HAL
open science

Spintronique moléculaire : étude de la dynamique d'un spin nucléaire unique

Romain Vincent

To cite this version:

Romain Vincent. Spintronique moléculaire : étude de la dynamique d'un spin nucléaire unique. Physique [physics]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENY113 . tel-00945672

HAL Id: tel-00945672

https://theses.hal.science/tel-00945672v1

Submitted on 12 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 : **Nanophysique**

Arrêté ministériel : 7 Août 2012

Présentée par

Romain VINCENT

Thèse dirigée par **Wolfgang WERNSDORFER**
et codirigée par **Franck BALESTRO**

préparée au sein **de l'Institut Néel, CNRS/UJF**
et de **l'école doctorale de Physique**

Spintronique moléculaire :
étude de la dynamique d'un spin nucléaire unique

Thèse soutenue publiquement le **6 Décembre 2012**,
devant le jury composé de :

Pr. Marco AFFRONTE
Università di Modena e Reggio Emilia, Rapporteur
Dr. Denis VION
CEA, Rapporteur
Pr. Alain SCHUHL
Institut Néel, CNRS/UJF, Examinateur
Pr. Herre S.J. van der ZANT
Delft University of Technology, Examinateur
Dr. Wolfgang WERNSDORFER
Directeur de recherche, Insitut Néel, CNRS, Directeur de thèse
Dr. Franck BALESTRO
Maître de conférence, Insitut Néel, CNRS/UJF, Co-Directeur de thèse

Remerciements

On m'avait prévenu : « tu finis vraiment ta thèse quand tu écris les remerciements ». Cependant, je n'avais pas mesuré à quel point cela serait difficile, tant sont nombreuses les personnes que j'aimerais ici remercier, et que je crains d'oublier. Je pourrais évidemment me fendre d'un « merci à tous », mais je vais quand même me risquer à l'exercice.

Merci tout d'abord à ceux qui m'ont permis d'effectuer ces trois années de thèse. À commencer par Franck, pour ces presque 4 années de collaboration, pour ta gentillesse, ta disponibilité, bref pour toutes tes qualités humaines qui t'ont permis de me supporter ! Merci aussi à toi Wolfgang, pour tout ce que tu m'as appris en physique, pour les trails en montagne et cette ascension au pas de course de la croix de Belledone. Merci à vous deux, de m'avoir permis de réaliser ma thèse dans de si bonnes conditions.

Merci à tous ceux et celles qui font que l'institut fonctionne, qui s'occupent de nos missions, de nos petits problèmes (un merci particulier à Sabine et Véronique), à ceux qui réparent ce que les thésards cassent, ou bien encore ceux que les thésards brulent (n'est-ce pas Daniel et Éric) ! En particulier, un grand merci à Éric que je n'ai pas cessé de mettre à l'épreuve et qui a su ressouder les fuites et me faire de nouvelles bobines ! Merci aussi à toute l'équipe de Nanofab qui nous permet de réaliser nos échantillons dans les meilleures conditions. Merci à vous tous, je n'oublierai pas notamment les bons moments durant les journées du laboratoire (mais chut, ça reste entre nous !).

Merci aussi aux chercheurs et maitres de conférence de l'institut, Laurent Cagnont pour l'ALD, Serge Florens et Arnaud Ralko pour la théorie, et tous ceux avec qui j'ai pu échanger que ce soit sur des sujets scientifiques ou bien sur la vie de tous les jours. Une pensée particulière pour tous les participants aux soirées Nanars.

Merci également à ceux qui ont fait partie de mon équipe. A Nicolas Roch pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe durant mes quelques mois de stage et sans qui les travaux que je présente dans cette thèse n'auraient pas été possible, à Romain Maurant pour les nombreuses discussions scientifiques autour d'un tableau et ces moments de franche rigolade entre co-bureau.

Merci aussi à Marc, Jarno, Manu, Sébastien, Viet, Adrien, Shubba et Stefan qui a pris brillamment la relève. Je tiens également à remercier Edgar Bonet et Christophe Thirion pour le développement de nos moyens de mesure, et puis parce que lorsqu'on a une question, Edgar a toujours une réponse. Merci aussi à Vincent Bouchiat pour nos discussions et tes remarques toujours pertinentes, à Nedjma Bendiab et Laëtitia Marty pour votre bonne humeur.

Et comment ne pas parler de mes co-bureau ! Un gros merci à Raoul Piquerel, Antoine Reserbat-Plantey et Matias Urdampilleta ; à Raoul d'abord, pour les journées de grimpe, les apéros du soir et les fêtes de Dax (entre autres choses) ; à Antoine pour les bonnes bouffes, la musique Jazz et la dégustation de vin ! ; à Matias également pour toutes les bonnes soirées, les discussions sans fin sur le magnétisme moléculaire et sur bien d'autres sujets. Vous allez me manquer et grâce à vous, je ne monte plus les escaliers de la même façon !

Merci aux thésards et thésardes qui ont contribué à l'ambiance de l'institut : Orianne, Vars, Geta, Cristophe, et la liste est encore longue. Un grand merci à ceux également qui ont partagé quelques bons moments en Roumanie ou en Italie (notamment en Sardaigne).

Merci aussi à ceux qui ont rendu la vie en dehors du laboratoire (eh oui, ça arrive) très agréable ; sur Grenoble tout d'abord avec les amis de mon aventure suisse et italienne (ils se reconnaitront), à Dri, Charlène, Sophie, Julie, la kika et ses maitres et bien d'autres encore ; et désolé de ne jamais répondre aux textos dans les temps. Merci également aux Landais qui m'accueillent quand je rentre et qui ont, pour certains, couru sous le même maillot. Ils se reconnaitront aussi !

Je remercie bien sûr ma famille qui m'a toujours soutenu, même quand mes projets étaient un peu fous ! Si j'ai réussi à les mener à terme, c'est avant tout à vous que je le dois. Enfin, je remercie celle qui m'accompagne, Christelle, merci de m'avoir supporté et d'avoir toujours été là quand l'ampleur de la tâche me semblait trop grande, cette thèse est aussi un peu la tienne, et je te la dédie.

Romain VINCENT

Table des matières

Introduction **1**

1 Spintronique moléculaire **7**

1.1 Spintronique et Électronique moléculaire 7

1.1.1 La spintronique 7

1.1.2 L'électronique organique 8

1.2 Le magnétisme moléculaire 10

1.3 La spintronique moléculaire 13

1.3.1 État de l'art 14

1.3.2 La spintronique dans notre groupe 17

2 Fabrication d'un transistor moléculaire **23**

2.1 Réalisation d'une grille locale 24

2.1.1 Les différentes géométries 25

2.1.2 Création de l'électrode de grille 26

2.1.3 Le dépôt par ALD 28

2.2 Réalisation d'un nanofil 31

2.2.1 Lithographie optique 32

2.2.2 Lithographie électronique 32

2.3 Réalisation d'un interstice nanométrique 35

2.3.1 L'électromigration 35
2.3.2 Etat de l'art 36
2.3.3 Notre technique 38
2.4 Fabrication d'un transistor à molécule unique 39

3 Résultats expérimentaux **41**
3.1 L'aimant moléculaire $TbPc_2$ 41
3.1.1 Origine du moment magnétique 41
3.1.2 Hamiltonien 42
3.1.3 Mesure de l'aimantation d'une assemblée 46
3.1.4 $TbPc_2$ et la spintronique 47
3.2 Magnétisme et transport 49
3.2.1 Transport à travers un point quantique 49
3.2.2 La configuration directe 51
3.2.3 La configuration indirecte 51
3.2.4 Le couplage magnétisme-transport 52
3.3 Description de notre échantillon 55
3.3.1 Signature en transport 56
3.3.2 Amplitude des sauts de conductance 58
3.3.3 Intensité de l'interaction 59
3.4 Analyse des sauts en conductance 61
3.4.1 Méthode de détection 63
3.4.2 Interprétation physique de Δg 64
3.4.3 Choix du point de fonctionnement 66
3.4.4 Procédure d'alignement 67
3.5 Magnétisme électronique 69
3.5.1 Reconstruction du cycle d'hystérésis 69
3.5.2 Le rôle du champ transverse 71
3.6 Dynamique du spin nucléaire 73
3.6.1 Temps de relaxation 74
3.6.2 Perturbations induites par la mesure 77
3.6.3 Extraction des populations nucléaires 81
3.6.4 Influence de la tension de grille sur la relaxation 81
3.6.5 Détermination de la température nucléaire 83

Conclusion et perspectives **87**

Appendices **92**

A Transport mésoscopique **93**
A.1 Le transistor à électron unique 94
A.1.1 Les capacitances du système 94
A.1.2 L'îlot 96
A.1.3 Les paramètres de couplage tunnel $\gamma_{s/d}$ 97
A.2 La notion de potentiel chimique 98
A.2.1 Définition 99
A.2.2 Les potentiels chimiques de la source et du drain 99
A.2.3 Le potentiel chimique de l'îlot 100
A.3 Le blocage de Coulomb 101
A.3.1 Charge de l'îlot par le drain 101
A.3.2 Charge de l'îlot par la source 103
A.3.3 Condition de circulation du courant 103
A.4 Etats excités et transport 104
A.5 Cotunneling 105
A.6 Effet Kondo 108

B Équation pilote **113**
B.1 Les différents états du système et leur probabilités 113
B.2 Détermination des taux de transfert 114
B.3 Détermination du courant 116

C Dispositif expérimental **119**
C.1 Automate de mesure : ADwin 119
C.2 Le logiciel de commande : NanoQT 121
C.3 Convertisseur courant-tension 122
C.4 Système magnétique 122

D Article Phys. Rev. B : Cotunneling through a magnetic single-molecule transistor based on N@C_{60} **125**

E Article Nature : Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor 131

Introduction

Motivations

L'électronique a pris une place centrale dans la vie de tous les jours. Elle est impliquée dans le moindre de nos gestes : du simple micro-ondes au super calculateur nous donnant la météo de la semaine. A tel point qu'elle offre aujourd'hui un angle d'attaque nouveau jusque dans l'analyse de la société (cf concept de fracture numérique). Cette place centrale oblige les acteurs de cette industrie à relever deux défis majeurs : fabriquer des composants moins chers et plus performants. Pendant longtemps la pierre angulaire de cette course à la performance a été la réduction de la taille des composants jusqu'à atteindre, à l'heure actuelle, des tailles caractéristiques de quelques dizaines de nanomètres. Mais ce paradigme du toujours plus petit a atteint ses limites et la technique impliquée dans la fabrication des dispositifs devrait bientôt marquer le pas. Les performances se gagnent désormais par l'implémentation de nouvelles architectures comme le prouve l'apparition, depuis quelques années déjà, de processeurs multi-coeurs, ou bien encore, par l'amélioration des systèmes d'exploitation afin de tirer parti, de manière efficace, de ces nouvelles architectures. Mais en aucun cas, les solutions proposées ne font appel à de nouveaux concepts de la physique ou bien encore de la chimie. Or, c'est bien de ces deux disciplines que pourraient venir les

prochaines évolutions majeures de l'électronique.

La chimie, tout d'abord, étudie depuis longtemps déjà les phénomènes d'auto-organisation [1, 2]. Ce terme traduit la tendance qu'ont certaines molécules à s'organiser de façon à former des structures complexes, sans intervention extérieure. Cette capacité à l'auto-organisation pourrait être utilisée dans l'avenir pour fabriquer, sans l'usage de techniques lithographiques, des composants micro-électroniques organiques. Ceci est d'autant plus vraisemblable que la chimie organique sait désormais synthétiser des composés conducteurs ou semi-conducteurs, déjà mis en œuvre dans des composants conventionnels tels que les transistors à films fins organiques [3, 4, 5]. Mais l'électronique moléculaire, pour être une candidate sérieuse, doit également offrir la possibilité de fabriquer des composants de spintronique, c'est-à-dire, des composants sensibles au spin des électrons. A l'heure actuelle, ces composants sont au centre des technologies les plus courantes, tels que les disques durs ou bien encore les mémoires magnétiques (MRAM en anglais). La chimie dispose pour cela de molécules possédant des propriétés magnétiques particulières : les aimants moléculaires [6]. Ces derniers pourraient, par exemple, être utilisés pour la fabrication d'électrodes ferromagnétiques organiques, ou bien encore, dans l'implémentation de vannes de spin.

Mais changer les méthodes de fabrication n'est qu'une partie de la solution. Il est également possible d'utiliser les nouveaux concepts issus de la mécanique quantique, comme le montre les résultats d'une discipline relativement récente : l'information quantique. Cette dernière a notamment des implications dans deux domaines de l'informatique moderne : la recherche dans les bases de données (à l'aide de l'algorithme de Grover [7]) et la cryptographie (grâce à l'algorithme de Shor [8] mais également de par les propriétés des observables en mécanique quantique). Les bases de données sont au centre de nombreuses applications et ont à faire face à un nombre toujours plus grand d'informations à traiter. Pour prendre l'exemple du moteur de recherche Google, celui-ci doit traiter les informations extraites de 30 trillions de documents, et ce, à raison de 40000 requêtes par seconde (chiffres de Google en 2012). Et ces chiffres sont en constante hausse et nécessitent donc une puissance de calcul croissante. Une alternative à cette course à la puissance pourrait être trouvée dans la fabrication d'ordinateurs quan-

tiques qui, grace à l'algorithme de Grover, pourraient réduire non seulement la puissance nécessaire mais également la mémoire utilisée. De même, face à la croissance des flux de données, mais aussi de la cybercriminalité, il est devenu primordial de mettre en place des solutions de cryptage efficaces. C'est à cette tâche que se sont attelés les spécialistes de ce que l'on appelle la cryptographie quantique. Le concept de réduction du paquet d'onde, par exemple, pourrait jouer un rôle central dans la détection d'interception, par un tiers, d'un signal envoyé [9].

Pour rendre cette révolution possible, il faut pouvoir stocker et manipuler les données à l'aide de bits quantiques ou qbits. De nombreux objets physiques peuvent implémenter ces fameux qbits au sein des laboratoires, mais lorsque l'on songe à une application à plus grande échelle, la liste des candidats diminue de façon significative. Les aimants moléculaires sont des prétendants sérieux à la fabrication de cette nouvelle électronique [10, 11]. Comme nous le détaillerons dans la suite, ils peuvent faire l'objet d'une approche "*Bottom-Up*", c'est-à-dire, s'appuyant sur l'auto-organisation de la matière. En outre, ils possèdent un moment magnétique dont l'orientation permettrait de coder l'information binaire, comme c'est déjà le cas dans les disques durs par exemple. Enfin, les aimants moléculaires constituent des systèmes quantiques susceptibles d'être manipulés et pourraient donc être utilisés en tant que qbits [12, 13, 14].

Les travaux que nous allons présenter dans la suite tentent de répondre aux problématiques que nous venons d'évoquer en montrant qu'une spintronique moléculaire est possible. Cette dernière permettrait d'utiliser les molécules aimants comme des qbits en utilisant non seulement le moment magnétique électronique comme support de l'information, mais également le spin nucléaire. Cette dernière possibilité rend les aimants moléculaires d'autant plus attractifs que le spin nucléaire a été présenté comme composant de base idéal à l'informatique quantique [15, 8, 16].

Plan de thèse

Nous commencerons, dans le premier chapitre, par dresser un rapide aperçu de la spintronique et de l'électronique organique, soulignant les problématiques inhérentes à chacun de ces domaines. Nous discuterons ensuite du magnétisme moléculaire et des synergies possible avec l'électronique, aboutissant à la spintronique moléculaire. Nous continuerons par une brève histoire de l'électronique moléculaire avec la réalisation du premier transistor à molécule, puis nous présenterons les évolutions ayant conduit à la réalisation du premier dispositif de spintronique moléculaire à l'échelle d'une molécule unique. Enfin, nous retracerons les évolutions de cette thématique au sein de notre groupe pour conclure en évoquant les tout derniers résultats obtenus.

Dans une deuxième partie, nous décrirons les techniques de fabrication nous permettant d'obtenir un transistor à molécule unique. Nous insisterons tout d'abord sur la nécessité de disposer d'une bonne grille, en soulignant les critères importants et les techniques de fabrication permettant de les remplir. Nous détaillerons ensuite la fabrication des nanofils d'or ainsi que la technique d'électromigration permettant d'obtenir nos nano-cassures. Nous terminerons par une brève présentation de notre technique de dépôt de molécules et une description succincte de la première caractérisation électrique.

Enfin dans le dernier chapitre, nous exposerons l'ensemble de nos résultats expérimentaux. Nous détaillerons dans un premier temps ce qui fait du terbium un candidat idéal aux applications de spintronique moléculaire et nous décrirons ses principales propriétés magnétiques. Nous analyserons ensuite les différents mécanismes susceptibles de coupler le transport électronique au magnétisme moléculaire, en envisageant deux configurations : l'une directe et l'autre indirecte. Puis nous nous intéresserons aux propriétés électroniques de notre transistor. En particulier, nous extrairons de cette analyse l'intensité et la nature de l'interaction entre les électrons donnant naissance au courant mesuré et le moment magnétique moléculaire. Ensuite, nous analyserons plus finement les sauts de conductance différentielle associés au retournement de l'aimantation. Nous détaillerons tout d'abord notre procédure de détection et d'analyse des sauts de conductance. Nous montrerons qu'ils permettent, par une analyse de leur position en champ magnétique, de mesurer indirectement

l'état du spin nucléaire du terbium. En outre, nous utiliserons l'hystérésis en conductance induite par le couplage magnéto-transport pour identifier les différents axes de notre molécule aimant. Puis nous nous intéresserons au magnétisme électronique de l'aimant moléculaire $TbPc_2$ en insistant sur le rôle central du champ transverse dans nos mesures. Enfin, nous analyserons en détail la dynamique du magnétisme nucléaire. En particulier, nous mettrons en évidence un temps de vie des états nucléaires de près de dix secondes, ainsi que l'aspect non-destructif de notre technique de mesure. Nous démontrerons également que cette dynamique est fortement influencée par l'environnement électrostatique de notre système. Enfin, part une analyse des populations nucléaires nous mettrons en évidence la bonne thermalisation de ce dernier malgré le courant électrique traversant notre transistor.

CHAPITRE 1

Spintronique moléculaire

1.1 Spintronique et Électronique moléculaire

La micro-électronique a su évoluer au gré des développements scientifiques. Elle a, tout d'abord, su tirer avantage des travaux sur la magnétorésistance géante au travers d'une nouvelle discipline : la spintronique. Pendant presque deux décennies, celle-ci a permis d'améliorer, de plusieurs ordres grandeurs, les capacités de stockage des composants électroniques. Plus récemment, le développement de molécules organiques semi-conductrices [17, 3, 4] a poussé, encore une fois, l'électronique dans une nouvelle voie : celle de l'électronique organique.

1.1.1 La spintronique

La spintronique est une branche de l'électronique où, en plus de la charge, le degré de liberté du spin de l'électron est utilisé. Elle est notamment à l'origine des avancés technologiques les plus récentes, telles que la MRAM (Magnetic Random Access Memory), ou bien encore, les têtes de lecture des disques durs (cf Fig.1.1.**b**). Mais le dispositif le plus célèbre, à la base des technologies précédemment citées, reste sans doute la vanne de spin. Celle-ci

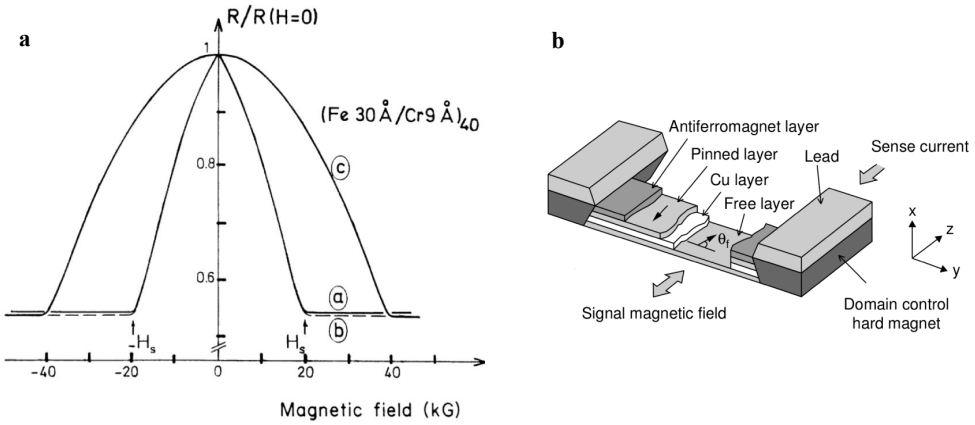

FIGURE 1.1 – **a** : mesure de la résistance d'une vanne de spin mettant en évidence la magnéto-résistance géante (extrait de [18]). **b** : Schéma d'une tête de lecture de disque dur, dont le fonctionnement est basé sur le phénomène de magnéto-résistance (extrait de [20]).

permet de filtrer les électrons en fonction de l'orientation de leur spin (soit *up*, soit *down*), autorisant un couplage direct entre magnétisme et courant électrique. La découverte du phénomène de magnéto-résistance géante (cf Fig.1.1.**a**), à l'origine de ce filtrage, a d'ailleurs value à ses découvreurs, Albert Fert [18] et Peter Grünberg [19], le prix Nobel de Physique en 2007.

La spintronique, dans ses applications, reste cependant cantonnée au stockage de l'information [21]. Des propositions de transistors de spin, directement commandés par le spin électronique, ont pourtant été faites [22], et certains dispositifs ont également été réalisés [23, 24]. Mais de tels systèmes n'ont pas, pour l'instant, quitté les laboratoires.

De plus, elle se heurte aux défis de la miniaturisation, qui ne lui sont pas spécifiques, mais qui se posent à l'ensemble de l'électronique. Le salut des futurs dispositifs pourrait bien se trouver dans l'électronique organique.

1.1.2 L'électronique organique

Devant le besoin toujours plus grand de miniaturisation des dispositifs, les chercheurs et les industriels se sont vite rendu compte des limites des techniques de fabrication traditionnelles. Elles consistent à graver, au sein d'un matériau massif, les structures nanométriques nécessaires à la production de

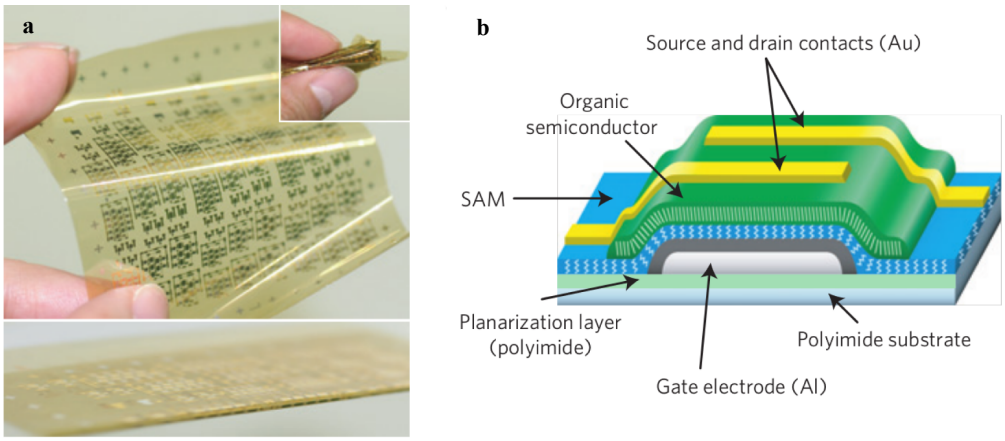

FIGURE 1.2 – **a** : Photographie d'un substrat de polymide contenant des transistors organiques. **b** : Vue en coupe d'un transistor organique (figure extraite de [25]).

l'électronique actuelle. C'est l'approche dite"*Top-Down*".

Devant les progrès récents de la chimie organique, une seconde solution est apparue, faisant appel à cette dernière pour produire les objets de petite taille, et les disposer de manière contrôlée : c'est l'approche dite "*Bottom-Up*". Dans cette approche, deux caractéristiques des molécules sont exploitées : leur capacité à s'auto-assembler, c'est-à-dire à adopter une configuration précise, "programmée" à travers les ligands ; et la possibilité de fabriquer des milliards de molécules parfaitement identiques, avec une grande pureté.

L'histoire de l'électronique moléculaire est cependant relativement récente. Comme le rappelle G. Horowitz dans [5], l'industrie s'est finalement intéressée à ce domaine de l'électronique, lorsque les semi-conducteurs organiques sont devenus plus performants, en terme de mobilité électronique, que le silicium amorphe [4].

Depuis, de nombreux dispositifs issus de l'électronique moléculaire ont vu le jour, comme les transistors à base de films fins organiques (ou OFTFs - cf Fig.1.2). Mais aucune application n'a, pour le moment, tiré partie de la taille nanométrique des molécules, et la route est encore longue avant l'obtention de dispositifs commerciaux, ne mettant en jeux que quelques molécules, voire une seule.

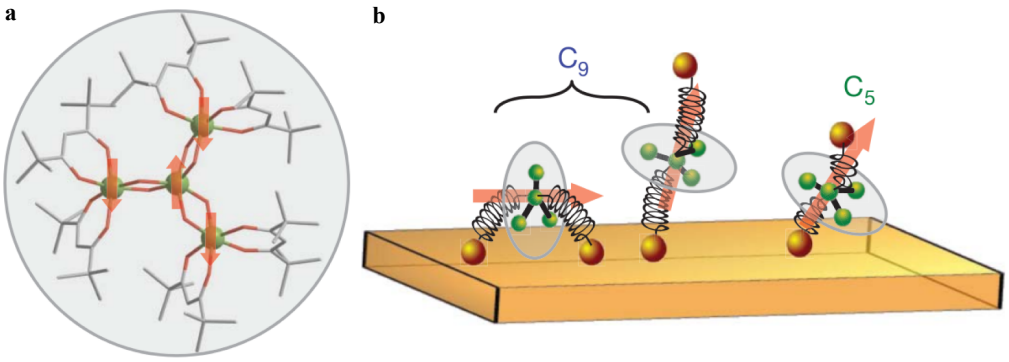

FIGURE 1.3 – **a** : Structure du *cluster* de Fe_4. **b** : Représentation des différents modes d'ancrage, correspondant à différentes orientations de l'axe facile (extrait de [26]).

Comme le souligne les auteurs de [6], une conséquence plus inattendue du développement de l'électronique moléculaire, est d'avoir participé à l'essor du magnétisme moléculaire, domaine que nous allons aborder maintenant.

1.2 Le magnétisme moléculaire

L'intérêt réciproque entre l'électronique organique et le magnétisme moléculaire, réside dans le fait que les aimants moléculaires sont de très bons candidats pour la réalisation de dispositifs de spintronique [10, 11].

La première raison, déjà évoquée, est la possibilité qu'ils offrent d'implémenter une approche "*Bottom-Up*". Notamment, par l'ajout de ligand, les molécules peuvent s'auto-assembler pour former des structures parfois complexes, sans la mise en œuvre de techniques lithographiques conventionnelles. Par exemple, l'équipe de Roberta Sessoli a récemment montré qu'il était possible de contrôler la direction préférentielle de l'aimantation adoptée par les SMMs, une fois ces deniers déposés sur une surface d'or, par le choix de ligands adaptés. A l'aide du système obtenu, elle a également mis en évidence le retournement de l'aimantation de la molécule de Fe_4 [26] (cf Fig.1.3).

Par ailleurs, les aimants moléculaires, de par leur taille, représentent la

solution de stockage ultime. L'information pourrait être codée par l'orientation de leur moment magnétique, extrêmement stable à basse température, accroissant ainsi la capacité de stockage informatique.

En outre, il est possible de rendre leur magnétisme dépendant de stimulus extérieurs tels que la lumière, ou bien encore la chaleur. De telles propriétés pourraient être mises en œuvre dans la fabrication de détecteurs, de mémoires, ou bien encore, dans la conception de dispositifs opto-électroniques [11].

Cependant, l'électronique conventionnelle n'est pas la seule possibilité d'application. En effet, le magnétisme moléculaire est régie par les lois de la mécanique quantique. A ce titre, les molécules aimants pourraient être utilisées pour implémenter les fameux bits quantiques, ou qbits, dans le cadre de l'information quantique. C'est notamment à l'investigation de ces propriétés quantiques que se consacre l'étude du magnétisme moléculaire.

Essayer de dresser un panel complet du magnétisme moléculaire est un travail complexe, auquel je ne m'attacherai pas ici. Pour cela, je renvois le lecteur à [6] et son excellente introduction. Je ne vais souligner ici que quelques étapes présentant certains des phénomènes physiques majeurs mis en évidence dans les aimants moléculaires.

La première mesure d'un effet quantique sur un aimant moléculaire (SMM ou Single Molecular Magnet) a été obtenue en 1995 à partir d'un échantillon de poudre d'une molécule maintenant bien connue : le $Mn_{12}Ac$ [27]. Quelques temps plus tard, cette mesure était confirmée à l'aide d'un cristal moléculaire de $Mn_{12}Ac$ [28]. Ce phénomène quantique est connu sous le nom de retournement de l'aimantation par effet tunnel (ou QTM - Quantum Tunneling of the Magnetization). Celui-ci correspond au retournement de l'aimantation d'une molécule malgré la présence d'une barrière de potentiel entre les deux orientations opposées (cf Fig.1.4.**a**). Ceci n'est possible que lorsque deux états du système, situés de part et d'autre du puits de potentiel, sont amenés en résonance à l'aide d'un champ magnétique. Le phénomène de QTM ne peut se faire que pour des valeurs de champ magnétique bien précises, donnant lieux à des mesures de cycles d'hystérésis présentant des marches (cf Fig.1.4.**b**).

Trois ans plus tard, Wolfgang Wernsdorfer et Roberta Sessoli mettaient en évidence une oscillation dans les probabilités de retournement par QTM,

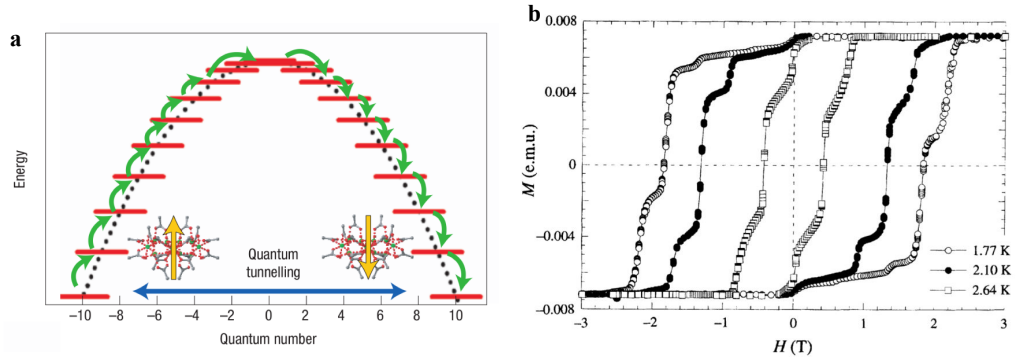

FIGURE 1.4 – **a** : échelle des énergies des différents états de spin pour un spin $S = 10$. Le renversement peut s'effectuer par effet tunnel (QTM - Quantum Tunneling of the Magnetization) lorsqu'un des niveaux dans le premier puits est en résonance avec un niveau dans le second (flèche bleue). L'aimantation peut également "monter" l'échelle des énergies par l'absorption de phonons, pour ensuite redescendre dans le second puits en émettant des phonons (flèche verte) (extrait de [10]).**b** : Première mesure du phénomène de QTM sur un cristal moléculaire de $Mn_{12}Ac$, mettant en évidence la structure en marche associée au retournement par effet tunnel (extrait de [28]).

due à un effet quantique d'interférence semblable à la phase de Berry [29]. Dans ce phénomène, les interférences se font entre le différents "chemins" que l'aimantation peut prendre sur la sphère de Bloch lors de son renversement. Ceci se traduit par une variation dans les probabilités de retournement, et donc, par une modulation de la hauteur des marches associés au QTM.

Mais l'étude du magnétisme moléculaire ne s'arrête pas au moment magnétique électronique. Il peut également mettre en jeu le magnétisme nucléaire au travers du couplage hyperfin. Ceci rend les aimants moléculaires possédant des propriétés liées au spin nucléaire très attractifs, d'autant que de nombreuses études présentent ce dernier comme un qbit idéal, dans le cadre de l'information quantique [15, 8, 16]. C'est ainsi que la structure hyperfine de certains terres rares a pu être explorée. En effet, la position en champ des retournements par QTM peut être, dans certains cas, fortement influencée par l'état du spin nucléaire. Le $TbPc_2$ a notamment été caractérisé en détail à l'aide de la technique micro-SQUID, et les paramètres du couplage hyperfin ont pu être extraits de la mesure de l'aimantation d'un cristal

moléculaire [30]. D'autres noyaux de terres rares ont également été analysés avec succès, à l'aide d'une structure moléculaire identique [31].

Les implications de ces travaux dans le domaine de l'électronique organique n'ont pas laissé la communauté du magnétisme indifférente, et la question de l'interaction entre aimant moléculaire et surface métallique s'est rapidement posée. Une étude portant sur une molécule de Mn_{12} déposée sur une surface d'or a été réalisée en 2008 [32] en combinant différents moyens d'analyse (XAS et XMCD). Elle conclue que la structure de l'aimant moléculaire est modifiée lorsque ce dernier est déposé sur une surface, et que le magnétisme est également affecté. Cette fragilité a été confirmée par une seconde étude [33], soulignant l'importance du choix du SMM pour les applications de spintronique moléculaire.

Toutefois, une meilleure compréhension du magnétisme moléculaire, et de ses interactions avec l'environnement, passe par le développement de la spintronique moléculaire, seul moyen d'investigation à l'échelle de la molécule unique. C'est donc également dans cette voie que se sont engagés à la fois les chimistes et les physiciens.

1.3 La spintronique moléculaire

La spintronique moléculaire a pour but de combiner les techniques de la spintronique avec les nouveaux développements de l'électronique moléculaire et de la chimie, afin de produire de nouveaux dispositifs. Ces derniers seraient susceptibles de compléter, ou éventuellement remplacer, les technologies tout semi-conducteur déjà existantes. Cette discipline a connu une évolution rapide ces dernières années, bénéficiant des dernières avancées en matière de lithographie, mais aussi de la mise en synergie du travail des physiciens et des chimistes.

Dans ce paragraphe, je ne présenterai bien sûr qu'une petite partie des nombreux travaux effectués dans le domaine. Ceci ne constitue, en aucun cas, une liste exhaustive des expériences réalisées, ni même une sélection des travaux les plus importants. Cependant, elle permettra au lecteur, je l'espère, de situer nos recherches par rapport à celles en cours dans d'autres laboratoires. De plus, je me limiterai ici aux dispositifs ne comportant qu'un

nombre limité de molécules, de l'ordre de l'unité, généralement utilisés dans les laboratoires de recherche fondamentale.

1.3.1 État de l'art

Du premier transistor moléculaire...

La première expérience de mesure de courant à travers une molécule unique a été réalisée en 1995 à l'aide d'un microscope à effet tunnel [34] (ou STM). Il s'agissait de mesurer la résistance à travers une molécule de C_{60} déposée sur une surface d'or. Il n'était pas question d'obtenir un transistor, puisque seul deux terminaux étaient présents à savoir, la surface conductrice et la pointe du STM (cf Fig.1.5.**d**).

Cette expérience, et celles qui ont suivies, ont encouragé le développement de nouvelles techniques permettant de piéger une molécule unique dans un dispositif de mesure. C'est ainsi qu'est apparu la technique dite de "break junction" [35]. Elle consiste à suspendre un fin pont métallique déposé sur un substrat flexible, puis à plier le support jusqu'à obtenir une cassure (cf Fig.1.5.**c**). La taille de celle-ci peut être ensuite modulée en faisant varier la courbure imposée à l'échantillon. A l'aide de ce dispositif, Reed *et al.* ont pu mesurer, en 1997, des molécules de benzene-1,4-dithiol et étudier l'influence du couplage entre les électrodes et la molécule, sur la conductance mesurée [36]. Cette technique présente cependant l'inconvénient de ne pas pouvoir disposer d'une grille locale permettant de moduler le potentiel de la molécule.

Pour pallier à cet inconvénient, il a fallu attendre encore trois ans et la réalisation du premier transistor à molécule unique [39]. Celui-ci consistait en une molécule de C_{60} piégée entre deux électrodes d'or déposées sur une grille. Ce dispositif a été obtenu en utilisant un phénomène bien connu des micro-électroniciens, puisqu'à l'origine de nombreuses défaillances dans les dispositifs électroniques [40, 41] : l'électromigration (cf Fig.1.5.**a**). Nous présenterons cette dernière en détail dans le chapitre consacré à la fabrication de notre échantillon. L'expérience menée sur ce premier transistor moléculaire, avait mis en évidence le couplage entre les modes de vibrations moléculaires et les caractéristiques de transport électronique. De plus, la grille

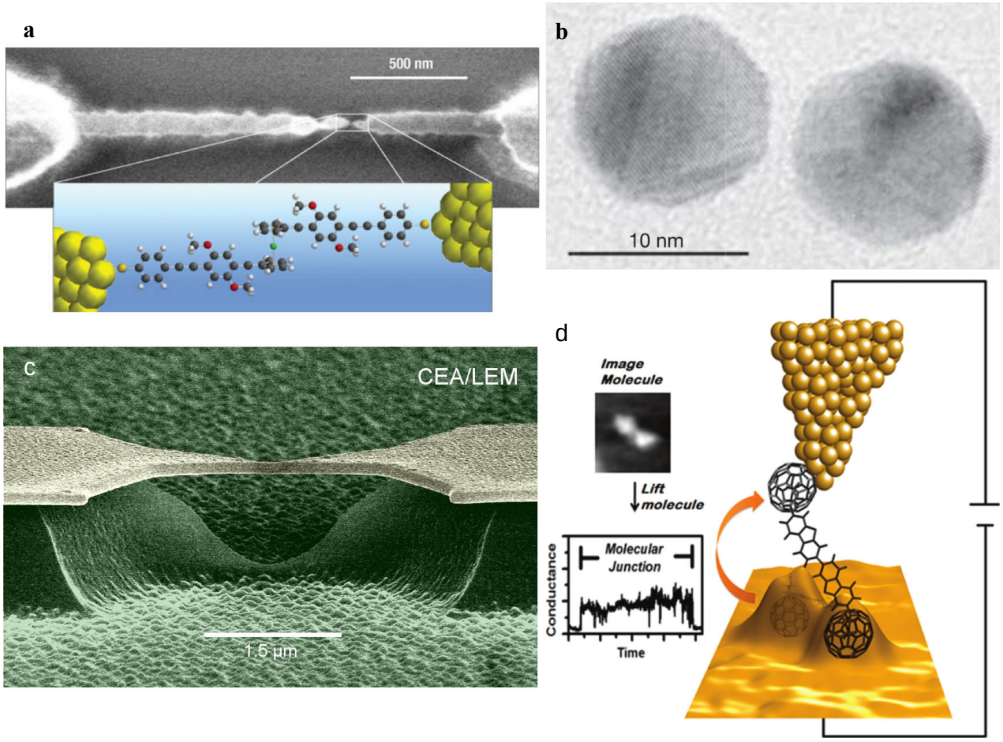

FIGURE 1.5 – **a** : image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une jonction moléculaire obtenue par technique d'électromigration, ainsi que la vue d'artiste correspondante (extrait du site WEB de l'université de Tel Aviv). **b** : image par microscopie électronique à transmission (TEM) d'un dimer, à base de BDMT (1,4- benzenedimethanethiol), constitué par deux billes d'or de $10\,nm$. Le nanomètre qui sépare les deux billes correspond approximativement à la taille de la molécule de BDMT ($0.9\,nm$).(Figure extraite de [37]). **c** : image par microscopie électronique à balayage d'une jonction à cassure (image CEA/LEM). **d** : image d'artiste d'une mesure STM (extrait de [38]).

se révélait suffisamment efficace pour modifier l'état de charge de la molécule de C_{60}, permettant d'obtenir les premiers diamants de Coulomb associés à une molécule unique.

Une étape supplémentaire a été franchie par le groupe de A. Yacoby [37] (cf Fig.1.5.**b**). Ils ont mis au point la première approche réellement "*Bottom-Up*" en attachant chimiquement une molécule à deux billes d'or de quelques nanomètres, pour venir ensuite contacter ces dernières à l'aide de deux électrodes. À ma connaissance, cette technique n'a été réutilisée qu'une seule fois depuis [42]. Elle illustre néanmoins le rôle central que pourrait jouer la fonctionnalisation, dans une approche entièrement "*Bottom-Up*".

Cependant, dans la grande majorité de ces dispositifs, aucune propriété propre aux molécules n'est utilisée, et le seul spin en jeu dans les phénomènes observés reste celui de l'électron. Hors, l'avantage principal des molécules, outre leur taille, provient des différentes propriétés, notamment magnétiques, que la chimie moderne peut leur conférer.

À la spintronique moléculaire

L'année 2006 a vu paraître les deux premières expériences visant à insérer des aimants moléculaires au sein d'un interstice nanométrique, afin d'obtenir les premiers dispositifs de spintronique moléculaire [43, 44] (cf Fig.1.6). La première a été publiée par le groupe de H.S.J. van der Zant et la seconde par le groupe de D.C. Ralph, et portaient toutes deux sur l'étude d'un aimant moléculaire bien connu : le Mn_{12}. Un des aspects intéressants de ces expériences, outre le magnétisme de la molécule, est la fonctionnalisation de cette dernière à l'aide de groupes thiols, afin de favoriser le couplage avec les électrodes d'or. Il illustre, encore une fois, la souplesse de la chimie et la possibilité qu'elle offre de fabriquer des molécules faites sur mesure, afin de faciliter certaines configurations ou certains comportements (ici une forte affinité avec l'or). Cependant, les mesures en transport, bien que montrant une dépendance en champ magnétique complexe, et des signes de conductance différentielle négative, n'ont pas permis de confirmer, de façon certaine, s'il s'agissait bien d'une molécule de Mn_{12} ; ni même de savoir si les propriétés magnétiques de cette dernière avait été conservées durant la fabrication. Le

groupe de D.C. Ralph conclue d'ailleurs ses travaux par la phrase suivante : "*We find significant variations between devices, indicating that the sample fabrication process and the device environment may affect our molecules*".

La première expérience réellement convaincante de transistors moléculaires mettant en jeu une molécule magnétique, a été réalisée en 2008 dans le groupe de D.C. Ralph [45]. Toujours avec la technique d'électromigration, son équipe avait produit un transistor à base de $N@C_{60}$. Elle avait alors pu mettre en évidence, à travers des mesures en transport, le magnétisme lié à l'atome d'azote de spin S=3/2, et remonter au couplage entre ce dernier et les électrons de la cage de C_{60}. Il s'agit, à mes yeux, du premier dispositif que l'on peut qualifier de spintronique moléculaire à l'échelle de la molécule unique. En effet, les propriétés magnétiques de la molécule isolée se retrouvent, de façon non-équivoque, dans les mesures en transport. Ce n'est d'ailleurs pas surprenant car, fort de leur expérience avec le Mn_{12}, les auteurs avaient choisi le $N@C_{60}$ pour la robustesse de sa structure et de ses propriétés magnétiques, comme ils le précisent dans leur papier. Cependant, bien qu'ayant un moment magnétique, cette dernière n'appartient pas à la catégorie des aimants moléculaires. En effet, elle ne possède pas d'anisotropie dans l'orientation de son moment magnétique. Il est donc impossible d'observer dans cette molécule, les phénomènes quantiques présentés dans le cadre du magnétisme moléculaire.

Loin d'être des échecs, ces différents travaux ont fournis un apport important au reste de la communauté, notamment concernant les critères essentiels que doivent remplir les aimants moléculaires susceptibles d'être étudiés par les techniques expérimentales actuelles. Je détaillerai ces différents critères lorsque j'introduirai le Terbium double-Decker.

1.3.2 La spintronique dans notre groupe

Le groupe au sein duquel j'ai effectué ma thèse a une culture ancrée dans le nano-magnétisme et le magnétisme moléculaire. Une bonne partie des efforts de la fin des années 1990 et du début des années 2000 a été consacré à l'analyse et la caractérisation de systèmes magnétiques allant de la nanoparticule au cristal moléculaire et plus récemment, l'aimant moléculaire

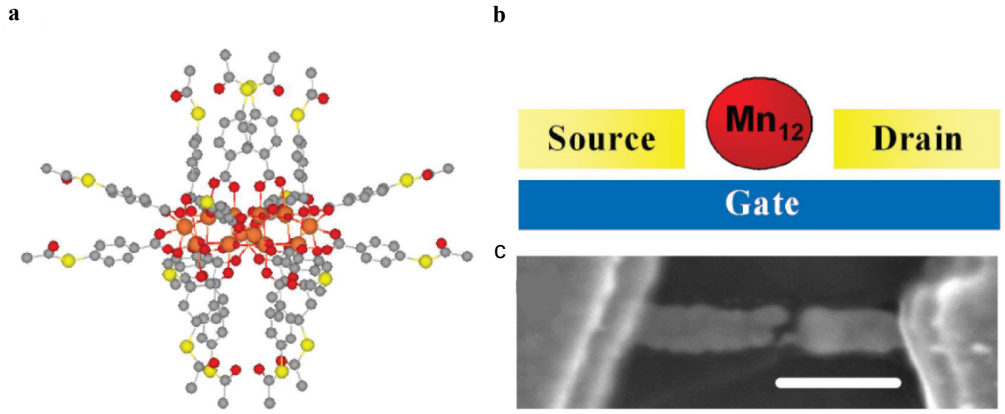

FIGURE 1.6 – **a** : structure du Mn_{12} entouré de ligands thiols favorisant l'ancrage. **b** : Représentation schématique de la molécule de Mn_{12} piégée entre les électrodes. **c** : image de la jonction électromigrée obtenue par microscopie électronique à balayage. Le trait blanc correspond à 200 nm. (extrait de [43]).

isolé et le spin nucléaire unique. A chaque échelle de moment magnétique correspond un dispositif de mesure, et assez logiquement, plus le moment magnétique à mesurer est faible, plus le détecteur est petit. Cette tendance est bien représentée dans la Fig.1.7. Pour des particules macroscopiques, l'usage d'un SQUID est suffisant. Lorsque l'on veut caractériser des particules magnétiques de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre ou bien encore un cristal moléculaire, correspondant à des moments magnétiques de l'ordre de quelques milliers de magnéton de Bohr (ou μ_B), l'usage d'un détecteur aussi sensible qu'un micro-SQUID est indispensable.

Lorsque le moment magnétique à détecter devient très petit, de l'ordre de μ_B, comme pour une molécule par exemple, il n'est plus vraiment possible de faire la distinction entre le détecteur et l'objet à mesurer. Il faut alors songer à fabriquer un dispositif électronique dont le fonctionnement même est influencé par le magnétisme de l'un de ses composants. Autrement dit, il faut faire appel à la spintronique moléculaire.

C'est dans ce cadre que se sont effectués les travaux conduisant à la fabrication du premier nano-SQUID en 2006 [46], dont les deux liens faibles supraconducteurs sont constitués par un nanotube. Ce dernier a notamment permis d'étudier l'effet Kondo dans les jonctions Josephson, et de mettre en évidence

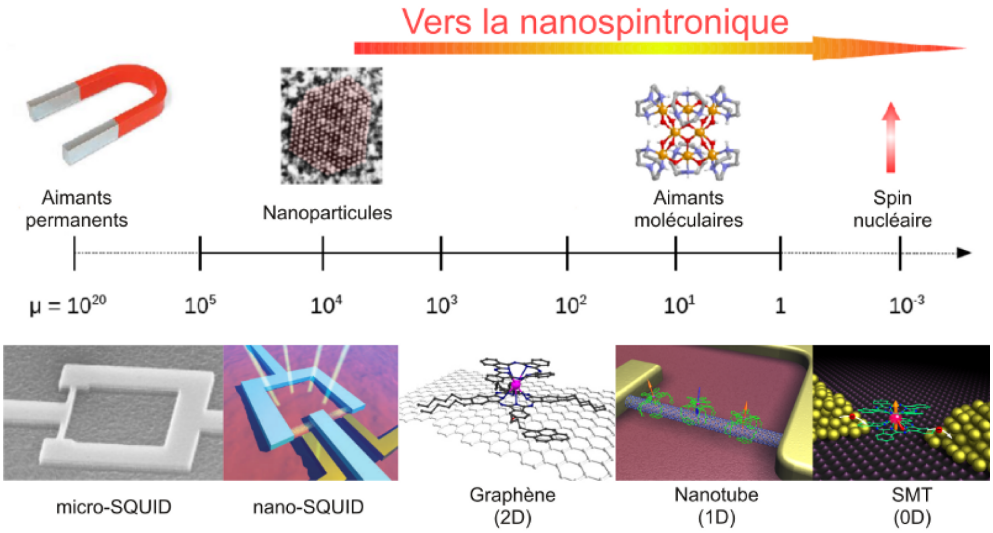

FIGURE 1.7 – Évolution des dispositifs de détection en fonction de l'intensité du moment magnétique à mesurer.

une transition $0-\pi$. Une seconde stratégie, consistant à remplir un nanotube de carbone avec des nanoparticules magnétiques, a permis de mesurer en transport, pour la première fois, une astroide de Stoner–Wohlfarth [47].

La thématique des nanotubes ne s'est pas arrêtée aux nanoparticules, et de nouveaux dispositifs à base d'aimants moléculaires ont été développés. Ils ont donné des résultats encourageants comme dans le cas de la vanne de spin obtenue par Matias Urdampilleta [48]. Dans son expérience, un tube a été relié à deux électrodes, une grille permettant de faire varier son potentiel. Un solution contenant des molécules de $TbPc_2$ a ensuite été déposée, puis l'échantillon a été disposé dans un réfrigérateur à dilution. Les résultats ont mis en évidence un comportement de type vanne de spin, et une analyse fine des mesures a permis de déterminer que les rôles de polariseur et d'analyseur étaient joués par deux aimants moléculaires. Il s'agit là du premier dispositif de spintronique moléculaire mettant en jeux des aimants moléculaires. Il est assez amusant de constater que le premier dispositif qui a permis de mettre la spintronique sur le devant de la scène, soit également le premier a être réalisé en spintronique moléculaire.

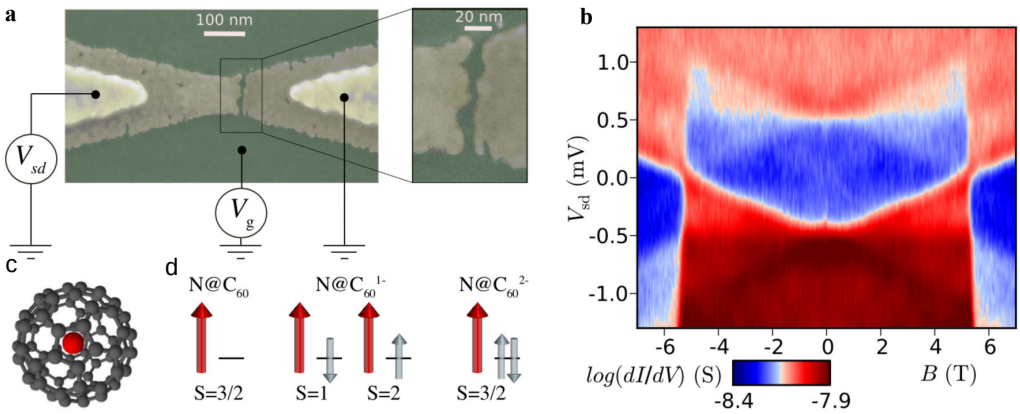

FIGURE 1.8 – **a** : image obtenue par microscopie électronique à balayage illustrant la géométrie d'un transistor moléculaire obtenu par électromigration. **b** : spectroscopie en cotunneling obtenue en mesurant la conductance différentielle de l'échantillon en fonction de la tension source-drain V_{ds} et du champ magnétique B pour une tension de grille V_{g} fixée. **c** : vue d'artiste de la molécule de N@C_{60}. **d** : configuration magnétique de cette dernière en fonction de son état de charge (extrait de [49]).

En parallèle, et en collaboration avec l'Université et l'Institut de nanosciences de Modène, un dispositif hybride graphène-SMM a été mis au point. Celui-ci a été obtenu en gravant au sein d'une feuille de graphène, par lithographie électronique, une nanoconstriction. Ensuite, une solution contenant des molécules de $TbPc_2$ a été déposée [50]. Le système hybride ainsi obtenu a permis de mettre en évidence la signature d'un aimant moléculaire à l'aide d'une mesure en conductance du système.

Afin d'améliorer encore la sensibilité de nos dispositifs, nous nous sommes intéressés à la fabrication de transistors à molécule unique. Pour cela, notre groupe a développé, à partir des travaux de H. Park [51], sa propre technique d'électromigration (cf Fig.1.8.**a**) basée sur une boucle de contre-réaction rapide. Ces travaux ont d'abord permis la réalisation d'un transistor moléculaire à base de C_{60}. Celui-ci à conduit à l'observation de nombreux phénomènes quantiques tels que l'effet Kondo sous-écranté [52] ou bien encore la transition de phase quantique [53]. Puis, en collaboration avec W. Harneit, nous avons étudié la molécule de N@C_{60} [49] (cf Fig.1.8.**c**). Les différentes configurations magnétiques (cf Fig.1.8.**d**) ont pu être mesurées en tunneling

séquentiel et en cotunneling (cf Fig.1.8.**b**), confirmant les résultats obtenus quelques temps plus tôt par D.C. Raplh. L'ensemble de ces travaux peut être trouvé dans la thèse de Nicolas Roch [54].

Cette analyse nous a également permis d'identifier les faiblesses de notre dispositif expérimental. Il nous fallait ajouter deux axes magnétiques pour explorer les trois directions de l'espace, mais également être capable de balayer le champ beaucoup plus rapidement : avec des vitesses de plusieurs centaines de milli-Tesla par seconde. Fort de l'expérience du groupe dans le domaine du nanomagnétisme, un dispositif mettant en jeux deux bobines de faible inductance et un système de dilution rotative a été développé rapidement au sein du laboratoire. Ce dispositif a permis d'obtenir les résultats que je vais vous présenter dans cette thèse.

CHAPITRE 2

Fabrication d'un transistor moléculaire

Afin de caractériser un aimant moléculaire unique, nous avons décidé de l'intégrer dans un dispositif à trois terminaux, c'est-à-dire, fabriquer un transistor à molécule unique (SMT - Single Molecule Transistor). Du fait de la petite taille de ces dernières ($1\,nm$ environ), il est impossible de faire appel à des techniques lithographiques classiques. Nous avons déjà abordé les différentes solutions développées dans le cadre de la spintronique. Nous avons fait le choix d'utiliser la technique d'électromigration développé par H. Park *et al.* [51] avec quelques adaptations.

Deux éléments sont prépondérants dans la qualité d'un SMT : l'efficacité de la grille et la bonne qualité des interstices. Nous présenterons dans une première partie les différentes étapes nous permettant d'obtenir une grille efficace, après avoir défini les critères définissant cette efficacité. Ensuite, nous montrerons comment il est possible, en utilisant le phénomène d'électromigration, de produire des interstices nanométriques. Nous verrons enfin la technique de dépôt des molécules ainsi que les premières étapes de caractérisation électrique des dispositifs obtenus.

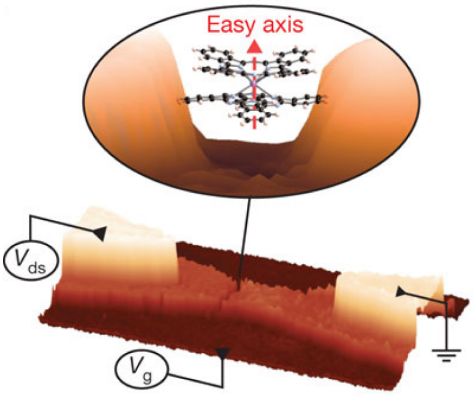

FIGURE 2.1 – Extrapolation 3D d'une image obtenue par microscopie électronique à balayage. Elle correspond à la structure finale que l'on souhaite obtenir : les électrodes de source et de drain, l'électrode de grille, ainsi qu'un interstice nanométrique dans lequel une molécule est piégée (extrait de [55]).

2.1 Réalisation d'une grille locale

La grille est un élément essentiel du transistor et c'est également vrai d'un transistor moléculaire [56, 57]. Dans ce dernier cas, elle permet notamment de moduler le potentiel chimique de la molécule allant jusqu'à modifier son état de charge [58, 59, 60] (cf annexe sur le transport mésoscopique). Elle permet également de contrôler la conductance du système (avec le concours de la tension source-drain), et donc de choisir des points de fonctionnement adaptés. Nous détaillerons ce dernier point dans le chapitre résultat.

L'efficacité intrinsèque d'une grille peut être résumée en un seul critère : la charge induite. Celle-ci s'exprime simplement par $Q = CV_g^{max}$ où Q est le charge induite et C est la capacité associée à la grille, V_g^{max} étant la tension maximale applicable à la grille. Elle dépend essentiellement de trois paramètres physiques : le champ électrique maximum applicable, l'épaisseur et la permittivité de l'oxyde [61].

Outre les paramètres que l'on vient de voir, il existe plusieurs géométries de grille susceptibles d'avoir une influence sur l'efficacité de cette dernière. On peut identifier trois géométries : la grille au-dessus ou "*top-gate*", la grille latérale et la grille arrière ou "*back-gate*".

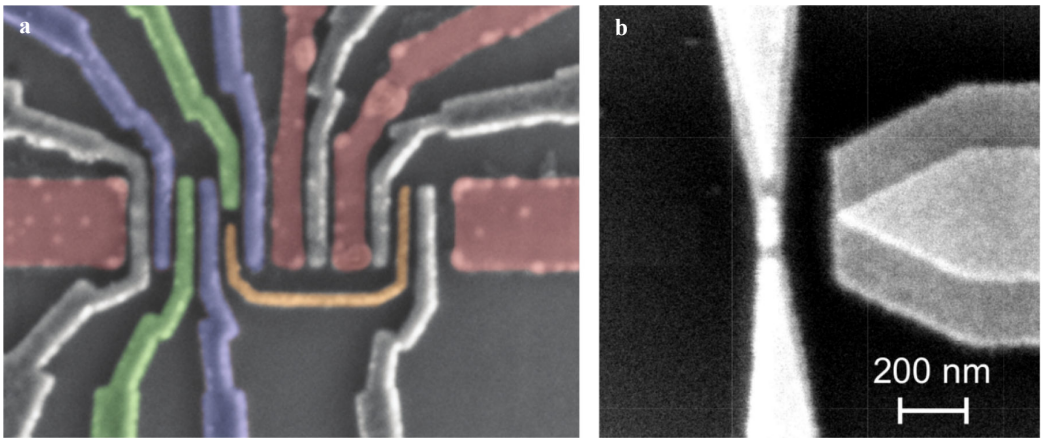

FIGURE 2.2 – Images obtenues par microscopie électronique à balayage. **a** : nanotube sur lequel on est venu positionner 9 grilles afin de réaliser un double point quantique ainsi qu'un détecteur de charge (extrait de [63]). **b** : configuration en grille latérale réalisée dans la cadre de jonctions électromigrées (extrait de [62]).

2.1.1 Les différentes géométries

Je ne donnerai ici qu'une rapide présentation des différentes grilles existantes. Une comparaison plus détaillée entre ces différentes géométries est disponible dans la thèse d'Aurore Mangin [62].

La "top-gate"

Cette configuration est utilisée dans le cas des transistors à effet de champ conventionnels. On la retrouve également dans les dispositifs expérimentaux faisant appel à des nanofils [64] ou bien encore à des nanotubes [65] (cf Fig.2.2.**a**). Elle a également pu être implémentée dans le cas de nanotubes suspendus donnant des résultats plus que convaincants [66].

Cette configuration est cependant difficilement compatible avec l'électromigration. En effet, celle-ci est effectuée après les étapes de lithographie, ce qui serait impossible si le fil d'or était recouvert par une grille. Pour produire une grille compatible avec l'électromigration, il faut se tourner vers d'autres géométries comme la configuration latérale.

La grille latérale

Cette configuration consiste à placer la grille latéralement vis-à-vis de l'interstice obtenu par électromigration [67] (cf Fig.2.2.**b**). Accompagnée d'une grille arrière, elle permet d'avoir deux moyens d'action sur le potentiel chimique de la molécule située dans la gap.

Il est en revanche très difficile de contrôler précisément la position de cette grille, et elle se trouve donc souvent située à plusieurs dizaines de nanomètres du gap. De plus, le rôle de l'oxyde est dans ce cas joué par l'air, qui possède une permittivité proche de l'unité. Cette configuration abouti donc, de manière générale, à une grille moins efficace que la configuration grille arrière [62] que nous allons voir maintenant.

La grille arrière

Dans cette configuration, la grille se situe sous le dispositif. Elle a notamment été adoptée pour la réalisation du premier transistor à molécule unique [39]. Elle est bien sûr compatible avec l'électromigration et, implémentée en grille locale, elle permet d'obtenir des grilles très efficaces. Pour ces raisons, nous avons choisi d'adopter cette configuration pour nos échantillons. De plus, sa fabrication peut être grandement facilitée par l'utilisation de la technique ALD (Atomic Layer Deposition - dépôt par couche atomique) que nous allons présenter dans la suite.

2.1.2 Création de l'électrode de grille

La première étape de la fabrication de notre grille locale consiste en l'obtention de l'électrode de grille. Compte tenu des tailles caractéristiques de cette dernière, cette électrode peut être obtenue à l'aide d'une lithographie optique ultra-violet profond (DUV - Deep Ultra-Violet). A cette fin, une méthode bicouche LOR3A/UV3 est utilisée en suivant les instructions du Tab.2.1, avec pour seule différence, l'épaisseur d'or déposée à la seconde étape : $20\,nm$.

Cette étape permet également d'obtenir les marques d'alignements nécessaires à la fabrication des lignes d'amenés. Une première série de mar-

	étape	**procédé**	**paramètres**
1	nettoyage du wafer	acétone, ethanol, isopropanol et 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	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	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	5 nm de Ti à 0.1 nm.s^{-1}
11	dépôt de la couche métallique principale	évaporateur à canon à électron PLASSYS	80 nm de Au 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 2.1 – Recette du bicouche LOR3A/UV3 : celle-ci permet de ne plus avoir d'effet de bord lors des *lift-offs*.

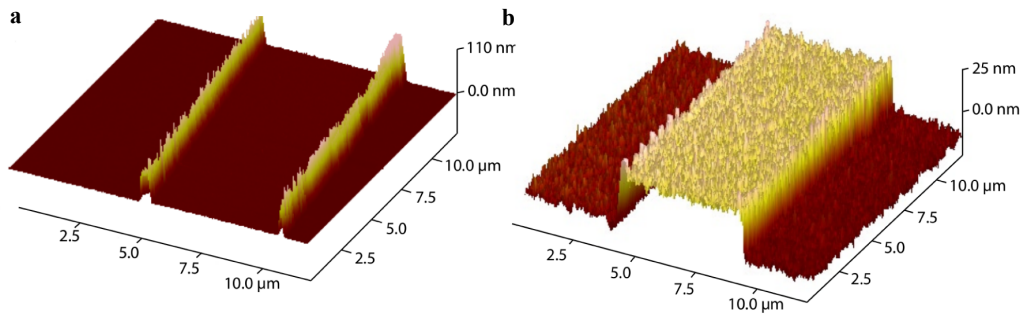

FIGURE 2.3 – **a** : image AFM d'une électrode de grille présentant des bords trop relevés dû fait d'un problème de lift-off, obtenue par une technique monocouche. **b** : image AFM montrant une électrode de grille après lift-off ne présentant pas d'anomalie après lift-off obtenue par la la technique bicouche (extrait de [54]).

ques (cf carré bleu de la Fig.2.5.**a**) permet d'effectuer un alignement grossier. Ce dernier est ensuite affiné à l'aide d'une deuxième série de repères (cf carré vert de la Fig.2.5.**a**).

La technique bicouche a été préférée à la technique usuelle monocouche, car elle a l'avantage de prévenir la formation de bords lors de l'étape de lift-off (cf Fig.2.3). En effet, la présence de ces bords pourrait entraîner une perte de contact entre la jonction et le plot correspondant, lors du passage de marche (i.e. lorsque la ligne d'amenée, réalisée par lithographie électronique, passe de la surface de silicium à la grille, la hauteur de marche étant donnée par l'épaisseur de la grille).

Cette première étape est suivie du dépôt d'oxyde par une méthode de dépôt par couche atomique ou ALD (Atomic Layer Déposition) que nous allons détailler maintenant.

2.1.3 Le dépôt par ALD

Comme nous l'avons déjà précisé en introduction, le choix de l'oxyde est très important et, en particulier, la permittivité de ce dernier doit être la plus élevée possible.

Parmi les oxydes à haute permittivité, les plus couramment utilisés sont l'alumine ($\kappa \sim 8$), l'hafnia ($\kappa \sim 17$) et l'oxyde de zirconium ($\kappa \sim 26$) [61].

De manière générale, le premier est obtenu par dépôt d'une électrode d'aluminium, puis exposition à une atmosphère riche en oxygène, ou bien par ALD. Les deux derniers sont en général obtenus par ALD ou, plus rarement, par MOCVD (Metalorganic Chemical Vapour Deposition). Lorsque je suis arrivé en thèse, la technique par oxydation naturelle était en usage. Bien que relativement facile à mettre en œuvre, il est difficile de connaître avec exactitude l'épaisseur d'oxyde. De plus, nous avons observé une grande variabilité dans la qualité des grilles obtenues par ce procédé.

Nous avons donc développé un nouveau procédé inspiré de [61], en utilisant une méthode ALD, nous permettant d'obtenir une grille avec un oxyde de $8\,nm$ environ. Parmi les trois oxydes précédemment cités, nous avons choisi l'oxyde d'hafnium. Celui-ci a l'avantage d'être fortement documenté et présente des performances supérieures à l'alumine pour ce qui est de la charge induite [61].

La technique d'ALD originellement appelée ALE (pour Atomic Layer Epitaxie) a été brevetée dans les années 1970, et remise au goût du jour pour les besoins toujours plus grands de la micro-électronique [68]. Elle consiste en une succession de deux réactions auto-limitantes, aboutissant à la formation d'un oxyde comme le montre la Fig.2.4.

Le premier avantage de la technique est sa facilité de mise en œuvre. Le contrôle du procédé, couche par couche, permet de choisir l'épaisseur d'oxyde déposée avec une grande précision. De plus, la nature de ce dernier est uniquement déterminée par les précurseurs utilisés, ce qui donne un large choix de matériaux. Afin d'obtenir un oxyde de qualité pour les applications électroniques, celui-ci doit remplir deux critères : il doit contenir peu d'impuretés et être de préférence amorphe [69].

Pour remplir le premier critère, il est nécessaire de chauffer de façon suffisante le substrat, afin de désorber efficacement les déchets produits lors de la fixation du précurseur (cf Fig.2.4). Une structure amorphe, au contraire, est obtenue par un dépôt à basse température [70]. Cela a en plus l'avantage de rendre le procédé compatible avec une étape de lithographie [61] (évitant une détérioration de la résine) et de diminuer la rugosité de l'oxyde [70]. Il faut donc arriver à trouver un compromis entre ces deux conditions contradictoires.

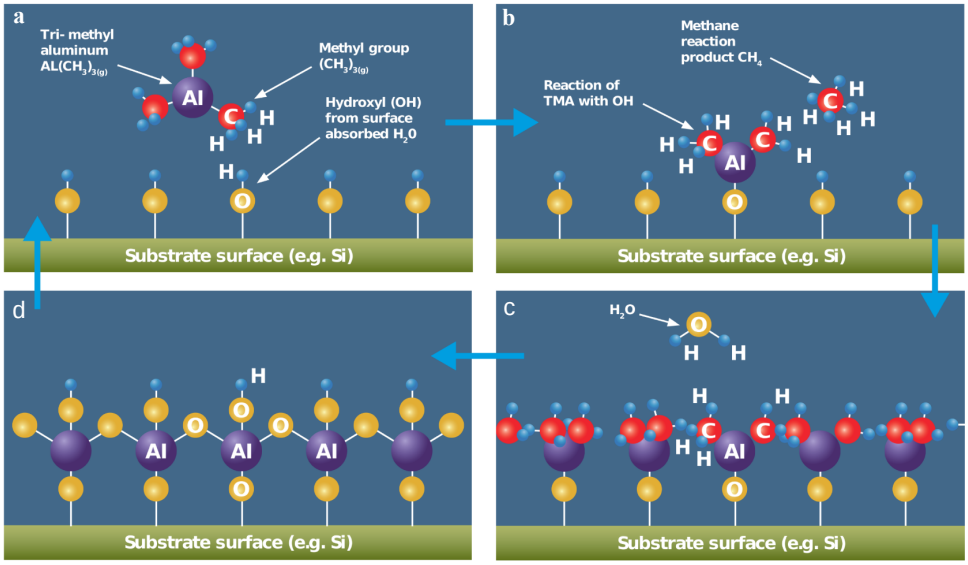

FIGURE 2.4 – Première étape du cycle ALD : le premier précurseur, ici du $Al(CH_3)_{3(g)}$, se fixe à la surface (**a**) et les produits issues la réaction de fixation sont évacués par un flux de gaz inerte (**b**). Dans un deuxième temps, de l'eau est injectée et réagi avec la première couche de précurseur (**c**) pour former une couche atomique d'oxyde (**d**). Le cycle se répète ensuite à raison d'une couche atomique par cycle. (extrait du site CambrigeNanoTech)

Réglages	
élément	**paramètres**
température du précurseur	$90\,^{\circ}C$
température du *Tee*	$150\,^{\circ}C$
température de la chambre (*inner* et *outer*)	$100\,^{\circ}C$
température du *Bellow*	$150\,^{\circ}C$
flux d'azote	$20\,sccm$ (pression d'environ $0.5\,Torr$)

Procédé		
	étape	**paramètres**
1	impulsion de TDMAH	$0.015\,s$
2	temps d'attente	$120\,s$
3	impulsion d'eau	$0.015\,s$
4	temps d'attente	$120\,s$

TABLE 2.2 – Paramètres et réglages du procédé ALD.

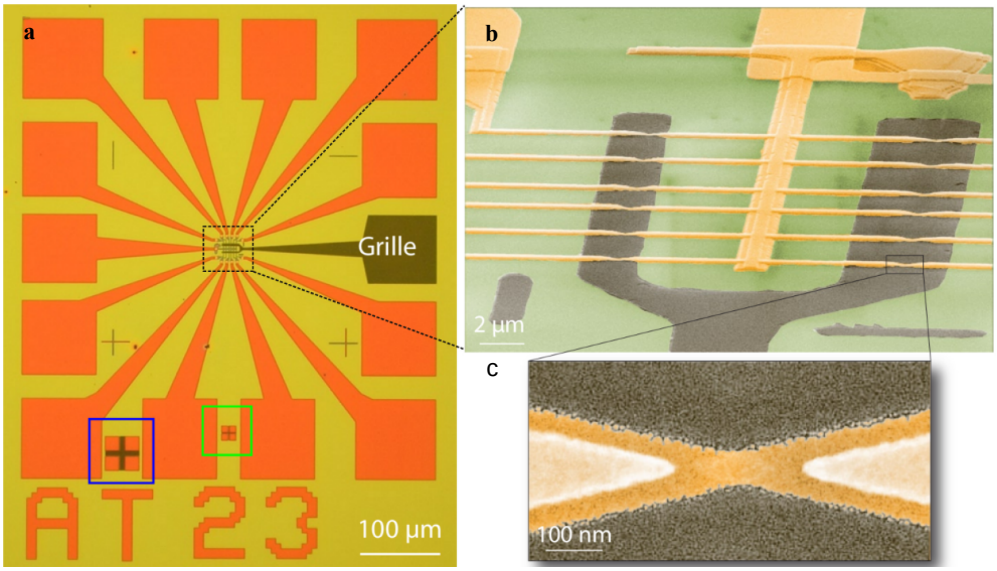

FIGURE 2.5 – **a** : Échantillon après les deux étapes de lithographie optique. Les lignes d'amené de courant sont visibles en orange et la grille locale en gris. Les deux carrés repèrent les marques d'alignement. **b** : Image obtenue par microscopie électronique à balayage montrant la structure centrale de nos échantillons. **c** : grossissement présentant une constriction obtenue à l'aide de l'évaporation sous angle. La grille, colorée en gris, est clairement visible au centre (extrait de [**?**]).

Celui-ci a été trouvé en laissant un délai conséquent entre les différentes étapes du dépôt, permettant aux produits de réaction de désorber [61]. Cela se traduit par un temps d'attente de 2 minutes entre chaque étape de cycle. Un dépôt de 80 cycles (environ 8 nm) d'hafnia prend donc un peu plus de cinq heures (pour les détails concernant le dépôt ALD, le lecteur peut se référer au Tab.2.2). Si ce temps peut paraître long au premier abord, il ne représente qu'un temps négligeable au regard des autres étapes, et notamment, celle de lithographie électronique que nous allons aborder maintenant.

2.2 Réalisation d'un nanofil

Afin de réaliser les nanofils d'or, on procède en deux étapes. Dans la première, une lithographie optique est effectuée afin d'obtenir les plots de connexion. Dans la seconde, une lithographie électronique est réalisée en vue

de la fabrication des nanofils.

2.2.1 Lithographie optique

Cette étape de lithographie vise à fabriquer les plots d'or nécessaires à la micro-soudure de notre échantillon, ainsi que les lignes d'amenée de courant (cf partie orange de la Fig.2.5.**a**). La recette du Tab.2.1 est utilisée pour obtenir un dépôt de $80\,nm$ d'or avec une couche d'accroche en titane.

Le résultat final est présenté dans la Fig.2.5.**a** où la partie orange désigne les lignes d'amenée de courant et la partie grise la grille locale. La partie centrale va venir accueillir les nanofils d'or comme nous allons le voir dans la suite.

2.2.2 Lithographie électronique

Comme nous l'avons présenté dans l'introduction, notre méthode de fabrication repose sur la technique d'électromigration. Cette dernière, pour fonctionner correctement, a besoin d'être opérée sur des fils d'or très fins, présentant une section de quelques dizaines de nanomètres, pour une épaisseur de quelques nanomètres en ce qui concerne la partie la plus fine (cf Fig.2.5.**c**).

Le nanofil va également avoir un impact sur le couplage de la molécule à la grille. Cette dépendance se fait de deux manières. Tout d'abord, la forme de pointe, donnée au niveau de la partie fine du nanofil, va minimiser l'écrantage une fois le gap obtenu. Une analyse des différents paramètres influençant cet écrantage est disponible dans [56]. Ensuite, en ayant une largeur faible, la surface en vis-à-vis avec la grille, et donc le risque de fuite de grille à travers un défaut de l'oxyde, est minimisée, augmentant la tension maximale applicable.

Afin d'obtenir des fils répondant à ces critères, nous avons utilisé une méthode dite d'évaporation sous angles. Pour cela, il faut tout d'abord déposer deux couches de résine, la partie supérieure étant constituée de PMMA et la partie inférieure de PMMA-MAA, plus sensible aux électrons (cf Fig.2.6). On procède ensuite à la lithographie électronique puis au développement de la résine en suivant la recette du Tab.2.3. Du fait de la plus grande sensibilité de la partie inférieure et la présence d'électrons

	étape	**procédé**	**paramètres**
1	dépôt de résine PMMA/MMA 2 % en masse	tournette	v : 6000 tr.min^{-1}, a : 4000 tr.min^{-2}, t : 30 s
2	recuit (softbake)	plaque chauffante	5 minutes à 200 $^{\circ}C$
3	dépôt de résine PMMA 33% en masse	tournette	v : 1400 tr.min^{-1}, a : 2000 tr.min^{-2}, t : 30 s
4	recuit	plaque chauffante	5 minutes à 180 $^{\circ}C$
5	insolation	MEB	dose de 240 $\mu C.cm^{-2}$
6	développement	becher MIBK/IPA (1 : 3)	30 secondes
7	rinçage	bécher IPA	2 secondes
8	surdéveloppement	bécher IPA	1 minute
9	neutralisation du développeur	bécher d'eau désionisée	1 minute
10	dépôt de la couche d'accroche	évaporateur à canon à électron PLASSYS	3 nm de Ti à 0.05 nm.s^{-1}, angle=0 $^{\circ}$
11	dépôt de la constriction	évaporateur à canon à électron PLASSYS	10 nm de Au à 0.03 nm.s^{-1}, angle=$\pm 30^{\circ}$
12	dépôt des nanofils	évaporateur à canon à électron PLASSYS	80 nm de Au à 0.15 nm.s^{-1}, angle=$\pm 0^{\circ}$
13	lift-off	bécher d'acétone	1 heure minimum
14	rinçage	acétone, éthanol et isopropanol	
15	séchage	azote sec	
16	nettoyage	plasma oxygène (RIE)	3 min

Table 2.3 – Recette du bicouche PMMA/MAA : celle-ci permet d'obtenir des constrictions idéales pour l'électromigration.

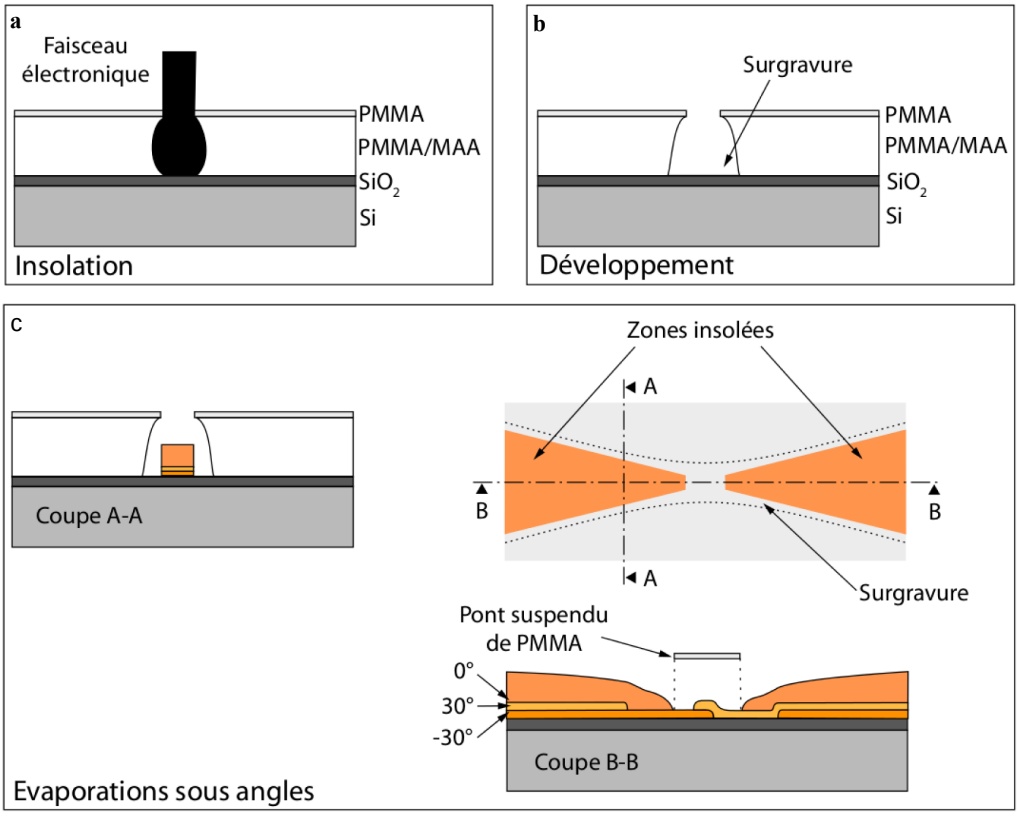

FIGURE 2.6 – **a** : Insolation par lithographie électronique de la bicouche de résine. La partie la plus proche du substrat (PMMA/MAA) se trouve plus insolée de par une plus grande sensibilité aux électrons et la présence des électrons rétrodiffusés. **b** : résultats après développement montrant clairement la surgravure générée par la surexposition de la partie basse. **c** : Evaporation sous angles : différentes couleurs représentent les différents angles d'évaporation (-30 °, 0 ° et 30 ° - extrait de [**?**]).

rétrodiffusés, on obtient une partie sur-insolée entraînant la formation d'un "pont" comme décrit sur la Fig.2.6.

On évapore ensuite une fine couche de titane ($3\,nm$) avec un angle de 0 ° pour constituer un couche d'accroche, puis sous un angle de ± 30 °, $10\,nm$ d'or constituant la constriction. Enfin, $80\,nm$ d'or sont évaporés à 0 ° afin de venir relier la constriction aux plots de connexion. Cette épaisseur doit être suffisante pour assurer un bon passage entre la partie se situant sur la grille et celle se trouvant sur la surface même du wafer. La structure finale

est présentée dans la Fig.2.5.**b** et **c**.

2.3 Réalisation d'un interstice nanométrique

Une fois obtenues nos constrictions métalliques, il faut procéder à la dernière étape de fabrication : l'électromigration. Celle-ci, effectuée à une température de $4\,K$, va nous permettre d'obtenir les interstices de quelques nanomètres de largeur, nécessaires à la fabrication d'un transistor moléculaire. Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps la technique d'électromigration ainsi que les différentes méthodes de mise en œuvre. Nous finirons par une description de notre technique de contre-réaction rapide à basse température.

2.3.1 L'électromigration

L'électromigration est un phénomène connu depuis plus d'un siècle maintenant [71]. Ce phénomène a connu un regain d'intérêt avec le développement de la micro-électronique, notamment parce qu'il a été identifié comme étant une cause de panne récurrente [72, 73]. Il se produit lorsqu'une forte densité de courant traverse un conducteur. Les ions du réseau sont alors soumis à deux forces : la première est induite par le champ électrique générant le courant, la seconde est due aux électrons qui, du fait de la diffusion, viennent céder un peu de leur moment cinétique aux ions du réseau [40]. L'action de ces deux forces se résume par la formule suivante :

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_d + \mathbf{F}_v = Z^* e\mathbf{E}$$

où $\mathbf{F}_d$ est la force induite par le champ électrique et $\mathbf{F}_v$ celle induite par la diffusion des électrons. Le terme Z^* est en général utilisé pour représenter la charge effective des ions soumis à un champ électrique, et rend compte de l'interaction ions/électrons.

Ce phénomène a été pour la première fois utilisé en électronique moléculaire par le groupe de D.C. Ralph à Cornell [51]. La technique a notamment été mis en oeuvre pour réaliser le premier transistor à molécule

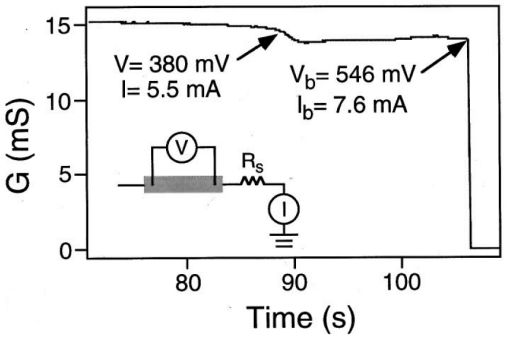

FIGURE 2.7 – Evolution de la conductance d'un nanofil au court du temps lors d'une procédure d'électromigration à rampe unique. Extrait de [51].

unique [39]. Depuis, elle a connu de nombreuses évolutions comme nous allons le voir maintenant

2.3.2 Etat de l'art

On peut classer les techniques d'électromigrations en trois grandes catégories : à rampe unique, à contre-réaction et à cassure-spontanée. Une analyse plus fine des différentes méthodes est disponible dans [74].

À rampe unique

C'est la première technique a avoir été mise en œuvre dans le domaine de l'électronique moléculaire par Park *et al.* [51]. Elle consiste en l'application d'une rampe de tension croissante sur un fin fil de métal (voir Fig.2.7). La simplicité de la méthode est séduisante, mais mal contrôlée, elle peut conduire à une destruction de la jonction, notamment due au chauffage induit par effet Joule.

À contre-réaction

Cette méthode à été développée par Strachan *et al.* en 2005 [75]. Elle a pour but de réduire le chauffage de la jonction par effet Joule [76] en introduisant une boucle de contre-réaction asservie sur la résistance de la jonction. Si celle-ci dépasse une valeur critique fixée à l'avance, la tension est diminuée puis augmente à nouveau. Ceci a pour effet de réduire la puissance

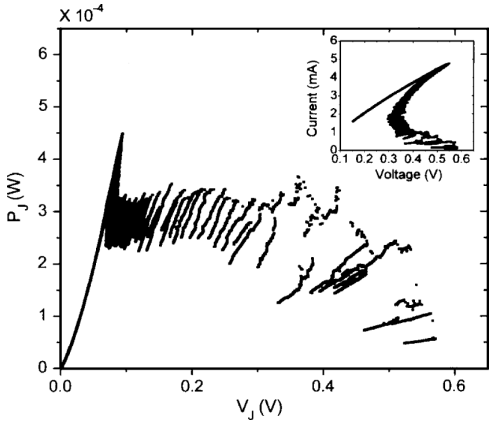

FIGURE 2.8 – Evolution de la puissance dissipée en fonction de la tension appliquée, lors d'une procédure d'électromigration à contre-réaction. En encart, caractéristique courant-tension lors de cette même procédure. Extrait de [76].

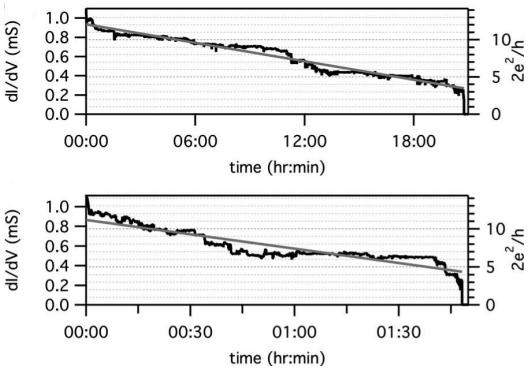

FIGURE 2.9 – Évolution de la conductance de deux nanofils au cours du temps lors d'une procédure d'électromigration à cassure spontanée. Extrait de [77].

dissipée par la jonction lors de l'électromigration (voir Fig.2.8). Le principal inconvénient de cette technique est son temps de mise en œuvre : la formation d'un seul gap peut prendre plusieurs heures.

À cassure spontanée

Cette dernière méthode a été mise au point dans le groupe de H.S.J. van der Zant en 2007 [77]. Une première étape d'électromigration contrôlée est d'abord réalisée, à température ambiante, à l'aide d'une méthode à contre-réaction jusqu'à ce que la conductance du nanofil atteigne une valeur de quelques kilo-Ohms. On laisse ensuite évoluer la jonction qui, du fait de l'instabilité de la nanoconstriction, va se rompre naturellement. On obtient ainsi un gap de quelques nanomètres. La durée d'une telle procédure varie d'un échantillon à l'autre : de quelques minutes à plusieurs heures (voir Fig.2.9).

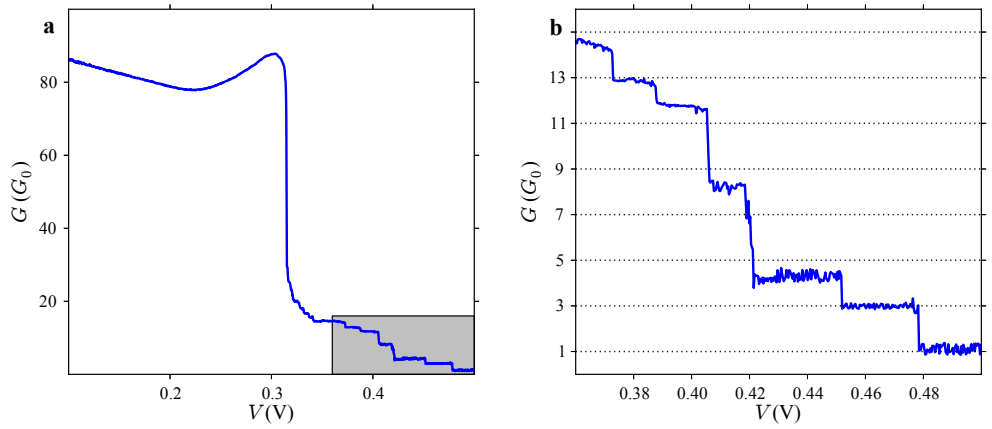

FIGURE 2.10 – **a** : conductance de la jonction durant l'électromigration. **b** : grossissement de la partie grisée de **a** montrant les marches de conductance témoignant du bon déroulement de l'électromigration.

2.3.3 Notre technique

Notre technique de fabrication a été développée à partir des travaux de Park *et al.* [51] puis améliorée en s'inspirant de travaux ultérieurs. Afin d'augmenter le rendement de la méthode et la qualité des interstices obtenus, il a fallu apporter quelques modifications. De plus, celle-ci étant réalisée dans un réfrigérateur à dilution, il a fallu adapter la procédure à l'impédance des lignes, induite par les différents étages de filtrage, en essayant de conserver celle-ci aussi basse que possible ($150\,\Omega$). En effet, une faible impédance permet de limiter la puissance dissipée au niveau de la jonction et donc de mieux contrôler l'électromigration [57, 78, 79].

La présence de cette impédance nous impose de contrôler parfaitement le déroulement de l'électromigration. Pour cela, il faut être capable d'agir sur cette dernière en un intervalle de temps similaire à l'échelle de temps du phénomène : du domaine de la centaine de μs [77]. Ceci n'est possible que si la procédure d'électromigration se fait à l'aide d'une électronique en temps réel. Nous avons pour cela utilisé un ADWin contrôlé par le programme NanoQT, développé au sein du groupe. Grâce à ce dispositif, l'électromigration peut être détectée et la tension aux bornes de la jonction ramenée à zéro dans un intervalle de $10\,\mu s$. Ainsi, nous pouvons obtenir des interstices de la taille

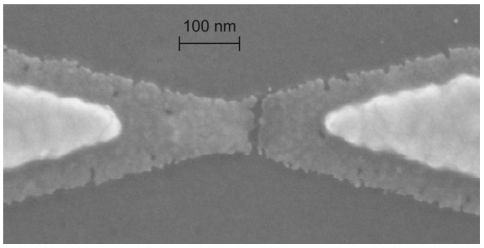

FIGURE 2.11 – Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une jonction électromigrée pour laquelle l'interstice nanométrique est clairement visible.

souhaitée ($\sim 1\,nm$) de façon reproductible.

La Fig.2.10 présente la mesure en conductance lors d'un procédure d'électromigration. On observe trois régimes : dans un premier temps, la conductance diminue du fait de l'effet Joule ; puis celle-ci augmente à nouveau du fait d'un réarangement de la jonction ; enfin, la conductance chute brutalement et le phénomène d'électromigration commence. On peut notamment observer, en fin de procédure, une quantification de la conductance matérialisée par des plateaux, démontrant que l'électromigration est parfaitement contrôlée.

De plus, l'étape d'électromigration se fait à $4\,K$ et sous atmosphère d'hélium ce qui prévient la contamination de l'interstice et permet d'analyser le dispositif obtenu directement après la procédure.

2.4 Fabrication d'un transistor à molécule unique

Les étapes que nous avons présentées jusqu'à maintenant permettent d'obtenir une structure à trois terminaux (source, drain et grille). Il nous faut maintenant disposer une molécule unique dans cette structure afin d'obtenir un transistor moléculaire. Pour cela, nous verrons tout d'abord comment les molécules sont déposées avant électromigration. Cette dernière étant effectuée à $4\,K$, elle autorise une caractérisation électrique immédiatement après. Nous détaillerons cette dernière afin de voir quels indices trahissent la présence d'un objet dans l'interstice nanométrique.

Les cristaux de $TbPc_2$ sont dissous dans du dichlorométhane à la concentration $10^{-6} mol.L^{-1}$. La solution obtenue est soumise à un bain d'ultrason afin de prévenir la formation d'agrégats. La présence de ces dernières pour-

rait interférer avec l'électromigration, empêchant les molécules de se faire piéger dans l'interstice. Une goutte de la solution obtenue est ensuite déposée sur l'échantillon et séchée par un flux d'azote. L'échantillon obtenu est ensuite microsoudé sur le porte échantillon, disposé dans un frigo à dilution et électromigré à une température de $4\,K$. Les jonctions obtenues (jusqu'à 12 par échantillons) sont ensuite analysées en transport.

Une fois la jonction électromigrée, il faut s'assurer que l'interstice obtenue contienne un objet. La première analyse généralement effectuée consiste à mesurer la conductance du système en fonction de la tension de grille, pour une tension source-drain nulle. La présence d'un objet nanométrique fait apparaître un ou plusieurs pics, que l'on nomme pics de Coulomb [58, 59, 60] (cf annexe sur le transport mésoscopique).

Mais il faut aussi s'intéresser à la nature de l'objet piégé et s'assurer qu'il s'agit bien de la molécule déposée. C'est une question cruciale dans le domaine de l'électronique moléculaire, et en particulier lorsque l'on utilise la technique d'électromigration. En effet, de nombreuses configurations peuvent donner une signature en transport plus ou moins similaire. Une boîte quantique peut être formée par une bille d'or créée lors de l'électromigration, par un élement polluant introduit lors de la fabrication ou du dépôt des molécules, ou bien encore par la molécule que l'on chercherait à étudier. C'est à ce dernier cas que l'on souhaite s'intéresser.

Dans notre cas, nous connaissons la signature magnétique de la molécule que nous souhaitons étudier. Cela facilite considérablement l'interprétation de la mesure. Nous n'avons qu'à analyser les propriétés magnétiques de l'objet piégé au sein de l'interstice, pour en déduire la nature et la configuration en transport. La méthode utilisée sera détaillée dans le chapitre suivant, consacré aux résultats expérimentaux. S'il s'avère que la molécule est bien responsable du transport électronique, alors nous avons obtenu un transistor moléculaire tel que celui décrit dans la Fig.2.1.

CHAPITRE 3

Résultats expérimentaux

3.1 L'aimant moléculaire $TbPc_2$

Nous avons vu dans le chapitre premier qu'un aimant moléculaire était, en général, composé de plusieurs centres magnétiques interagissant entre eux, et que, de cette interaction, résultait un moment magnétique. Le terbium double-decker, nommé ainsi par analogie aux biplans de la première guerre mondiale, n'obéit pas à cette description. En effet, il comporte un unique centre magnétique, l'ion terbium, pris en sandwich entre deux ligands, les phtalocyanines (cf Fig.3.1). Il présente néanmoins des propriétés magnétiques similaires aux autres aimants moléculaires à plusieurs centres, avec cependant quelques particularités, que nous détaillerons dans la suite.

3.1.1 Origine du moment magnétique

Le moment magnétique du terbium double-decker est dû à un centre magnétique unique : l'ion Tb^{3+}. L'atome de terbium appartient à la classe des lanthanides. Son magnétisme est porté par la couche $4f$ et résulte d'un fort couplage entre le moment de spin et le moment orbital. Le moment magnétique total de l'état fondamental $J = 6$ est issue, à contribution égale,

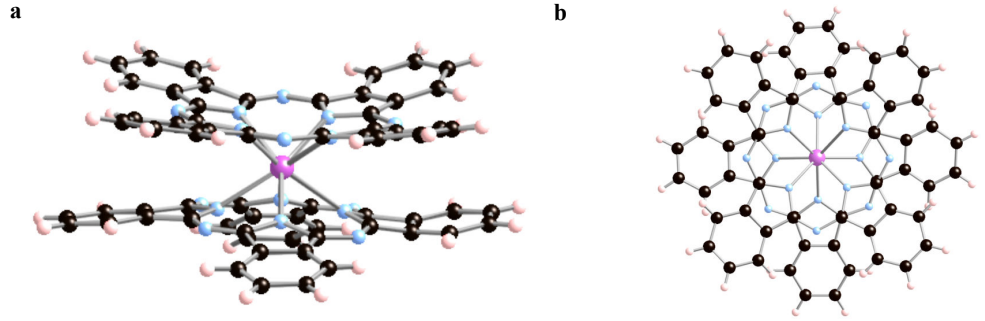

FIGURE 3.1 – Vue d'artiste de la molécule de terbium double-decker de côté (**a**) et de dessus (**b**). L'atome de terbium, ici en violet, est pris en sandwich entre deux phtalocyanines, ces derniers étant orientés à 45° environ, l'un par rapport à l'autre. Les atomes d'azote et de carbone sont représentés respectivement en bleu et noir.

du moment magnétique orbital $L = 3$, et des moments magnétiques de spin des 6 électrons non appariés $S = 3$. Le premier état excité $J = 5$ est distant de $2900\,K$, et peut donc être ignoré lorsque l'on s'intéresse aux propriétés magnétiques de l'ion Tb^{3+}.

3.1.2 Hamiltonien

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

Le moment magnétique électronique

Le moment magnétique de l'ion terbium est soumis à un champ de ligand définie principalement par la longueur des liaisons covalentes et la symétrie du système. L'ion terbium est lié de façon covalente à huit atomes d'azote, quatre pour chaque phatlocyanide (cf Fig.3.1). La géométrie des deux ligands, orientés à 45° l'un par rapport à l'autre, selon un axe perpendiculaire au plan des ligands, correspond à une coordination dite anti-prisme (cf Fig.3.2.**a**).

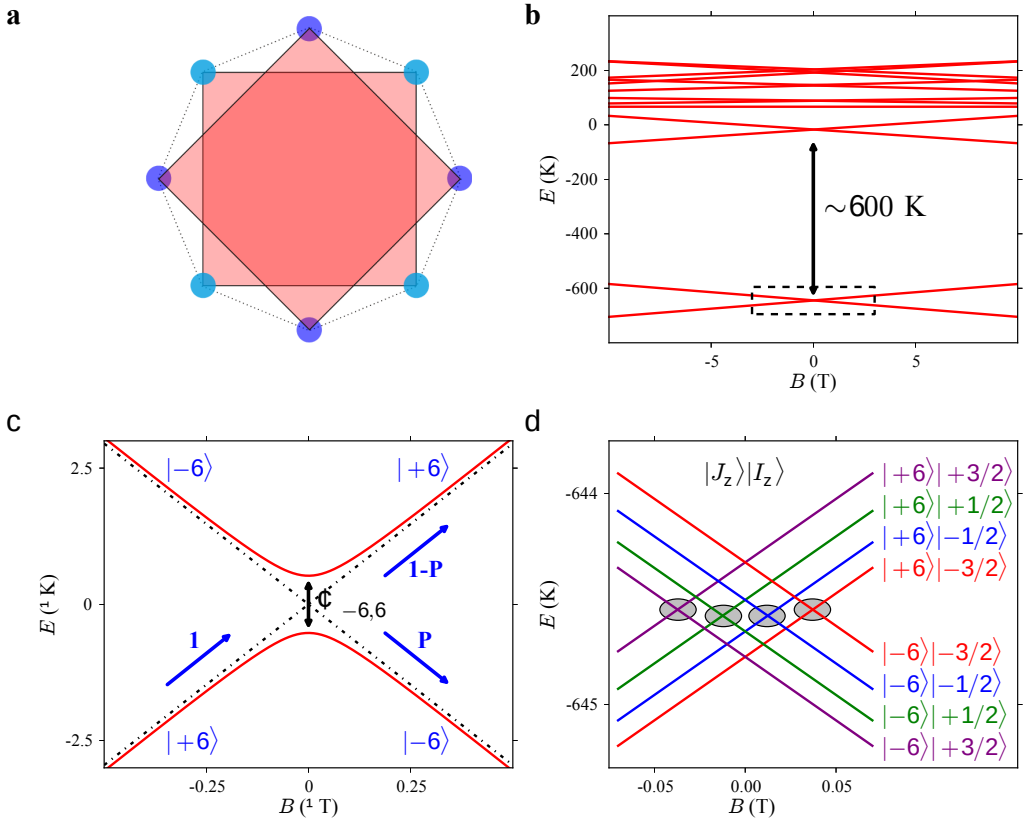

FIGURE 3.2 – **a** : schémas représentant la coordination anti-prisme. Les atomes d'azote sont représentés en bleu clair et bleu foncé, chaque couleur correspondant à un plan de ligand. **b** : diagramme Zeeman de la molécule TbPc$_2$ représentant l'énergie des différents états du système en fonction du champ magnétique. Les états fondamentaux $J_z \pm 6$ sont séparés des premiers états excités par une énergie de 600 K. **c** : agrandissement du diagramme Zeeman des deux états fondamentaux à faible champ magnétique. Il met en évidence un anti-croisement de valeur minimale $\Delta_{-6,6}$ de l'ordre du μK qui traduit un mélange entre les états $|+6\rangle$ et $|-6\rangle$. Si l'on balaie le champ magnétique des valeurs négatives vers les valeur positives, il existe une probabilité P de passer de l'état $|+6\rangle$ à l'état $|-6\rangle$. Cette probabilité est régie par la formule de Landau-Zenner. **d** : Diagramme Zeeman lorsque l'on tient compte du couplage hyperfin entre le spin $I = 3/2$ du noyau et le moment magnétique électronique. Les deux doublets sont séparés en deux jeux de quatre sous-états. On ne relève que quatre anti-croisements marqués d'un cercle, où une transition de l'état $|+6\rangle$ à l'état $|-6\rangle$ est possible. (inspiré de [30] et [80]).

On peut rendre compte de cette coordination à l'aide des opérateurs de Stevens O_2^0, O_4^0 et O_6^0 [81, 80]. On obtient alors l'expression suivante :

$$H = \alpha A_2^0 \langle r^2 \rangle O_2^0 + \beta A_4^0 \langle r^4 \rangle O_4^0 + \gamma A_6^0 \langle r^6 \rangle O_6^0 \tag{3.1}$$

où A_i^0 sont les coefficients relatifs à la molécule de $TbPc_2$ [30] et α, β et γ les coefficients introduits par Stevens [81]. Les opérateurs O_i^0 sont basés sur des sommes d'opérateurs S_z^{2n}. La symétrie du système n'introduit pas de couplage entre les différents états magnétiques.

Ainsi, en prenant en compte les éléments que l'on vient d'introduire, on obtient le diagramme Zeeman présenté dans la Fig.3.2.**b**. Les états fondamentaux $J_z = \pm 6$ sont isolés des états excités par une énergie de plus de $600\,K$. Cela garantie, à basse température, deux états possibles pour le système : $J_z = \pm 6$. Dans la suite de notre description, on pourra négliger les états excités.

Cependant, du fait des interactions $\pi - \pi$ entre ligands, l'angle entre les deux plans n'est pas exactement égal à 45° [82]. Cela entraîne une brisure de symétrie, et nécessite l'introduction d'un nouveau terme dit terme transverse [80] :

$$H_{trans} = \beta A_4^4 \langle r^4 \rangle O_4^4 \tag{3.2}$$

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

Les anti-croisements

La Fig.3.2.**c** présente un grossissement du diagramme Zeeman au niveau de l'anti-croisement repéré par le carré de la Fig.3.1.**b**. Les lignes en pointillées correspondent au diagramme Zeeman en l'absence de terme transverse. Si l'on se place loin de l'anti-croisement, les états $|+6\rangle$ et $|-6\rangle$ sont les états propres du système. Mais plus on se rapproche de l'anti-croisement, plus les états se mélangent.

Lorsque l'on balaie le champ magnétique autour d'un anti-croisement, il existe une probabilité de passer de l'état $|+6\rangle$ à l'état $|-6\rangle$ et vice-versa. Cette probabilité est régie par la formule de Landau-Zener [83] qui dépend à la fois de la séparation minimale entre les deux niveaux $\Delta_{-6,6}$, ainsi que de la vitesse de balayage du champ magnétique $\frac{dB_z}{dt}$. Cette probabilité peut s'exprimer de la façon suivante :

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{\pi\Delta^2_{m,m'}}{2\hbar g\mu_B|m-m'|\frac{dB_z}{dt}}\right) \tag{3.3}$$

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

Le spin nucléaire

De part leur forme, les orbitales $4f$ impliquées dans le magnétisme du terbium favorisent le couplage hyperfin. Il est donc possible de mesurer l'influence de ce dernier sur les propriétés magnétiques de la molécule $TbPc_2$. Le spin nucléaire du terbium étant $I = 3/2$, on obtient en lieu et place des deux niveaux fondamentaux $J_z \pm 6$, deux jeux de quatre niveaux comme le montre la Fig.3.2.**d**. Cette interaction peut être prise en compte en introduisant le terme suivant dans l'hamiltonien [84] :

$$H_{hf} = A_{hf}\mathbf{JI} \tag{3.4}$$

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

Du fait de sa forme allongée, le spin nucléaire possède également un mo-

ment quadripolaire dont on peut tenir compte par le terme suivant [84] :

$$H_I = P\left(I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right) \tag{3.5}$$

où P est le moment quadripolaire du spin nucléaire. La présence de ce terme a pour conséquence de rendre l'espacement entre les différents niveaux non-uniforme. Ceci peut notamment avoir des applications dans le cadre de l'information quantique [16]. Nous détaillerons ce dernier point plus tard, lorsque nous évoquerons les possibilités de manipulation du spin nucléaire dans le dernier chapitre.

Un diagramme Zeeman incluant l'ensemble de ces contributions est présenté dans la Fig.3.2.**d**, pour les faibles champs magnétiques (de -70 à $70\,mT$).

3.1.3 Mesure de l'aimantation d'une assemblée

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

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

Une mesure de l'aimantation d'un cristal de $TbPc_2$ pour différentes vitesses de balayage est présentée dans la Fig.3.3.**a**. Une analyse détaillée peut être trouvée dans [30]. On peut diviser la courbe en deux zones.

A faible champ (cf Fig.3.3.**b**), les molécules constituant le cristal se retour-

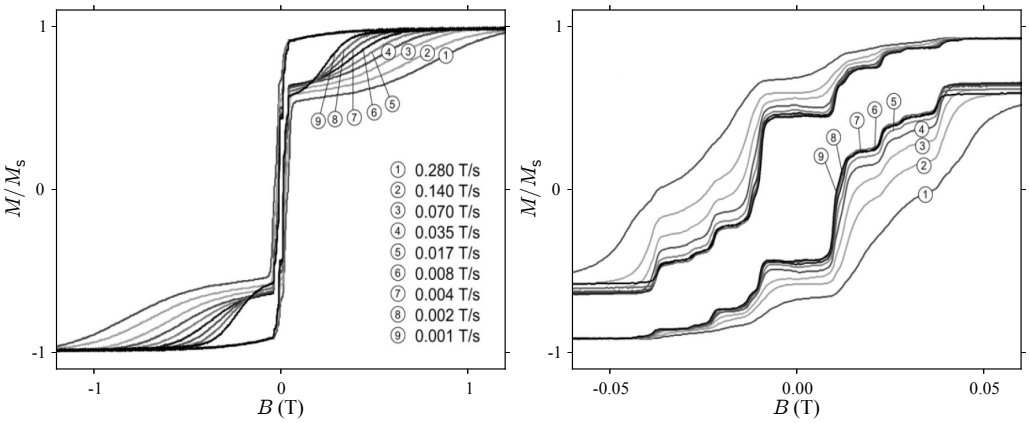

FIGURE 3.3 – **a** : Mesure de l'aimantation d'un cristal de $TbPc_2$ dilués à 10 % pour différentes vitesses de balayage. **b** : grossissement de la partie centrale mettant en évidence l'influence de la vitesse de balayage sur la hauteur des marches associées au retournement par QTM.(extrait de [30]).

nent par QTM. Les marches rendent compte du retournement de l'aimantation au niveau des anti-croisements présentés dans la Fig.3.2.**d**. Cependant, le nombre de transitions est supérieur aux quatre prédites par la théorie. Les transitions supplémentaires résultent de l'interaction entre les différentes molécules aimants constitutives du cristal moléculaire. Comme le montre l'Equ.3.3, le probabilité de transition est fonction de la vitesse de balayage, ce qui conduit à une variation de la hauteur des marches en fonction de celle-ci, mise en évidence par mesure de la Fig.3.3.**b**.

A plus fort champ, l'aimantation ne peut se retourner qu'en émettant un phonon. La position en champ magnétique de ces retournements directs dépend donc de la distribution en énergie des phonons du système, d'où la zone de transition continue.

3.1.4 $TbPc_2$ et la spintronique

Pour qu'un aimant moléculaire puisse être utilisé dans le cadre de la spintronique moléculaire, il doit remplir plusieurs critères : il doit conserver ses propriétés magnétiques lorsqu'il est déposé sur une surface métallique ; il doit également être relativement robuste vis-à-vis de la déformation ; enfin,

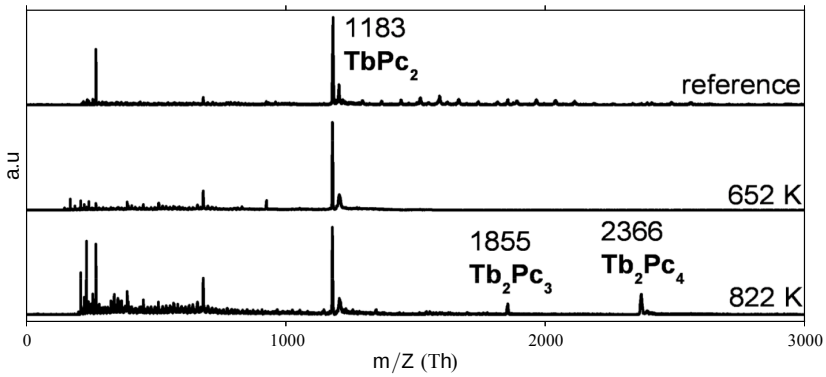

FIGURE 3.4 – Spectre de masse obtenue par évaporation à différente température d'une poudre de $TbPc_2$. Un échantillon de cette même poudre dissoute dans du dichlormethane et de l'ethanol a servi de référence. (extrait de [85]).

dans le cas de l'électromigration, il doit pouvoir résister à des températures de plusieurs centaines de degrés Celsius.

L'analyse des propriétés magnétiques du $TbPc_2$ sur des surfaces de cuivre a été étudié par XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism). Cette étude a confirmé la robustesse des propriétés magnétiques vis-à-vis de l'adsorption sur une surface conductrice. De plus, la technique de dépôt impliquait de chauffer la poudre d'aimant moléculaire à des températures de plusieurs centaines de degrés. Une analyse au spectromètre de masse a montré que la structure du $TbPc_2$ pouvait demeurer intacte jusqu'à une température de $820\,K$ (cf Fig.3.4). En effet, si à cette température des composés de Tb_2Pc_3 et Tb_2Pc_4 peuvent se former, la signature du $TbPc_2$ reste clairement visible et majoritaire. Enfin, si elle reste sensible aux déformations en compression, elle se montre en revanche peut dépendante de la déformation en torsion [80], cette dernière ne venant modifier que légèrement le terme $A_4^4\langle r^4\rangle$ dans la description du système (et donc la probabilité de retournement par QTM).

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

magnétiques, quelque soit l'aimant moléculaire.

3.2 Magnétisme et transport

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

3.2.1 Transport à travers un point quantique

Un point quantique peut se définir comme un système de petite taille dans lequel les niveaux d'énergies sont discrets. Lorsque l'on couple un point quantique à deux électrodes conductrices, on obtient la configuration de la Fig.3.5.**a**, où des niveaux d'énergie discrets sont séparés du continuum d'état des électrodes par une barrière tunnel définie par les paramètres γ_i, et le couplage capacitif C_i ($i = s$ pour la source et $i = d$ pour le drain).

En appliquant une tension source-drain, on ouvre une fenêtre de potentiel chimique. Si le potentiel chimique du point quantique se situe en dehors de cette fenêtre, l'état de charge de ce dernier est défini, et aucun courant ne traverse le système (cf Fig.3.5.**a**). En revanche, si ce dernier se trouve dans cette fenêtre, les électrons peuvent circuler en passant un à un à travers l'îlot central, et un courant est alors mesuré (cf Fig.3.5.**b**).

Afin de pouvoir moduler le potentiel chimique du point quantique, on peut ajouter une électrode de grille. En appliquant une tension sur cette électrode, l'échelle des potentiels chimiques du point quantique peut être décalée, et donc, le courant modulé. On peut ainsi passer d'une situation où le courant est nul (cf Fig.3.5.**c**), à une situation ou les électrons peuvent circuler (cf Fig.3.5.**d**).

On peut maintenant imaginer deux configurations. Dans la première, le

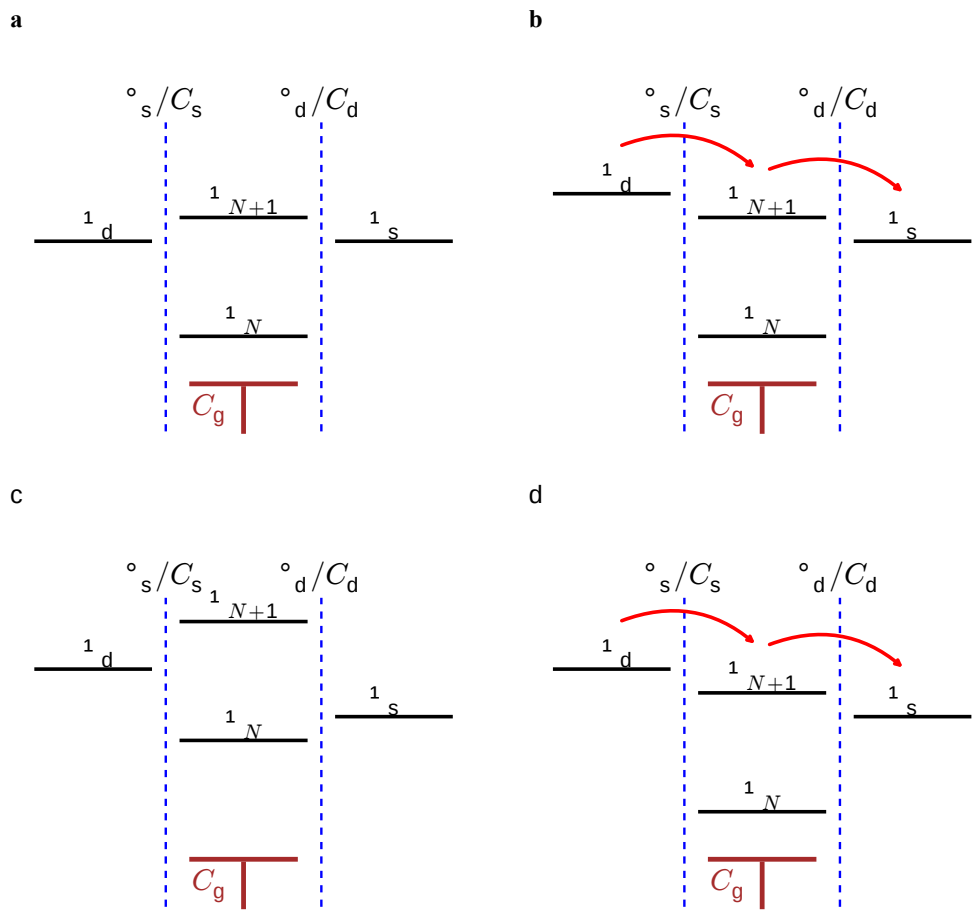

FIGURE 3.5 – Représentation schématique d'un point quantique. **a** : Lorsque les potentiels chimique de la source et du drain (μ_s et μ_d) ne sont pas alignés avec ceux du point quantique, aucun courant ne circule, et l'état de charge du point quantique est bien défini (ici N). **b** : en appliquant une tension source drain, on ouvre une fenêtre de potentiel chimique. Si le potentiel chimique du point quantique se trouve dans cette fenêtre, un courant peut circuler. De plus, en appliquant une tension sur l'électrode de grille, on peut amener un potentiel chimique du point quantique, initialement en dehors de la fenêtre (**c**), à l'intérieur de celle-ci (**d**), induisant un courant.

point quantique est défini par la centre magnétique, et ce dernier va osciller entre deux états de charge, et donc, deux configurations magnétiques (cf Fig.3.6.**a**). Dans la deuxième configuration, le point quantique n'est pas confondu avec le centre magnétique, mais seulement couplée magnétiquement à ce dernier (cf Fig.3.6.**b**). Dans la suite, la première configuration sera qualifiée de configuration directe, et la seconde, de configuration indirecte.

3.2.2 La configuration directe

La configuration directe implique que les électrons, responsables du courant, jouent également un rôle dans le magnétisme de la molécule. Cette dernière va osciller entre deux états de charge N/N+1 , chacun d'eux ayant sa propre configuration magnétique S_N et S_{N+1} (cf Fig.3.6.**a**). L'analyse se fait en sondant la différence en énergie des différentes transitions N/N+1 (i.e. la position des potentiels chimiques associés à chaque transition), le plus souvent, par une technique de spectroscopie en tunneling séquentiel (cf annexe sur le transport mésoscopique). Celle-ci a l'avantage de donner accès à différents états de charge (nombre d'oxydation ou de réduction). En revanche, le caractère très invasif de la méthode ne laisse pas espérer de long temps de vie pour les différents états du système. Cette dernière a été mise en œuvre expérimentalement dans [43, 44, 86] avec des résultats mitigés, du fait notamment de la dégradation de la molécule lors de la fabrication du dispositif [44]. Des études théoriques ont également été menées [87, 88], permettant une analyse plus fine des résultats expérimentaux.

3.2.3 La configuration indirecte

Dans le cas de la configuration indirecte, les électrons responsables du courant ne participent qu'indirectement au magnétisme de la molécule (cf Fig.3.6.**b**). Comme nous le montrerons dans la suite, la mesure se fait par l'-analyse statistique des modifications de conductance du système en fonction du champ magnétique. La polarisation en tension source-drain et grille est, en général, fixée (par opposition à la spectroscopie en tunneling séquentiel). Dans cette configuration, le nombre d'électrons impliqués dans le magnétisme moléculaire ne peut pas être modifié. En revanche, la technique de mesure

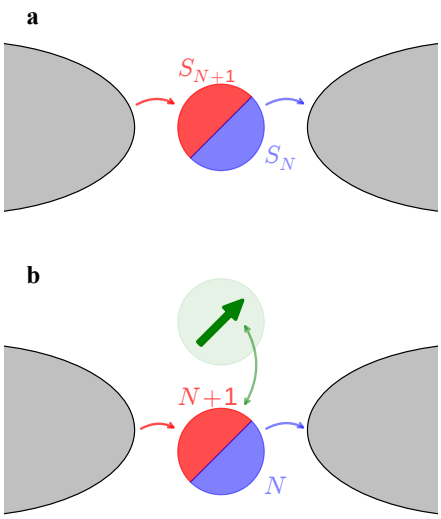

FIGURE 3.6 – **a** : configuration directe. Le centre magnétique est directement impliqué dans le transport électronique. Il oscille entre les états de charges N et $N+1$. Cette oscillation entraîne une alternance entre les états magnétiques S_N et S_{N+1}. **b** : configuration indirecte. Le centre magnétique n'est pas directement couplé au transport électronique mais par l'intermédiaire d'un point quantique. Cette dernière oscille entre deux états de charge N et $N+1$, ces derniers étant influencé par l'état magnétique du centre magnétique, du fait d'une interaction (exchange, dipolaire etc.).

en configuration indirect se révèle beaucoup moins invasive. Cela garantie, d'une part, la préservation des propriétés magnétiques, et d'autre part, l'observation de longs temps de vie des états de spin mesurés.

Cette configuration a été utilisée dans deux dispositifs différents au sein de notre groupe. Dans le premier, une deuxième molécule (un nanotube) a été utilisée comme point quantique sonde, l'aimant moléculaire étant déposé sur sa surface [48]. Dans le deuxième dispositif, une seule molécule a été utilisée. Le cœur magnétique de cette dernière étant fortement découplé des ligands périphériques, ils ont pu être utilisés comme point quantique sonde [55]. Cette dernière configuration correspond au dispositif que nous nous proposons d'étudier dans la suite. Quelques outils théoriques sont venus faciliter l'interprétation des résultats [89], mais également proposer de nouvelles expériences [90, 91].

3.2.4 Le couplage magnétisme-transport

Dans la configuration directe présentée précédemment, le couplage entre le courant et le magnétisme est aisé à comprendre, les électrons participant au premier étant également directement impliqués dans le second. En revanche, dans la configuration indirecte, le couplage entre ces deux domaines

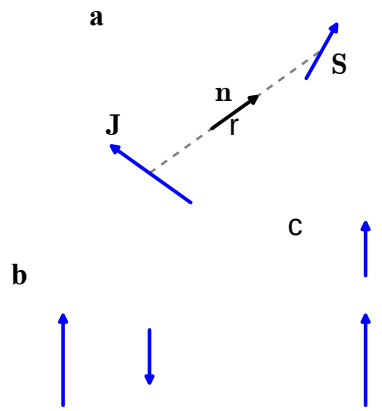

FIGURE 3.7 – **a** : schéma représentatif du couplage dipolaire entre deux spins **J** et **S** séparés par une distance r. **b**(**c**) : configuration antiferromagnétique (ferromagnétique) induite par le couplage dipolaire. Dans le cas du $TbPc_2$, l'axe facile étant perpendiculaire au plan des ligands, la configuration **c** est la configuration la plus vraisemblable.

peut avoir plusieurs origines, mais la même conséquence : rendre l'énergie du point quantique, et donc son potentiel chimique, dépendante de l'état du centre magnétique. Cette dépendance est fonction de la nature de l'interaction, comme nous allons le montrer maintenant.

Le couplage dipolaire

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

$$E = -\frac{\mu_0^2 \mu_B^2}{4\pi r^3}(3\mathbf{SnJn} - \mathbf{SJ})$$

où **S** et **J** sont les spins associés aux deux moments magnétiques, r la distance qui les sépare et **n** le vecteur unitaire reliant les deux moments (cf Fig.3.7.a). En terme d'opérateur, cette expression peut se réécrire :

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

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

Plusieurs remarques s'imposent. Premièrement, l'intensité de l'interaction est proportionnelle à l'inverse de la distance au cube. Elle devient très rapi-

dement négligeable : pour un spin $J = 6$, elle ne vaut plus que 10 mT à 1 nm. Deuxièmement, en fonction de l'angle θ, on peut imaginer deux configurations opposées : dans la situation de la Fig.3.7.b, le couplage abouti à une organisation anti-ferromagnétique ; dans celle présentée dans la Fig.3.7.c, le couplage est au contraire ferromagnétique.

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas du $TbPc_2$, la seule transition possible à basse température est $J_z = \pm 6 \rightarrow J_z \mp 6$. En conséquence, la variation du potentiel chimique du point quantique sonde μ_{QD} est liée au renversement du moment magnétique par :

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

Celle-ci est directement proportionnelle à ΔJ_z.

Le couplage d'échange

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

$$E = A\mathbf{SJ}$$

où A est la constante d'échange. Lorsque $A > 0$, le couplage est anti-ferromagnétique, si $A < 0$, il est ferromagnétique. La constante d'échange peut prendre des valeurs élevées en énergie : dans le cas du $N@C_{60}$ par exemple, la valeur de l'échange entre le spin de l'azote et les électrons du C_{60} a été mesurée comme étant supérieure à 4 T [49]. Si l'on tient compte des considérations évoquées dans le cas du couplage dipolaire, la modification dûe à l'interaction d'échange qu'entraîne un retournement de l'aimantation peut s'exprimer de la façon suivante :

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

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

Le couplage magnéto-Coulomb

L'origine de ce couplage est électrostatique. Il a été mis en évidence dans les vannes de spin [92], puis étudié dans le cas de nanotubes couplés à des particules magnétiques [93]. Si l'on considère un point quantique et un centre magnétique, cette interaction va coupler le potentiel chimique du premier à celui du second de telle sorte que :

$$\Delta\mu_{QD} = C_{mc}\Delta\mu_{CM} \tag{3.6}$$

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

$$\Delta\mu_{QD} = C_{mc}g\mu_B\Delta J_z B_z \tag{3.7}$$

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

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

3.3 Description de notre échantillon

Avant de procéder à l'étude du magnétisme moléculaire, il est important de comprendre comment ce dernier interagit avec les électrons impliqués

dans le transport. Il nous faut, pour cela, identifier la configuration de notre échantillon : directe ou indirecte. Ensuite, il est nécessaire de caractériser la ou les interactions assurant le couplage entre magnétisme et transport électronique.

3.3.1 Signature en transport

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

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

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons mesuré la conductance différentielle de notre échantillon en fonction des tensions source-drain et de grille. La Fig.3.8 présente le diagramme de stabilité obtenu dans lequel un pic de conductance est observable pour $V_g = -0.5\,V$. Celui-ci correspond à un changement d'état de charge de notre point quantique, ce dernier étant de N à gauche et de $N+1$ à droite. Le diamant de Coulomb habituellement rencontré dans ce type de mesure n'est pas visible ici, certainement du fait d'un fort couplage au électrode, ainsi que d'un couplage tunnel asymétrique entre la source et le drain.

Un élément important de cette mesure est la présence d'une résonance à tension source-drain nulle, du côté droit du point de dégénérescence. Cette

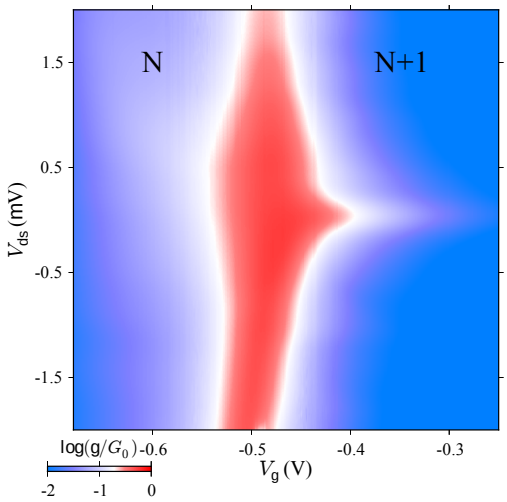

FIGURE 3.8 – Diagramme de Coulomb montrant la mesure en conductance différentielle de notre échantillon, en fonction de la tension de grille V_g et la tension source drain V_{ds}. L'état de charge passe de N à gauche du point de dégénérescence à N+1 à gauche de ce point.

signature traduit la présence d'un moment magnétique sur notre point quantique, ce dernier venant interagir avec les électrons de la source et du drain : c'est l'effet Kondo [94, 95, 96]. Il a été initialement observé dans les matériaux massifs contenant des impuretés magnétiques, ces dernières venant se coupler aux électrons de conduction. Dans notre cas, l'impureté magnétique n'est rien d'autre que le moment magnétique de notre point quantique, les électrons de conduction provenant de la source et du drain. Ce couplage étant anti-ferromagnétique, l'effet Kondo a pour conséquence de venir "écranter" le moment magnétique, formant un singlet entre le spin 1/2 et les électrons de conduction.

Lorsque l'on traite ce phénomène dans le cas de boîtes quantiques, on peut en rendre compte par une densité d'état élevé au niveau de Fermi de la source et du drain. Elle donne lieu à la résonance en conductance différentielle, à tension source-drain nulle [96], que nous observons dans nos mesures.

Lorsque l'on étudie l'effet Kondo en fonction du champ magnétique, on observe l'apparition de deux résonances, une à tension positive et l'autre à tension négative, comme le montre la Fig.3.9.**d**. En analysant l'évolution de ces dernières, et notamment la pente à champ magnétique élevé, il est possible d'en déduire la nature du moment magnétique. Dans notre mesure, on retrouve l'écart Zeeman correspondant à un spin 1/2, ce dernier étant simplement décalé comme nous le verrons dans la suite.

La présence de ce spin 1/2 signifie tout d'abord que le transport n'implique pas directement notre centre magnétique dont le moment magnétique est de $J = 6$. Il correspond à un point quantique dont le niveau électronique est à moitié rempli, laissant le spin de l'électron non apparié interagir avec les électrons de la source et du drain. Les états de charge du système sont donc pair à gauche du point de dégénérescence et impair à droite. De plus, comme nous allons le voir dans la suite, notre système est sensible au magnétisme de l'atome de terbium. **Nous sommes donc dans une configuration indirecte**. Dans ce cadre, on peut envisager trois interactions responsables du couplage entre notre centre magnétique et notre point quantique sonde : magnéto-Coulomb, couplage d'échange, et couplage dipolaire.

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

3.3.2 Amplitude des sauts de conductance

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

$$\mathrm{d}g = \frac{\partial g}{\partial \mu}\mathrm{d}\mu \tag{3.8}$$

Lorsque $\frac{\partial g}{\partial \mu} = cst$, la variation observée en conductance est une mesure directe de la variation du potentiel chimique. De plus, en raison de l'effet Zeeman, le potentiel chimique varie linéairement avec le champ magnétique, de sorte que $\mathrm{d}\mu \propto \mathrm{d}B$. Pour avoir une lecture directe de la variation du potentiel chimique, il faut donc choisir un point de fonctionnement tel que $\frac{\partial g}{\partial B} = cst$. La Fig.3.9.**a** montre une mesure de g en fonction du champ magnétique B, et met en évidence les zones correspondantes. Dans ces zones, un saut en conductance est directement proportionnel à la variation du potentiel chimique.

La mesure présentée à la Fig.3.9.**b** montre clairement que la hauteur des sauts en conductance, et donc la variation du potentiel chimique, ne dépendent pas du champ magnétique. Or, **cette observation n'est pas**

compatible avec une interaction de type magnéto-Coulomb, ce qui nous permet de l'exclure des mécanismes de coulage. On a donc à faire, soit à un couplage dipolaire, soit à un couplage d'échange. Seule l'analyse de l'intensité de l'interaction peut nous renseigner. C'est à sa détermination que nous allons nous attacher maintenant.

3.3.3 Intensité de l'interaction

L'intensité d'une interaction peut être évaluée en comparant deux systèmes identiques : l'un soumis à ladite interaction ; l'autre découplé de cette dernière. Pour réaliser cette expérience, on peut s'appuyer sur l'universalité d'un phénomène tel que l'effet Kondo. De part cette universalité, il nous est possible de comparer deux expériences différentes : l'une dans laquelle cet effet est mesuré sur un spin 1/2 isolé, et une autre pour laquelle l'effet est mesuré dans la cas d'un spin 1/2 couplé au moment magnétique de la molécule de $TbPc_2$. Nous allons pour cela comparer nos mesures à celles présentées dans [52].

L'effet Kondo 1/2 *non couplé*

La Fig.3.9.c, tirée de [52], présente la mesure d'un effet Kondo 1/2 en fonction du champ magnétique et de la tension source drain. À champ magnétique et à tension source-drain nuls, on observe un pic de conductance. Lorsque l'on applique un champ magnétique, ce pic s'étale, puis se divise en deux pics de conductance distincts. Cette séparation est directement induite par l'effet Zeeman. En extrapolant les maxima pour différentes valeurs du champ magnétique, on obtient une lecture de l'écartement Zeeman. En revanche, contrairement à ce que l'on pourrait attendre, les droites ne se croisent pas en $B = 0$, mais en une valeur de champ fini B_c, supérieure à zéro. La valeur de B_c est directement reliée à l'énergie Kondo T_K par $0.5k_bT_K = g\mu_B B_c$ [52]. Autrement dit, il est nécessaire de fournir une énergie supérieure à celle de l'énergie Kondo pour "casser" le singlet formé par le nuage Kondo et l'électron du point quantique. Regardons maintenant ce qu'il en est de notre système couplé.

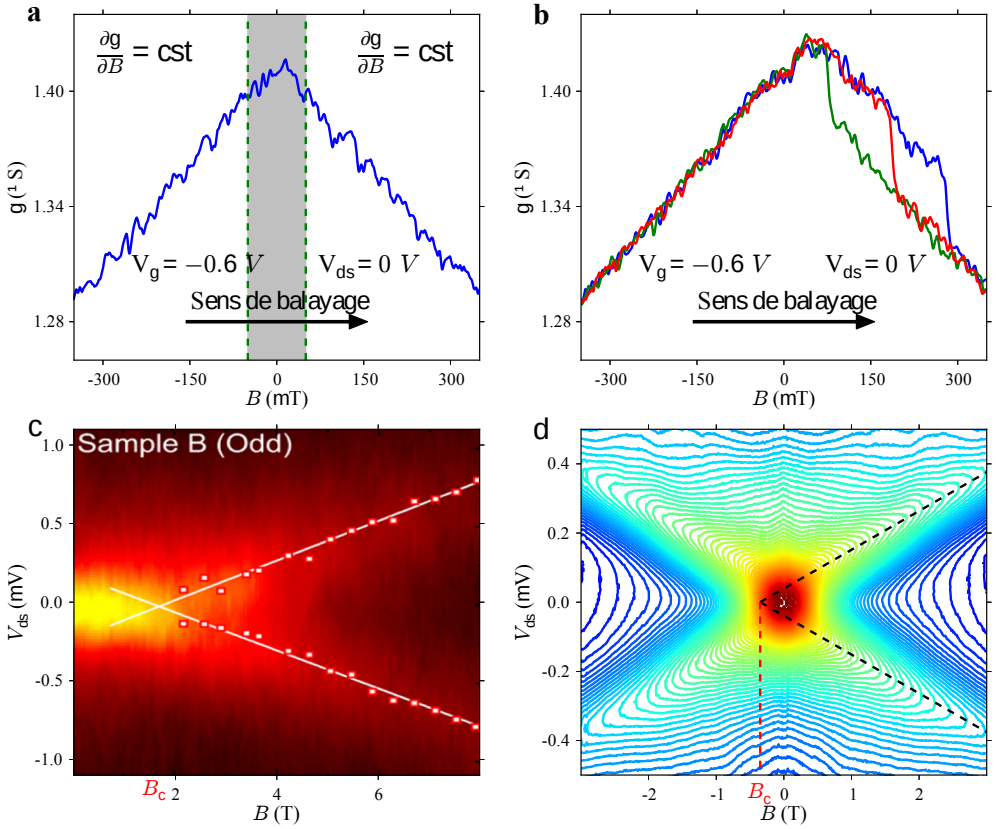

FIGURE 3.9 – **a** - Mesure de la conductance différentielle en fonction du champ magnétique en l'absence de saut de conductance : les zones non grisées correspondent à des valeurs de champ magnétique où la variation de potentiel chimique $\Delta\mu$ est directement proportionnelle à la variation en conductance Δg. **b** - Mesure de trois sauts de conductance pour différentes valeurs de champ magnétique : celle-ci met en évidence l'indépendance de la variation Δg vis-à-vis du champ magnétique appliqué. **c**(**d**) : Mesure en conductance différentielle de l'effet Kondo 1/2 en fonction du champ magnétique et de la tension source-drain pour un système sans (soumis à l') interaction d'échange. L'extrapolation des maxima de conductance permet d'extraire la séparation Zeeman ainsi que la valeur du champ critique B_c.

Effet Kondo 1/2 *couplé*

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

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

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

Aux vues de ces différentes observations, nous pouvons conclure que l'interaction dominante est de type échange ferromagnétique.

3.4 Analyse des sauts en conductance

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

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

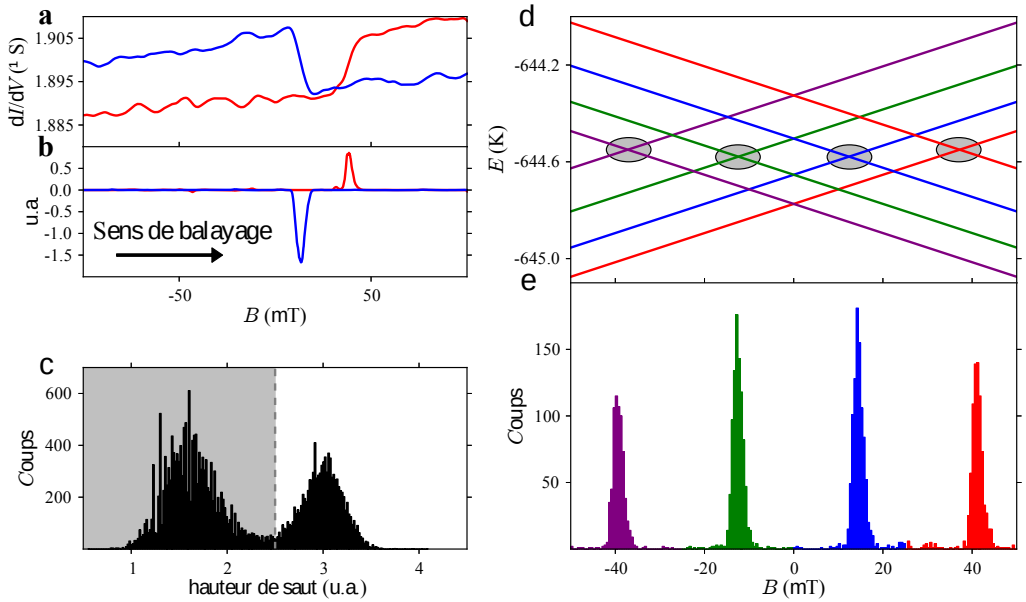

FIGURE 3.10 – **a** - Mesure de deux sauts de conductance montrant deux variation Δg de signes opposés. **b** - Signal correspondant à la mesure **a** filtrée : les sauts de conductance sont transformés en pics dont l'orientation (vers le haut ou vers le bas) dépend du signe de Δg. **c** - Statistique de la hauteur des sauts : cette dernière met en évidence deux distributions : celle contenue dans la zone grise correspond à de petites transitions relatives au bruit de mesure ; la seconde distribution correspond au signal induit par le retournement de l'aimantation. **d** - Diagramme Zeeman de l'état fondamental de la molécule de $TbPc_2$ à faible champ : les anti-croisements donnant lieu au phénomène de QTM sont repérés par les cercles grisés. **e** - Statistique portant sur la position en champ des retournements de l'aimantation : quatre résonances sont clairement identifiables et correspondent aux quatre anti-croisements.

3.4.1 Méthode de détection

La première étape de notre méthode de mesure est de détecter chaque saut en conductance, relatif à un retournement de l'aimantation. Une mesure type d'un saut de conductance est présentée dans la Fig.3.10.**a**. Il faut, dans un premier temps, rendre le signal plus facilement exploitable par l'application d'un filtre détaillé dans [97]. La Fig.3.10.**b** correspond au signal de la Fig.3.10.**a** après son application. Les sauts de conductances ont été convertis en pics, qu'il est facile d'extraire par une méthode des extrema. Le signe du saut de conductance est donné par l'orientation des pics : un changement positif correspond à un maximum ; un changement négatif à un minimum.

Il faut ensuite procéder à l'analyse statistique de ces sauts. Pour cela, il est important de garder à l'esprit qu'il peut y avoir des mesures sans saut, le retournement de l'aimantation étant un événement probabiliste. Dans ce cas, les extrema détectés ne correspondront pas à un signal véritable mais à un artefact. Pour ne prendre en compte que le signal, on effectue une statistique de la hauteur des pics du signal filtré. La Fig.3.10.**c** présente le résultat d'une telle statistique pour 12000 mesures. Deux distributions sont clairement identifiables : une distribution avec de faibles sauts correspondant au bruit de mesure (zone grisée) ; une distribution de sauts marqués correspondant à des retournements de l'aimantation. Cette statistique permet de fixer un seuil (limite entre zone grisée et non grisée), et de filtrer les sauts détectés en conséquence.

A partir des sauts sélectionnés, on effectue une étude statistique des champs de retournement de l'aimantation. La Fig.3.10.**e** présente une telle statistique, effectuée sur 6000 mesures réalisées à faible champ. On peut facilement identifier quatre résonances, c'est-à-dire, quatre valeurs du champ pour lesquelles l'aimantation de la molécule a une forte probabilité de se retourner.

En comparant cette mesure avec le diagramme Zeeman de la molécule de $TbPc_2$ (cf Fig.3.10.**d**), on peut associer chaque résonance à un des anti-croisements repérés par des cercles. Sachant que chacun d'eux correspond à une situation où le QTM est possible, on peut en déduire que la présence de ces résonances est la **mesure directe** du phénomène de QTM à l'échelle

d'une seule molécule.

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

3.4.2 Interprétation physique de Δg

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

La procédure de mesure consiste à balayer le champ magnétique (ici à $50\,mT.s^{-1}$) des valeurs négatives vers les valeurs positives et vice-versa (ici de $-85\,mT$ à $+85mT$). On relève ensuite la position du retournement uniquement pour retournement ayant lieu durant la trace. On construit ensuite deux histogrammes à partir de ces retournements : le premier est relatif aux retournements entraînant une diminution de la conductance différentielle ($\Delta g < 0$)et le second relatif aux retournements entraînant une augmentation de la conductance différentielle ($\Delta g > 0$).

Pour comprendre l'interêt d'une telle procédure, supposons que l'on se place dans l'état initial $J_z = +6$ et $B < 0$. Au regard du diagramme Zeeman de la Fig.3.2.**d**, et du fait de la relaxation, l'état de spin $I_z = -3/2$ devrait être le plus probablement mesuré. L'inverse est vrai pour l'état initial $J_z = -6$ et $B < 0$. La Fig.3.11 présente une étude statistique des champs de retournement en fonction du signe de Δg. Lorsque $\Delta g > 0$ ($\Delta g < 0$), l'état de spin nucléaire le plus probable est l'état $I_z = -3/2$ ($I_z = +3/2$), ce qui correspond à un état initial $J_z = +6$ ($J_z = -6$). $\Delta g > 0$ ($\Delta g < 0$) correspond donc à la transition $J_z = +6 \rightarrow J_z = -6$ ($J_z = -6 \rightarrow J_z = +6$).

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

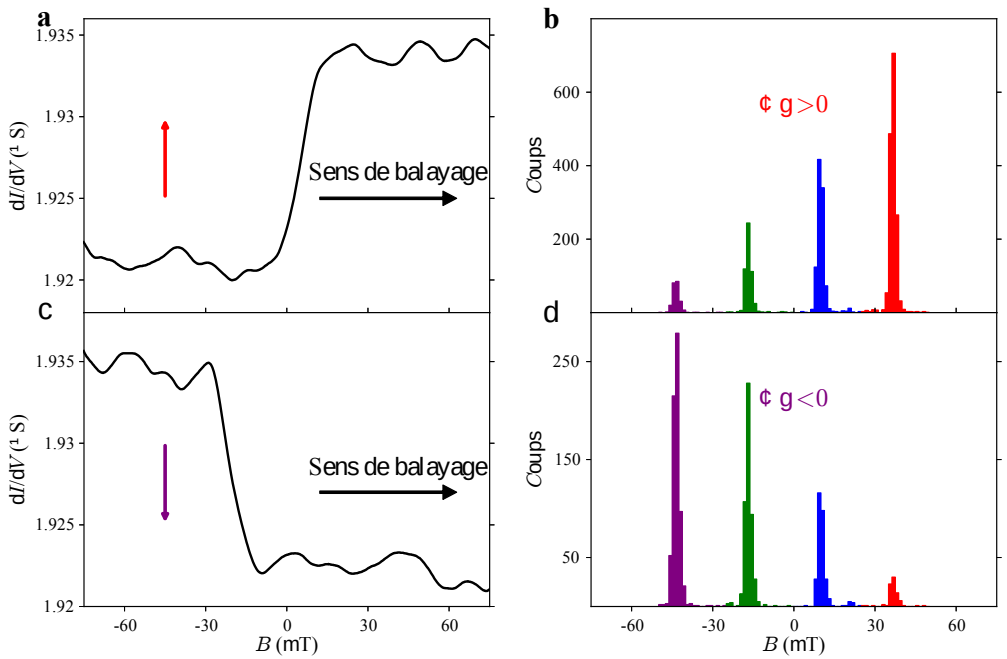

FIGURE 3.11 – **a**(**c**) - Mesure d'un saut de conductance en fonction de l'état initial. **c**(**d**) - Statistique des champs de retournement en fonction de l'état initial (signe de Δg) montrant clairement l'inversion de population des spins nucléaires. La couleur des histogrammes est donnée par l'état initial auxquels ils correspondent.

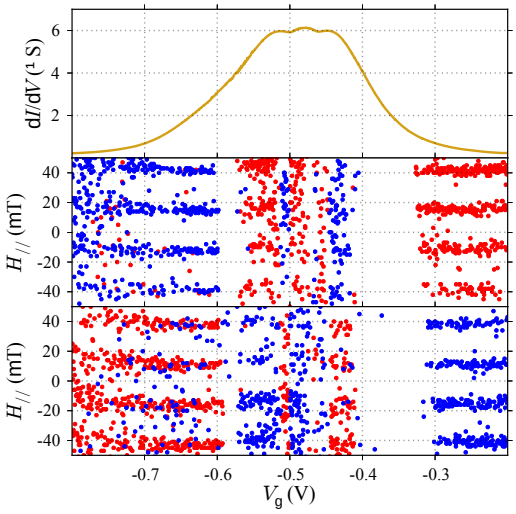

FIGURE 3.12 – **Panel haut** - Mesure de la conductance différentielle en fonction de la tension de grille V_g à tension source-drain nulle. **Panel du milieu (bas)** - Mesure du signe de Δg en fonction de la tension de grille V_g et du champ transverse $H_{//}$ durant la trace (retrace) : les points rouges correspondent à $\Delta g > 0$; les points bleus à $\Delta g < 0$. Les zones blanches dénotent des valeurs de tension de grille pour lesquelles le signal magnétique n'est pas résolu.

3.4.3 *Choix du point de fonctionnement*

La zone où la variation de conductance est la plus sensible au potentiel chimique, se situe au niveau des points de dégénérescence. En effet, dans cette zone, la moindre variation du potentiel chimique entraîne une forte variation en courant. C'est donc dans cette zone, que l'on va logiquement se placer afin d'obtenir une sensibilité maximale. Dans un système idéal, on a $\left.\frac{\partial g}{\partial \mu}\right|_{\mathrm{d}} = -\left.\frac{\partial g}{\partial \mu}\right|_{\mathrm{g}}$, où d et g signifient à droite et à gauche du point de dégénérescence. Ceci a notamment été mis en évidence dans le cadre de nanoparticules magnétiques couplées par effet magnéto-Coulomb à un nanotube [93].

Dans notre système, cette propriété n'est pas respectée et le résultat obtenu est plus complexe. La Fig.3.12 montre le signe du changement de conductance correspondant à un retournement, en fonction de la tension de grille V_g. On observe trois types de zones : les zones où le signal est trop faible pour être détecté ; des zones où le bruit généré par les phénomènes de transport masque le signal magnétique ; enfin des zones où le signal magnétique est net et les résonances clairement visibles. Dans ces dernières, on observe des transitions d'un signe à l'autre similaire à un changement de signe de $\frac{\partial g}{\partial \mu}$. Notre système est en cela relativement éloigné du système idéal que nous avons utilisé jusqu'à maintenant. L'origine des zones de transitions ne nous apparaît toujours pas claire. En revanche, lorsque l'on s'éloigne des zones à

forte conductance, le système se comporte de la manière attendue, avec un changement dans le signe $\frac{\partial g}{\partial \mu}$, de part et d'autre du point de dégénérescence.

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

3.4.4 Procédure d'alignement

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

Expérimentalement, cette anisotropie magnétique peut être mise en évidence en mesurant l'hystérésis de l'aimantation. Hors, nous avons vu précédemment qu'un saut abrupt de conductance était observé en balayant le champ magnétique, et qu'il correspondait à un retournement de l'aimantation. Cela se traduit, lorsque l'on balaie le champ magnétique vers des valeurs positives, et inversement, par un hystérésis dans la mesure de la conductance, comme présenté dans la Fig.3.13.**b**. Une lecture plus claire peut être obtenue en soustrayant l'aller au retour comme le montre la Fig.3.13.**a**. En effectuant cette mesure pour différents angles de champ magnétique, on obtient la mesure présentée dans la Fig.3.13.**c**. Celle-ci met en évidence un "axe facile" le long duquel le retournement se fait à faible champ, et un axe difficile le long duquel le champ n'est pas suffisant pour observer de retournement.

Cependant, il faut garder à l'esprit que "l'axe facile" identifié par cette mesure, n'est en fait que la projection de celui-ci dans le plan défini par les deux axes magnétiques. Pour aligner notre dispositif expérimental avec l'axe facile de l'aimant moléculaire, il est préférable, dans un premier temps, d'identifier deux vecteurs du plan difficile. A cette fin, on effectue une deuxième mesure dans un plan différent, étape nécessaire à l'identification du plan

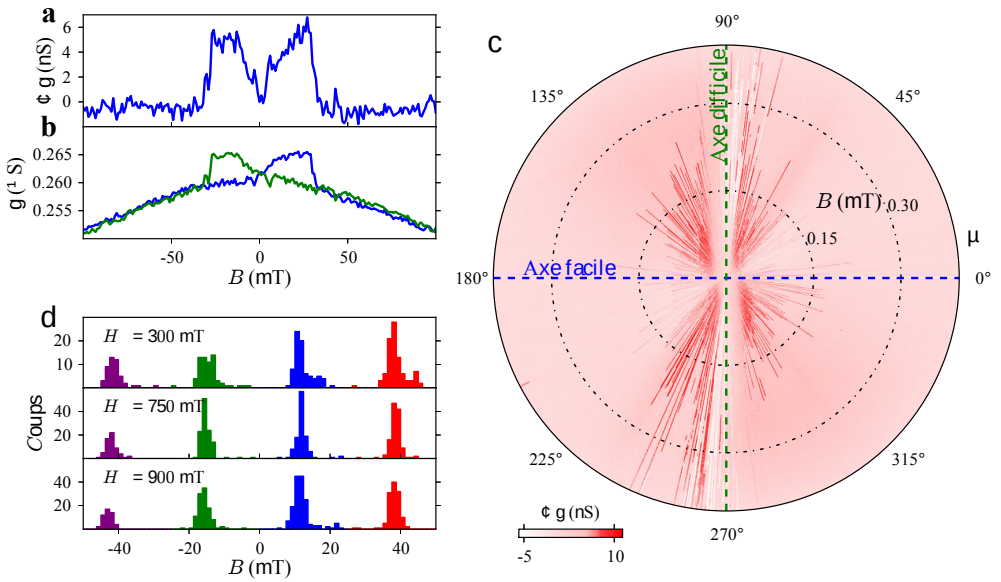

FIGURE 3.13 – **a** : mesure de l'hystérésis en conductance en fonction du champ magnétique entre la trace et la retrace obtenu à partir de **b**. **b** : mesure de la conductance en fonction du champ magnétique pour la trace (en vert) et la retrace (en bleu). **c** : mesure de l'hystérésis en fonction de l'angle θ. Les axes facile (retournement à faible champ) et difficile (retournement impossible) sont clairement identifiables. **d** : mesure de la position des résonances en champ magnétique parallèle en fonction du champ transverse. La position des résonances reste identique montrant le bon alignement de nos axes.

difficile de l'aimant moléculaire. Sachant que l'axe facile est orthonormal à celui-ci, l'orientation de ce dernier est donnée par le produit vectoriel de deux vecteurs appartenant au plan difficile. Expérimentalement, l'angle θ permettant d'obtenir la mesure présentée dans la Fig.3.13.**c** est défini à l'aide de deux bobines. L'angle ϕ nous permettant de faire la mesure dans deux plans différents est, quant à lui, obtenu par rotation de la dilution le long de l'axe d'une des bobines.

Afin de vérifier le bon alignement de nos axes magnétiques, nous avons mesuré la position des résonances à faible champ pour différent champs magnétiques appliqués suivant le plan difficile, que l'on appellera dans la suite champ transverse. Si l'alignement est correct, la projection d'un tel champ sur l'axe facile est nulle. La position des résonances ne devrait donc pas varier. La Fig.3.13.d présente la position de ces résonances pour trois champs transverses, et confirme le bon alignement de nos axes magnétiques avec l'axe facile de la molécule.

3.5 Magnétisme électronique

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

3.5.1 Reconstruction du cycle d'hystérésis

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

Dans notre expérience, nous sommes parvenu pour la première fois à son-

der les propriétés magnétiques d'un aimant moléculaire unique. Cette unicité nous oblige cependant à utiliser l'hypothèse ergodique à savoir : mesurer une assemblée de N molécules identiques est équivalent à mesurer N fois la même molécule. Pour le reste, la méthode de mesure est identique à celle employée avec la technique micro-SQUID. L'aimantation est amenée à saturation, ce qui revient, dans notre cas, à appliquer un champ magnétique suffisamment grand pour que l'aimantation de la molécule se retourne. Le champ magnétique est ensuite balayé continûment en effectuant des aller-retours, et la position en champ magnétique du retournement de l'aimantation est relevée. Ce cycle est effectué N fois afin de pouvoir constituer une statistique (dans nos expériences, N a pris des valeurs comprises entre 1000 et 22000 selon les cas). A partir de cette statistique, nous pouvons reconstruire l'évolution de l'aimantation en fonction du champ magnétique. Pour cela on note $\mathscr{N}(B)$ le nombre de retournements mesurés avant le champ magnétique B et on attribue le moment magnétique $\frac{M_s}{N}$ à chacun d'eux, M_s étant l'aimantation à saturation et N le nombre total de mesures. L'aimantation en fonction du champ magnétique prend alors la forme suivante :

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

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

$$\frac{M}{M_s}(B) = \pm\frac{1}{N}(2\mathscr{N}(B) - 1) \tag{3.9}$$

Le résultat obtenu pour un champ de saturation de $\pm 400\,mT$, une vitesse de balayage de $50\,mT.s^{-1}$, un champ transverse de $750\,mT$ et N mesures, est présenté dans la Fig.3.14**b**. Afin de faciliter l'analyse et les interprétations que je présenterai dans la suite, j'ai choisi de séparer les mesures en deux zones : à champ faible pour $|B| < 50\,mT$ et à champ fort pour $|B| > 50\,mT$.

A faible champ, la structure en marche correspondante aux quatre anti-croisements de la Fig.3.2.**d**, caractéristique du phénomène de QTM [28, 27],

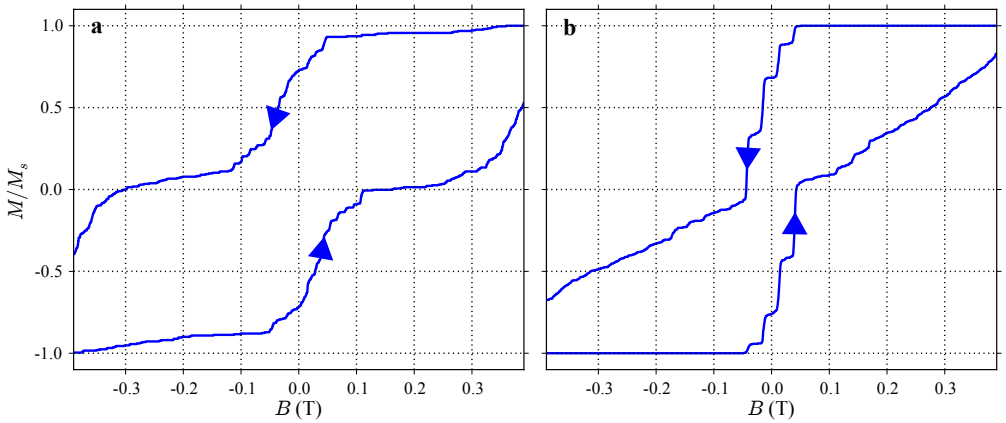

FIGURE 3.14 – Hysteresis de la molécule $TbPc_2$ reconstruit à partir des mesures en transports sans champ transverse (**a**), et avec un champ transverse de $750\,mT$ (**b**).

est clairement visible. Il est à noter que, dans le cas de la mesure obtenue à partir d'un cristal moléculaire, un nombre plus élevé de marches est mesuré (cf Fig.3.3). Ces dernières sont très certainement induites par des interactions entre les différents centres magnétiques du cristal [98], et ce, malgré la dilution à 10%.

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

3.5.2 Le rôle du champ transverse

La mesure de la Fig.3.14.**b** a été réalisée pour un champ transverse de $750\,mT$. La présence de ce champ transverse n'est pas anodine, mais au contraire, nécessaire à l'obtention d'une mesure faiblement perturbée par l'environnement. En fait, la présence d'un champ transverse à deux conséquences : l'une physique, l'autre de l'ordre de la mise en œuvre de la détection. Nous

allons maintenant détailler ces deux points.

Conséquences physiques

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

L'amélioration dans la qualité de la mesure peut être apprécié, en comparant un cycle d'hystérésis reconstitué à partir d'une mesure sans champ transverse (cf Fig.3.14.**a**), et la même mesure réalisée avec un champ transverse de $750\,mT$ (cf Fig.3.14.**b**). Dans le premier cas, une multitude de marches à faible champ est visible, et rend compte des couplages multiples entre l'aimant moléculaire et son environnement. Dans le second cas, à faible champ, on identifie clairement les marches relatives au QTM. A plus fort champ, on constate cependant la présence de marches secondaires, réminiscentes du couplage à l'environnement, initialement présent à faible champ.

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

Impact sur la mise en œuvre

La présence d'un champ transverse a également une conséquence sur la mise en oeuvre de la détection. Comme nous l'avons présenté dans la partie consacrée à la technique de détection, il est nécessaire, pour mesurer le retournement de l'aimantation de façon efficace, de se placer sur un point tel que $\frac{\partial g}{\partial B} = cst$. Or, à faible champ, cette relation n'est plus vérifiée et l'on

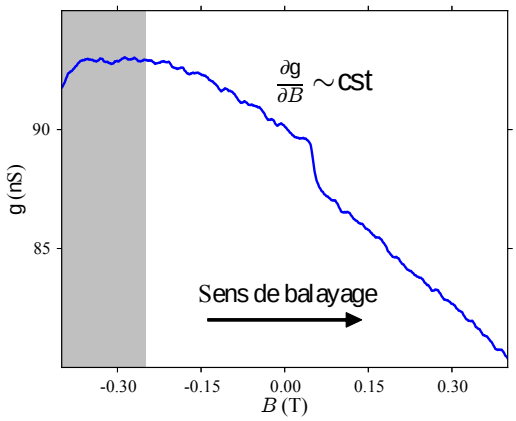

FIGURE 3.15 – Mesure de la conductance différentielle g pour un champ transverse $750\,mT$. La zone correspondant à $\frac{\partial g}{\partial B} \sim$ cst s'étend sur toute la zone de mesure.

observe un changement de signe de $\frac{\partial g}{\partial B}$ comme le montre la Fig.3.9.**a** (partie grisée), ce qui n'est pas sans poser de problèmes. D'autant plus que le phénomène de QTM se déroule également à champ faible.

Nous avons observé, pour notre échantillon, une légère anisotropie de la conductance en fonction du champ magnétique. Cela se traduit, lorsque l'on applique un champ transverse, par un décalage de la zone d'inversion du signe de $\frac{\partial g}{\partial B}$, comme le montre la mesure de la Fig.3.15. On peut donc opérer des mesures, avec un signe de $\frac{\partial g}{\partial B}$ constant sur la totalité de la plage de champ magnétique parallèle nécessaire à la caractérisation du phénomène de QTM.

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

3.6 Dynamique du spin nucléaire

L'intérêt du spin nucléaire dans la cadre de l'information quantique, a été maintes fois mis en avant [15, 8, 16]. Mais avant de pouvoir manipuler les différents états de spin, il est nécessaire de connaître la dynamique de ce dernier, ainsi que l'influence que peut avoir notre technique de mesure sur ses états. En outre, compte tenu du courant qui circule dans le point quantique sonde, il est légitime de s'interroger quant à l'influence de l'environnement

électrostatique, sur les processus de relaxation, mais aussi sur la température d'un spin nucléaire unique.

3.6.1 Temps de relaxation

Le spin nucléaire, du fait de son couplage relativement faible à l'environnement, possède généralement un temps de vie élevé. Afin de pouvoir vérifier cette propriété, il nous faut pouvoir mesurer l'évolution des états du spin nucléaire en fonction du temps.

Procédure de mesure

Nous avons choisi pour cela une technique simple consistant à mesurer l'état du spin nucléaire lors de deux mesures, en faisant varier le temps séparant ces dernières.

Le point de polarisation est choisi afin d'être sensible au retournement de l'aimantation, tout en minimisant le courant traversant notre système ; ce qui revient à choisir dans notre cas $V_g \sim -0.6\,V$ et $V_{ds} = 0\,V$ (cf Fig.3.8). Le champ magnétique est, quant à lui, balayé à la vitesse de $50\,mT.s^{-1}$ entre $-85\,mT$ et $+85\,mT$, puisque nous nous intéressons à la physique du spin nucléaire, et donc, à la zone correspondant aux anti-croisements.

Du fait de l'aspect chronophage de cette procédure (jusqu'à plusieurs jours par mesure), nous avons choisi cinq temps d'attente différents : 0, 5, 10, 20 et 50 secondes. Pour chacune de ces valeurs, 22000 balayages ont été effectués afin d'obtenir une statistique significative. Les Fig.3.16.**a** et **b** présentent la procédure de mesure sans temps d'attente (Fig.3.16.**a**) et avec un temps d'attente de 5 secondes (Fig.3.16.**b**), la corrélation se faisant entre la retrace (en bleu) et la trace suivante (en rouge). Les données ainsi obtenues sont ensuite représentées dans un histogramme en deux dimensions (cf Fig.3.16.**d**). La coordonnée suivant l'axe x est donnée par le position du retournement durant la trace, et la coordonnée suivant l'axe y est quant à elle donnée par la position du retournement durant la retrace.

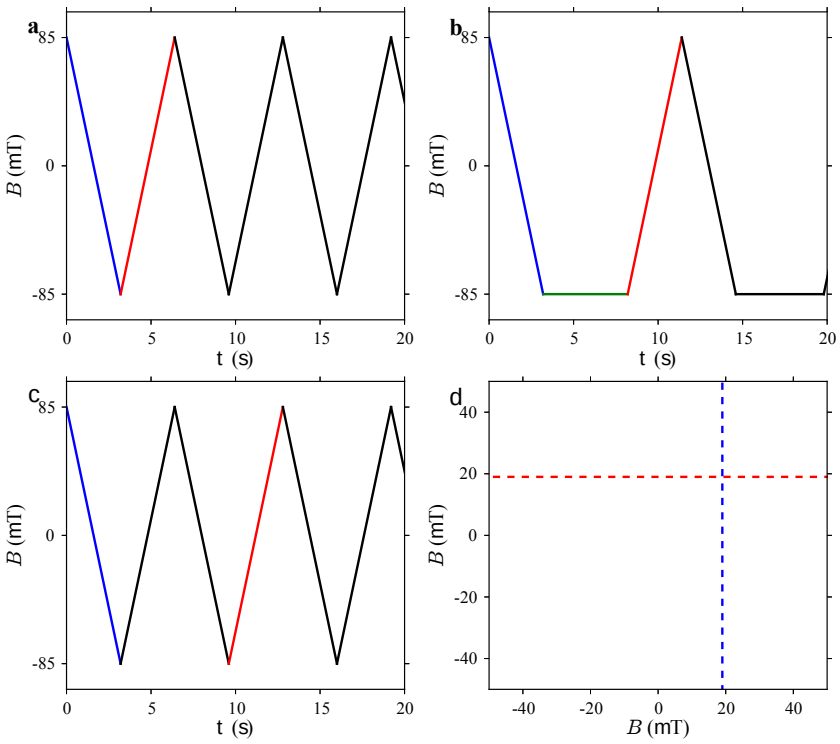

FIGURE 3.16 – **a** (**b**) : représentation de la procédure de mesure lorsqu'aucun temps d'attente (un temps d'attente de 5 secondes, représenté en vert) n'est inséré entre la retrace et la trace suivante. **c** : procédure de mesure correspondant à une corrélation du troisième ordre, deux mesures se situant entre les deux retournement considérés (en bleu et en rouge). **d** : représentation d'une correlation dans un diagramme à deux dimensions. La position en champ magnétique du retournement de l'aimantation obtenue durant les deux mesures est repérée sur les axes x, et y par deux lignes dont le croisement va donner un point de corrélation. En répétant cette procédure un grand nombre de fois, un histogramme en deux dimensions de ces corrélations peut être obtenu (cf Fig.3.17).

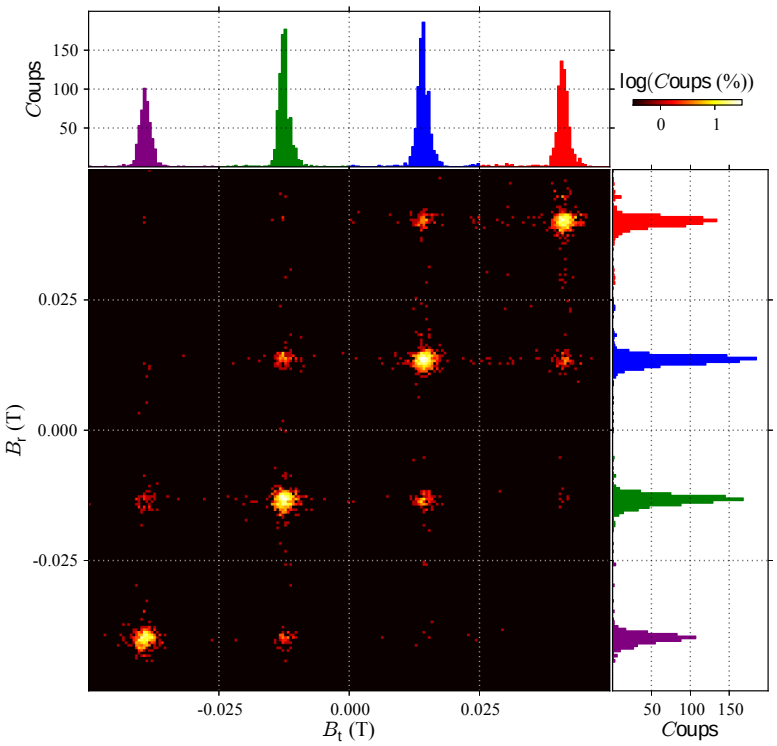

FIGURE 3.17 – La cartographie couleur en deux dimensions représente l'histogramme de corrélation des champs de retournement ayant lieu durant la trace et la retrace. Celui-ci a été obtenu à partir de 22000 traces et retraces mesurées consécutivement, et sans temps d'attente. Les histogrammes à une dimension disposés le long des axes x et y représentent respectivement la statistique des positions en champ magnétique des retournements durant la trace et la retrace. La prépondérance des éléments diagonaux atteste de la préservation de l'état de spin entre deux mesures.

Résultats

L'évolution des états du spin nucléaire est représentée à l'aide d'un histogramme à deux dimensions. Le champ de retournement de la première mesure est repéré en abscisse et celui mesuré lors de la seconde mesure est représenté en ordonnée. Dans une telle représentation, les éléments diagonaux rendent compte d'un état de spin nucléaire qui ne change pas entre les deux mesures. Les éléments hors-diagonaux représentent quant à eux, les cas où l'état de spin nucléaire varie de $\Delta m_z^I = \pm 1, 2, 3$, où m_z^I est la projection du moment angulaire du spin nucléaire sur l'axe z. La Fig.3.17 présente une telle mesure pour un temps d'attente nul. Pour faciliter la lecture, les histogrammes des champs de retournement mesurés lors de la trace et de la retrace ont été ajoutés.

La Fig.3.18 montre l'évolution de cet histogramme en fonction du temps d'attente entre les deux mesures. Les éléments diagonaux dominent jusqu'à un temps d'attente de 20 secondes, prouvant que le spin nucléaire demeure majoritairement inchangé sur ce laps de temps. En revanche, pour un temps d'attente de 50 secondes, on constate que les éléments diagonaux ne sont plus prépondérants, signifiant le perte de l'état nucléaire entre les deux mesures. De plus, la résonance correspondant à l'état de spin $|-3/2\rangle$ domine largement, ce qui traduit la tendance du système à évoluer vers l'équilibre thermodynamique, lorsque le temps d'attente devient trop élevé. Nous reviendrons sur ce dernier point dans la suite.

Il peut être intéressant de ce demander si une partie de la décohérence observée, n'est pas induite par notre technique de mesure.

3.6.2 Perturbations induites par la mesure

Il est également important d'évaluer l'influence de la mesure sur l'état de spin nucléaire, afin d'interprété de façon pertinente l'ensemble des mesures.

Procédure de mesure

Pour cela, nous avons choisi d'utiliser la méthode présentée précédemment, en observant non plus l'évolution de l'état nucléaire en fonc-

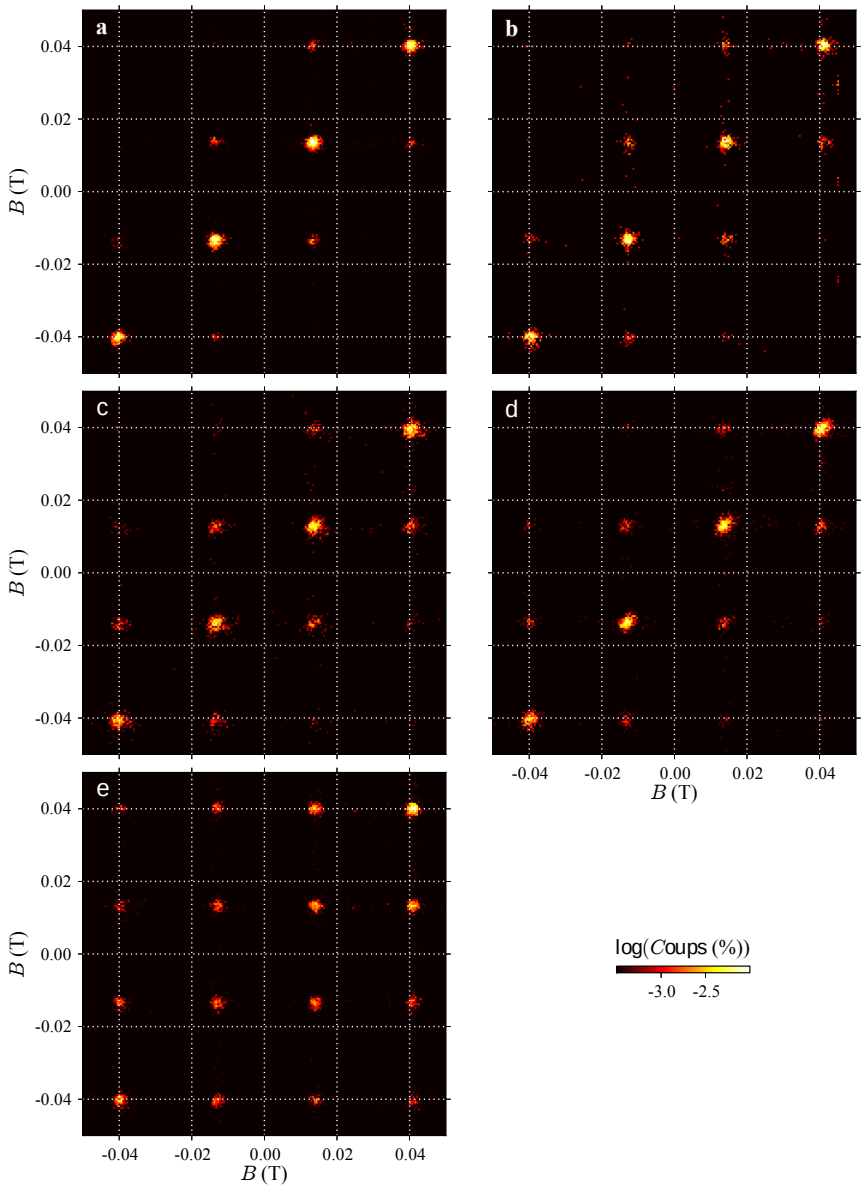

FIGURE 3.18 – La cartographie **a** (**b**, **c**, **d** et **e**) présente un histogramme 2D rendant compte de la corrélation entre deux mesures obtenues durant la trace et la retrace, ces dernières étant séparées d'un temps d'attente de 0 secondes (5, 10, 20 et 50 secondes). La prédominance des éléments diagonaux pour des temps d'attente allant au-delà de la dizaine de seconde, démontre le long temps de vie des états du spin nucléaire.

tion du temps, mais en fonction du nombre de mesures. Autrement dit, on effectue des corrélation d'ordre supérieur.

La Fig.3.16.**c** présente la mesure d'une corrélation au troisième ordre, dans lequel la corrélation est faites entre la mesure obtenue durant un retrace (bleu) et une trace (rouge) séparées par deux balayages. Bien sûr, la corrélations peut s'effectuer indifféremment entre trace et/ou retrace. En effet, puisqu'il n'y a aucun temps d'attente entre les différents balayages, traces et retraces sont équivalentes.

Nous avons utilisé les données collectées sur 22000 balayages (11000 traces et autant de retraces) effectués sans temps d'attente, et les résultats ont également été présentés à l'aide d'un histogramme à deux dimensions, en utlisant la méthode introduite précédemment, la position du retournement durant la première mesure étant représentée sur l'axe x, et celui correspondant à la seconde mesure étant représenté sur l'axe y.

Résultat

La Fig.3.19 présente cette évolution après deux (**a**), trois (**b**), quatre (**c**), cinq (**d**) et six (**e**) mesures. On constate qu'après 4 mesures, les éléments diagonaux dominent toujours, pour ne commencer à s'atténuer qu'au bout de 6 mesures. Il est important de noter que chaque mesure est, en moyenne, séparée de 4 secondes, et donc, dans le cas de 6 mesures, cela correspond à un temps total de plus de 20 secondes. Aux vues des résultats présentés dans la section précédente, on peut donc attribuer cette diminution de corrélation dans l'état du spin nucléaire aux processus de relaxation internes, la procédure de mesure elle-même n'affectant qu'à la marge le système.

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

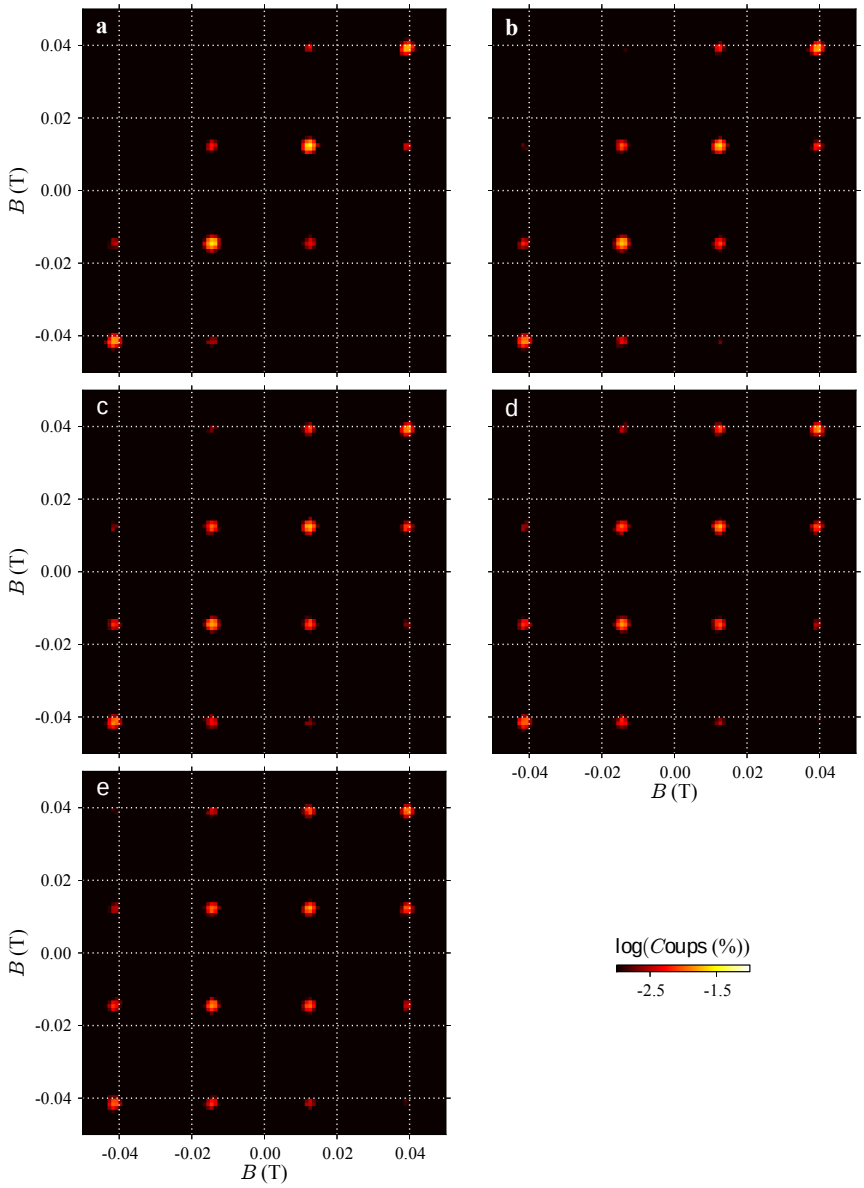

FIGURE 3.19 – La cartographie **a** (**b**, **c**, **d** et **e**) présente un histogramme en deux dimensions rendant compte de la corrélation entre les états de spin nucléaire après deux (trois, quatre, cinq et six) mesures. On constate qu'après six mesures, les éléments diagonaux sont toujours dominants, démontrant la faible influence de notre procédure de mesure sur l'état du spin nucléaire.

3.6.3 Extraction des populations nucléaires

Nous avons montré qu'on pouvait, à travers un histogramme des positions en champ des renversements, facilement identifier les différents états de spin. Nous allons utiliser cette même mesure en la présentant différemment. En effet, chaque retournement au voisinage d'une résonance peut être attribué à un état de spin précis, les différentes résonances ne se recouvrant pas (cf Fig.3.20.**a**). En intégrant et en normalisant le nombre de mesures obtenues pour chaque état de spin nucléaire, on peut reconstruire leur distribution.

Cependant, cette dernière contient en fait deux distributions, l'une relative à l'état initial $J_z = -6$ et l'autre $J_z = +6$. Il est cependant possible de les différencier à partir du signe du changement en conductance Δg, comme nous l'avons déjà montré. C'est ce qui est présenté dans la Fig. 3.20 ou l'histogramme original est montré en **a** et la population qui en est extraite en **b**, pour une mesure réalisée sans temps d'attente entre la trace et la retrace. Dans la suite, du fait d'une initialisation à champ négatif, nous prendrons toujours pour référence l'état initial $J_z = +6$, car il s'agit de l'état fondamental, plus probable, donc fournissant une meilleure statistique.

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

3.6.4 Influence de la tension de grille sur la relaxation

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

Afin d'évaluer l'influence de la tension de grille sur la relaxation, nous avons mesuré l'évolution de la population des états de spin en fonction du temps, pour deux points de polarisation (V_{g}, V_{ds}) différents : ($-0.9\,V$, $0\,V$) et ($-0.1\,V$, $0\,V$).

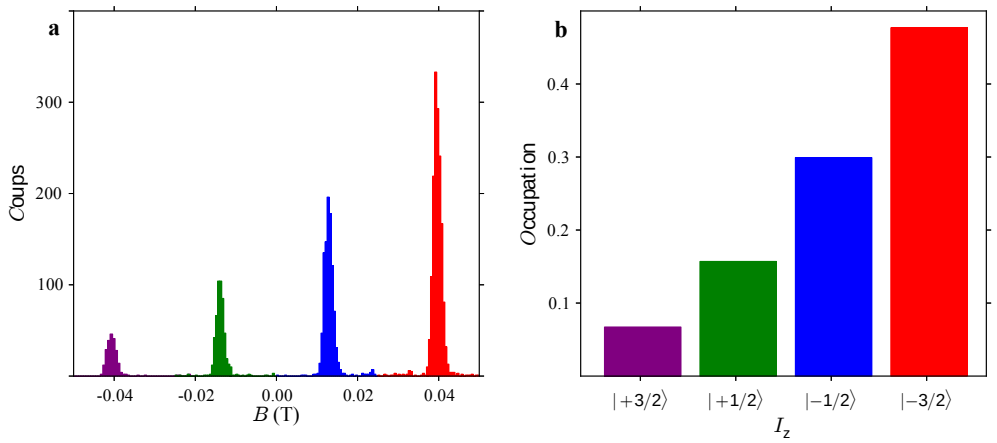

FIGURE 3.20 – **a** : histogramme des champs de retournement obtenu durant la trace et correspondant à la transition $J_z = +6 \rightarrow -6$. **b** : population des états de spin nucléaire obtenue à partir de l'histogramme présenté en **a**. Du fait de la relaxation, on constate la prédominance de l'état fondamental $I_z = -3/2$ sur les autres états. Cette mesure a été réalisée sans temps d'attente entre la trace et la retrace.

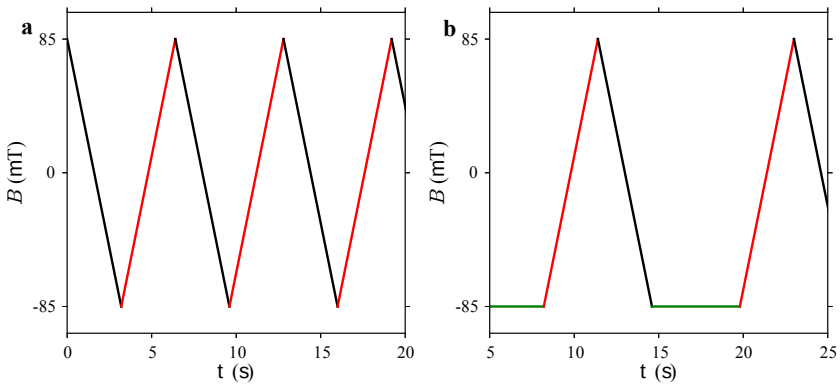

FIGURE 3.21 – **a** (**b**) : représentation de la procédure de mesure lorsqu'aucun temps d'attente (un temps d'attente de 5 secondes, représenté en vert) n'est inséré entre la retrace et la trace suivante. Les retournements considérés pour l'extraction des populations sont ceux mesurés durant la trace (ici en rouge). Cette étude peut ensuite être faite en fonction de la température ou de la tension de grille (cf. Fig.3.22).

Procédure de mesure

La procédure de mesure consiste à balayer le champ magnétique (ici à $50\,mT.s^{-1}$) des valeurs négatives vers les valeurs positives et vice-versa (ici de $-85\,mT$ à $+85m\,T$). On relève ensuite la position du retournement uniquement durant la trace (cf. Fig.3.21). On fait varier le temps d'attente entre la retrace et la trace suivante entre 0, 5, 10, 20 et 50 secondes. On construit ensuite un histogramme à partir de la position en champ magnétique des retournements en ne prenant que ceux associés à l'état initial $J_z = 6$, autrement dit, ceux correspondant à une variation de conductance $\Delta g > 0$ (cf. la section consacrée à l'analyse des sauts en conductance). On reconstitue ensuite, à partir des différents histogrammes obtenues, l'évolution de la population nucléaire en fonction du temps d'attente pour différentes valeur de tension de grille.

Résultats

Les Fig.3.22.**a** et **b** présentent les résultats obtenus. On constate immédiatement que les deux distributions évoluent différemment. Pour la tension de grille $V_g = -0.9\,V$ la relaxation vers l'équilibre thermodynamique se fait plus lentement que lorsque $V_g = -0.1\,V$. Un analyse plus fine en grille n'a cependant pas permis de déterminer le phénomène physique rendant compte de cette dépendance.

3.6.5 Détermination de la température nucléaire

L'évaluation de la température du spin nucléaire unique est également primordiale. La température électronique de notre dilution peut être évaluée à $80\,mK$ environ. Dans le cas d'une bonne thermalisation, la température du spin nucléaire devrait donc se situer aux alentours de cette valeur. Cependant, le courant traversant notre système pourrait perturber suffisamment le spin nucléaire pour le maintenir loin de cet équilibre thermodynamique.

Pour mesurer ce dernier, nous avons choisi de nous placer sur le second point de fonctionnement pour lequel l'équilibre est atteint plus rapidement, ce qui nous a permis de choisir un temps d'attente relativement faible

pour effectuer notre étude. En effet, au vu du nombre de mesures nécessaires (22000 mesures), il est difficile d'attendre le temps nécessaire à l'équilibre thermodynamique. Nous avons choisi un compromis en prenant un temps d'attente de 10 secondes. Bien évidemment, dans ces conditions, il est impossible de déduire, directement à partir de la distribution, la température du spin nucléaire.

Pour contourner cette limitation, nous avons choisi d'utiliser une méthode indirecte. La distribution des états nucléaires a été mesurée pour plusieurs températures. La distribution observée pour $100\,mK$ a servi de référence, car celle-ci est très proche de la température électronique ($\sim 80\,mK$). La distribution ne va différer de la distribution de référence qu'à condition que la température imposée au système soit supérieure à la température nucléaire de référence obtenue à $100\,mK$.

La Fig.3.22.**c** présente l'évolution de la distribution à 10 secondes en fonction de la température. La distribution évolue entre 100 et $200\,mK$ et celle-ci est largement modifiée pour $T \geq 300\,mK$. Les états de plus hautes énergies commencent à se peupler pour tendre vers l'équiprobabilité aux alentours de $T = 700\,mK$. On peut donc en déduire qu'à la température de base, la température d'équilibre du spin nucléaire se situe entre 100 et 200 mK, preuve que le spin nucléaire peut être refroidi de manière efficace, et ce, malgré le courant circulant à travers notre système. En effet, cette température d'équilibre est très proche de la température électronique de notre système évalué autour de $80\,mK$.

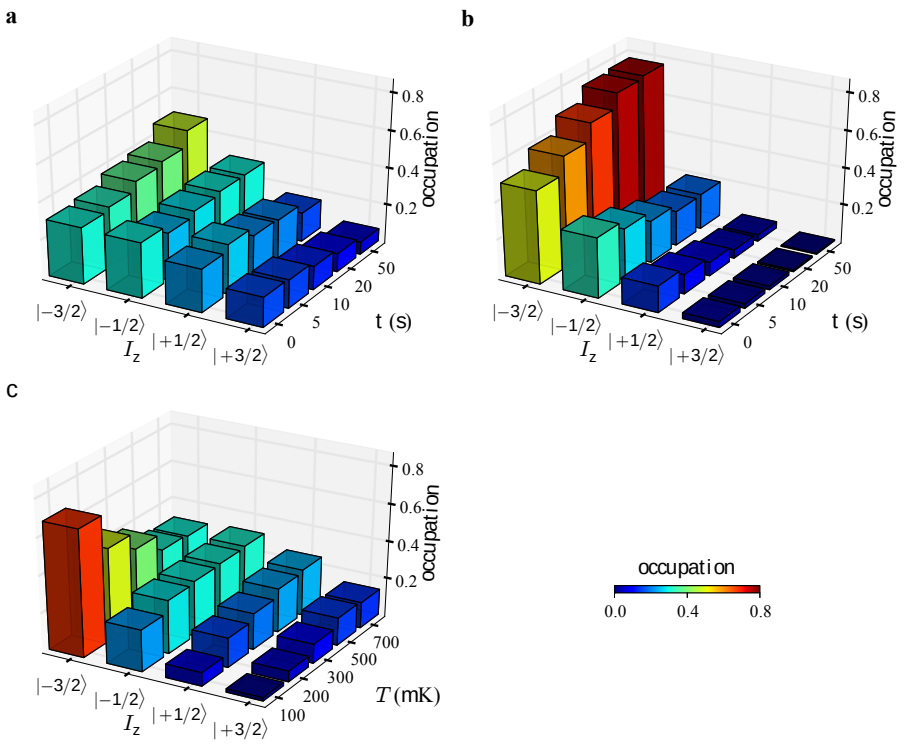

FIGURE 3.22 – Evolution de la population des états nucléaires pour deux points de fonctionnement différents : **a**, $V_g = -0.9\,V$; et **b**, $V_g = -0.1\,V$ (avec à chaque fois $V_{ds} = 0\,V$). Ces deux mesures montrent clairement que le système évolue vers deux équilibres thermodynamiques différents. **c**, dynamique du spin nucléaire pour un temps d'attente de 10 secondes, en fonction de la température de la dilution T. Lorsque l'on augmente la température, la population des états de spin nucléaire évolue vers une occupation égale de tous les états.

Conclusion et perspectives

Les différents travaux réalisés durant ma thèse ne sont que les premières étapes dans le développement d'une véritable spintronique à l'échelle de la molécule unique. Ils ont cependant révélé de nombreux aspects très prometteur quant à l'utilisation de l'interaction entre le transport électronique et le magnétisme moléculaire. Grâce à la réalisation d'un transistor à molécule unique basé sur l'utilisation d'un aimant moléculaire (Fig.Concl.1.**a**), la faisabilité d'une spintronique moléculaire a été démontrée. Elle permet notamment de sonder, à l'échelle d'un moment magnétique unique, le magnétisme moléculaire.

Nous avons tout d'abord montré que la conductance de notre transistor était dépendante de l'orientation du moment magnétique d'une seule molécule. Cette propriété nous a permis d'observer le retournement de l'aimantation par effet tunnel à l'échelle d'un moment unique. Cette capacité de mesure fait également, de notre technique, un détecteur d'une très grande sensibilité qui pourrait être utilisé, dans le cadre du magnétisme moléculaire, pour l'investigation des propriétés quantiques des aimants moléculaires. Afin de contribuer à cette étude, nous avons notamment développé une méthode permettant de reconstituer le cycle d'aimantation à l'échelle d'une molécule unique (Fig.Concl.1.**b**). Cette mesure montre clairement les différences qu'il existe entre un cycle obtenu à partir d'une assemblée et celui correspondant à un aimant moléculaire (cf Chap.3).

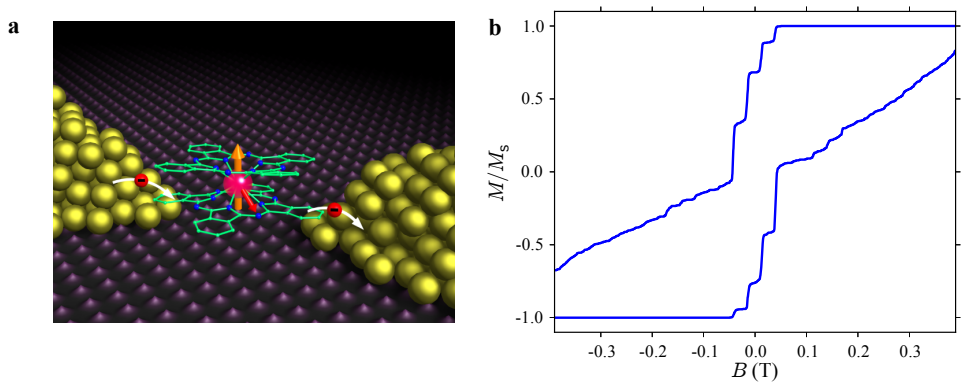

FIGURE Concl.1 – **a** : vue d'artiste de notre transistor moléculaire. **b** : reconstitution du cycle d'hystéresis de la molécule $TbPc_2$ pour un champ transverse de $750\,mT$.

En outre, nous avons présenté une nouvelle technique, basée sur le phénomène de QTM, permettant de mesurer, de manière non destructive, l'état d'un spin nucléaire unique. Cette possibilité porte la sensibilité de notre technique à quelques millièmes de μ_B. Nous avons ainsi pu étudier la dynamique d'un spin nucléaire et mettre en évidence le long temps de vie de l'état de spin, de l'ordre de 10 secondes. De plus, nous avons montré que la température du spin nucléaire était proche de la température électronique de notre réfrigérateur à dilution (environ $80\,mK$), témoignant d'une bonne thermalisation de ce dernier malgré le courant traversant le système. Ces différents résultats ouvrent donc la voie expérimentale à la proposition théorique de Kane [15] relatant de l'utilisation du spin nucléaire comme base d'une électronique quantique.

Cependant, certains aspects des mesures que j'ai présentées demeurent inexpliqués pour l'instant. En effet, si le rôle de l'environnement électrostatique, et donc le régime de transport, sur le magnétisme de notre aimant moléculaire est indiscutable, le ou les mécanismes régissant cette dépendance ne sont pas encore identifiés. Il conduisent pourtant à une modification de la vitesse de relaxation comme nous l'avons détaillé dans le Chap.3. De plus, le cycle d'hystérésis obtenu à partir de mesures faites en régime Kondo (cf Fig.Concl.2.**b**) semble montrer qu'il est possible de supprimer les transitions autres que QTM. Reste également à expliquer la présence de transitions in-

duites que l'on observe à fort champ magnétique ($\geq 100\,mT$) dans les mesures d'hystérésis (cf Chap.3). Une première étude de leurs positions en fonction du champ parallèle et du champ transverse (cf Fig.Concl.2.**a**) nous permet de penser que ces dernières sont dues à l'interaction entre la molécule et un second système magnétique. Mais la nature de ce système et de l'interaction qui le couple à l'aimant moléculaire restent encore à déterminer. Il apparaît primordial de démontrer si ces différents phénomènes ne sont que les manifestations d'un seul et même mécanisme. De manière plus générale, une compréhension accrue des phénomènes de couplage entre le magnétisme moléculaire et son environnement nous parait indispensable.

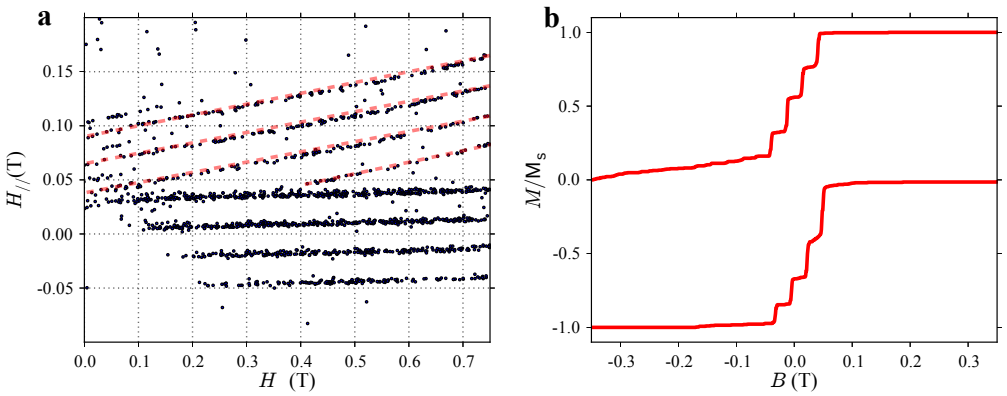

FIGURE Concl.2 – **a** : étude de la position des transitions induites en fonction du champ transverse et du champ parallèle. Chaque point marque un retournement de l'aimantation. Les transitions surlignées en rose correspondent à des renversements de l'aimantation induits par le couplage de l'aimant moléculaire avec un second système magnétique. **b** : reconstruction du cycle d'hystérésis obtenu en régime Kondo. Seules les transitions correspondantes au phénomène de QTM sont visible.

De plus, notre technique de réalisation de transistor à molécule unique mériterait d'être perfectionnée en exploitant les possibilités offertes par l'approche "*Bottom-Up*". C'est une voie que nous avons commencée à développer, dans le cadre de la thèse de Sébastien Liatard [99], en collaboration avec le Département de Chimie Moléculaire de l'Université Joseph Fourier. L'un des objectifs de ce travail de thèse consistait en l'utilisation de nanoparticules d'or

pour la connexion d'une molécule unique. En effet, comme l'on déjà réalisé l'équipe de T. Bjørnholm [42] avec une molécule de HS-PEG-SH (PEG = polyéthylène glycol), il est possible d'attacher une molécule possédant deux groupements thiols à deux nanoparticules d'or de très petite taille (3-5 nm), puis de faire croître ces particules sous forme de bâtonnets d'une longueur atteignant 500 nm, et ne dépassant pas 30 nm de largeur. Ces bâtonnets sont alors facilement repérables par microscopie, et peuvent être connectés à des électrodes afin d'être inclus dans un circuit électrique. La synthèse de ces bâtonnets a été développée par Murphy et al. [100] et permet de produire des nano-objets unidimensionnels de taille contrôlée, grâce à l'utilisation dans le milieu de croissance d'un surfactant en forte concentration.

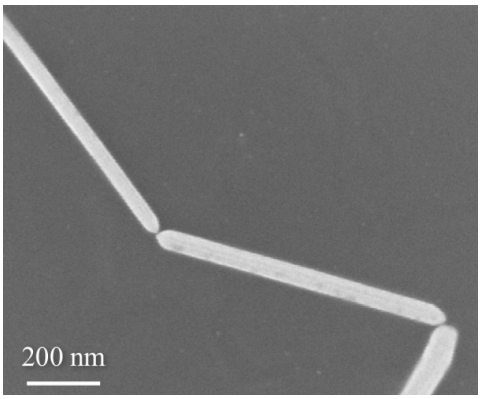

FIGURE Concl.3 – Configuration idéale, bien que très peu reproductible pour l'instant, de bâtonnets d'or joints bout-à-bout par une ou quelques molécules (extrait de [99]).

Nous avons donc commencé à travailler sur ces bâtonnets d'or, et essayé notamment de reproduire les expériences de Murphy *et al.*. La Fig.Concl.3 montre un cas particulier de bâtonnets liés bout-à-bout. Idéalement, c'est le type d'assemblage que nous cherchons à obtenir, avec une molécule unique dans l'interstice entre les bâtonnets. Cependant, si la production de bâtonnets ne présente pas de difficultés majeures, leur purification est plus ardue, la synthèse produisant en effet d'autres particules d'or de différentes formes. La séparation, faite par centrifugation principalement, de ces différents types de particules, est difficile. Malgré les difficultés rencontrées, il nous paraît nécessaire de poursuivre dans cette voie afin d'obtenir des dispositifs en plus grand nombre et de manière reproductible. On pourra ainsi imaginer l'utilisation des techniques "*Bottom-Up*" pour la réalisation de mémoires entièrement constituées de jonctions moléculaires, permettant ainsi d'atteindre des den-

sités de stockage exceptionnelles.

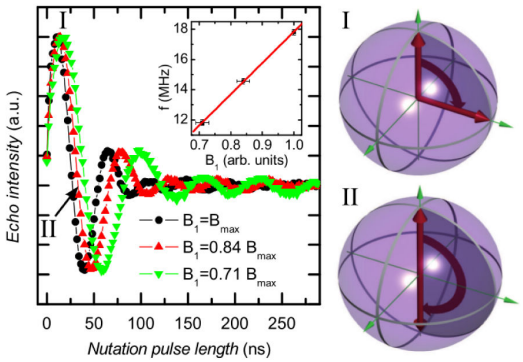

FIGURE Concl.4 – (lignes de couleur) Oscillations de Rabi obtenues en enregistrant l'intensité de l'écho en fonction de la durée de pulsation sur du Fe_4 à très basse température et pour différents champs magnétiques. Pour deux positions dans le cycle de Rabi, la position correspondante est présentée dans la partie droite (extrait de [14]).

L'utilisation des aimants moléculaires comme brique élémentaire de l'information quantique a été proposée dans de nombreux travaux. Elle a également été illustrée par la mesure d'oscillations de Rabi sur des molécules de Fe_4(cf [14] et Fig.Concl.4). Mais il s'agissait, dans la plupart de ces travaux, d'utiliser le moment magnétique électronique comme support de l'information. Nos travaux montrent que la manipulation et la lecture des états du spin nucléaire constituent une piste prometteuse vers la réalisation d'un qbit à base d'aimant moléculaire. Si nous avons démontré comment réaliser l'étape de lecture, reste encore à mettre en œuvre l'étape de manipulation.

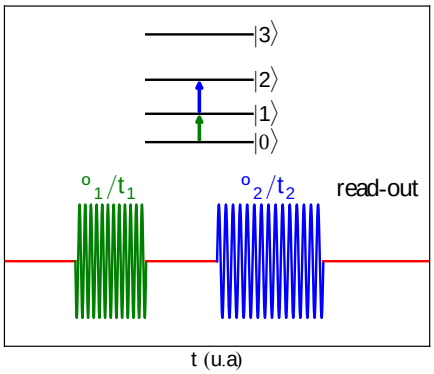

FIGURE Concl.5 – Schéma de la technique de pompe-sonde. Une première fréquence ν_1 initialise l'état de $|0\rangle$ à l'état $|1\rangle$. Puis un second pulse fait passer le système de l'état $|1\rangle$ à l'état $|2\rangle$. On effectue ensuite la lecture de l'état par la méthode présentée au Chap.3.

On pourrait pour cela profiter de l'espacement inégal des énergies des différents états de spin, pour implémenter un schéma de pompe/sonde comme

présenté dans la Fig.3.1.d. Une première étape consistant en un pulse d'une fréquence ν_1 initialiserait le spin nucléaire de l'état $|0\rangle$ à l'etat $|1\rangle$. Un temps variable séparerait cette étape d'un second pulse de fréquence ν_2 permettant la transition de l'état $|1\rangle$ à l'état $|2\rangle$. La lecture se ferait ensuite par la procédure que l'on a présentée dans le Chap.3. On pourrait ainsi mettre en évidence des oscillations de Rabbi par des mesures en transport, accédant au T_2 du spin nucléaire, et réaliser le premier qbit à base d'aimant moléculaire.

Du fait de la répartition anharmonique des niveaux d'énergies du spin nucléaire, une procédure plus complexe pourrait également être développée mettant en jeux un nombre plus élevé de pulses radio-fréquences (RF) dont la polarisation serait contrôlée. Une telle procédure permettrait d'implémenter l'algorithme de Grover, comme cela a été détaillé par Loss et al. dans [16].

ANNEXE A

Transport mésoscopique

Nous allons aborder dans cet annexe les quelques notions de transport mésoscopique nécessaires à une compréhension plus complète des résultats présentés dans cette thèse, et en particulier, la première partie du Chap.3. La physique mésoscopique traite des systèmes de petites tailles, habituellement de la dizaine ou de la centaine de nanomètres (parfois moins). Le transport mésoscopique s'intéresse plus particulièrement à la façon dont les électrons vont pouvoir circuler mais aussi interagir dans ces structures nanométriques pour donner naissance à des phénomènes tels que l'effet Kondo [94] ou le blocage de Coulomb [58]. Nous détaillerons dans un premier temps la structure d'un transistor à électron unique. Nous examinerons ensuite comment le courant circule au sein de cette structure et nous mettrons en évidence le phénomène de blocage de Coulomb. Nous aborderons également la notion de cotunneling, phénomène uniquement dû aux propriétés quantique du système. Enfin, nous introduirons l'effet Kondo en détaillant comment ce dernier évolue en fonction des perturbations dus à l'environnement.

Quand cela sera possible, nous préciserons pour chacun de ces phénomènes les conditions nécessaires à leur observation ainsi que les variables expérimentales dont ils dépendent.

A.1 Le transistor à électron unique

Dans le cadre de nos expériences, nous avons utilisé ce que l'on appelle un transistor à électron unique ou Single Electron Transistor (SET). En général un tel système est composé d'un point quantique (ou îlot) connecté à trois terminaux que l'on nommera source, drain et grille (en référence aux transistors à effet de champ). L'îlot est couplé à ces trois terminaux par trois capacitances : C_g pour la grille, C_d pour le drain et C_s pour la source. De plus, des barrières tunnel entre le point quantique, la source et le drain permettent le passage d'électrons et sont caractérisées par les paramètres γ_s (source/îlot) et γ_d (drain/îlot). La source et le drain sont considérés comme des matériaux métalliques massifs dont les électrons obéissent à la statistique de Fermi-Dirac. Enfin, nous attribuons à l'îlot une taille caractéristique L.

Ce système, les paramètres qui le caractérisent ainsi qu'un schéma électrique équivalent, sont représentés dans la Fig. A.1. Nous allons maintenant détailler chacun de ces éléments.

A.1.1 Les capacitances du système

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

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

Ces capacitances vont également induire un "coût" énergétique à l'ajout d'un électron dans l'îlot central. Cet ajout est associé à l'énergie E_c, appelée énergie de charge, dont la valeur est donnée par :

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

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

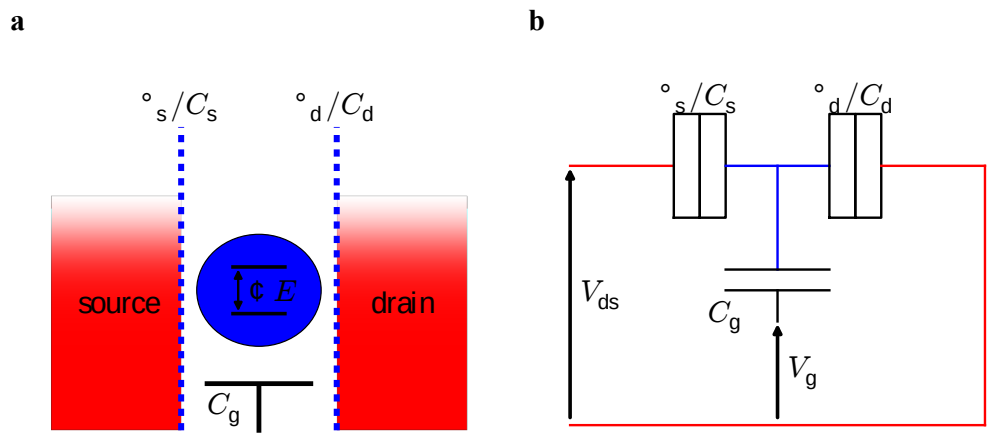

FIGURE A.1 – **a** : schémas d'un transistor à électron unique. **b** : schémas électrique équivalent.

que $E_c \gg k_b T$.

En tenant compte de ces deux contributions, l'énergie d'un îlot contenant N électrons et soumis aux tensions V_g, V_d et V_s est donnée par :

$$U(N) = \frac{1}{2C_\Sigma}(-|e|N + C_s V_s + C_d V_d + C_g V_g)^2 \tag{A.1}$$

On inclut parfois dans cette expression une charge eN_0 pour tenir compte de l'environnement électrostatique. Nous verrons, en abordant la notion de potentiel chimique, que seule la différence d'énergie entre les différents états de charge importe. Le décalage de charge introduit par ce dernier terme peut donc être ignoré.

Remarque : Dans les expériences de Microscopie à Effet Tunnel ou Scanning Tunneling Microscopie (STM), seules les tensions de source et de drain peuvent être modifiées. Cet inconvénient est compensé par la possibilité de modifier les paramètres de couplage γ (que l'on détaillera dans la suite) en modulant la distance séparant la pointe de l'échantillon.

A.1.2 L'îlot

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

- **un gaz d'électron bidimensionnel (ou 2DEG en anglais) [96] :** généralement une hétérostructure de semi-conducteur est utilisée pour obtenir un gaz d'électron bidimensionnel proche de la surface. Par des techniques de lithographie, des électrodes sont ajoutées sur l'échantillon. En appliquant une tension sur ces grilles, le gaz d'électron peut être manipulé pour former un ou plusieurs points quantiques connectés à plusieurs électrodes.
- **un grain métallique [101] :** un grain de métal (souvent noble) de quelques nanomètres joue le rôle de point quantique. Ces grains peuvent être notamment obtenus en utilisant les techniques d'évaporation ou d'électromigration.
- **une molécule [36, 39] :** les molécules susceptibles de jouer ce rôle sont bien trop nombreuses pour toutes être citées. On peut cependant donner quelques exemples célèbres : les nanotubes, les fullerènes [39], les aimants moléculaires [43], etc..

Dans le cas d'un 2DEG ou celui d'un grain métallique, du fait de la taille typique des échantillons ($\sim 100\,nm$ pour les premiers, $\sim 10\,nm$ pour les seconds), on observe une quantification des différents états du système. Le spectre énergétique de l'îlot peut s'exprimer en fonction de trois nombres quantiques n_x, n_y et n_z à travers la relation suivante :

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

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

Il s'agit d'une expression très simplifiée car elle suppose une forme de potentiel de confinement difficile (pour ne pas dire impossible) à obtenir en pratique (variation abrupte et hauteur de potentiel infini). Elle a le mérite en revanche de faire apparaître une deuxième condition nécessaire à l'observa-

tion de ce que l'on appelle habituellement le blocage de Coulomb quantique (par opposition au blocage de Coulomb classique où seul la quantification de la charge joue un rôle). En effet, pour résoudre le spectre énergétique de l'îlot, l'énergie thermique doit être négligeable devant celle séparant deux niveaux, à savoir :

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

Lorsque des molécules sont utilisées, cette quantification apparaît beaucoup plus naturellement à travers la notion d'orbitales moléculaires. En effet, c'est sur ces orbitales que vont venir s'ajouter et se soustraire les électrons. On désigne souvent la dernière orbitale contenant un électron par HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la première orbitale ne contenant aucun électron est désignée par le terme LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Il faut se garder cependant de penser qu'une molécule jouant le rôle de point quantique conserve les mêmes propriétés que cette même molécule isolée. Tout d'abord, les niveaux d'énergie sont fortement influencés par la présence des électrodes du fait de l'hybridisation. De plus, les électrodes peuvent induire une déformation de la molécule altérant la structure électronique de celle-ci. Ce phénomène est connu sour le nom d'effet Jhan-Teller [102].

A.1.3 Les paramètres de couplage tunnel $\gamma_{s/d}$

On peut voir ces coefficients comme définissant "l'aisance" avec laquelle les électrons peuvent passer par effet tunnel de la source ou du drain vers l'îlot et vice-versa. Le paramètre γ rend également compte de l'hybridisation des niveaux d'énergie du point quantique avec ceux des électrodes. Cette hybridisation entraîne l'élargissement des niveaux d'énergie d'une largeur ΔE donnée par :

$$\Delta E = h(\gamma_s + \gamma_d) \tag{A.2}$$

Cette élargissement est appelé élargissement intrinsèque par opposition à

l'élargissement induit par la température. On peut deviner ici une seconde condition nécessaire à l'apparition du phénomène de blocage de Coulomb, à savoir $\Delta E \ll E_c$. De plus, dans un régime de blocage fort, on a $\Delta E \ll k_b T$. Si cette dernière condition est remplie, on peut avoir accès aux distributions de Fermi-Dirac des électrodes et donc, à la température du système.

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

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

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

$$G_T << \frac{e^2}{2\hbar} \sim \frac{G_q}{2} \tag{A.3}$$

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

A.2 La notion de potentiel chimique

La notion de potentiel chimique est, à mes yeux, une des notions les plus importantes afin de comprendre de manière simple et intuitive le phénomène de blocage de Coulomb. Un exemple de son utilisation dans la cadre du transport quantique peut être trouvé dans la très belle et très pédagogique revue de Hanson *et al.* [60]. Dans cette section, nous allons tout d'abord présenter le concept de potentiel chimique. Nous exprimerons ensuite, à partir des considérations exposées dans la partie précédente, le potentiel chimique de la source, du drain et surtout de l'îlot central.

A.2.1 Définition

On rencontre souvent le potentiel chimique en thermodynamique lorsqu'on s'intéresse aux systèmes ouverts échangeant des particules (cf. ensemble Grand Canonique). Cette grandeur défini la variation d'énergie d'un système due à la modification du nombre de particules qui le composent. On le trouve parfois défini comme suit :

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N}$$

U étant l'énergie du système et N le nombre de particules. Dans la suite, nous allons plutôt adopter la notation de [60] et prendre la définition suivante :

$$\mu(N) = U(N) - U(N-1) \tag{A.4}$$

où $\mu(N)$ est le potentiel chimique de l'état de charge N, $U(N)$ et $U(N-1)$ étant respectivement l'énergie du système avec N et $N-1$ particules.

A.2.2 Les potentiels chimiques de la source et du drain

L'expression du potentiel chimique de la source et du drain est directement donnée par $\mu_i = eV_i$ ou $i = source/drain$. Il s'agit du niveau de Fermi des électrons dans la source et le drain (à ne pas confondre avec l'énergie de Fermi). La probabilité, dans un métal de niveau de Fermi μ_F, de trouver un électron de potentiel chimique μ est donnée par la distribution de Fermi :

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

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

$$p_i(\mu) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mu - eV_i}{k_b T}\right)} \tag{A.5}$$

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

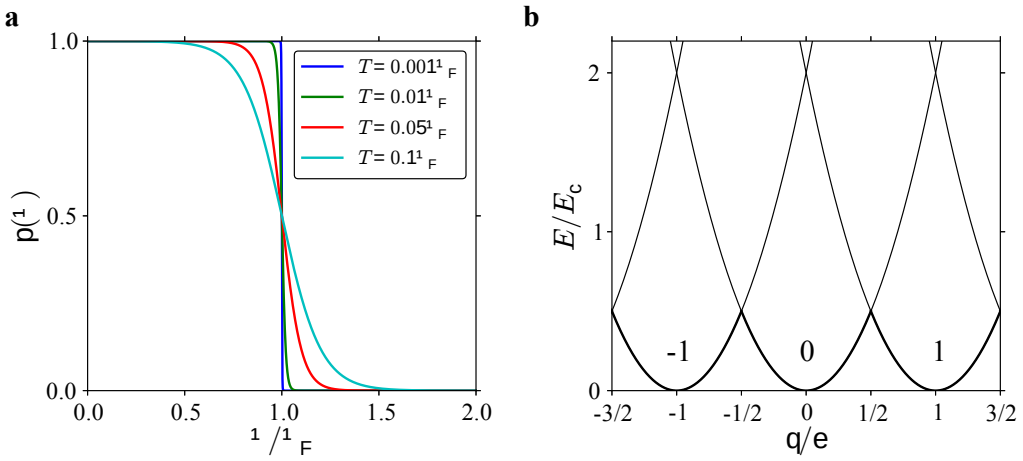

FIGURE A.2 – **a** : probabilité d'avoir un électron de potentiel chimique μ sachant que le potentiel chimique du métal est μ_{F}, pour différentes températures. **b** : évolution de l'énergie des états de charges -1, 0 et 1 en fonction de $q = -C_g V_g$. Pour des valeurs demi-entières de q/e, deux états de charge se retrouvent dégénérés. On parle de point de dégénérescence (inspiré de [103]).

A.2.3 Le potentiel chimique de l'îlot

Lorsque l'on analyse les résultats d'une expérience, toute la difficulté réside dans la détermination du potentiel chimique de l'îlot. Dans la partie précédente nous avons déjà fait le bilan des différentes énergies en jeu dans le système. A savoir, nous devons prendre en compte l'énergie électrostatique, l'énergie d'interaction électron-électron ainsi que la discrétisation des niveaux d'énergie dans l'îlot. Tout ceci donne :

$$U(N) = \underbrace{\frac{1}{2C_\Sigma}(-|e|N + C_s V_s + C_d V_d + C_g V_g)^2}_{\text{couplage électrostatique et énergie de charge}} + \underbrace{\sum_{n=1}^{N} E_n}_{\substack{\text{énergie liée aux} \\ \text{aux états discrets}}} \tag{A.6}$$

On peut également tenir compte de l'application d'un champ magnétique en attribuant à chaque niveau discret, une dépendance en champ

magnétique :

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

On se retrouve, d'après la définition du potentiel chimique de l'Eq.A.4, avec une expression relativement simple :

$$\mu(N) = (N - \frac{1}{2})\frac{e^2}{C_\Sigma} + \frac{e}{C_\Sigma}(C_g V_g + C_s V_s + C_d V_d) + E_N(B) \tag{A.7}$$

En introduisant l'énergie de charge E_c introduite précédemment, nous pouvons réécrire la relation sous la forme :

$$\mu(N) = (N - \frac{1}{2})E_c - \frac{E_c}{|e|}(C_g V_g + C_s V_s + C_d V_d) + E_N(B) \tag{A.8}$$

L'énergie E_c est donc l'énergie due à la répulsion coulombienne qui sépare deux potentiels chimiques d'état de charge consécutifs.

A.3 Le blocage de Coulomb

Pour rendre l'exposé qui va suivre plus clair, nous allons le décomposer en trois parties. Dans la première partie, nous analyserons les conditions à remplir pour qu'un électron du drain puisse aller dans l'îlot. Dans la deuxième, nous ferons de même pour la source. Enfin, nous exploiterons les résultats obtenus pour en déduire les conditions nécessaires à la circulation d'un courant. Afin d'adapter les solutions trouvées aux conditions expérimentales, on posera $V_s = 0$ car dans la grande majorité des dispositifs, une des électrodes est directement connectée à la masse. Ce qui donnera $V_d = V_{ds}$, V_{ds} étant la tension appliquée à l'échantillon.

A.3.1 Charge de l'îlot par le drain

Supposons l'îlot dans l'état de charge $N-1$. Pour passer à l'état de charge N, il faut qu'il y ait au moins un électron dans le drain dont le potentiel

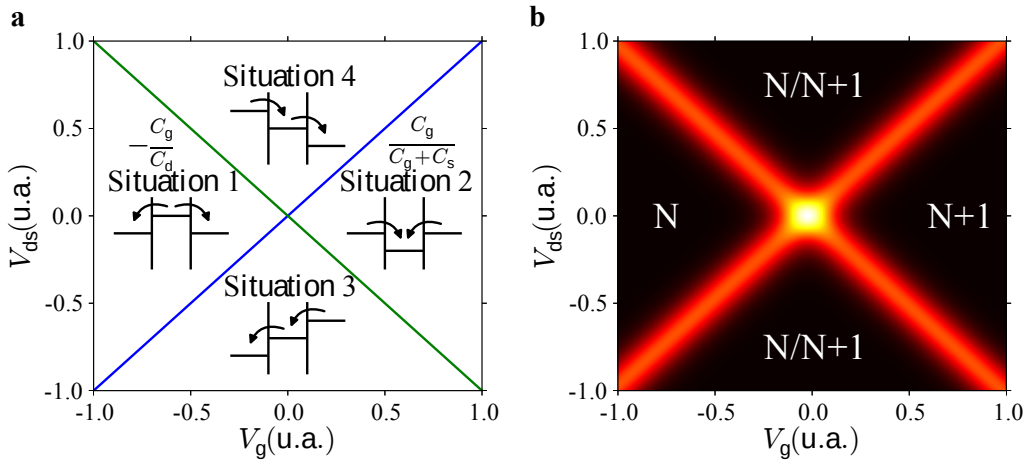

FIGURE A.3 – **a** : représentation de la charge et de la décharge de l'îlot dans le plan (V_g,V_{ds}). Le régime de blocage de Coulomb est représenté par les situations 1 et 2. Un courant est mesuré dans les situations 3 et 4. **b** : même diagramme obtenu en mesurant la conductance différentielle dI/dV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

chimique soit égal à $\mu(N)$. Il nous suffit d'observer la courbe de la Fig. A.2.a pour comprendre que cela suppose :

$$p(\mu) > 0 \Longrightarrow -|e|V_{ds} \geq \mu(N)$$

Ce qui conduit à la relation suivante :

$$-|e|V_{ds} \geq (N - \frac{1}{2})\frac{e^2}{C_\Sigma} - \frac{|e|}{C_\Sigma}(C_gV_g + C_sV_s + C_dV_d) + E_N(B)$$

En tenant compte des conditions $V_s = 0$ et $V_{ds} = V_d$ évoquées plus haut, cette relation peut se réécrire :

$$V_{ds} \leq \frac{1}{C_g + C_s}\left\{C_gV_g - \frac{C_\Sigma}{|e|}\left(E_N(B) + (N - \frac{1}{2})E_c\right)\right\} \tag{A.9}$$

La zone de transition entre charge et décharge de l'îlot dans le plan (V_g,V_{ds}) est délimité par une droite dont la pente $\frac{C_g}{C_g + C_s}$ dépend des différentes valeurs de capacitances du système.

A.3.2 Charge de l'îlot par la source

Un raisonnement similaire au précédent conduit à la relation suivante :

$$V_{ds} \geq -\frac{1}{C_d}\left\{C_g V_g + \frac{C_\Sigma}{|e|}\left(E_N(B) + (N - \frac{1}{2})E_c\right)\right\} \tag{A.10}$$

La pente $-\frac{C_g}{C_d}$ correspond alors à la charge ou la décharge de l'îlot par la source (cf Fig.A.3)

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

$$\frac{C_g}{C_\Sigma}|e|\Delta V_g = E_c + \Delta E \tag{A.11}$$

où $\Delta E = E_N(B) - E_{N-1}(B)$ est l'écart entre deux niveaux d'énergie du spectre discret.

A.3.3 Condition de circulation du courant

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

Souvent, les mesures ne se font non pas en courant, mais en conductance différentielle dI/dV. Cetre mesure est préférée à celle en courant DC car elle peut être faite par un technique de détection synchrone (lock-in en anglais) qui à l'avantage de fournir des mesures plus "propres" et donc plus facilement exploitables. Une simulation d'une telle mesure obtenue par la méthode des équations pilotes est présenté dans la Fig.A.3.b. Les différentes zones décrites précédemment sont séparées par de grandes variations dans

la conductance différentielle mesurée.

Remarque : dans le cas d'une tension source-drain nulle, la condition de circulation de courant impose $\mu(N) = 0$ soit $U(N) = U(N-1)$. Les deux états de charge sont dégénérés et on parle alors de point de dégénérescence. Une représentation de l'énergie $U(N)$ pour différents états de charge est donnée dans la Fig.A.2.b.

A.4 Etats excités et transport

Dans de nombreux cas, une transition d'un état de charge à l'autre ne peut pas être associée à un unique potentiel chimique du fait de la présence d'états excités pour l'un ou les deux états de charges. Il faut donc prendre en compte toutes les transitions afin de déterminer correctement la signature du transport. Pour illustrer ceci, nous allons prendre un exemple simple dans lequel une boite quantique oscille entre les états de charges $N = 0/1$. De plus, nous tiendrons compte du spin de l'électron.

On va distinguer deux transitions : la transition d'un état de charge $N = 0$ à un état de charge $N = 1$ avec un état de spin up $(0 \rightarrow +)$ sera associée au potentiel chimique μ_+ ; la transition d'un état de charge $N = 0$ à un état de charge $N = 1$ avec un état de spin down $(0 \rightarrow -)$ sera quant à elle associée au potentiel chimique μ_-. Sans champ magnétique appliqué, le potentiel chimique μ_+ possède la même énergie que le potentiel chimique μ_-.

Si l'on applique un champ magnétique au système, du fait de l'effet Zeeman, la dégénérescence des deux états de spin est levée (cf Fig. A.4.**b**). Les deux potentiels chimiques μ_- et μ_+ n'ont plus la même énergie. Le premier correspond désormais à la transition entre deux états fondamentaux $(EF(0) \rightarrow EF(1))$. Le second correspond à la transition de l'état fondamental de $N = 0$ à l'état excité de $N = 1$ $(EF(0) \rightarrow EE(1))$.

On peut construire deux jeux de diamants de Coulomb, l'un correspondant à μ_- et l'autre à μ_+ (cf Fig.A.4.**a** et **c** en bleu et rouge respectivement). Cependant, dans les zones de blocage associées au diamant de la transition $EF(0) \rightarrow EF(1)$ (représenté ici par le potentiel chimique μ_-) , aucun courant ne peut circuler (zone grisée dans la Fig.A.4.**a**). Les bords de diamant situés

dans cette zone doivent apparaître en pointillé car ils ne correspondent pas réellement à une modification du courant.

De part cette construction, on constate que l'intersection entre les bords de diamants de la transition $EF(0) \rightarrow EE(1)$ et ceux de la transition $EF(0) \rightarrow EF(1)$ donne une lecture directe de l'effet Zeeman (cf Fig.A.4.**a**). On peut, par une mesure de transport, faire la spectroscopie du point quantique en fonction du champ magnétique.

Cependant, dans la plupart des cas, les états N/N+1 possèdent tous deux des états fondamentaux et des états excités et l'analyse de la signature du système en transport devient plus difficile. Ces différentes configurations sont notamment traitées par Hanson *et al.*, et un exemple peut être trouvé dans l'analyse du $N@C_{60}$ proposée dans [45] et dans l'Annexe C de cette thèse.

A.5 Cotunneling

Nous avons vu jusqu'à maintenant que dans les zones de blocage de Coulomb, l'état de charge du système est fixe du fait de l'énergie de charge. En effet, l'ajout d'un électron supplémentaire aurait un "coût" énergétique trop grand pour le système. Cependant, de par les inégalités d'Heinsenberg, un système peut outrepasser cette limitation pendant un temps très court. L'ordre de grandeur de ce temps dépend de l'énergie nécessaire et est donné par la relation :

$$\tau \simeq \frac{\hbar}{E_c}$$

Une façon de voir le phénomène est de dire que pendant le temps τ un électron est entré dans le point quantique pendant qu'un autre en est sorti, d'où l'appellation de "cotunneling". Si un même état de charge possède plusieurs états (fondamentaux et excités), on peut imaginer deux situations. Dans le premier cas, l'électron entrant vient occuper un état de même énergie que celui de l'électron sortant et dans ce cas on parle de cotunneling élastique. Si l'électron entrant occupe un état d'énergie plus élevée que l'électron sortant, alors on parle de cotunneling inélastique. Dans le deuxième cas, cette différence en énergie que l'on notera ΔE_{cot} dans la suite doit être fournie

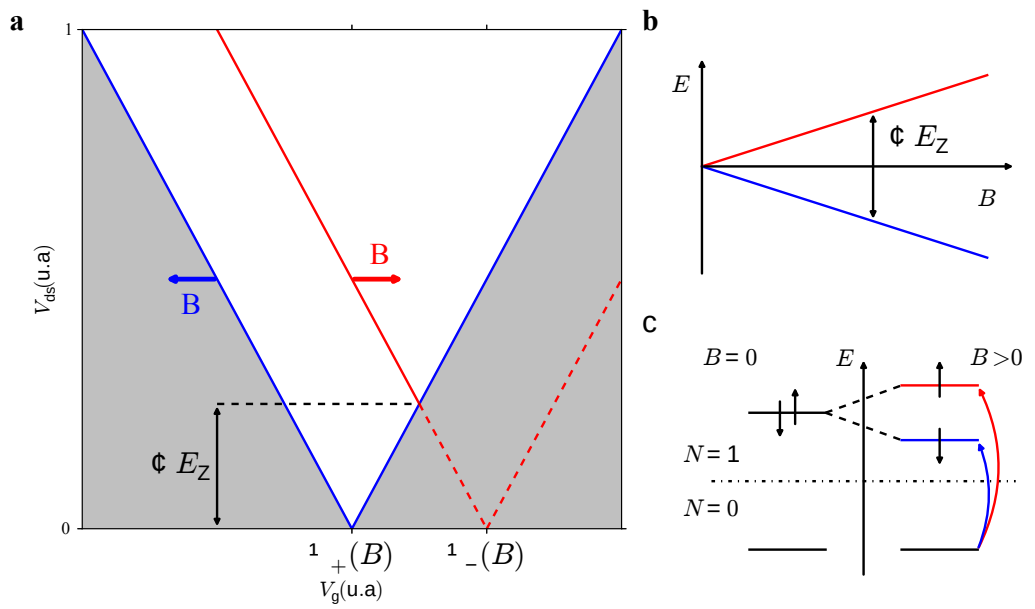

FIGURE A.4 – **a** : diagramme de stabilité tenant compte des états fondamentaux et excités. L'influence du champ magnétique est directement mesurable au niveau des croisements des bords de diamant qui nous donnent une lecture directe de l'énergie de Zeeman ΔE_z. **b** : diagramme Zeeman de l'état de charge N=1. L'application d'un champ magnétique lève la dégénérescence entre les deux spins de l'énergie Zeeman ΔE_z. **c** : potentiel chimique correspondant à la transition 0/1. L'influence du champ magnétique vient lever la dégénérescence des deux états de spin et donc des deux potentiels chimiques correspondants.

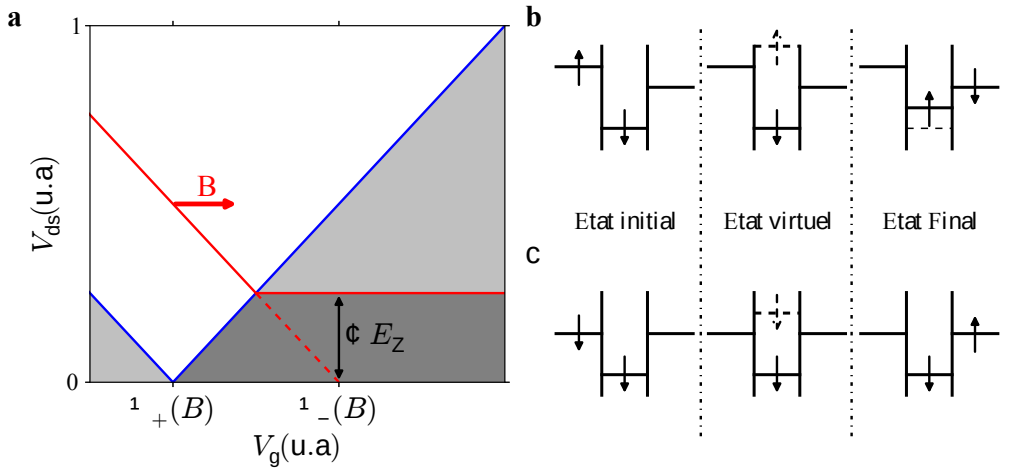

FIGURE A.5 – **a** : représentation du cotunneling dans le plan (V_g,V_{ds}). Ce dernier est responsable de la présence de courant dans les zones de blocage. Ce courant peut varier au sein de cette zone comme le montre les deux niveaux de gris. **b** : représentation des trois temps du cotunneling inélastique. L'état final de l'îlot est de plus haute énergie que l'état initial. **c** : représentation des trois temps du contunneling élastique. L'énergie de l'îlot entre l'état initial et l'état final est identique.

au système. Ce rôle est assuré par la tension V_{ds} et pour qu'un processus inélastique ait lieu, il faut donc que :

$$|e|V_{\mathrm{ds}} \geq \Delta E_{cot} \tag{A.12}$$

Dans le cas du cotunneling élastique cette condition est toujours remplie. C'est ce phénomène qui donne le fond de conductance. Dans la zone de blocage de Coulomb, on va donc observer des zones avec des valeurs de conductance différentielle différentes (cf nuance de gris Fig.A.5.**a**). Dans le cas présenté ici, la limite entre les deux zones permet une lecture directe de l'effet Zeeman ΔE_z. Encore une fois, il s'agit ici d'un cas simple avec un unique état excité. Un étude plus complexe peut être trouvés dans [104] ainsi que dans l'Annexe C.

Remarque : Je voudrais ici insister sur la différence entre la spectroscopie en tunneling et celle en cotunneling. La première s'intéresse aux transitions entre deux états d'énergie relatifs à deux états de charges différents. Il faut donc "deconvoluer" le signal pour pouvoir analyser le spectre des deux états de charge. Dans le cas du cotunneling, on peut accéder directement au spectre d'un état de charge donné. Les règles de sélection des transitions sont également différentes. Dans le cas du tunneling, on doit avoir $\Delta m = \pm 1/2$. Pour le cotunneling, cette règle de sélection devient $\Delta m = 0$ ou ± 1. Il peut arriver que des états inaccessibles par une spectroscopie en régime de tunneling soient en revanche accessibles par une mesure en régime de cotunneling. Une comparaison des deux méthodes peut être trouvée dans l'Annexe C ainsi que dans la thèse de Nicolas Roch [54].

A.6 Effet Kondo

Tout comme le blocage de Coulomb, l'effet Kondo a d'abord été mesuré sur des échantillons macroscopiques consistant en un metal massif contenant des impuretés magnétiques. En mesurant la conductance de ces échantillons, les expériences avaient montré une anomalie. Celle-ci qui aurait dû diminuer durant le refroidissement, ne suivait cette tendance que jusqu'à une certaine température pour augmenter à nouveau. Ce problème est resté insoluble pendant quelques années jusqu'au modèle proposé par Jung Kondo en 1964 [94]. Ce modèle est relativement simple à concevoir mais en revanche très difficile à résoudre car faisant appel à la physique à N corps. Dans ce modèle, les électrons de conduction viennent se coupler de façon antiferromagnétique aux impuretés du métal de telle sorte que le moment magnétique total devient nul. Chaque impureté agit donc comme un centre de diffusion très actif diminuant d'autant la conductance du système. La physique à N corps apparait au travers des électrons de conduction. En effet, l'impureté magnétique interagit avec un grand nombre d'électrons que l'on désigne par le terme de "nuage Kondo". Le seul problème du modèle à l'époque, c'est qu'il prevoit une divergence de la conductance quand la température tend vers zéro. Il faudra attendre encore quelques années avec la théorie de renormalisation (NRG en

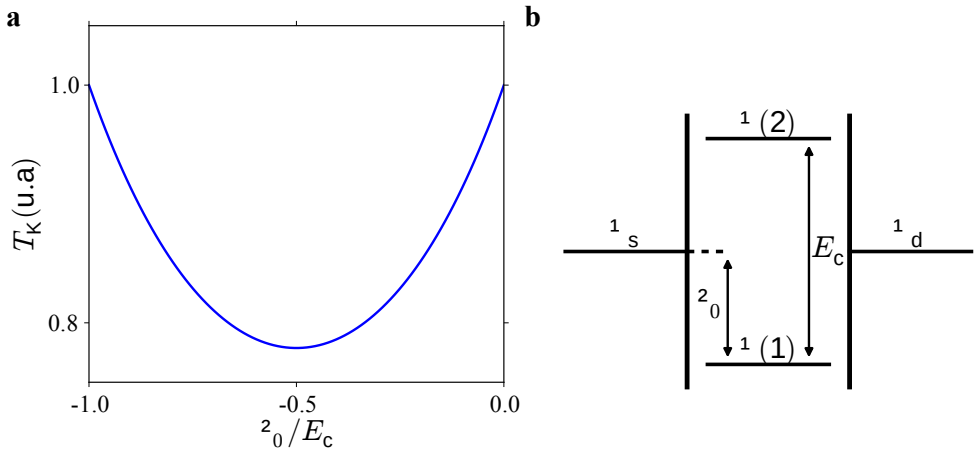

FIGURE A.6 – **a** : évolution de la température Kondo en fonction du paramètre ϵ_0. Celle-ci est minimale pour une valeur $\epsilon_0 = -0.5$, ce qui correspond au centre d'un diamant de Coulomb. Elle est maximale pour $\epsilon_0 = 0$ ou -1, c'est-à-dire au niveau des points de dégénérescence. **b** : représentation schématique des différents paramètres du phénomène Kondo.

anglais) proposée par Wilson [95], pour résoudre complètement le problème.

Récemment la physique mésoscopique a permis de mettre à la disposition des théoriciens des modèles plus simples à résoudre dans lesquels le nombre d'impuretés magnétiques pouvait être réduit à l'unité et le couplage aux électrons pouvait être contrôlé de manière précise. Les 2DEGs, par exemple, permettent un contrôle quasi-parfait de ces différents paramètres. La littérature est riche en articles et revues de toutes sortes couvrant de nombreux aspects de l'effet Kondo. Notre groupe à notablement contribuer à l'investigation de cette physique au travers notamment de l'étude de la transition de phase quantique [53] et de l'effet Kondo sous écranté [52]. Cependant, je ne traiterai pas en détail de ces effets.

Je voudrais en revanche dresser quelques généralités de l'effet Kondo dans les transistors moléculaires. Comme j'ai expliqué précédemment, l'effet Kondo (de spin) réside dans le couplage entre une impureté magnétique et les électrons de conduction. Dans notre système, cette impureté peut être jouée par un niveau ne contenant qu'un seul électron non apparié. Il s'agit donc d'une impureté de spin 1/2. Cette impureté est couplée aux électrons de la source et du drain. Le couplage anti-ferromagnétique n'est effectif qu'en

dessous d'une température caractéristique nommée température Kondo et noté T_K dans la suite. Cette température T_K dépend principalement de trois paramètres : l'énergie de charge E_c, le couplage aux électrodes γ et la différence en énergie entre le potentiel chimique du point quantique et le niveau de Fermi des électrodes. Ces trois paramètres sont représentés sur la Fig.A.6.b et sont liés par la relation suivante :

$$T_K \sim \frac{\sqrt{\gamma E_c}}{2} \exp(\frac{\pi \epsilon_0(\epsilon_0 + E_c)}{2\gamma E_c}) \tag{A.13}$$

Première constatation, plus l'énergie de charge E_c est grande, plus la température Kondo sera élevée. C'est ici que réside un des avantages des transistors moléculaires comparativement aux 2DEGs. Les énergies de charge sont en général beaucoup plus élevées ce qui peut conduire à des T_K de l'ordre de quelques dizaines de Kelvin. On remarque également que lorsqu'on s'éloigne d'un point de dégénérescence (les trois potentiels chimiques sont alignés), ϵ_0 augmente et donc la témpérature Kondo diminue pour atteindre son minimum au centre du diamant (cf Fig.A.6.a). On peut donc moduler T_K par l'intermédiaire de la tension de grille.

L'effet Kondo se traduit dans nos structures par une augmentation de la conductance, contrairement à ce qui avait été observé dans les matériaux massifs. En effet, la forte interaction des électrons de conduction avec le point quantique va grandement augmenter les évènements tunnels d'ordre plus élevé (cotunneling d'ordre supérieur). Ceci peut être vu comme l'apparition d'une densité virtuelle d'état dans l'îlot alignée avec le niveau de Fermi des électrodes. Cela se traduit dans les mesures de transport par une conductance non nulle à tension source-drain proche de zéro à l'intérieur des zones de blocage.

Des perturbations extérieures comme la tension source/drain ($E \sim eV_{\mathrm{ds}}$), la température ($E \sim k_b T$) ou bien encore le champ magnétique ($E \sim g\mu_b B$) peuvent venir modifier la conductance mesurée. On peut discerner deux régimes :

- $E \ll k_b T_K$: dans ce cas, la conductance est donnée par $G(E) = G_0(1 - C(E/k_b T_K))^2$, C étant un nombre qui dépend de la perturbation appliquée ainsi que de la géométrie du système.

- $E \gg k_b T_K$: on obtient la dépendance suivante : $G(E) = 1/\ln^2(E/k_b T_K)$. C'est ce régime qu'avait décrit Kondo.

Afin de décrire le régime intermédiaire, il est nécessaire de faire appel à la technique du groupe de renormalisation numérique, NRG en anglais. Dans la partie résultat, cette sensibilité aux perturbations est utilisée pour évaluer l'énergie d'interaction des électrons du point quantique avec un moment magnétique proche.

ANNEXE B

Équation pilote

Une manière plus précise de poser le problème du courant, comparativement à celle présentée dans l'Annexe A, est d'utiliser la méthode des équations pilotes. On peut diviser la procedure à suivre en trois étapes. La première étape consiste à déterminer les différents états possibles de l'îlot, de leur attribuer à chacun une probabilité et de mettre en évidence ensuite les différentes relations de transition d'un état à l'autre. Une fois ceci fait, il faut déterminer les paramètres physiques permettant le passage d'un état à l'autre en exprimant les taux de transition que l'on notera Γ. Enfin, à partir des taux de transitions et des différentes probabilités d'état, on peut exprimer le courant circulant dans le système.

B.1 Les différents états du système et leur probabilités

On suppose ici que l'état de charge de l'îlot est soit $N = 0$ soit $N = 1$. Si l'on tient compte de l'état de spin de l'électron, l'on peut associer à chacun de ces états une probabilité (P_0,P_- et P_+ respectivement) en attribuant un $+$ pour l'état spin up et $-$ à l'état de spin down. On peut facilement établir entre ces probabilité les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\frac{dP_0}{dt} &= \Gamma_{+\to 0}P_+ + \Gamma_{-\to 0}P_- - (\Gamma_{0\to +}P_0 + \Gamma_{0\to -}P_0)\\ \frac{dP_\pm}{dt} &= \Gamma_{0\to\pm}P_0 - \Gamma_{\pm\to 0}P_\pm\end{aligned}$$

ou $\Gamma_{\alpha\to\beta}$ est le taux de transition de l'état α à l'état β. En régime permanent, les différentes probabilités ne dépendent plus du temps et on peut donc en déduire les relations suivantes :

$$P_0 = \frac{\Gamma_{+\to 0}P_+ + \Gamma_{-\to 0}P_-}{\Gamma_{0\to -} + \Gamma_{0\to +}} \tag{B.1}$$

$$P_\pm = \frac{\Gamma_{\pm\to 0}}{\Gamma_{0\to\pm}}P_0 \tag{B.2}$$

Ce qui peut être reformuler de la façon suivante :

$$P_0 = \frac{1}{1 + \frac{\Gamma_{0\to +}}{\Gamma_{+\to 0}} + \frac{\Gamma_{0\to -}}{\Gamma_{-\to 0}}} \tag{B.3}$$

$$P_\pm = \frac{\Gamma_{\pm\to 0}}{\Gamma_{0\to\pm}}P_0 \tag{B.4}$$

Il nous faut maintenant exprimer les taux de transition $\Gamma_{0\to\pm}$ et $\Gamma_{\pm\to 0}$ en fonction des paramètres du système.

B.2 Détermination des taux de transfert

Nous allons tout d'abord nous intéresser aux taux de transfert $\Gamma_{0\to\pm}$ car le raisonnement à faire est très proche de celui effectué dans l'Annexe A dans le cadre des potentiels chimiques.

Comme nous l'avons déjà montré, il y a deux façons de charger l'îlot : par la source ou par le drain. On a donc :

$$\Gamma_{0\to\pm} = \Gamma^s_{0\to\pm} + \Gamma^d_{0\to\pm} \tag{B.5}$$

où nous avons divisé le taux de transfert en un taux de transfert source et un taux de transfert drain. Il s'agit donc de trouver dans la source (ou le drain)

un électron dont le potentiel chimique correspond à la transition $0 \rightarrow \pm$. Nous noterons le potentiel chimique associé à cette transition $\mu_\pm$ dans la suite.

Son expression peut facilement se déduire de l'Equ.A.8 et s'exprimer sous la forme suivante :

$$\mu_\pm = \frac{1}{2}E_c - \frac{E_c}{|e|}(C_gV_g + C_sV_s + C_dV_d) \ \pm \ \underbrace{\frac{1}{2}g\mu_B B}_{\text{terme Zeeman}} \tag{B.6}$$

ou μ_B et le magnéton de Bohr, g est le facteur de Landé et B est le champ magnétique appliqué au système.

Si on se réfère à l'Annexe A, le probabilité de trouver un électron dans la source ou dans le drain dont le potentiel chimique est égal à $\mu_\pm$ est donnée par :

$$p_i(\mu_\pm) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mu_\pm - eV_i}{k_bT}\right)} \tag{B.7}$$

ou $i = source/drain$.

Du fait de la présence d'une barrière tunnel entre la source ou le drain et l'îlot, cette probabilité doit être pondérée par un terme relatif au couplage que l'on notera γ_i ou $i = source/drain$. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} \Gamma_{0\rightarrow\pm} &= \Gamma^s_{0\rightarrow\pm} + \Gamma^d_{0\rightarrow\pm} \\ &= \gamma_s p_s(\mu_\pm) + \gamma_d p_d(\mu_\pm) \end{aligned} \tag{B.8}$$

Par un raisonnement identique on peut déterminer $\Gamma_{\pm\rightarrow 0}$. La seule modification au raisonnement est qu'il faut cette fois-ci qu'un état soit libre dans la source ou dans le drain ce qui correspond à une probabilité de :

$$\begin{aligned} 1 - p_i(\mu_\pm) &= 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mu_\pm - eV_i}{k_bT}\right)} \\ &= \frac{\exp\left(\frac{\mu_\pm - eV_i}{k_bT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\mu_\pm - eV_i}{k_bT}\right)} \end{aligned} \tag{B.9}$$

ou $i = source/drain$. En effectuant cette subtitution, on trouve facilement :

$$\begin{aligned}\Gamma_{\pm\to 0} &= \Gamma^s_{\pm\to 0} + \Gamma^d_{\pm\to 0} \\ &= \gamma_s\{1 - p_s(\mu_\pm)\} + \gamma_d\{1 - p_d(\mu_\pm)\}\end{aligned} \tag{B.10}$$

Nous avons désormais tous les éléments pour exprimer le courant circulant dans notre système. C'est cette dernière étape que nous allons aborder maintenant.

B.3 Détermination du courant

De part la loi de conservation, on peut calculer indifféremment le courant au niveau de la source ou au niveau du drain. Si l'on se place du côté de la source, on peut voir que le courant est composé d'une composante positive de part les électrons qui quittent la source pour l'îlot, et une composante négative de part les électrons de l'îlot qui se déchargent dans la source. Ces deux composantes peuvent s'exprimer de la façon suivante :

$$I = |e|\gamma_s[(\Gamma^s_{0\to +} + \Gamma^s_{0\to -})P_0 - \{\Gamma^s_{+\to 0}P_+ + \Gamma^s_{-\to 0}P_-\}] \tag{B.11}$$

On peut voir dans la Fig. B.1 le courant correspondant ainsi que sa dérivée relative à la tension V_{ds} dans le plan (V_g,V_{ds}). Le tracé a été fait sans champ magnétique appliqué.

Quelques remarques

Il convient toutefois de faire quelques remarques sur cette méthode des équations pilotes. Tout d'abord, nous n'avons pas tenu compte des relaxations à l'intérieur de l'îlot. Pour inclure de tels phénomènes, il faudrait introduire des taux de transfert du type $\Gamma_{\pm\to\mp}$. De plus, afin que dans le cas d'un système isolé, l'on retrouve une distribution de type Bolzman, il faudra s'assurer que ces deux taux de transfert obéissent à la relation suivante :

$$\frac{\Gamma_{+\to -}}{\Gamma_{-\to +}} = \exp(\frac{\mu_+ - \mu_-}{k_b T})$$

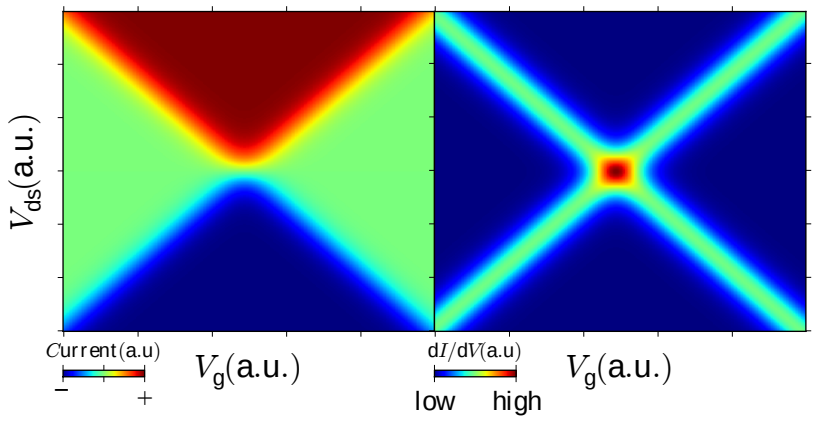

FIGURE B.1 – Courant correspant à un état de charge (0,1) dans le plan (V_g,V_{ds}) sans champ magnétique

Deuxième remarque, l'élargissement des niveau au sein de l'îlot n'est pas pris en compte. Dans le régime fortement bloqué que nous avons choisi comme modèle ici, cette hypothèse est raisonnable.

Troisième remarque, la méthode de l'équation pilote n'est valable que dans le cas d'événements tunnel des électrons indépendants les uns de autres. Cette méthode ne peut donc pas être utiliser dans le traitement du cotunneling.

ANNEXE C

Dispositif expérimental

Afin de pouvoir réaliser les mesures présentées dans cette thèse, il a fallu réunir au sein d'un même dispositif expérimental, une électronique temps réel, un convertisseur courant tension bas bruit, un réfrigérateur à dilution ainsi qu'un système magnétique permettant de balayer le champ magnétique à des vitesses relativement élevées, de l'ordre de plusieurs dizaines de Tesla par seconde. Le schéma correspondant est présenté dans la Fig.C.1. Nous allons détailler chacun des éléments de cette structure.

C.1 Automate de mesure : ADwin

Afin de pouvoir réaliser un transistor moléculaire, nous avons vu, dans le chapitre second, qu'il était nécessaire de procéder à une électromigration. Afin que cette dernière se passe dans de bonnes conditions, il faut être capable de contrôler la tension appliquée à la jonction, et ce, dans un délai de l'ordre de quelques micro-secondes. Or, lorsqu'une mesure est acquise à l'aide d'un ordinateur, comme cela est habituellement le cas, ce délai ne peut pas être garanti du fait du caractère multitâche des systèmes d'exploitation. Un moyen de s'affranchir de cette limitation est d'avoir recours à un automate.

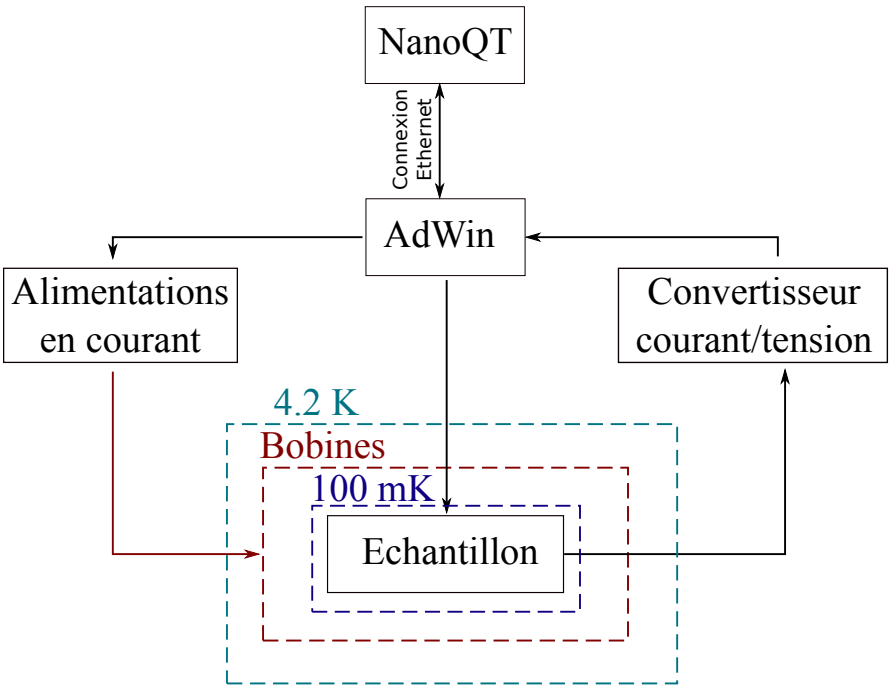

FIGURE C.1 – Diagramme de notre dispositif expérimental. L'automate AdWin est commandé à l'aide du logiciel NanoQt à travers la rédaction de scripts. Cet automate prend en charge les commandes relatives aux bobines, à la polarisation de l'échantillon ainsi qu'à l'acquisition des données qui sont renvoyées vers l'ordinateur pour traitement . Un réfrigérateur à dilution permet de refroidir l'échantillon à une température électronique de $100\,mK$. Les bobines, immergées dans l'hélium liquide, sont à une température de $4.2\,K$.

Ce dernier va exécuter une série d'instructions dans un temps bien défini, ce qui permet de connaître de façon précise le temps de réponse dans le cas de boucles de contre-réaction. Et c'est justement sur une boucle de contre réaction qu'est basée notre technique d'électromigration. Celle-ci permet de ramener la tension aux bornes de la jonction à zéro lorsque la conductance de cette dernière passe en dessous d'une valeur seuil. En ce qui concerne notre équipe, nous avons décidé d'utiliser un automate de type ADwin. Celui-ci peut être programmé à l'aide d'un langage propriétaire, le ADbasic, afin d'-effectuer des opérations dans un *timing* précis. Il dispose de huit entrés et autant de sorties, pouvant être contrôlées séparément, et qui permettent notamment de polariser nos échantillons en tension, mais également de contrôler la valeur et la direction du champ magnétique comme nous le verrons dans la section suivante. La programmation de l'automate a principalement été réalisée par Edgard Bonet aidé de Raoul Piquerel et de Christophe Thirion. A l'aide de ce programme, l'automate est capable de contrôler et de commander ses entrées et sorties toutes les $10\,\mu s$ soit la durée minimale pour un bon contrôle de l'électromigration.

C.2 Le logiciel de commande : NanoQT

Cependant, la diversité des mesures que nous avons présentées peut difficilement être rendue compatible avec l'utilisation d'un automate car pour chaque procédure il faudrait le reprogrammer. C'est pour cela qu'un jeu d'instructions simples compose le programme exécuté par l'automate lui même. Pour permettre d'effectuer des mesures complexes, il a fallu mettre au point un protocole ainsi qu'une interface afin de pouvoir envoyer, de façon asynchrone, les différentes instructions relative à une mesure. Encore une fois, Edgard, Raoul et Christophe se sont attelés à la tâche et ont développé un programme nommé NanoQT (prononcer "nano cute" en référence à la librairie graphique QT). Ce dernier permet, par l'intermédiaire de scripts en javascript, non seulement de mettre au point des protocoles de mesure complexes, mais également de tracer, traiter (au moins en partie) et sauvegarder ces dernières.

Les instructions sont envoyées à l'automate par une connexion ethernet

également utilisée pour récupérer les données. Le script le plus simple se compose d'une instruction de balayage. Cette dernière comprend notamment le chemin à parcourir dans l'espace des paramètres expérimentaux, en général : la tension source drain V_{ds}, la tension de grille V_g et le champ magnétique. Sont également précisés les paramètres de la détection synchrone, lorsque cela est nécessaire, ainsi que les paramètres à mesurer et à tracer et/ou sauvegarder. A partir d'une instruction de balayage, il est ensuite possible d'établir des procédures de mesure complexes tout en ayant l'assurance que le *timing* décidé est bien celui exécuté lors de la mesure.

C.3 Convertisseur courant-tension

Le développement des convertisseurs que j'ai utilisés durant ma thèse a été réalisé par Daniel Lepoittevin et Nicolas Roch, le doctorant m'ayant précédé (et formé). La difficulté principale est de réaliser, dans un même dispositif, une amplification bas bruit pour les mesures en transport, mais également une amplification faible gain et grande bande passante, permettant la mesure et le contrôle de l'électromigration. Différents modèles ont été développés et je renvois le lecteur curieux à la thèse de Nicolas Roch pour plus d'information [54].

C.4 Système magnétique

Afin de réaliser des mesures sur le retournement de l'aimantation d'une manière efficace, il est nécessaire de balayer le champ magnétique relativement vite, dans notre cas, de l'ordre de quelques dizaines de milli-Telsas par seconde. De plus, il faut pouvoir choisir un vecteur magnétique dans les trois dimensions de l'espace .

Lorsque je suis arrivé en thèse, nous ne disposions que d'une bobine à forte inductance qui, certes, nous donnait accès à des champs magnétiques élevés, mais n'autorisait pas une vitesse de balayage supérieure à quelque dixième de milli-Telsa par seconde, du fait notamment d'un effet de chauffe trop important induit par les courants de Foucault. De plus, celle-ci ne per-

mettait de balayer le champ que dans une seule direction, n'autorisant pas, par exemple, l'identification éventuelle de l'axe d'anisotropie d'un aimant moléculaire comme cela a été montré dans le chapitre trois de cette thèse.

Nous avons donc décidé de fabriquer, en collaboration avec Eric Eyraud, un ensemble de deux bobines de faible taille, l'une ayant une géométrie standard, la seconde étant de type Helmoltz. Ce changement nous a également obligé à modifier le porte échantillon, et à mettre au point un système de doigt très fin, sur lequel repose notre échantillon et qui vient se glisser au centre des deux bobines composant l'ensemble.

Après quelques simulations, les deux bobines ont été réalisées par Eric Eyraud afin de permettre un champ selon l'axe z de $4.5\,T$ pour 115 ampères et un champ de $1.8\,T$ selon l'axe z pour un courant de 120 ampère. La vitesse de balayage maximale de notre système et d'environ $100\,mT$ par seconde, une vitesse supérieur entraînant une hausse de la température de notre système. Le troisième axe est obtenue par rotation du frigo à dilution, l'axe de rotation étant l'axe z.

Le courant est délivré par deux alimentations de courant de type Boutnik pouvant fournir jusqu'à 120 ampères et atteindre une vitesse de rampe de plus de 10 ampères par seconde. Afin d'être synchronysées avec le reste de la mesure, les deux alimentations sont contrôlées par l'automate par l'intermédiaire d'une tension. Ceci permet de parfaitement corréler la valeur du champ avec la conductance mesurée lors des différents protocole.

ANNEXE D

Article Phys. Rev. B : Cotunneling through a magnetic single-molecule transistor based on N@C_{60}

PHYSICAL REVIEW B **83**, 081407(R) (2011)

Cotunneling through a magnetic single-molecule transistor based on N@C_{60}

Nicolas Roch,[1] Romain Vincent,[1] Florian Elste,[2] Wolfgang Harneit,[3] Wolfgang Wernsdorfer,[1,*] Carsten Timm,[4] and Franck Balestro[1,†]

[1]*Institut Néel, associé à l'UJF, CNRS, Boîte Postale 166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France*
[2]*Department of Physics, Columbia University, 538 West 120th Street, New York, New York 10027, USA*
[3]*Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, D-14195 Berlin, Germany*
[4]*Institut für Theoretische Physik, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany*

(Received 29 December 2010; published 15 February 2011)

We present an experimental and theoretical study of a magnetic single-molecule transistor based on N@C_{60} connected to gold electrodes. Particular attention is paid to the regime of intermediate molecule-lead coupling, where cotunneling effects manifest themselves in the Coulomb-blockade regime. The experimental results for the differential conductance as a function of bias, gate voltage, and external magnetic field are in agreement with our analysis of the tunneling rates and provide evidence of magnetic signatures in single-N@C_{60} devices arising from an antiferromagnetic exchange interaction between the C_{60} spin and the nitrogen spin.

DOI: 10.1103/PhysRevB.83.081407 PACS number(s): 73.23.Hk, 73.21.La, 72.80.Rj

Single molecules carrying a magnetic moment, such as Mn_{12}, Fe_8, and N@C_{60}, have been studied intensively for their outstanding quantum properties. Some of these molecules are characterized by a large spin and exhibit macroscopic quantum tunneling[1,2] and quantum-interference effects.[3] The ability to initialize and manipulate the quantum state of a single magnetic molecule could open the road to new strategies for high-density information storage, quantum computing, and molecular spintronics.[4,5] However, only a few experiments have succeeded in fabricating single-molecule transistors (SMTs) [Fig. 1(a)] based on magnetic molecules.[6–10] Furthermore, only two experiments[7,10] on single magnetic molecules in three-terminal geometry have succeeded in obtaining the intermediate molecule-lead coupling regime. In this regime,[11] cotunneling processes manifest themselves in the spectra of excited molecular states for a fixed charge state of the molecule, allowing an easier and more precise characterization of magnetic properties of single-molecule devices compared to sequential tunneling. For Mn_{12} clusters, steps in dI/dV have been observed,[7] but the dependence of the cotunneling steps on an external magnetic field was not investigated. Recently, a characteristic zero-field splitting and its evolution in an external magnetic field have been attributed to the signature of anisotropy in a Fe_4 single-molecule magnet.[10] The aim of our work is then to study exchange-coupling-dependent cotunneling features in a single magnetic molecule.

Previous studies have shown that it is not straightforward to identify the magnetic properties of a SMT since molecular magnetism is usually destroyed during the device fabrication[7] due to strong interactions with the environment.[12] To conserve the magnetic properties, one option would be to incorporate a molecule whose magnetic moment is retained. In N@C_{60}, the spin of the encapsulated nitrogen atom, which is in the center of the fullerene molecule,[13] is protected by the C_{60} cage [Fig. 1(b)]. An exchange interaction between the C_{60} spin and the nitrogen spin permits an indirect measurement of the magnetic properties of the nitrogen.[9]

Although experimental studies investigating the stability of paramagnetism in N@C_{60} on a substrate have not been performed so far, it is known from x-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy that C_{60} changes its charge state when it is adsorbed on noble metal surfaces.[14,15] This may lead to the formation of N@$C_{60}{}^{1-}$ ions, when the number of electrons, $n_{C_{60}}$, added to the C_{60} cage is 1, or N@$C_{60}{}^{2-}$ ions when $n_{C_{60}} = 2$. Since covalently functionalized N@C_{60} is stable,[16–18] various ions of N@C_{60} are believed to be stable.[19]

The total spin of neutral N@C_{60} is $S = 3/2$ [Fig. 1(c)]. However, the spin of the singly charged ion N@$C_{60}{}^{1-}$ can be $S = 1$ or 2, depending on whether the C_{60} spin $S_{C_{60}} = 1/2$ is antiparallel or parallel to the nitrogen spin [Fig. 1(c)]. N@$C_{60}{}^{2-}$ has a fixed ground-state spin $S = 3/2$ since the dianion cage is diamagnetic due to Jahn-Teller distortion.

Following theoretical predictions,[20] transport measurements on SMTs with N@C_{60} in the weak-coupling regime showed signatures of an antiferromagnetic exchange interaction between the C_{60} spin and the nitrogen spin,[9] in contradiction with the ferromagnetic exchange coupling obtained, for singly and triply ionized anions of N@C_{60}, using multiconfigurational self-consistent-field methods.[21] Therefore, we first present results that confirm the interpretation of the previous experiment[9] in the weak-coupling regime. As the field of molecular electronics in general and of molecular spintronics in particular has been plagued by a lack of reproducibility, it is essential that we have been able to reproduce the results for the prototypical single-molecule transistor based on N@C_{60} using independently fabricated devices. However, since we succeeded in reaching the intermediate molecule-lead coupling regime, our results go beyond the sequential-tunneling regime. In the second part, we present results in the cotunneling regime. In agreement with our theoretical analysis, our experimental results provide evidence for an antiferromagnetic exchange interaction between the C_{60} spin and the nitrogen spin.

The SMT was fabricated by using the electromigration technique.[22] The experiment was carried out in a dilution refrigerator at a base temperature of 35 mK. Our procedure and details of the measurement system are described in Ref. 23.

Figure 2(a) shows a color- (gray-) scale plot of the differential conductance dI/dV as a function of bias voltage V_{sd} and gate voltage V_g over the entire accessible gate range, performed during a first run of measurements. We emphasize that we observe only one charge-degeneracy point (at gate voltage V_g^D),

 ©2011 American Physical Society

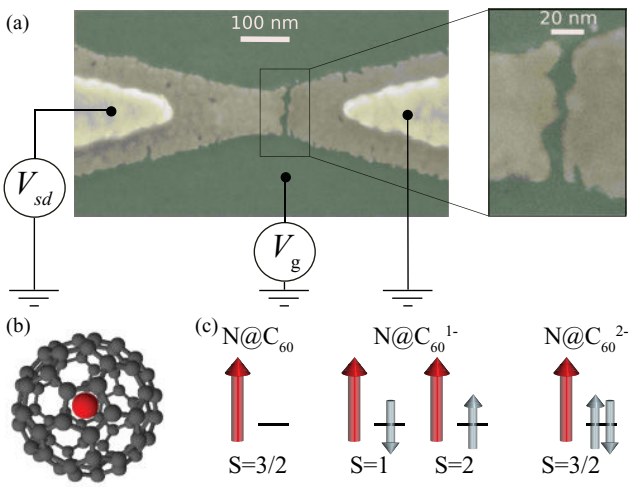

FIG. 1. (Color online) (a) Colorized electron beam microscopy photography of an SMT consisting of a gold nanowire over an Al/Al_2O_3 gate after electromigration. (b) Schematic picture of $N@C_{60}$. (c) Spin states of neutral and charged $N@C_{60}$.

where the energy of the $n_{C_{60}} = 1$ state aligns with the energy of the $n_{C_{60}} = 2$ state. Figure 2(b) shows results for dI/dV in the vicinity of V_g^D. Analyzing the slopes of the stability diagram, we obtain C_g:C_R:C_L= 1:3.09:2.96 for the ratio of the capacitances, where C_g, C_R, and C_L denote the capacitances of the gate, the source, and the drain with respect to the molecule. Thus the effective gate voltage is reduced by a factor of $C_g/(C_g + C_R + C_L) = 0.142$. From this we infer that the energy spacing between the relevant charge-degeneracy points is at least larger than 230 meV and conjecture that the measurement was performed for a single $N@C_{60}$ in the junction.[24]

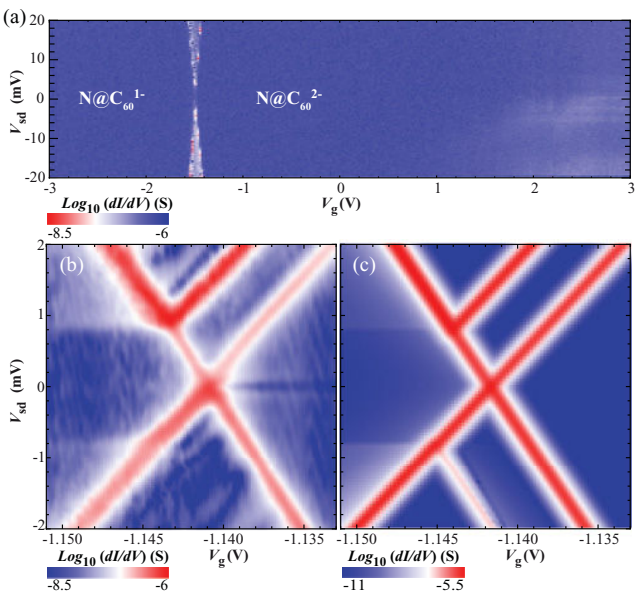

FIG. 2. (Color online) Color- (gray-) scale plot of the differential conductance dI/dV as a function of bias voltage V_{sd} and gate voltage V_g (a) on the entire accessible V_g range and (b) in the vicinity of V_g^D. (c) Numerical results obtained from Eqs. (4) and (5) for $\varepsilon_d = -3.1625$ eV, $U = 3.0$ eV, $J = -0.4$ meV, C_g:C_R:C_L= 1:3.09:2.96, and $\Gamma_R/\Gamma_L \simeq 10$.

When the energy level spacing between the molecular states is large compared to the thermal energy, the hybridization energies Γ_R and Γ_L can be estimated by an analysis of the current amplitudes at different gate voltages.[25] We find $\Gamma_L \simeq 1.65\ \mu$eV and $\Gamma_R \simeq 16.5\ \mu$eV ($\Gamma_R/\Gamma_L \simeq 10$). The assumption of asymmetric molecule-lead couplings explains the different peak heights in dI/dV at negative and positive bias [Fig. 2(b)] and is taken into account in the theoretical treatment discussed below [Fig. 2(c)].

We compare the bias- and gate-voltage dependences of the measured differential conductance to numerical results obtained from a rate-equation approach. The system is described by a Hamiltonian of the form $H = H_{N@C_{60}} + H_{\text{leads}} + H_t$, where

$$H_{N@C_{60}} = \varepsilon_d\, n_{C_{60}} + \frac{U}{2} n_{C_{60}}\left(n_{C_{60}} - 1\right) - J\,\mathbf{S}_{C_{60}} \cdot \mathbf{S}_N - g\mu_B B\left(S^z_{C_{60}} + S^z_N\right) \quad (1)$$

describes the molecular degrees of freedom,

$$H_{\text{leads}} = \sum_{\alpha=L,R} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\alpha\mathbf{k}} a^\dagger_{\alpha\mathbf{k}\sigma} a_{\alpha\mathbf{k}\sigma} \quad (2)$$

describes the conduction electrons in the leads, and

$$H_t = \sum_{\alpha=L,R} \sum_{\mathbf{k}\sigma} (t_\alpha a^\dagger_{\alpha\mathbf{k}\sigma} d_\sigma + t^*_\alpha d^\dagger_\sigma a_{\alpha\mathbf{k}\sigma}) \quad (3)$$

describes the tunneling of electrons between the C_{60} cage and the leads. Here, $d^\dagger_\sigma$ creates an electron with spin σ and energy ε_d in the lowest unoccupied molecular orbital of the C_{60} molecule, while $a^\dagger_{\alpha\mathbf{k}\sigma}$ creates an electron in lead α with spin σ, momentum $\mathbf{k}$, and energy $\epsilon_{\alpha\mathbf{k}}$. Tuning the gate voltage V_g allows one to shift the orbital energy ε_d. The number and spin operators of the C_{60} electrons are $n_{C_{60}} = \sum_\sigma d^\dagger_\sigma d_\sigma$ and $\mathbf{S}_{C_{60}} = \sum_{\sigma\sigma'} d^\dagger_\sigma (\boldsymbol{\sigma}_{\sigma\sigma'}/2) d_{\sigma'}$, respectively, with $\boldsymbol{\sigma}$ the vector of the Pauli matrices. The exchange interaction with the nitrogen spin $\mathbf{S}_N$ is denoted by J and the external magnetic field applied along the z axis by B, where g is the g factor and μ_B is the Bohr magneton.

The leading contribution to the tunneling rates (corresponding to sequential tunneling) is of second order in H_t and can be obtained from Fermi's golden rule,

$$R^{(\text{seq})}_{n\to n',\alpha} = \Gamma_\alpha \sum_\sigma \Big(f(\epsilon_{n'} - \epsilon_n - \mu_\alpha) \left|C^\sigma_{nn'}\right|^2 + [1 - f(\epsilon_n - \epsilon_{n'} - \mu_\alpha)] \left|C^\sigma_{n'n}\right|^2 \Big). \quad (4)$$

Here n and n' denote the initial and final many-particle states of $N@C_{60}$, and f is the Fermi function. The matrix element with $C^\sigma_{nn'} \equiv \langle n|d_\sigma|n'\rangle$ denotes the net overlap of the initial and final states of the molecule. The typical sequential-tunneling rate is given by $\Gamma_\alpha = 2\pi t_\alpha 2\nu_\alpha$, where ν_α denotes the lead density of states ($\hbar = 1$). To mimic the finite lifetime broadening of the sequential-tunneling peaks, we used an effective temperature of 250 mK in Eq. (4).

The next-to-leading-order contribution to the tunneling rates (including cotunneling) is of fourth order in H_t and can be computed using a T-matrix formalism.[26,27] We find

$$R^{(\mathrm{cot})}_{n\to n',\alpha\to\alpha'} = \frac{\Gamma_\alpha\Gamma_{\alpha'}}{2\pi}\sum_{\sigma\sigma'}\int d\epsilon\left\{\left|\sum_{n''}\frac{C^{\sigma *}_{n''n'}C^{\sigma'}_{n''n}}{\epsilon_{n'}-\epsilon_{n''}-\epsilon+i\eta}\right|^2 + \left|\sum_{n''}\frac{C^{\sigma}_{n'n''}C^{\sigma' *}_{nn''}}{\epsilon_{n}-\epsilon_{n''}+\epsilon+i\eta}\right|^2\right\} \times f(\epsilon-\mu_\alpha)[1-f(\epsilon_n-\epsilon_{n'}+\epsilon-\mu_{\alpha'})]. \quad (5)$$

The divergences arising from the energy denominators are regularized by replacing η by a finite lifetime broadening $\Gamma = \Gamma_L + \Gamma_R$. In the Coulomb-blockade regime far from the sequential-tunneling threshold, the Fermi functions suppress the integrand in Eq. (5) outside of a narrow energy interval. If we replace ϵ in the energy denominators by its mean on these intervals, we can perform the integral. Close to the sequential-tunneling threshold, where this approximation becomes invalid, the cotunneling contribution is overwhelmed by the sequential tunneling in any case.

The good qualitative agreement between Figs. 2(b) and 2(c) suggests that the Hamiltonian [Eqs. (1)–(3)] contains the crucial ingredients to explain both sequential and cotunneling features revealed in the experiment. We find that a calculation under the assumption of $J \simeq -0.4$ meV gives the best agreement with the experiment.

In order to verify that the charge-degeneracy point involves the two states $n_{C_{60}} = 1$ and $n_{C_{60}} = 2$, we investigated the dependence of dI/dV on an external magnetic field B. These measurements were performed for the same sample but during a different run. Results of dI/dV for a fixed gate voltage greater than V_g^D are shown in Fig. 3. The conductance peaks at positive and negative bias voltage first move apart until the magnetic field assumes a critical value. Then they change slope, approaching each other again. Here the best fit to experimental data is obtained for a calculation that assumes $J \simeq -0.3$ meV. The other parameters are also changed somewhat; see the caption of Fig. 3. The microscopic mechanism behind the change in the exchange interaction is not yet clear. The characteristic pattern revealed in Fig. 3 allows us to deduce the charge and spin of the relevant molecular states to the left and to the right of the degeneracy point, in agreement with the results reported by Grose *et al.*[9]

We now turn to the cotunneling regime where transport is dominated by the coherent tunneling of electrons through the source-molecule-drain structure.[28,29] This regime is characterized by a fixed molecular charge state and by the occurrence of steps in dI/dV. The positions of these steps are independent of the molecular charging energies and the gate voltage but do depend on the magnetic excitation energies. As a consequence, measurements in this regime can be more easily interpreted than in the sequential-tunneling regime, where two different charge states are involved.

For $N@C_{60}{}^{1-}$, the ground state is a degenerate spin $S = 1$ multiplet while the excited state, having an energy J compared to the ground state, is a spin $S = 2$ multiplet at zero magnetic field. Turning on a magnetic field leads to a Zeeman splitting of the spin multiplets as indicated in Fig. 4(a). Selection rules for the cotunneling processes require $|\Delta S^z| = 0$ or 1. This condition is used to determine all possible transitions that we expect to observe as steps in dI/dV [Fig. 4(b)]. Our measurement presented in Fig. 4(c) is in qualitative agreement with our theoretical analysis presented in Fig. 4(d), obtained with the same exchange coupling $J = -0.3$ meV, confirming in another tunneling process the antiferromagnetic exchange coupling between the C_{60} spin and the nitrogen spin.

The discussion for the case $V_g > V_g^D$, where the ground state is a doubly charged $N@C_{60}{}^{2-}$ anion, proceeds in an analogous way and is included in the supplemental

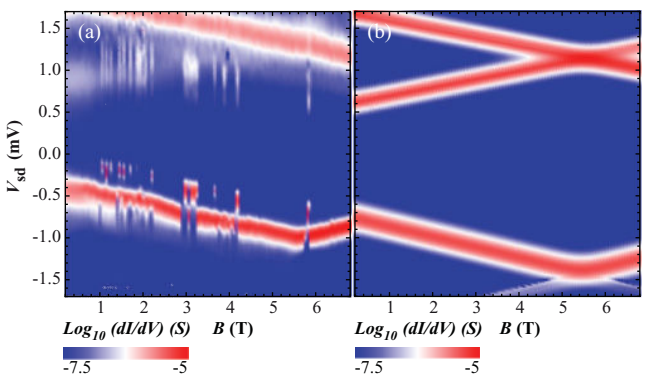

FIG. 3. (Color online) Color- (gray-) scale plot of the differential conductance dI/dV as a function of bias voltage and magnetic field B. (a) shows experimental results while (b) shows numerical results in the regime where the ground state is $n_{C_{60}} = 2$, with $\varepsilon_d = -3.1722$ eV, $U = 3.0$ eV, $J = -0.3$ meV, C_g:C_R:C_L= 1:3.29:3.43, and $\Gamma_R/\Gamma_L \simeq 6.7$.

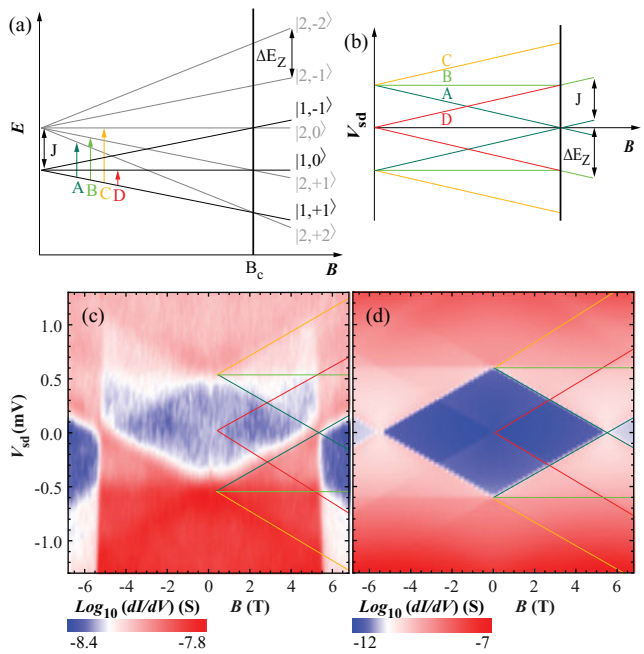

FIG. 4. (Color online) (a) Zeeman diagram of the multiplets $S = 1$ and 2 for $N@C_{60}{}^{1-}$ ($n_{C_{60}} = 1$). (b) Schematic showing the expected cotunneling steps. (c) Experimental and (d) numerical results, with $J = -0.3$ meV, of dI/dV for a fixed gate voltage $V_g < V_g^D$. Colored (different grayscale) lines indicate the positions of the magnetic excitations illustrated in (a) and (b).

information.[30] The most striking difference is the presence of a cotunneling step at very low bias, for zero magnetic field [Fig. 2(b)]. This feature might be due to magnetic anisotropy of the molecular spin,[10] caused by the spin-orbit coupling of the nitrogen, which we expect to be enhanced by the hybridization with the gold leads.

In summary, we have presented an experimental and theoretical analysis of an SMT based on $N@C_{60}$. Our results in the sequential-tunneling regime are in agreement with the findings previously reported,[9] and are a step toward achieving the high degree of reproducibility necessary for progress in the field of molecular spintronics. Furthermore, we have investigated the cotunneling regime, where transport is dominated by the coherent transfer of electrons through the molecular junction. Since measurements in this regime can be more easily interpreted than in the sequential-tunneling regime, the characteristic two-dimensional plots of dI/dV as a function of bias voltage and magnetic field serve as a characteristic fingerprint of the magnetic state. In particular, cotunneling data obtained as a function of magnetic field corroborate the antiferromagnetic exchange interaction between the C_{60} spin and the nitrogen spin.

We thank E. Eyraud, C. Hoarau, R. Haettel, and D. Lepoittevin for technical support, T. Crozes and T. Fournier for help with the lithographic methods, S. Florens, V. Bouchiat, C. Winkelmann, and L. Udvardi for fruitful discussions, and C. Thirion, E. Bonet, and R. Piquerel for help with the software development. Samples were fabricated in the NANOFAB facility of the Néel Institute. This work is financially supported by ANR-PNANO Project MolNanoSpin No. ANR-08-NANO-002, ERC Advanced Grant MolNanoSpin No. 226558, STEP MolSpin-QIP, Cible, and the Deutsche Forschungsgemeinschaft.

*wolfgang.wernsdorfer@grenoble.cnrs.fr
†franck.balestro@grenoble.cnrs.fr

[1] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo, Phys. Rev. Lett. **76**, 3830 (1996).
[2] L. Thomas *et al.*, Nature (London) **383**, 145 (1996).
[3] W. Wernsdorfer and R. Sessoli, Science **284**, 133 (1999).
[4] W. Harneit, Phys. Rev. A **65**, 032322 (2002).
[5] L. Bogani and W. Wernsdorfer, Nature Mater. **7**, 179 (2008).
[6] H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, H. S. J. van der Zant, C. Romeike, M. R. Wegewijs, L. Zobbi, D. Barreca, E. Tondello, and A. Cornia, Phys. Rev. Lett. **96**, 206801 (2006).
[7] M. H. Jo *et al.*, Nano Lett. **6**, 2014 (2006).
[8] J. J. Henderson, C. M. Ramsey, E. D. Barco, A. Mishra, and G. Christou, J. Appl. Phys. **101**, 09E102 (2007).
[9] J. E. Grose *et al.*, Nature Mater. **7**, 884 (2008).
[10] A. S. Zyazin *et al.*, Nano Lett. **10**, 3307 (2010).
[11] K. Moth-Poulsen and T. Bjørnholm, Nature Nanotechnol. **4**, 551 (2009).
[12] M. Mannini *et al.*, Chem. Eur. J. **14**, 7530 (2008).
[13] H. Mauser *et al.*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **36**, 2835 (1997).
[14] S. Modesti, S. Cerasari, and P. Rudolf, Phys. Rev. Lett. **71**, 2469 (1993).
[15] N. Swami, H. He, and B. E. Koel, Phys. Rev. B **59**, 8283 (1999).
[16] E. Dietel *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **121**, 2432 (1999).
[17] B. Goedde *et al.*, Chem. Phys. Lett. **334**, 12 (2001).
[18] L. Franco *et al.*, Chem. Phys. Lett. **422**, 100 (2006).
[19] P. Jakes *et al.*, in *Electronic Properties of Novel Materials—Molecular Nanostructures*, edited by H. Kuzmany *et al.*, AIP Conf. Proc. No. 544 (AIP, Melville, NY, 2000), p. 174.
[20] F. Elste and C. Timm, Phys. Rev. B **71**, 155403 (2005).
[21] L. Udvardi, in *Electronic Properties of Novel Materials—Molecular Nanostructures* (Ref. 19), p. 187.
[22] H. Park, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, J. Park, and P. L. McEuen, Appl. Phys. Lett. **75**, 301 (1999).
[23] N. Roch, S. Florens, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer, and F. Balestro, J. Low Temp. Phys. **153**, 350 (2008).
[24] D. R. Ward, G. D. Scott, Z. K. Keane, N. J. Halas, and D. Natelson, J. Phys. Condens. Matter **20**, 374118 (2008).
[25] E. Bonet, M. M. Deshmukh, and D. C. Ralph, Phys. Rev. B **65**, 045317 (2002).
[26] H. Bruus and K. Flensberg, *Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics* (Oxford University Press, Oxford, 2004).
[27] F. Elste and C. Timm, Phys. Rev. B **75**, 195341 (2007).
[28] D. V. Averin and Y. V. Nazarov, in *Single Charge Tunneling: Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*, edited by H. Grabert and M. H. Devoret (Plenum Press and NATO Scientific Affairs Division, New York, 1992), p 217.
[29] S. De Franceschi S. Sasaki, J. M. Elzerman, W. G. van der Wiel, S. Tarucha, and L. P. Kouwenhoven, Phys. Rev. Lett. **86**, 878 (2001).
[30] See supplemental material at [http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.83.081407] for a discussion of the case of the doubly charged anion ground state.

ANNEXE E

Article Nature : Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor

doi:10.1038/nature11341

Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor

Romain Vincent[1], Svetlana Klyatskaya[2], Mario Ruben[2,3], Wolfgang Wernsdorfer[1] & Franck Balestro[1]

Quantum control of individual spins in condensed-matter devices is an emerging field with a wide range of applications, from nanospintronics[1,2] to quantum computing[3]. The electron, possessing spin and orbital degrees of freedom, is conventionally used as the carrier of quantum information in proposed devices[4,5,6,7,8,9]. However, electrons couple strongly to the environment, and so have very short relaxation and coherence times. It is therefore extremely difficult to achieve quantum coherence and stable entanglement of electron spins. Alternative concepts propose nuclear spins as the building blocks for quantum computing[10], because such spins are extremely well isolated from the environment and less prone to decoherence. However, weak coupling comes at a price: it remains challenging to address and manipulate individual nuclear spins[11,12,13,14]. Here we show that the nuclear spin of an individual metal atom embedded in a single-molecule magnet can be read out electronically. The observed long lifetimes (tens of seconds) and relaxation characteristics of nuclear spin at the single-atom scale open the way to a completely new world of devices in which quantum logic may be implemented.

Single-shot read-out of a single nuclear spin has remained elusive until the past few years, when it was achieved on a single nitrogen-vacancy defect centre in diamond[15]. The use of single-molecule magnets (SMMs) has also been proposed as a structural basis for nanospintronics[16] and quantum information[9]. The argument in favour of molecular building blocks for quantum computing is based on the possibility of synthesizing billions of perfectly identical SMMs, which can be integrated in devices by bottom-up approaches and for which the intrinsic magnetic properties and the environment can be chemically engineered. Moreover, experiments on an assembly of SMMs have already shown that: SMMs are characterized by a large spin ground state combined with uniaxial magnetic anisotropy leading to two stable spin orientations; quantum phenomena such as quantum tunnelling of the magnetization (QTM)[17,18] and quantum phase interference[19] can be observed; and spin-state oscillations can be made coherent[20,21] for a time on the order of 1 μs. To achieve a longer coherence time, experiments must be done on the single-molecule level, avoiding interactions between SMMs. However, it is still difficult to detect single spin states in an SMM. Towards this goal, transport measurements have been made using scanning tunnelling microscopy (STM)[22,23], and SMMs have been studied in a transistor-like configuration using electromigrated junctions[24,25] or carbon-nanotube transistors[26]. So far, only signatures accounting for the electronic magnetic moment have been addressed, and there has been no quantitative comparison with the expected theoretical magnetic behaviour of an individual SMM.

Here, transport measurements taken through a single bis(phthalocyaninato)terbium(III) SMM ($TbPc_2$, Fig. 1) are studied in a three-terminal geometry obtained by electromigration[27]. $TbPc_2$ is a lanthanide SMM, in which the magnetic moment is carried by a single Tb^{3+} metal ion sandwiched between two organic phthalocyanine (Pc) ligands. We used this particular SMM for the several reasons. It has been reported that $TbPc_2$ SMMs conserve both their structural integrity and their magnetic properties even when sublimated at 820 K on a copper surface[28]. The redox state of the Tb^{3+} ion is very stable; that is, it is very unlikely that a current can flow through the Tb^{3+} ion (see Supplementary Information). The two Pc ligands have a conjugated π system, which can easily conduct electrons. Owing to strong spin–orbit coupling and the Pc ligand fields, $TbPc_2$ has a magnetic ground state of $J = 6$ and a strong uniaxial magnetic anisotropy (Ising-like, Fig. 1a). The ground-state doublet $J_z = \pm 6$ is well isolated

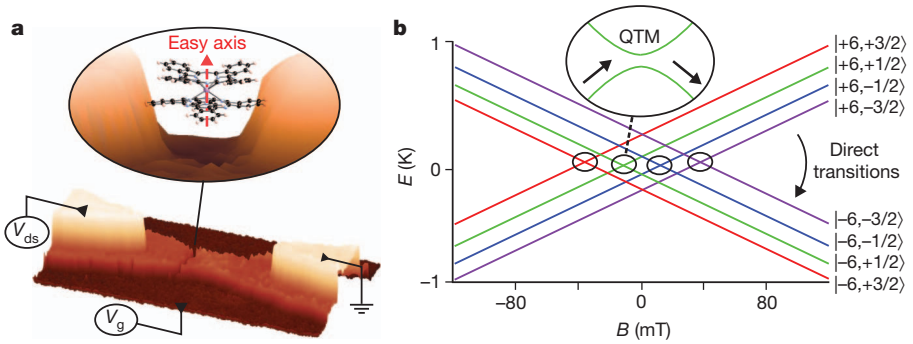

Figure 1 | Geometry of the molecular spin transistor and magnetization reversal processes. a, Three-dimensional extrapolation of a scanning-electron-microscope image showing the most favourable structure of the single-molecule-based transistor. A schematic zoom into the nano gap shows the molecular structure of the $TbPc_2$ SMM and its easy axis. The charge state of the ligand read-out dot can be controlled by the gate voltage, V_g, and the voltage difference between the electrodes is controlled through the drain-source voltage, V_{ds}. **b**, Zeeman diagram presenting the energy, E, of the two ground states, $J_z = \pm 6$, as a function of the magnetic field (B). The two ground states are each split into four different sub-states owing to the hyperfine coupling with the nuclear spin of $I = 3/2$. Coloured lines denote the I_z components of the nuclear spin states: purple, $-3/2$; blue, $-1/2$; green, 1/2; and red, 3/2. Two processes are responsible for the magnetization reversal. In small magnetic fields, QTM can occur at the avoided energy-level crossings with the same I_z but opposite J_z, indicated by the black circles. In higher fields, a direct relaxation process can lead to the reversal of J.

[1]Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France. [2]Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany. [3]Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, CNRS-Université de Strasbourg, 67034 Strasbourg, France.

©2012 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

from the excited states by an energy gap of a few hundred kelvin[29]. The excited states can thus be neglected for experiments carried out at low temperatures (less than 5 K) and small magnetic fields (less than 10 T). The ligand fields also induce transverse magnetic anisotropy, which is responsible for the coupling of the two states of the doublet $J_z = \pm 6$, so that energy-level crossings are avoided[29] (see the black circles in the Zeeman diagram of Fig. 1b). Finally, because of strong hyperfine coupling with the nuclear spin $I = 3/2$ of the Tb^{3+} ion, each ground state $J_z = \pm 6$ is split into four states (Fig. 1b).

Within the low-temperature regime, the magnetization reversal of a $TbPc_2$ SMM takes place through two different processes. In small magnetic fields, QTM at the four avoided level crossings (see above) is the main mechanism[29], whereas in higher magnetic fields, relaxation processes can be direct, involving non-coherent tunnelling events combined with phonon emission. QTM of a $TbPc_2$ SMM has been observed in a supramolecular carbon-nanotube SMM spin-valve geometry[26], but the signature of the hyperfine coupling could not be accessed, owing to the background noise induced by the surrounding $TbPc_2$ SMMs. Here, we show that by detecting the reversal of the electronic magnetic moment of the $TbPc_2$ SMM, we can produce an electronic read-out of the four nuclear spin states of a single Tb^{3+} ion with high efficiency and in perfect quantitative agreement with the theoretical predictions[29]. Furthermore, we estimate the lifetimes and the temperature of a single nuclear spin.

Transport measurements through a single $TbPc_2$ SMM have been taken previously by scanning tunnelling spectroscopy (STS) experiments[22], for which electronic transport occurred through the Pc ligands and exhibited Coulomb blockade and Kondo effects depending on its charge state (spin states $S = 0$ or 1/2). However, no signature of the magnetic moment carried by the Tb^{3+} ion was observed in this experiment. To detect the reversal of the magnetic moment, and to produce the electronic read-out of the Tb^{3+} nuclear spin states, we inserted the $TbPc_2$ SMM directly into a gold junction obtained by the electromigration technique (see Fig. 1a and Methods). The differential conductance, dI/dV, as the function of the drain-source voltage, V_{ds}, and the gate voltage, V_g, is presented in Fig. 2a. It exhibits a single charge-degeneracy point with a weak spin $S = 1/2$ Kondo effect. A detailed study of the Kondo peak as a function of the applied magnetic field is presented in the Supplementary Information. A ferromagnetic exchange interaction of about 0.35 T was measured between the spin 1/2 of the quantum dot and the magnetic moment carried by the Tb^{3+} ion. Alternative coupling mechanisms (dipolar, magneto-Coulomb, mechanical, flux) are discussed in the Supplementary Information, but the relatively high value of the exchange interaction means that it should be the major contribution to the coupling mechanism, and that the quantum dot is spatially located close to the Tb^{3+} ion. This is indirect proof that the electronic transport occurs through the aromatic Pc ligands, and that the most favourable geometric configuration is the one depicted in Fig. 1a. To summarize: the Pc ligands form a molecular quantum dot and the anisotropic magnetic moment of the Tb^{3+} ion is coupled to the electron path only indirectly, mainly through a ferromagnetic exchange interaction; the presence of a gate allows fine-tuning from the Coulomb blockade to the Kondo regime of the molecular quantum dot; the magnetic properties of the Tb^{3+} ion are then independent of the charge state of the Pc quantum dot (see Supplementary Information); and owing to the exchange coupling, we can use the Pc ligands as a read-out quantum dot to detect the reversal of the electronic magnetic moment carried by the Tb^{3+} ion spin dot.

To produce the electronic read-out of the single nuclear spin carried by the spin dot, we chose experimental conditions close to the charge-degeneracy point ($V_g = -0.9$ V and $V_{ds} = 0$ V in Fig. 2a, see Supplementary Information). When sweeping the magnetic field from negative to positive values, we observed a single abrupt jump of the differential conductance, which reversed when we swept the field in the opposite direction (Fig. 2b). Our detailed studies (see below) showed that these jumps can be accounted for by the reversals of the Tb^{3+} magnetic moment, which slightly influence the chemical potential of the read-out quantum dot through the magnetic interactions

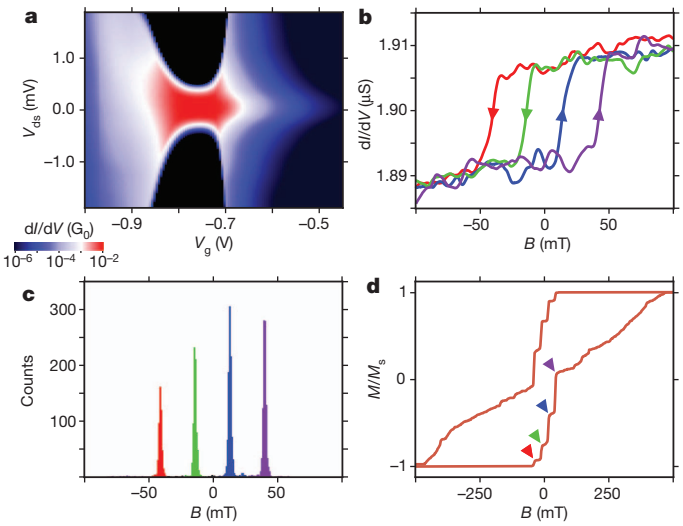

Figure 2 | Conductance characteristics and electronic read-out procedure. **a**, Stability diagram of the Pc read-out quantum dot exhibiting the differential conductance, dI/dV, in units of the quantum of conductance, G_0, as a function of gate voltage, V_g, and bias voltage, V_{ds}, at 0.1 K. **b**, dI/dV measurements for a given working point ($V_g = -0.9$ V; $V_{ds} = 0$ V) as function of the magnetic field, B. The arrows indicate the field-sweep direction. Abrupt jumps in the differential conductance, attributed to the switching of the Tb^{3+} magnetic moment, are visible for all traces of B, showing a clear hysteresis in the dI/dV characteristics. **c**, Histogram of switching field obtained for 11,000 field sweeps showing four preferential field values that are assigned to QTM events. **d**, Normalized hysteresis loop of a single $TbPc_2$ SMM obtained by integration of 1,000 field sweeps and performed for trace and retrace on a larger magnetic-field range than in **c**. The four arrows on the trace curve show the four preferential field values associated to QTM (red, −40 mT; green, −14 mT; blue, 14 mT; purple, 40 mT).

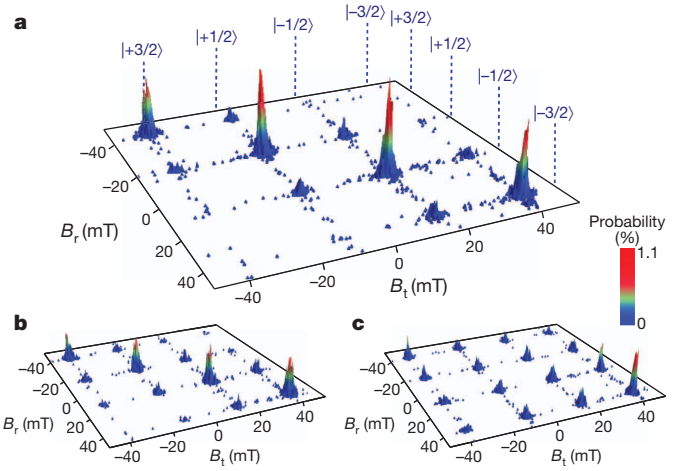

Figure 3 | Transition matrix of the QTM events as a function of the waiting time. The switching fields of the Tb^{3+} magnetic moment of subsequent field sweeps are plotted in two-dimensional histograms for three waiting times, t_w: **a**, $t_w = 0$ s; **b**, $t_w = 20$ s; and **c**, $t_w = 50$ s. The two axes correspond to the trace and retrace field sweeps, B_t and B_r, respectively. Two successive measurements with the same nuclear spin states are situated on the diagonal of the matrix, whereas the off-diagonal positions correspond to nuclear spin-state changes of $\Delta m_I = \pm 1$, ± 2 and ± 3. The predominance of diagonal terms up to $t_w = 20$ s indicates the long level lifetime of the nuclear spin states. For $t_w = 50$ s, the diagonal terms vanish owing to nuclear spin-flip processes. Furthermore, the high amplitude of the bottom-right ($B_t = B_r = 40$ mT) matrix element accounts for the relaxation of the nuclear spin towards a thermal equilibrium.

©2012 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

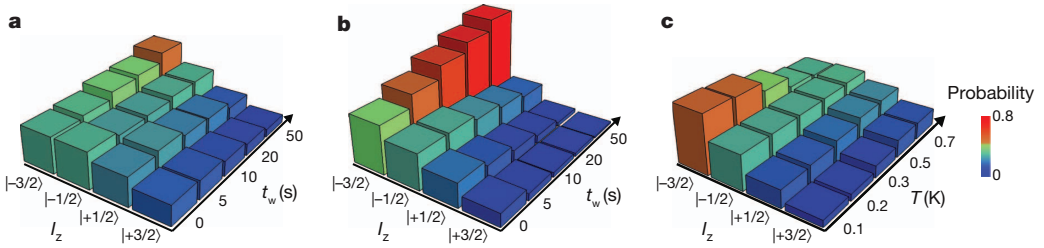

Figure 4 | Spin-flip dynamics and nuclear spin-state occupancy of the Tb^{3+} nuclear spin states. Evolution of the nuclear spin-state occupancy as a function of the waiting time, t_w, for two different working points: **a**, gate voltage $V_g = -0.9$ V; and **b**, $V_g = -0.1$ V (both at bias voltage $V_{ds} = 0$ V). The measurements clearly show that the populations evolve towards different thermal equilibriums. **c**, Spin dynamics for a fixed waiting time of 10 s, as a function of temperature, T. With increasing temperature, the population of the different spin states evolves towards equal occupancy.

(see Supplementary Information). We took subsequent measurements of the reversal as a function of the magnetic-field angle in a dilution refrigerator equipped with a home-made three-dimensional vector magnet. We were thus able to align the field-sweep direction accurately along the easy axis of the $TbPc_2$ SMM (see Supplementary Information).

We obtained the reversal statistics of the magnetization by sweeping the magnetic field back and forth at $0.05\,T\,s^{-1}$ and measuring histograms of the switching fields. We present a typical example in Fig. 2c, showing four preferential magnetic-field values. These are in perfect quantitative agreement with theoretical predictions[29] of QTM of a Tb^{3+} magnetic moment at the four avoided energy-level crossings with the nuclear spin states $|3/2\rangle$, $|1/2\rangle$, $|-1/2\rangle$ and $|-3/2\rangle$ (Fig. 1b). Moreover, the histograms of the four switching fields do not overlap; this shows the high efficiency of this electronic read-out procedure. The field integration of the normalized switching histograms yields the magnetic hysteresis loop (Fig. 2d), which is in excellent accordance with micro-SQUID measurements of assemblies of $TbPc_2$ SMMs (see Supplementary Information and ref. 29). In higher magnetic fields, the reversal of the magnetization occurs stochastically, as predicted for a direct relaxation process involving a non-coherent tunnelling event combined with a phonon emission.

The lifetimes of the four nuclear spin states could be measured by studying the correlations between subsequent measurements as a function of the waiting time, t_w, between field sweeps. Figure 3 presents two-dimensional histograms (transition matrices) obtained from 22,000 field sweeps. The two axes correspond to the trace and retrace field sweeps, B_t and B_r. Two subsequent measurements with the same nuclear spin states are situated on the diagonal of the matrix; the off-diagonal positions correspond to nuclear spin state changes of $\Delta m_I = \pm 1$, ± 2, and ± 3. For zero waiting time ($t_w = 0$ s, Fig. 3a), the diagonal positions are predominant, highlighting the robustness of the nuclear spin states; that is, indicating long level lifetimes for the individual Tb^{3+} nuclear spin states. The diagonal positions persist even for a waiting time of $t_w = 20$ s (Fig. 3b). However, for $t_w = 50$ s, the off-diagonal positions start to be populated, which suggests the occurrence of nuclear spin–flip processes during the waiting time (Fig. 3c). From this series of measurements, we conclude that the level lifetime of the nuclear spin states is on the order of tens of seconds, confirming that the invasiveness of the measurement procedure is low (see Supplementary Information).

More detailed insight into the spin–flip dynamics of an individual nuclear spin can be gained by measuring the population of nuclear spin states as a function of waiting time and temperature (Fig. 4). To this end, we determined the nuclear spin-state occupancy for two different working points corresponding to two different charge states of the read-out quantum dot ($V_g = -0.9$ V in Fig. 4a and $V_g = -0.1$ V in Fig. 4b, both at $V_{ds} = 0$ V). It is clear that the state occupancy, relaxing towards a thermal equilibrium, depends heavily on the transport characteristics (the current flowing through the Pc quantum dot and/or the electrostatic environment modulated by the gate voltage). Indeed, the electron tunnelling through the Pc-ligands read-out dot gives rise to small fluctuations of the local electric field, which could modify nuclear spin–flip processes through the quadrupole interaction[30]. A detailed study addressing this problem is in progress, and beyond the scope of the work presented here. We also determined the population of nuclear spin states as a function of the temperature (Fig. 4c). The strong temperature dependence of this occupancy demonstrates that a single nuclear spin can be thermalized down to at least 0.2 K, which is close to the electronic temperature of our dilution refrigerator (0.08 K).

In conclusion, we have performed electronic transport studies on a $TbPc_2$ SMM in a transistor-like set-up, taking measurements of a single nuclear spin. Our experimental read-out procedure relies on the highly efficient detection of the QTM of the electronic magnetic moment at particular values of the magnetic field corresponding to the four avoided energy-level crossings; this is in perfect quantitative agreement with theoretical predictions. Using this procedure, the dynamics of the four different nuclear spin states of a single Tb^{3+} ion could be electronically determined. The observation of energy-level lifetimes on the order of tens of seconds opens the way to coherent manipulations of a single nuclear spin. Moreover, because of the different energy-level spacing that originates from the nuclear quadrupole interaction term (see Supplementary Information), this particular device is presumed to be an excellent candidate to perform the Grover algorithm. Indeed it has been proposed that the coherent manipulation of a nuclear spin $I = 3/2$ can be performed through a multiphoton process using this algorithm[31]. It was predicted that the greater the quadrupolar constant, the better the implementation of the algorithm would be. Note that the value presented in ref. 31 was three orders of magnitude smaller than the value presented here ($P = 0.013\,cm^{-1}$). Thus, the demonstrated possibility of addressing and detecting single nuclear spin states using the QTM of SMMs, in combination with the observation of long energy-level lifetimes, opens up a bright new world of nanospintronics with integrated memory, logics and possibly quantum logics.

METHODS SUMMARY

The single-molecule transistor was prepared by blow-drying a dilute toluene solution of the $TbPc_2$ molecule onto a gold nanowire on an Au/HfO_2 gate fabricated through atomic-layer deposition. Before the solution was blow-dried, the electrodes were cleaned with acetone, ethanol, isopropanol solution and oxygen plasma. The connected sample was enclosed in a high-frequency, low-temperature filter, consisting of a thermocoax microwave filter and π filters, anchored to the mixing chamber of a dilution refrigerator with a base temperature of about 0.05 K. The molecule-coated nanowire was then broken by electromigration, using a voltage ramp at 4 K. The electromigration technique used real-time electronics to increase the yield of coupling a single molecule to the electrodes.

Transport measurements were taken using a lock-in amplifier in a dilution refrigerator with an electronic temperature of about 0.08 K. It was equipped with a home-made three-dimensional vector magnet, allowing us to sweep the magnetic field in three dimensions at rates up to $0.2\,T\,s^{-1}$.

Received 9 April; accepted 19 June 2012.

1. Awschalom, D. D., Loss, D. & Samarth, N. *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation* (Springer, 2002).

©2012 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

2. Zutic, I., Fabian, J. & Das Sarma, S. Spintronics: fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.* **76,** 323–410 (2004).
3. Nielsen, M. A. & Chuang, I. L. *Quantum Computation and Quantum Information* (Cambridge Univ. Press, 2000).
4. Loss, D. & DiVincenzo, D. P. Quantum computation with quantum dots. *Phys. Rev. A* **57,** 120–126 (1998).
5. Imamoglu, A. *et al.* Quantum information processing using quantum dot spins and cavity QED. *Phys. Rev. Lett.* **83,** 4204–4207 (1999).
6. Eble, B. *et al.* Hole–nuclear spin interaction in quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **102,** 1–4 (2009).
7. Jelezko, F., Gaebel, T., Popa, I., Gruber, A. & Wrachtrup, J. Observation of coherent oscillations in a single electron spin. *Phys. Rev. Lett.* **92,** 1–4 (2004).
8. Vrijen, R. *et al.* Electron-spin-resonance transistors for quantum computing in silicon-germanium heterostructures. *Phys. Rev. A.* **62,** 1–10 (2000).
9. Leuenberger, M. N. & Loss, D. Quantum computing in molecular magnets. *Nature* **410,** 789–793 (2001).
10. Kane, B. E. A silicon-based nuclear spin quantum computer. *Nature* **393,** 133–137 (1998).
11. Chuang, I. L., Gershenfeld, N. & Kubinec, M. Experimental implementation of fast quantum searching. *Nature* **393,** 143–146 (1998).
12. Chuang, I. L., Vandersypen, L. M. K., Zhou, X., Leung, D. W. & Lloyd, S. Experimental realization of a quantum algorithm. *Phys. Rev. Lett.* **80,** 3408–3411 (1998).
13. DiVincenzo, D. P. Two-bit gates are universal for quantum computation. *Phys. Rev. A.* **51,** 1015–1022 (1995).
14. Berman, G. P., Doolen, G. D., Hammel, P. C. & Tsifrinovich, V. I. Solid-state nuclear-spin quantum computer based on magnetic resonance force microscopy. *Phys. Rev. B* **61,** 14694–14699 (2000).
15. Neumann, P. *et al.* Single-shot readout of a single nuclear spin. *Science* **329,** 542–544 (2010).
16. Bogani, L. & Wernsdorfer, W. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nature Mater.* **7,** 179–186 (2008).
17. Friedman, J. R., Sarachik, M. P., Tejada, J. & Ziolo, R. Macroscopic measurement of resonant magnetization tunnelling in high-spin molecules. *Phys. Rev. Lett.* **76,** 3830–3833 (1996).
18. Thomas, L. *et al.* Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature* **383,** 145–147 (1996).
19. Wernsdorfer, W. & Sessoli, R. Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters. *Science* **284,** 133–135 (1999).
20. Ardavan, A. *et al.* Will spin-relaxation times in molecular magnets permit quantum information processing? *Phys. Rev. Lett.* **98,** 1–4 (2007).
21. Bertaina, S. *et al.* Quantum oscillations in a molecular magnet. *Nature* **453,** 203–206 (2008).
22. Komeda, T. *et al.* Observation and electric current control of a local spin in a single-molecule magnet. *Nature Commun.* **2,** 217 (2011).
23. Otte, A. F. *et al.* The role of magnetic anisotropy in the Kondo effect. *Nature Phys.* **4,** 847–850 (2008).
24. Heersche, H. B. *et al.* Electron transport through single Mn_{12} molecular magnets. *Phys. Rev. Lett.* **96,** 206801 (2006).
25. Zyazin, A. S. *et al.* Electric field controlled magnetic anisotropy in a single molecule. *Nano Lett.* **10,** 3307–3311 (2010).
26. Urdampilleta, M., Cleuziou, J.-P., Klyatskaya, S., Ruben, M. & Wernsdorfer, W. Supramolecular spin valves. *Nature Mater.* **10,** 502–506 (2011).
27. Park, H., Lim, A. K. L., Alivisatos, A. P., Park, J. & McEuen, P. L. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Appl. Phys. Lett.* **75,** 301–303 (1999).
28. Stepanow, S. *et al.* Spin and orbital magnetic moment anisotropies of monodispersed bis(phthalocyaninato)terbium on a copper surface. Supp. Inf. *J. Am. Chem. Soc.* **132,** 11900–11901 (2010).
29. Ishikawa, N., Sugita, M. & Wernsdorfer, W. Quantum tunneling of magnetization in lanthanide single-molecule magnets: bis(phthalocyaninato)terbium and bis(phthalocyaninato)dysprosium anions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44,** 2931–2935 (2005).
30. Abragam, A. *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford Univ. Press, 1994).
31. Leuenberger, M. N. & Loss, D. The Grover algorithm with large nuclear spins in semiconductors. *Phys. Rev. B* **68,** 165317 (2003).

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

Acknowledgements We thank E. Eyraud, D. Lepoittevin, L. Cagnon, R. Haettel, C. Hoarau, V. Reita and P. Rodière for technical contributions and discussions. We thank T. Fournier, T. Crozes, B. Fernandez, S. Dufresnes and G. Julie for lithography development; E. Bonet, C. Thirion and R. Piquerel for help with software development and M. Urdampilleta, S. Thiele, N. Roch, A. Varlet and A. Ralko for discussions. Samples were fabricated in the Nanofab facility of the Néel Institute. This work is partially supported by the French National Research Agency National Programme in Nanosciences and Nanotechnologies (ANR-PNANO) project MolNanoSpin, number ANR-08-NANO-002; European Research Council Advanced Grant MolNanoSpin, number 226558; ICT-2007.8.0 Future Emerging Technologies Open, Quantum Information Processing Specific Targeted Research Project number 211284 MolSpinQIP; the German Research Foundation programme TRR 88 '3Met'; Cible 2009; and the Nanosciences Foundation of Grenoble.

Author Contributions R.V., W.W. and F.B. designed, conducted and analysed the experiments; S.K. and M.R. designed, synthesized and characterized the molecule; R.V., M.R., W.W., and F.B. co-wrote the paper.

Author Information Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints. The authors declare no competing financial interests. Readers are welcome to comment on the online version of this article at www.nature.com/nature. Correspondence and requests for materials should be addressed to F.B. (franck.balestro@grenoble.cnrs.fr) or M.R. (mario.ruben@kit.edu).

©2012 Macmillan Publishers Limited. All rights reserved

Bibliographie

[1] Jean-Marie Lehn. Supramolecular chemistry—scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (nobel lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27(1) :89–112, 1988.

[2] J.M. Lehn. *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*. John Wiley & Sons, 1996.

[3] Gilles Horowitz, Xuezhou Peng, Denis Fichou, and Francis Garnier. The oligothiophene-based field-effect transistor : How it works and how to improve it. *J. Appl. Phys.*, 67(1) :528–532, January 1990.

[4] Y.-Y. Lin, D.J. Gundlach, S.F. Nelson, and T.N. Jackson. Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics. *Electron Device Letters, IEEE*, 18(12) :606–608, 1997.

[5] H. Klauk. *Organic Electronics : Materials, Manufacturing, and Applications*. John Wiley & Sons, 2007.

[6] D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Villain. *Molecular Nanomagnets*. OUP Oxford, 2006.

[7] Lov Grover. From schrödinger's equation to the quantum search algorithm, February 2001.

[8] Lieven M. K. Vandersypen, Matthias Steffen, Gregory Breyta, Costantino S. Yannoni, Mark H. Sherwood, and Isaac L. Chuang. Ex-

perimental realization of shor's quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance. *Nature*, 414(6866) :883–887, December 2001.

[9] Charles H. Bennett, François Bessette, Gilles Brassard, Louis Salvail, and John Smolin. Experimental quantum cryptography, January 1992.

[10] Lapo Bogani and Wolfgang Wernsdorfer. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nat Mater*, 7(3) :179–186, March 2008.

[11] Stefano Sanvito. Molecular spintronics. *Chemical Society reviews*, (6) :– , May 2011.

[12] M N Leuenberger and D Loss. Quantum computing in molecular magnets. *Nature*, 410(6830) :789–93, April 2001.

[13] S Bertaina, S Gambarelli, T Mitra, B Tsukerblat, a Müller, and B Barbara. Quantum oscillations in a molecular magnet. *Nature*, 453(7192) :203–6, May 2008.

[14] C. Schlegel, J. van Slageren, M. Manoli, E. K. Brechin, and M. Dressel. Direct observation of quantum coherence in single-molecule magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 101(14) :147203–, October 2008.

[15] B. E. Kane. A silicon-based nuclear spin quantum computer. *Nature*, 393(6681) :133–137, May 1998.

[16] Michael N. Leuenberger and Daniel Loss. Grover algorithm for large nuclear spins in semiconductors. *Physical Review B*, 68(16) :1–11, October 2003.

[17] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando. Macromolecular electronic device : Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 49(18) :1210–1212, November 1986.

[18] 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. *Phys. Rev. Lett.*, 61(21) :2472–2475, November 1988.

[19] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers. Layered magnetic structures : Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. *Phys. Rev. Lett.*, 57(19) :2442–2445, November 1986.

[20] KANAI ;Hitoshi, NOMA ;Kenji, and HONG ;Jongill. Advanced spin-valve gmr head, 2001. Anglais.

[21] David D. Awschalom and Michael E. Flatte. Challenges for semiconductor spintronics. *Nat Phys*, 3(3) :153–159, March 2007.

[22] Supriyo Datta and Biswajit Das. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Appl. Phys. Lett.*, 56(7) :665–667, February 1990.

[23] Mark Johnson. The bipolar spin transistor. *Nanotechnology*, 7(4) :390–, 1996.

[24] Biqin Huang, Douwe J. Monsma, and Ian Appelbaum. Experimental realization of a silicon spin field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.*, 91(7) :072501–3, August 2007.

[25] Tsuyoshi Sekitani, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, and Takao Someya. Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability. *Nat Mater*, 9(12) :1015–1022, December 2010.

[26] M. Mannini, F. Pineider, C. Danieli, F. Totti, L. Sorace, Ph. Sainctavit, M.-A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J. C. Cezar, A. Cornia, and R. Sessoli. Quantum tunnelling of the magnetization in a monolayer of oriented single-molecule magnets. *Nature*, 468(7322) :417–421, November 2010.

[27] Jonathan R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo. Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 76(20) :3830–3833, May 1996.

[28] L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara. Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature*, 383(6596) :145–147, September 1996.

[29] W. Wernsdorfer. Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters. *Science*, 284(5411) :133–135, April 1999.

[30] Naoto Ishikawa, Miki Sugita, and Wolfgang Wernsdorfer. Quantum tunneling of magnetization in lanthanide single-molecule magnets : Bis(phthalocyaninato)terbium and bis(phthalocyaninato)dysprosium anions. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(19) :2931–2935, 2005.

[31] Naoto Ishikawa, Miki Sugita, and Wolfgang Wernsdorfer. Nuclear spin driven quantum tunneling of magnetization in a new lanthanide single-molecule magnet : Bis(phthalocyaninato)holmium anion. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(11) :3650–3651, February 2005.

[32] Matteo Mannini, Philippe Sainctavit, Roberta Sessoli, Christophe Cartier dit Moulin, Francesco Pineider, Marie-Anne Arrio, Andrea Cornia, and Dante Gatteschi. Cover picture : XAS and XMCD investigation of Mn12 monolayers on gold (chem. eur. j. 25/2008). *Chem. Eur. J.*, 14(25) :7387–7387, 2008.

[33] Matteo Mannini, Francesco Pineider, Philippe Sainctavit, Loïc Joly, Arantxa Fraile-Rodríguez, Marie-Anne Arrio, Christophe Cartier dit Moulin, Wolfgang Wernsdorfer, Andrea Cornia, Dante Gatteschi, and Roberta Sessoli. X-ray magnetic circular dichroism picks out single-molecule magnets suitable for nanodevices. *Adv. Mater.*, 21(2) :167–171, 2009.

[34] Christian Joachim, James K. Gimzewski, Reto R. Schlittler, and Corinne Chavy. Electronic transparence of a single C_{60} molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 74(11) :2102–2105, March 1995.

[35] C. Zhou, C. J. Muller, M. R. Deshpande, J. W. Sleight, and M. A. Reed. Microfabrication of a mechanically controllable break junction in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 67(8) :1160–1162, August 1995.

[36] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour. Conductance of a molecular junction. *Science*, 278(5336) :252–254, October 1997.

[37] Tali Dadosh, Yoav Gordin, Roman Krahne, Ilya Khivrich, Diana Mahalu, Veronica Frydman, Joseph Sperling, Amir Yacoby, and Israel Bar-Joseph. Measurement of the conductance of single conjugated molecules. *Nature*, 436(7051) :677–680, August 2005.

[38] Edmund Leary, M Teresa Gonz, Cornelia Van Der Pol, Martin R Bryce, and Salvatore Filippone. Unambiguous one-molecule conductance measurements under ambient conditions. *Nano*, pages –, 2011.

[39] Hongkun Park, Jiwoong Park, Andrew K. L. Lim, Erik H. Anderson, A. Paul Alivisatos, and Paul L. McEuen. Nanomechanical oscillations in a single-C_{60} transistor. *Nature*, 407(6800) :57–60, September 2000.

[40] P S Ho and T Kwok. Electromigration in metals. *Reports on Progress in Physics*, 52(3) :301–, 1989.

[41] K. N. Tu. Electromigration in stressed thin films. *Phys. Rev. B*, 45(3) :1409–1413, January 1992.

[42] Titoo Jain, Fredrik Westerlund, Erik Johnson, Kasper Moth-Poulsen, and Thomas Bjørnholm. Self-assembled nanogaps via seed-mediated growth of end-to-end linked gold nanorods. *ACS Nano*, 3(4) :828–834, March 2009.

[43] H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, H. S. J. van der Zant, C. Romeike, M. R. Wegewijs, L. Zobbi, D. Barreca, E. Tondello, and A. Cornia. Electron transport through single Mn_{12} molecular magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 96(20) :206801–, May 2006.

[44] Moon-Ho Jo, Jacob E. Grose, Kanhayalal Baheti, Mandar M. Deshmukh, Jennifer J. Sokol, Evan M. Rumberger, David N. Hendrickson, Jeffrey R. Long, Hongkun Park, and D. C. Ralph. Signatures of molecular magnetism in single-molecule transport spectroscopy. *Nano Lett.*, 6(9) :2014–2020, August 2006.

[45] Jacob E. Grose, Eugenia S. Tam, Carsten Timm, Michael Scheloske, Burak Ulgut, Joshua J. Parks, Hector D. Abruna, Wolfgang Harneit, and Daniel C. Ralph. Tunnelling spectra of individual magnetic endofullerene molecules. *Nat Mater*, 7(11) :884–889, November 2008.

[46] CleuziouJ.-P., WernsdorferW., BouchiatV., OndarcuhuT., and MonthiouxM. Carbon nanotube superconducting quantum interference device. *Nat Nano*, 1(1) :53–59, October 2006.

[47] Jean-Pierre Cleuziou, Wolfgang Wernsdorfer, Thierry Ondarcuhu, and Marc Monthioux. Electrical detection of individual magnetic nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes. *ACS Nano*, 5(3) :2348–2355, February 2011.

[48] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J-P. Cleuziou, M. Ruben, and W. Wernsdorfer. Supramolecular spin valves. *Nat Mater*, 10(7) :502–506, July 2011.

[49] Nicolas Roch, Romain Vincent, Florian Elste, Wolfgang Harneit, Wolfgang Wernsdorfer, Carsten Timm, and Franck Balestro. Cotunneling through a magnetic single-molecule transistor based on N@C_{60}. *Phys. Rev. B*, 83(8) :081407–, February 2011.

[50] A. Candini, C. Alvino, W. Wernsdorfer, and M. Affronte. Hysteresis loops of magnetoconductance in graphene devices. *Phys. Rev. B*, 83(12) :121401–, March 2011.

[51] Hongkun Park, Andrew K. L. Lim, A. Paul Alivisatos, Jiwoong Park, and Paul L. McEuen. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Appl. Phys. Lett.*, 75(2) :301–303, July 1999.

[52] Nicolas Roch, Serge Florens, Theo A. Costi, Wolfgang Wernsdorfer, and Franck Balestro. Observation of the underscreened kondo effect in a molecular transistor. *Phys. Rev. Lett.*, 103(19) :197202–, November 2009.

[53] Nicolas Roch, Serge Florens, Vincent Bouchiat, Wolfgang Wernsdorfer, and Franck Balestro. Quantum phase transition in a single-molecule quantum dot. *Nature*, 453(7195) :633–637, May 2008.

[54] Nicolas Roch. *Transistors à molécule unique : des effets Kondo exotiques à la spintronique moléculaire.* PhD thesis, Université de Grenoble - Insitut Néel, 2009.

[55] Romain Vincent, Svetlana Klyatskaya, Mario Ruben, Wolfgang Wernsdorfer, and Franck Balestro. Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor. *Nature*, 488(7411) :357–360, August 2012.

[56] Sujit S. Datta, Douglas R. Strachan, and A. T. Charlie Johnson. Gate coupling to nanoscale electronics. *Phys. Rev. B*, 79(20) :205404–, May 2009.

[57] Herre S. J. van der Zant, Yann-Vai Kervennic, Menno Poot, Kevin O'Neill, Zeger de Groot, Jos M. Thijssen, Hubert B. Heersche, Nico-

lai Stuhr-Hansen, Thomas Bjornholm, Daniel Vanmaekelbergh, Cornelis A. van Walree, and Leonardus W. Jenneskens. Molecular three-terminal devices : fabrication and measurements. *Faraday Discuss.*, 131 :347–356, 2006.

[58] C. W. J. Beenakker. Theory of coulomb-blockade oscillations in the conductance of a quantum dot. *Phys. Rev. B*, 44(4) :1646–1656, July 1991.

[59] W. G. van der Wiel, S. De Franceschi, J. M. Elzerman, T. Fujisawa, S. Tarucha, and L. P. Kouwenhoven. Electron transport through double quantum dots. *Rev. Mod. Phys.*, 75(1) :1–22, December 2002.

[60] R. Hanson, L. P. Kouwenhoven, J. R. Petta, S. Tarucha, and L. M. K. Vandersypen. Spins in few-electron quantum dots. *Rev. Mod. Phys.*, 79(4) :1217–1265, October 2007.

[61] M. J. Biercuk, D. J. Monsma, C. M. Marcus, J. S. Becker, and R. G. Gordon. Low-temperature atomic-layer-deposition lift-off method for microelectronic and nanoelectronic applications. *Appl. Phys. Lett.*, 83(12) :2405–2407, September 2003.

[62] Aurore Mangin. *Transport électronique dans des nanocassures pour la réalisation de transistors à molécule unique.* PhD thesis, Université Paris Diderot - Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, 2009.

[63] H. O. H. Churchill, A. J. Bestwick, J. W. Harlow, F. Kuemmeth, D. Marcos, C. H. Stwertka, S. K. Watson, and C. M. Marcus. Electron-nuclear interaction in 13c nanotube double quantum dots. *Nat Phys*, 5(5) :321–326, May 2009.

[64] Carina Fasth, Andreas Fuhrer, Mikael T. Björk, and Lars Samuelson. Tunable double quantum dots in inas nanowires defined by local gate electrodes. *Nano Lett.*, 5(7) :1487–1490, June 2005.

[65] Ali Javey, Hyoungsub Kim, Markus Brink, Qian Wang, Ant Ural, Jing Guo, Paul McIntyre, Paul McEuen, Mark Lundstrom, and Hongjie Dai. High-[kappa] dielectrics for advanced carbon-nanotube transistors and logic gates. *Nat Mater*, 1(4) :241–246, December 2002.

[66] Renaud Leturcq, Christoph Stampfer, Kevin Inderbitzin, Lukas Durrer, Christofer Hierold, Eros Mariani, Maximilian G. Schultz, Felix von Oppen, and Klaus Ensslin. Franck-condon blockade in suspended carbon nanotube quantum dots. *Nat Phys*, 5(5) :327–331, May 2009.

[67] A. Mangin, A. Anthore, M. L. Della Rocca, E. Boulat, and P. Lafarge. Transport through metallic nanogaps in an in-plane three-terminal geometry. *J. Appl. Phys.*, 105(1) :014313–5, January 2009.

[68] Markku Leskelä and Mikko Ritala. Atomic layer deposition chemistry : Recent developments and future challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(45) :5548–5554, 2003.

[69] Hyoungsub Kim, Paul C. McIntyre, and Krishna C. Saraswat. Effects of crystallization on the electrical properties of ultrathin hfo[sub 2] dielectrics grown by atomic layer deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 82(1) :106–108, January 2003.

[70] D. Triyoso, R. Liu, D. Roan, M. Ramon, N. V. Edwards, R. Gregory, D. Werho, J. Kulik, G. Tam, E. Irwin, X.-D. Wang, L. B. La, C. Hobbs, R. Garcia, J. Baker, B. E. White, and P. Tobin. Impact of deposition and annealing temperature on material and electrical characteristics of ald hfo2. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10) :F220–F227, January 2004.

[71] M. Gerardin. *Compte Rendu de l'Academie des Sciences*, 53 :727, 1861.

[72] I. A. Blech and E. S. Meieran. Direct transmission electron microscope observation of electrotransport in aluminum thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 11(8) :263–266, October 1967.

[73] J.R. Black. Electromigration failure modes in aluminum metallization for semiconductor devices. *Proceedings of the IEEE*, 57(9) :1587–1594, 1969.

[74] Stéphanie Girod. *Vers la mesure de nano-objets uniques, réalisation de nanogaps par électromigration.* PhD thesis, Institut Jean Lamour, Université de Nancy, 2012.

[75] D. R. Strachan, D. E. Smith, D. E. Johnston, T.-H. Park, Michael J. Therien, D. A. Bonnell, and A. T. Johnson. Controlled fabrication

of nanogaps in ambient environment for molecular electronics. *Appl. Phys. Lett.*, 86(4) :043109–3, January 2005.

[76] G. Esen and M. S. Fuhrer. Temperature control of electromigration to form gold nanogap junctions. *Appl. Phys. Lett.*, 87(26) :263101–3, December 2005.

[77] K. O'Neill, E. A. Osorio, and H. S. J. van der Zant. Self-breaking in planar few-atom au constrictions for nanometer-spaced electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 90(13) :133109–3, March 2007.

[78] M. L. Trouwborst, S. J. van der Molen, and B. J. van Wees. The role of joule heating in the formation of nanogaps by electromigration, 2006.

[79] Thiti Taychatanapat, Kirill I. Bolotin, Ferdinand Kuemmeth, and Daniel C. Ralph. Imaging electromigration during the formation of break junctions. *Nano Lett.*, 7(3) :652–656, February 2007.

[80] Lorenzo Sorace, Cristiano Benelli, and Dante Gatteschi. Lanthanides in molecular magnetism : old tools in a new field. *Chemical Society reviews*, (6) :–, March 2011.

[81] K W H Stevens. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(3) :209–215, March 1952.

[82] Naoto Koike, Hidehiro Uekusa, Yuji Ohashi, Chokto Harnoode, Fusao Kitamura, Takeo Ohsaka, and Koichi Tokuda. Relationship between the skew angle and interplanar distance in four bis(phthalocyaninato)lanthanide(iii) tetrabutylammonium salts ([nbu n 4][ln iii pc 2]; ln = nd, gd, ho, lu). *Inorganic Chemistry*, 35(20) :5798–5804, January 1996.

[83] C. Zener. Non-adiabatic crossing of energy levels. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 137(833) :696–702, October 1932.

[84] B Bleaney and R W Hill. Hyperfine structure in terbium metal. *Proceedings of the Physical Society*, 78(2) :–313, 1961.

[85] Sebastian Stepanow, Jan Honolka, Pietro Gambardella, Lucia Vitali, Tzu-chun Tseng, Stephan Rauschenbach, Steven L Tait, Svetlana Klyatskaya, Mario Ruben, and Klaus Kern. Supporting information :

Spin and orbital magnetic moment anisotropies of monodispersed bis(phthalocyaninato)terbium on a copper surface. *JACS*, (100) :–, 2010.

[86] Alexander S. Zyazin, Johan W. G. van den Berg, Edgar A. Osorio, Herre S. J. van der Zant, Nikolaos P. Konstantinidis, Martin Leijnse, Maarten R. Wegewijs, Falk May, Walter Hofstetter, Chiara Danieli, and Andrea Cornia. Electric field controlled magnetic anisotropy in a single molecule. *Nano Lett.*, 10(9) :3307–3311, August 2010.

[87] Carsten Timm and Florian Elste. Spin amplification, reading, and writing in transport through anisotropic magnetic molecules. *Phys. Rev. B*, 73(23) :–235304, June 2006.

[88] Carsten Timm. Tunneling through magnetic molecules with arbitrary angle between easy axis and magnetic field. *Phys. Rev. B*, 76(1) :–014421, July 2007.

[89] K. Hong and W.Y Kim. Fano resonnance driven spin valve effect of single molecule magnet compled to a carbon nanotube device. *JACS*, submitted.

[90] R. Jaafar, E. M. Chudnovsky, and D. A. Garanin. Single magnetic molecule between conducting leads : Effect of mechanical rotations. *EPL (Europhysics Letters)*, 89(2) :–27001, 2010.

[91] Fatemeh Rostamzadeh Renani and George Kirczenow. Ligand-based transport resonances of single-molecule-magnet spin filters : Suppression of coulomb blockade and determination of easy-axis orientation. *Phys. Rev. B*, 84(18) :180408–, November 2011.

[92] S. J. van der Molen, N. Tombros, and B. J. van Wees. Magneto-coulomb effect in spin-valve devices. *Phys. Rev. B*, 73(22) :–220406, June 2006.

[93] S. Datta, L. Marty, J. P. Cleuziou, C. Tilmaciu, B. Soula, E. Flahaut, and W. Wernsdorfer. Magneto-coulomb effect in carbon nanotube quantum dots filled with magnetic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 107(18) :–186804, 2011.

[94] Jun Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Prog. Theor. Phys.*, 32(1) :–37, 1964.

[95] Kenneth G. Wilson. The renormalization group : Critical phenomena and the kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, 47(4) :773–840, 1975.

[96] D. Goldhaber-Gordon, Hadas Shtrikman, D. Mahalu, David Abusch-Magder, U. Meirav, and M. A. Kastner. Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature*, 391(6663) :156–159, January 1998.

[97] LIU W. Y., MANGNIN I. E., and GIMENEZ G. Un nouvel opérateur pour la détection de ruptures dans des signaux bruités, 1995. Anglais.

[98] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, R. Tiron, D. N. Hendrickson, and G. Christou. Spin-spin cross relaxation in single-molecule magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 89(19) :–197201, 2002.

[99] Sébastien Liatard. *Complexes de ruthenium bis-terdentates pour la réalisation d'assemblages photoactivables.* PhD thesis, Université Joseph Fourier – Département de Chimie Moléculaire, 2012.

[100] Catherine J. Murphy, Anand M. Gole, Simona E. Hunyadi, and Christopher J. Orendorff. One-dimensional colloidal gold and silver nanostructures. *Inorg. Chem.*, 45(19) :7544–7554, September 2006.

[101] Mandar M. Deshmukh, Edgar Bonet, A. N. Pasupathy, and D. C. Ralph. Equilibrium and nonequilibrium electron tunneling via discrete quantum states. *Phys. Rev. B*, 65(7) :–073301, January 2002.

[102] H. A. Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. i. orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 161(905) :pp. 220–235, 1937.

[103] Yuli V. Nazarov and Yaroslav M. Blanter. *Quantum transport : introduction to Nanoscience.* Cambridge University Press, 2009.

[104] S. De Franceschi, S. Sasaki, J. M. Elzerman, W. G. van der Wiel, S. Tarucha, and L. P. Kouwenhoven. Electron cotunneling in a semiconductor quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, 86(5) :878–881, January 2001.