbon nanotubes : a first step towards the development of new nanomaterials ". *Journal of Materials Chemistry*, 12, 1636-1639, 2002. (Cité en pages 103 et 107.)

[117] L. Cao, H.-Z. Chen, H.-B. Zhou, L. Zhu, J.-Z. Sun, X.-B. Zhang, J.-M. Xu, and M. Wang , "Carbon-Nanotube-Templated Assembly of Rare-Earth Phthalocyanine Nanowires". *Journal of Materials Chemistry*, 15, 909-913, 2003. (Cité en pages 103 et 107.)

[118] Y. Wang, N. Hu, Z. Zhou, D. Xu, Z. Wang, Z. Yang, H. Wei, E. S.-W. Kong, and Y. Zhang, "Single-walled carbon nanotube/cobalt phthalocyanine derivative hybrid material : preparation, characterization and its gas sensing properties". *Journal of Materials Chemistry*, 21, 3779, 2011. (Cité en pages 103 et 107.)

[119] L. Vitali, S. Fabris, A.M. Conte, S. Brink, M. Ruben, S. Baroni, and K. Kern, "Electronic Structure of Surface-supported Bis(phthalocyaninato) terbium(III) Single Molecular Magnets". *Nano Letters*, 8, 3364-3368, 2008. (Cité en pages 103 et 104.)

[120] A. Lodi-Rizzini, C. Krull, T. Balashov, J. Kavich, a. Mugarza, P. Miedema, P. Thakur, V. Sessi, S. Klyatskaya, M. Ruben, S. Stepanow, and P. Gambardella, "Coupling Single Molecule Magnets to Ferromagnetic Substrates". *Physical Review Letters*, 107, 177205, 2011. (Cité en page 104.)

[121] K. Hong and W.Y. Kim, "Fano resonance driven spin-valve effect of single-molecule magnets coupled to a carbon nanotube device". submitted to *Journal of American Chemical Society* (Cité en pages 106 et 107.)

[122] N. Bode, L. Arrachea, G. Lozano, T. Nunner, and F. von Oppen, "Current-induced switching in transport through anisotropic magnetic molecules". *Physical Review B*, 85, 115440, 2012. (Cité en page 109.)

[123] A. Candini, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, and M. Affronte, "Graphene Spintronic Devices with Molecular Nanomagnets". *Nano Letters*, 11, 2634 ?2639, 2011. (Cité en page 110.)

[124] R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, and F. Balestro "Electronic readout of a single nuclear spin using a molecular spin-transistor". *accepted for publication in Nature*, XX, XXXX, 2012. (Cité en page 117.)

[125] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, A. Vinslava, and G. Christou, "Landau-Zener tunneling in the presence of weak intermolecular interactions in a crystal of Mn4 single-molecule magnets". *Physical Review B*, 72, 214429, 2005. (Cité en page 121.)

[126] J. Kurkijärvi, "Intrinsic Fluctuations in a Superconducting Ring Closed with a Josephson Junction". *Physical Review B*, 6, 832 ?835, 1972. (Cité en page 124.)

[127] F. Branzoli, M. Filibian, P. Carretta, S. Klyatskaya, and M. Ruben, "Spin dynamics in the neutral rare-earth single-molecule magnets $[TbPc2]^0$ and $[DyPc2]^0$ from μSR and NMR spectroscopies". *Physical Review B*, 79, 220404, 2009. (Cité en pages 127 et 128.)

[128] F. Branzoli, P. Carretta, M. Filibian, M. Graf, S. Klyatskaya, M. Ruben, F. Coneri, and P. Dhakal, "Spin and charge dynamics in $[TbPc2]^0$ and $[DyPc2]^0$ single-molecule magnets". *Physical Review B*, 82, 134401, 2010. (Cité en pages 127 et 128.)

[129] L. Sorace, C. Benelli, and D. Gatteschi, "Lanthanides in molecular magnetism : old tools in a new field". *Chemical Society Reviews*, 40, 3092-3104, 2011. (Cité en page 128.)

[130] P.L. Scott and C.D. Jeffries, "Spin-Lattice Relaxation in Some Rare-Earth Salts at Helium Temperatures". *Physical Review*, 127, 32-51, 1962. (Cité en page 129.)

[131] M. del Carmen Giménez-López, F. Moro, A. La Torre, C. J. Gómez-García, P.D. Brown, J. van Slageren, and A.N. Khlobystov, "Encapsulation of single-molecule magnets in carbon nanotubes". *Nature Communications*, 2, 407, 2011. (Cité en page 136.)