



Transport dépendant du spin dans des monocouches auto-assemblées π -conjuguées

Benoît Quinard

► To cite this version:

Benoît Quinard. Transport dépendant du spin dans des monocouches auto-assemblées π -conjuguées. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2020. Français. NNT : 2020UP-ASS015 . tel-02905820

HAL Id: tel-02905820

<https://theses.hal.science/tel-02905820>

Submitted on 23 Jul 2020

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.

Transport dépendant du spin dans des monocouches auto-assemblées π -conjuguées

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 564, Physique de l'Ile-de-France, PIF

Spécialité de doctorat: Physique

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CNRS, Thales, Unité mixte de physique

CNRS/Thales, 91767, Palaiseau, France

Référent : Faculté des sciences

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 25/02/2020, par

Benoît QUINARD

Composition du Jury

Talal MALLAH

Professeur, Université Paris-Saclay

Président

Julian CARREY

Professeur, Université Toulouse III

Rapporteur & Examineur

Anna PROUST

Professeure, Sorbonne Universités

Rapporteur & Examinatrice

Mathieu GONIDEC

Chargé de recherche, CNRS (ICMCB)

Examineur

Isabelle SEGUY

Chargée de recherche, CNRS (LAAS)

Examinatrice

Pierre SENEOR

Professeur, Université Paris-Saclay

Directeur de thèse

Richard MATTANA

Chargé de recherche, CNRS (UMPhy)

Co-Directeur de thèse

Remerciements

On dirait bien que c'est terminé ? C'est loin d'être évident de commencer un texte qui est censé constituer une clôture. Je vais quand même débiter par un avertissement : ces remerciements seront longs, pleins de références un peu obscures et de plaisanteries passablement médiocres. Si le temps vous manque de parcourir tous ces épandages lacrymo-calembouresques, je ne peux que vous inviter à mettre un coup de Ctrl+F pour vous télétransporter vers la partie qui vous intéresse.

Evidemment, je vais débiter ces remerciements par un immense merci à Pierre et Richard, mes deux super-encadrants, mes parents d'adoption (la question de qui est le père et qui est la mère restera un point non éclairci de ce manuscrit). Merci de votre fameux service après-vente qui répare autant les problèmes d'encéphale que de pompe cardiaque. Merci pour tout ce que vous m'avez appris, sur le plan scientifique mais surtout sur le plan humain, ô combien plus important. Durant ces quatre années j'ai perdu pas mal de cheveux mais j'ai surtout beaucoup grandi à vos côtés, et je vous en suis énormément reconnaissant. Sachez que je ne manquerai pas de revenir vous tourmenter dès que j'en aurai l'occasion.

Je me dois ici de remercier l'équipe d'encadrement du laboratoire, Frédéric & Frédéric, ainsi que les nouveaux califes Vincent & Paolo. Vous effectuez tous les jours un travail conséquent en toute discrétion pour faire de cette unité un lieu où il fait bon travailler, interagir, et vivre tout simplement. Ça doit être ça, le mojo de l'UMPhy. Dans cette optique, je ne peux pas non plus oublier de remercier Anne & Nathalie pour tout le travail, l'aide et les conseils qu'elles fournissent quotidiennement à l'assemblée de non-permanents étourdis qui compose la moitié du labo.

De la même manière, je ne peux manquer de remercier toutes les personnes qui m'ont précédé sur cette thématique de recherche, et dont le travail monstre a permis de tracer ponts et routes dans la mangrove de la spintronique moléculaire. Je pense à Clément, Marta, et surtout Sophie, qui a pris de longs mois de son temps pour me former et me transmettre tous ses secrets et autres superstitions de fabrication. Tu as toujours été disponible, patiente, et tu m'as appris que le sarcasme pouvait venir à bout de n'importe quelle déconvenue expérimentale. J'espère que tu trouveras une place qui convienne à ton intelligence et à ta modestie, ce que je souhaite aussi à Marta qui n'est pas en reste sur les qualités susmentionnées.

De manière plus générale, il faut évoquer l'excellence humaine et scientifique de toutes les personnes qui composent ce laboratoire, dans lequel j'ai eu énormément de chance d'atterrir, un peu par hasard il faut bien l'avouer. Commençons par Marie-Blandine, principale instigatrice dudit atterrissage, un esprit aussi drôle qu'empathique qui est toujours de bon conseil lorsque l'on cherche à sauver la planète ou son couple. Qui dit M.B. dit aussi Bruno, l'homme dont le rire tunnel à travers les murs, et dont l'adoration pour des navets de SF n'a d'égale que son talent à balancer des SCUDs verbaux proprement dévastateurs. Je pense aussi à Fayçal, notre bouddha de Palaiseau sans les bourrelets, d'une douceur et d'un zen inégalés. Aymeric, monument de patience qui année après année, duodécimètre en main, enseigne les subtilités de l'AFM aux cohortes d'étudiants neuneus (moi le premier) venus envahir son sanctuaire. Je dois aussi remercier Karim

qui ne lira probablement pas ces lignes, occupé qu'il est à grommeler et à affubler un innocent du titre de « vieux chameau ». Merci aussi à Rachid, éternel colocataire de notre petit bureau cosy et fournisseur de sourires à volonté. Je vais finir par le tandem d'ingénieures de choc Sophie et Anke, qui m'ont entendu pleurnicher à propos de permalloy pendant toute la durée de cette thèse. Merci pour votre gentillesse, votre expertise ; merci pour votre combat indispensable pour une recherche un peu plus bio.

Toujours au laboratoire, je suis obligé d'évoquer l'inférieur trio qui m'a accompagné et soutenu pendant la majeure partie de ces années, et avec qui nous avons si souvent partagé un cerveau en commun. L'affreux Quentin qui n'a de toute évidence jamais appris à se taire et n'apprendra probablement jamais. Serait-ce le prix d'une spontanéité inoxydable ? Merci Toulouse. L'oncle André dont l'ouverture, la maturité et la douceur ont toujours empêché la bêtise du groupe de se transformer en stupidité absolue. Je te prierai de rester dans les parages jusqu'à ce que je devienne un adulte fonctionnel. Et Flo le pire de tous, qui développe un nouveau procédé de litho à peu près aussi rapidement qu'il écluse un demi-litre de pernilard (indice : ça prend moins d'une heure), commutant stochastiquement d'un brillant bricoleur sous le bâti vers un sifflant salace sous la ceinture.

Merci à tous les doctorants qui étaient déjà partis au moment de soutenir, Michel et Martin les anciens thésards blasés, Maëlys et sa capacité impressionnante à gérer 800 trucs à la fois, William dont le roux stoïcisme devrait être mis à l'épreuve dans quelques mois, l'invincible autodérision de Lucile, David et ses enseignements impromptus (« être en thèse, c'est avant tout apprendre la gestion de la frustration »). Merci aussi aux autres thésards de mon année que j'ai réussi à griller sur la ligne d'arrivée, Raphaël pour les échanges politiques et Steffen pour les échanges de frappes à bout portant. J'étends du coup les remerciements à l'ensemble des footeux et je m'excuse platement pour la distribution enthousiaste de nombreux taquets dans les chevilles.

Voilà pour le passé, et maintenant place au futur, d'abord avec Victor et Hugo (héhé, vous l'avez vue ?), qui après mon départ deviendrez de facto les reliquats désabusés de troisième année, rôle qui convient peu à votre positivité et à votre humour inébranlables. J'essaierai quand même de revenir pour vos soutenances, histoire de vous voir un peu en sueur. La nouvelle génération avec Laurette en rôle principal, qui pour apprendre le métier a dû démêler durant de longs mois les explications véridiques des mauvaises boutades capillotractées. Nul doute que ton inaltérable bonne humeur et ton insatiable curiosité ne seront pas de trop pour reprendre le flambeau avec beaucoup de succès. Finissons par les autres petits nouveaux : Diane, Pauline, Julien, Kévin, Enzo et Yanis, qui quoiqu'un peu bisounours sur les bords devraient assurer leur mission avec succès : faire de la recherche de qualité en supportant les blagues des vieux cons, et assurer une installation régulière de barres dans le crâne.

Avec la peur terrible d'avoir oublié quelqu'un du labo, la suite de ces remerciements sera consacrée à ma chère et tendre famille. Ces personnes m'ayant en grande partie façonné (meilleur et pire inclus dans le forfait), il paraît un peu vain d'essayer d'en faire des louanges exhaustives ; j'essaierai simplement d'avoir quelques mots doux. Ma mère d'abord, qui a tenté de m'apprendre l'indépendance, la liberté d'esprit et le goût de la culture ; qui m'a montré qu'il existe des moments où il faut prendre sur soi et d'autres où il faut gueuler un grand coup. Désolé, je n'ai toujours pas de CDI. Mon père, qui a essayé de m'enseigner la valeur du raisonnement, de l'effort et de la

droiture mais n'a jamais su me transmettre le sens de la ponctualité ; qui m'a montré qu'il existe une juste répartition entre réflexions d'une rare pertinence et plaisanteries d'une rare nullité. Désolé, je n'ai toujours pas le permis. Ma sœur enfin, en alternance de brillance et de loufoquerie, qui a essayé de m'inculquer son esprit critique et son élégance en (presque) toutes choses ; qui m'a appris qu'il existe des moments où il faut faire preuve de tolérance et d'empathie et d'autres où il faut inciter les imbéciles à aller se faire voir le plus loin possible. Désolé, je n'ai toujours pas gagné les 500F du pari. On compte l'inflation ?

J'adresse aussi un mot aux autres membres de la famille, la team Coudon et tous ces Noël au coin du feu, flûte à la main ; la team Bordeaux, la team Besançon et la team Amiens dont je n'ai pas pu voir les enfants grandir autant que je l'aurais voulu et qui me mettent maintenant d'épouvantables coups de vieux. A mes grands-parents ainsi qu'à mon arrière-grand-mère qui aurait fêté son anniversaire le jour de la soutenance. Des kilotonnes de bisous.

Deux tiers du trajet, vous êtes encore là ? La dernière partie de ces remerciements sera consacrée à la tribu qui m'accompagne depuis de longues années, à tous les amis que j'ai amassés sur le chemin, à ces gens éblouissants d'intelligence et de drôlerie, à ces maraudeurs au cœur tendre qui rendent mon existence plus belle tous les jours. Je vais commencer par Alexis et Maximilien, les anciens parmi les anciens, les amis d'enfance que j'ai rencontrés quand je ne savais pas encore enfiler mes chaussures. En espérant vous côtoyer jusqu'au jour où l'on ne saura plus les enlever.

A tous les amis de collège et de lycée, cet assemblage hétéroclite d'individualités bigarrées et bagoûteuses. A Clém, Dana, Lilou, Anna et Lulu, monuments d'élégance extravagante qui tolèrent tant de masculinité toxique depuis tant d'années. Aux toxiques en question : les damnés catoviens Gambiez, PE et MC (trouvez-vous un appart !) ; aux exilés de la province Morbak, Mij, Dydy et Kakzer ; à notre ménestrel Reks et notre agronome Zybla ; Gui notre Thomas Tuchel ; à l'éternel FC Brimont : Duge, Soob et Poda ; enfin à Tkok notre producteur latino-véreux. Au plaisir d'avoir un tel groupe qui a foncé dans toutes les directions de la vie mais qui n'hésite jamais à rouler en marche arrière le temps d'une soirée. Aux deux piliers irrévérencieux qui ont rendu la prépa (presque) agréable et les concours un tantinet moins pénibles, Yacine et Gab. A tous ceux que j'ai rencontrés plus tard mais qui n'en sont pas moins excessivement importants : Z et Chloé, Rickmann, Mothas, Mass, Vince, Chabzer, les odieux Véro et Billy, et enfin les compagnons de piraterie Pablo et Léon (arrêtez de rager quand je vous roule dessus à Pummel). A ceux qui sont je l'espère en couple pour la vie et aux autres, les tchatteurs de l'apéro, les trémousseurs du dancefloor et à celui qui attend patiemment que les lumières soient rallumées. A vos réussites, vos sourires et vos éclats.

A tous les amis de l'école évidemment, experts de la chimie et du traquenard, dont certains ont supporté vaillamment les deux heures de questions de la soutenance : Eva, Cécé, Julie, Marine, Claudia, les demi-cerveaux 1 et 2 et Julien la troisième pointe du triangle des Bermudes. Les 3 années d'école ont été magnifiques du début à la fin grâce à vous. Merci à tous les thésards qui ont contribué à évacuer la frustration doctorante lors de thérapies particulièrement efficaces ; en souhaitant plein de réussite aux doctorants et un temps de chômage limité pour les déjà-docteurs.

A ces amis merveilleux Quintal, Roumiche, Renard et Jazzy, mon groupe de semi-adultes pas vraiment prêts à affronter les vicissitudes de la vie et encore moins les défaits du PSG. Content

qu'on soit toujours là pour s'épauler à travers nos problèmes pas vraiment extraordinaires de mecs blancs de 26 ans.

Enfin à l'Orchestre PLS, aux guets-apens du lundi soir, parce que faire de la musique avec vous en répét et à deux pauvres événements par an est un de mes plus grands plaisirs : Flancock notre leader suprême et inestimable compagnon, One-Tooth Luigi et Watson maîtres des trombones, 6por et Mouli les indomptables trompettes, le SaxDong, Adapt notre batteur qui est plutôt pas mauvais et enfin ces deux méduses de tubas Jet et La Nouille. A De Gombz, petit ange parti trop tôt, et notre manager la fameuse Caraf.

Avant de parapher tous ces éloges d'une pompeuse citation que chacun pourra interpréter selon son bon-vouloir, j'aimerais adresser mes ultimes remerciements à Caroline : ce fut surtout grâce à toi si ces quatre années ont tant été imprégnées de beauté et de douceur. Je ferai de mon mieux pour tenir ma promesse.

« Le monde est toujours plein du bruit des vagues.

Les poissons qui s'abandonnent aux vagues savent danser, chanter, jouer, mais qui connaît le cœur de la mer, cent pieds plus bas ? Qui connaît ses profondeurs ? »

Eiji Yoshikawa, La parfaite lumière.

Table des matières

Chapitre 1 – Introduction	11
1.1 Notions d'électronique organique.....	13
1.1.1 Généralités	13
1.1.2 Propriétés électroniques des composés organiques.....	15
1.1.3 Modèles de transport tunnel	18
1.2. Notions de spintronique.....	21
1.2.1 Ferromagnétisme, polarisation en spin et magnétorésistance	22
1.2.2 Jonctions tunnel magnétiques : historique	24
1.2.3 Jonctions tunnel magnétiques : le modèle de Jullière	26
1.2.4 Magnétorésistance tunnel anisotrope (TAMR)	27
1.3 Spintronique moléculaire : de l'importance des interfaces	30
1.3.1 Les débuts de la spintronique organique.....	30
1.3.2 Modèle de la spinterface	32
1.3.3 Observations expérimentales de la spinterface : spectroscopies	36
1.3.4 Observations expérimentales de la spinterface : dispositifs	38
1.3.4.1 Effets de TMR.....	39
1.3.4.2 Effets de TAMR.....	42
1.3.5 Utilisation des monocouches auto-assemblées en spintronique.....	44
1.3.5.1 Caractéristiques des monocouches auto-assemblées	44
1.3.5.2 Utilisation en tant que barrière tunnel	46
1.3.5.3 Et pour la spintronique ?	48
1.4 Etat de l'art des jonctions comprenant des monocouches auto-assemblées.....	50
1.4.1 Un défi technologique ?.....	50
1.4.2 Résultats de transport simple	52
1.4.3 Résultats de transport dépendant du spin	54
1.5 Cadre de l'étude	58
1.5.1 Choix de la structure des jonctions	59
1.5.2 Choix des molécules.....	59
1.5.3 Choix des électrodes.....	60
Chapitre 2 – Greffage et caractérisations.....	75
2.1 Procédure de greffage	77
2.1.1 Récupération de la surface ferromagnétique	77

2.1.2 Greffage des molécules.....	78
2.2 Caractérisations.....	80
2.2.1 Angle de goutte	81
2.2.2 Microscopie à force atomique.....	82
2.2.3 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	83
2.2.4 Spectroscopie Raman	88
Chapitre 3 – Fabrication des dispositifs.....	97
3.1 Electrode inférieure.....	99
3.2 Formation des nanocontacts	99
3.2.1 Lithographie laser	100
3.2.1.1 Principe.....	100
3.2.1.2 En pratique.....	100
3.2.1.3 Nos échantillons.....	101
3.2.2 Nanoindentation	103
3.2.2.1 Principe.....	103
3.2.2.2 En pratique.....	104
3.2.3 Comparaison des méthodes de lithographie laser et de nanoindentation	107
3.2.4 Influence du greffage sur la résine	107
3.3 Fonctionnalisation de la surface.....	109
3.4 Finalisation de la fabrication	110
3.4.1 Dépôt de l'électrode supérieure.....	110
3.4.2 Masquage et isolation des contacts	111
3.4.3 Câblage des jonctions.....	112
Chapitre 4 – Caractérisation électronique.....	117
4.1 Méthode de mesure et instrumentation	118
4.2 Résultats de transport électronique.....	121
4.2.1 Discussion sur les résistances.....	121
4.2.1.1 Dispersion des résistances	122
4.2.1.2 Dépendance avec le nombre de cycles aromatiques	123
4.2.1.3 Dépendance avec la température	124
4.2.2 Caractéristiques courant-tension et conductances	126
4.2.3 Détection des vibrations moléculaires.....	130
4.2.4 Estimation de la hauteur de barrière.....	135
4.2.4.1 Par le modèle de Simmons	135

4.2.4.2 Par un modèle à un niveau	137
Chapitre 5 – Transport dépendant du spin	145
5.1 Etude préalable	147
5.1.1 Influence de la température.....	147
5.1.2 Influence de l'orientation du champ magnétique.....	148
5.2 Etude des effets d'anisotropie	150
5.2.1 Origine.....	150
5.2.2 Etude de l'interface permalloy/molécules	152
5.2.3 Etude de l'interface molécules/cobalt.....	153
5.3 Etude en tension des phénomènes magnéto-résistifs	156
5.3.1 Mesures de TMR à 1,4K.....	156
5.3.2 Mesures de TMR entre 50 et 100K.....	162
5.3.2.1 Résultats.....	162
5.3.2.2 Vers la modélisation du système.....	165
5.3.3 Mesures de TMR à 200K : réduction de la taille des contacts	168
5.4 Vers la température ambiante.....	171
Chapitre 6 – Conclusion et perspectives.....	175
6.1 Résumé des travaux.....	176
6.2 Perspectives à court terme : molécules commutables.....	177
6.2.1 Cadre de l'étude.....	177
6.2.2 Choix de la molécule	179
6.2.3 Résultats préliminaires	180
6.3 Et à plus long terme... ..	181

Chapitre 1 – Introduction

Sommaire

Chapitre 1 – Introduction	11
1.1 Notions d'électronique organique.....	13
1.1.1 Généralités	13
1.1.2 Propriétés électroniques des composés organiques.....	15
1.1.3 Modèles de transport tunnel	18
1.2. Notions de spintronique.....	21
1.2.1 Ferromagnétisme, polarisation en spin et magnétorésistance	22
1.2.2 Jonctions tunnel magnétiques : historique	24
1.2.3 Jonctions tunnel magnétiques : le modèle de Jullière	26
1.2.4 Magnétorésistance tunnel anisotrope (TAMR)	27
1.3 Spintronique moléculaire : de l'importance des interfaces	30
1.3.1 Les débuts de la spintronique organique.....	30
1.3.2 Modèle de la spinterface	32
1.3.3 Observations expérimentales de la spinterface : spectroscopies	36
1.3.4 Observations expérimentales de la spinterface : dispositifs	38
1.3.5 Utilisation des monocouches auto-assemblées en spintronique.....	44
1.4 Etat de l'art des jonctions comprenant des monocouches auto-assemblées.....	50
1.4.1 Un défi technologique ?	50
1.4.2 Résultats de transport simple	52
1.4.3 Résultats de transport dépendant du spin.....	54
1.5 Cadre de l'étude	58
1.5.1 Choix de la structure des jonctions	59
1.5.2 Choix des molécules.....	59
1.5.3 Choix des électrodes.....	60

En 1988 et 1989, les équipes d'Albert Fert¹ et Peter Grünberg² découvrent parallèlement le phénomène de magnétorésistance géante dans les multicouches métalliques : cette découverte marquera la naissance du champ de recherche baptisé spintronique. Elle conduira entre autres à l'essor de la technologie des disques durs, qui marquera une évolution conséquente des capacités de stockage de données et un développement important des technologies de l'information, à tel point que les deux chercheurs recevront le prix Nobel de physique pour leurs travaux en 2007. Les dispositifs appelés jonctions tunnel magnétiques, décrits pour la première fois par Michel Jullière en 1975³, suscitent par la suite beaucoup d'intérêt de par leur capacité à fournir de la magnétorésistance à température ambiante⁴. Cette technologie a été sans cesse améliorée depuis les années 1990, et est maintenant en passe de devenir le constituant principal de la prochaine génération de mémoires vives, les *Magnetic Random Access Memory*.

Coïncidence amusante, quelques mois seulement avant la publication de Michel Jullière paraît celle d'Arieh Aviram et Mark A. Ratner, qui proposent d'utiliser une molécule unique pour fabriquer un composant électronique simple appelé redresseur⁵. C'est la première fois qu'apparaît l'idée d'utiliser des molécules issues de la chimie organique en tant que composants de systèmes électroniques : ces travaux marquent le début de l'électronique organique. Quarante années plus tard, et malgré les nombreuses difficultés technologiques, des composés organiques ou hybrides sont utilisés dans le photovoltaïque (OPV et perovskites) et sont présents dans un grand nombre d'écrans de télévision et de téléphones portables à travers la technologie des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs).

Si les propriétés magnétiques des composés organiques ont soulevé un intérêt particulier depuis 1967 avec la découverte du premier aimant moléculaire par H.H. Wickman *et al.*⁶, il a fallu attendre 2002 pour assister à la première utilisation de semi-conducteurs organiques dans des expériences de spintronique : les travaux réalisés par Dediu *et al.*⁷ marquent alors la naissance de la spintronique organique. Avant de la décrire, introduisons quelques concepts clés dont nous nous servirons tout au long de ces travaux de thèse.

1.1 Notions d'électronique organique

En premier lieu, il nous paraît utile dans un premier temps de dresser un bref aperçu des progrès et des opportunités apportés par le développement de l'électronique organique, avant de décrire dans un second temps les spécificités des composés organiques en termes de propriétés électroniques.

1.1.1 Généralités

Depuis que l'idée d'utiliser des molécules en tant que composants électroniques est apparue, beaucoup de travaux ont été menés et ont conduit à mettre en lumière un certain nombre d'avantages liés à l'utilisation de composés organiques. Tout d'abord la taille de ces composés, de l'ordre du nanomètre, est ce qui a motivé une communauté naissante à vouloir les utiliser comme composants électroniques afin de dépasser les limitations de taille atteintes progressivement dans l'industrie des semi-conducteurs. De manière générale, ceux-ci sont accessibles en grande quantité et à bas coût à partir de la pétrochimie ; ils sont aussi plus faciles à mettre en forme et à intégrer dans des dispositifs dans des conditions de température et de pression ambiantes, ce qui limite l'impact environnemental de la fabrication. Enfin les propriétés de flexibilité des petites molécules et des polymères ont été récemment mises à profit afin de construire des appareils électroniques flexibles⁸⁻¹⁰, que ce soit dans le domaine du biomédical ou des technologies de l'information.

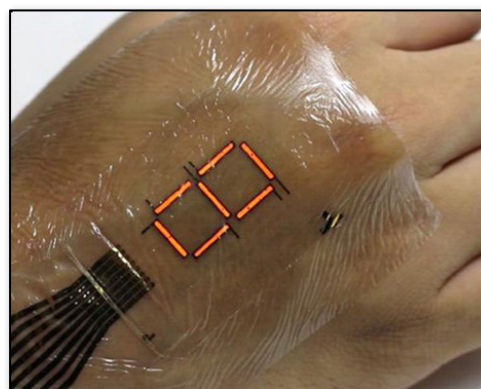


Figure 1.1 : *A gauche, montre connectée flexible. A droite, capteur biologique intégré à une peau artificielle, reproduit de ¹⁰.*

Les composés organiques sont aussi extrêmement versatiles, puisque chaque fonctionnalité chimique d'une molécule peut être modifiée indépendamment afin de moduler la taille du gap, la fluorescence, les propriétés électroniques ou encore magnétiques... C'est notamment ce qui concentre le principal des efforts de recherche sur les molécules utilisées en photovoltaïque et dans les diodes électroluminescentes (OLEDs), afin de synthétiser des composés dont les propriétés optoélectroniques s'intègrent au mieux dans des dispositifs fonctionnels¹¹⁻¹⁴.

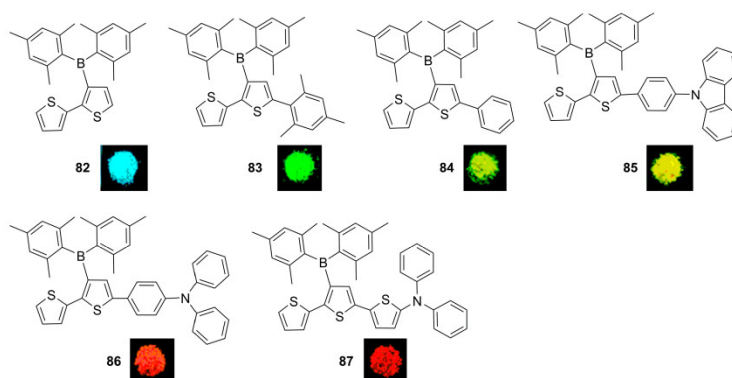


Figure 1.2 : Exemple de différents dérivés triarylboraanes destinés à être utilisés dans des OLEDs¹². La modification de certains groupements chimiques provoque une modification de la taille du gap de la molécule, et donc de la couleur.

Enfin, certaines molécules possèdent un caractère que nous qualifierons ici « d'actif », c'est-à-dire qu'elles peuvent exister sous deux (ou plus) formes métastables, entre lesquelles elles peuvent s'isomériser (commuter) par l'intervention d'un apport d'énergie ou d'une modification des conditions physiques. La variété des molécules désignées ici fait qu'il existe un grand nombre de types de commutations déclenchées par une grande variété de stimuli externes. Parmi de nombreux exemples, on peut citer les molécules dites *push-pull* qui peuvent commuter sous l'influence d'une différence de potentiel¹⁵, les diaryléthènes qui s'isomérisent lorsqu'irradiés par de la lumière UV¹⁶⁻¹⁸ ou encore les complexes à transition de spin, des molécules organométalliques qui peuvent passer d'un état bas-spin diamagnétique à un état haut-spin paramagnétique sous l'influence de la température, de la pression ou de la lumière¹⁹⁻²¹. Un exemple comprenant plusieurs types de diaryléthènes est présenté en Figure 1.3.

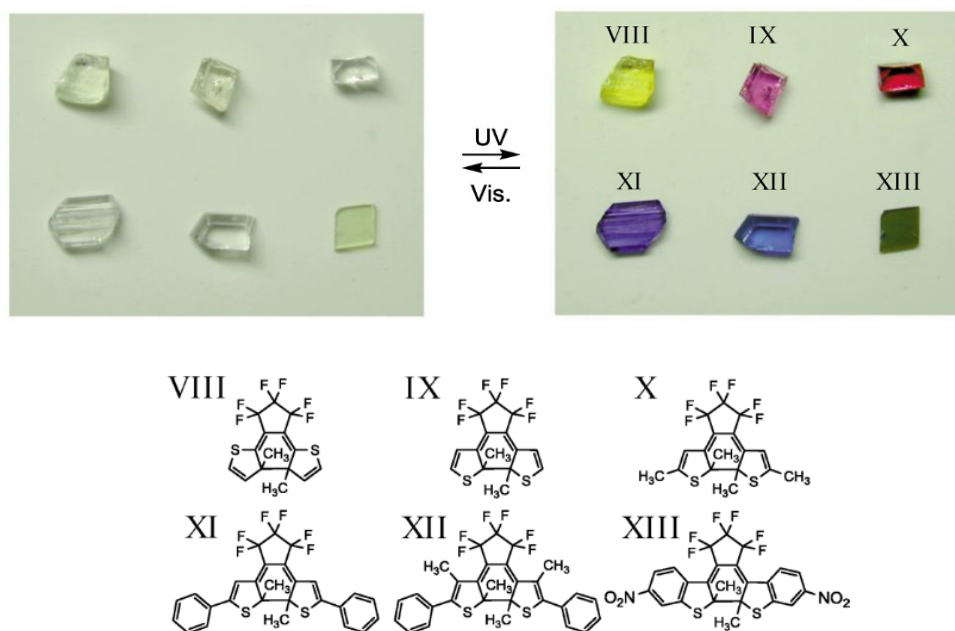


Figure 1.3 : Exemple de composés appelés diaryltéthènes capables de s'isomériser par irradiation de lumière visible et UV, ici incorporés dans une matrice de polymère. Reproduit de ¹⁶.

On voit que si ces différents composés organiques présentent plusieurs formes métastables caractérisées par des propriétés de conduction différentes, il peut s'avérer très intéressant d'essayer de les intégrer dans des dispositifs électroniques afin de disposer d'un degré de liberté supplémentaire, et éventuellement d'arriver à fabriquer des dispositifs multifonctionnels. Toutefois, avant d'évoquer l'utilisation de composés organiques dans des dispositifs, il nous semble utile de rappeler ce qui constitue leurs spécificités en termes de structure et de propriétés électroniques.

1.1.2 Propriétés électroniques des composés organiques

Une molécule est composée d'un ensemble d'atomes dont les orbitales atomiques sont mises en commun pour former des orbitales moléculaires à travers des liaisons dites covalentes. Ses propriétés électroniques dépendront fortement de la répartition de ces orbitales sur la molécule. Dans le cas des composés dits saturés tels que les alcanes linéaires, les électrons sont tous mis en commun dans des liaisons entre les atomes appelées liaisons σ , et on dit que les carbones sont hybridés sp^3 . La répartition électronique est donc concentrée sur ces liaisons, ce que nous représentons en Figure 1.4.

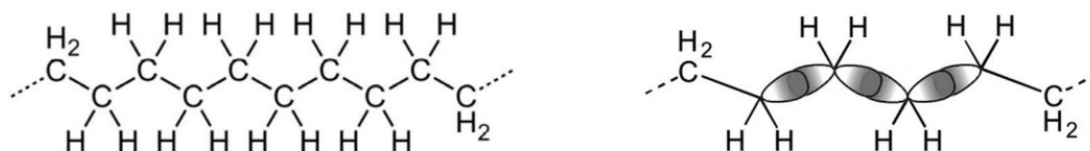


Figure 1.4 : *A gauche, représentation d'un alcane linéaire composé de carbones hybridés sp^3 et d'atomes d'hydrogène. A droite, représentation des liaisons σ liant ces atomes de carbones. Reproduit de ²².*

A l'inverse, si l'on considère des composés dits insaturés tels que les alcènes linéaires, un défaut en hydrogène entraîne un excès d'électrons au niveau des atomes de carbone, dans les orbitales p_z . Celles-ci sont alors mises en commun entre les atomes de carbones pour former des liaisons π et on dit que les carbones sont hybridés sp^2 . Dans ce cas la répartition électronique est dite délocalisée à l'ensemble du système π formé par des liaisons π consécutives : les électrons peuvent se déplacer d'un atome à l'autre, ce qui entraîne des propriétés de conduction moléculaire. Durant ces travaux nous parlerons également de composés aromatiques, c'est-à-dire des molécules comprenant des chaînes fermées dans lesquelles les électrons π sont délocalisés sur l'ensemble du cycle, tels que le benzène. Ces aspects sont représentés Figure 1.5.

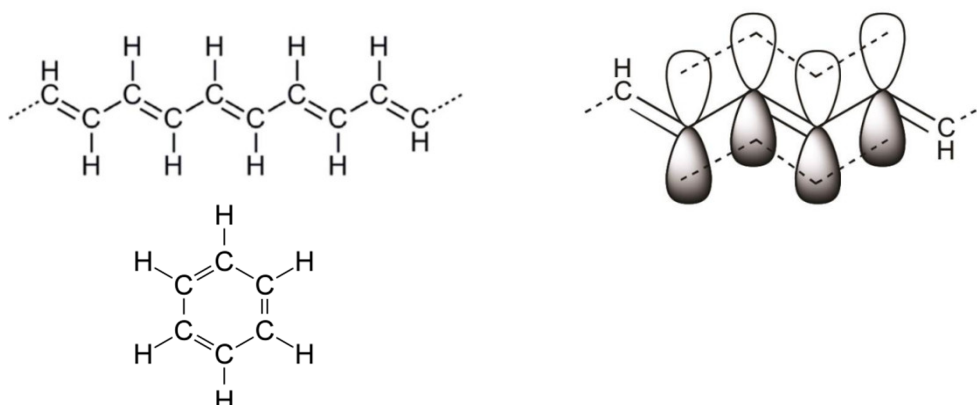


Figure 1.5 : *En haut à gauche, représentation d'un alcène linéaire composé de carbones hybridés sp^2 . En haut à droite, représentation des liaisons π formées par les orbitales p_z de ces carbones, dans lesquelles les électrons sont délocalisés. En bas à gauche, représentation d'une molécule de benzène.*

Parmi les orbitales moléculaires dans lesquelles se répartissent les électrons d'un composé organique, deux sont appelées orbitales frontières et sont particulièrement importantes en termes de transport électronique : l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO). Ce sont ces orbitales qui sont impliquées dans la majorité des phénomènes de conduction moléculaires. Par analogie avec un semi-conducteur, la HOMO est l'équivalent du niveau le plus haut de la bande de valence et la LUMO l'équivalent du niveau le plus bas de la bande de conduction. L'écart HOMO-LUMO est ainsi ce qui définit le gap de la molécule, celui-ci dépendant essentiellement de la délocalisation électronique dans la molécule. Dans le cas des composés saturés, l'absence de délocalisation entraîne des gaps importants (estimé à 8-9eV pour les alcanes linéaires de plus de 10 carbones²³),

tandis que dans les systèmes fortement conjugués (délocalisés), le gap peut diminuer jusqu'à atteindre le domaine visible, comme dans le cas du bêta-carotène visible sur la Figure 1.6.

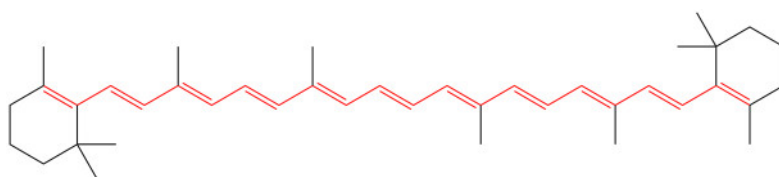


Figure 1.6 : Molécule de bêta-carotène. Les liaisons en rouge représentent l'ensemble des liaisons sur lesquelles la délocalisation est possible.

Lorsque plusieurs molécules sont regroupées en un solide ou une couche mince, elles sont liées dans le cas général par des interactions de van der Waals, plus faibles que les liaisons covalentes. Ceci empêche partiellement la délocalisation électronique à l'ensemble du solide, résultant en des propriétés de conduction limitées. En termes de niveau d'énergie, l'ensemble des HOMO et LUMO des molécules ne forme pas un continuum comme dans le cas d'un semi-conducteur, mais plutôt un ensemble de niveaux localisés entre lesquels les électrons se déplacent pour assurer la conduction : on parle de *hopping*. Des composés plus rares affichent une conduction plus proche de celle d'un semi-conducteur voire d'un métal, tels que les systèmes à transfert de charge (le TTF-TCNQ par exemple²⁴) ou certains polymères ioniques dopés comme le PEDOT:PSS²⁵. On parle alors de transport de bande^{26,27}. Ces deux cas sont illustrés sur la Figure 1.7.

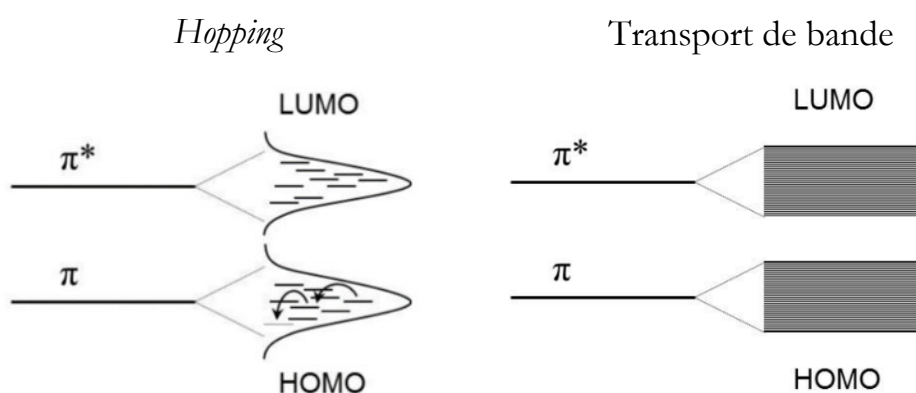


Figure 1.7 : A gauche, représentation du transport par *hopping*. A partir des orbitales liantes et antiliantes π et π^* on forme la HOMO et la LUMO d'une molécule. Le solide est composé d'une dispersion d'états localisés au sein desquels les électrons se déplacent. A droite, représentation du transport par bande, le recouvrement des différentes orbitales formant un quasi-continuum d'états d'énergie. Reproduit de ²⁸.

Lorsque la couche mince organique est réduite à une épaisseur inférieure à 3nm, on entre dans le régime du courant tunnel et la couche à travers laquelle le courant se déplace est appelée barrière tunnel. Contrairement au *hopping*, ce régime est caractérisé par une absence de dépendance du courant avec la température, ce qui permet de les différencier²⁹. Etant donné qu'une grande partie de ces travaux de thèse portera sur le transport par effet tunnel à travers des couches organiques

ultraminces, il nous paraît intéressant d'introduire ci-après les modèles décrivant ce type de transport.

1.1.3 Modèles de transport tunnel

Il existe deux modèles dans la littérature pour décrire le transport tunnel à travers une monocouche organique. Le premier est le modèle de Simmons, utilisé initialement pour décrire le transport tunnel dans des couches minces inorganiques³⁰. Pour cela, il assimile la barrière tunnel à une barrière rectangulaire de hauteur de barrière moyenne φ_0 et de largeur s , et distingue deux régimes, l'un associé à des tensions peu élevées et le second atteint quand la tension appliquée s'approche de la valeur de φ_0/e . Le courant tunnel peut alors s'exprimer comme :

$$J = \frac{e}{4\pi^2\hbar s^2} \left\{ \left(\varphi_0 - \frac{eV}{2} \right) \exp \left(-\frac{2s\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\varphi_0 - \frac{eV}{2}} \right) - \left(\varphi_0 + \frac{eV}{2} \right) \exp \left(-\frac{2s\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\varphi_0 + \frac{eV}{2}} \right) \right\} \quad (1.1)$$

Avec m_e la masse effective de l'électron et $\hbar$ la constante de Planck réduite. Pour $V \approx 0$, le courant peut être approximé avec l'équation (1.2) :

$$J \approx \left(\frac{e^2 \sqrt{2m_e \varphi_0}}{\hbar^2 s} \right) V \exp \left(-\frac{2s\sqrt{2m_e \varphi_0}}{\hbar} \right) \quad (1.2)$$

Et dans la situation où V s'approche de la valeur de φ_0/e , on a alors :

$$J \approx \left(\frac{e}{4\pi^2\hbar s^2} \right) \left(\varphi_0 - \frac{eV}{2} \right) \exp \left(-\frac{2s\sqrt{2m_e \left(\varphi_0 - \frac{eV}{2} \right)}}{\hbar} \right) \quad (1.3)$$

Ces deux situations sont représentées sur la Figure 1.8.

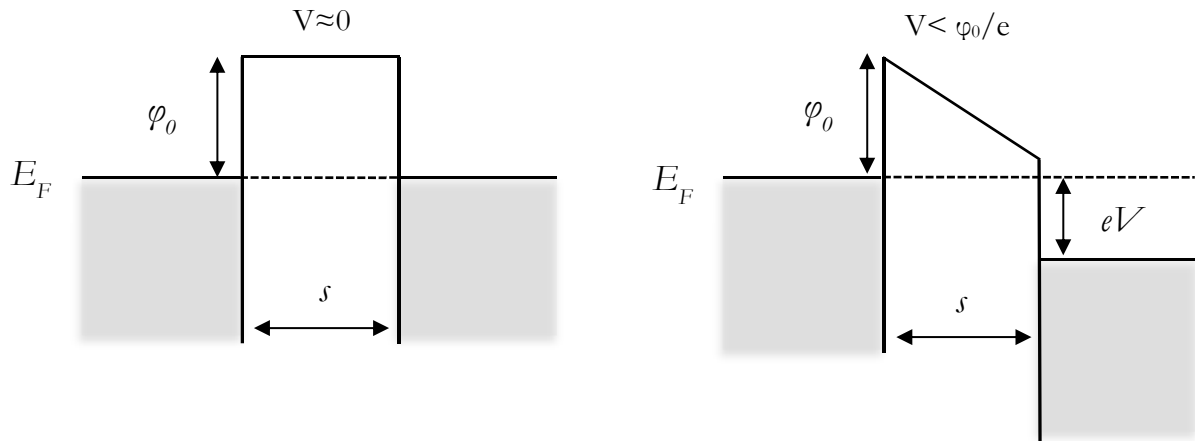


Figure 1.8 : Représentations de l'allure d'une barrière rectangulaire entre deux électrodes métalliques. À gauche, lorsque la tension appliquée est faible. À droite, lorsque la tension est proche de φ_0/e . φ_0 représente la hauteur de barrière et s la largeur.

Si ce modèle s'est avéré efficace pour modéliser et ajuster des mesures obtenues sur des systèmes inorganiques composés d'un continuum d'états, son utilisation pour décrire des barrières organiques dotées de niveaux d'énergie discrets s'est avérée plus difficile. Par exemple, le modèle n'était pas satisfaisant pour décrire le transport tunnel dans des monocouches d'alkanethiols^{31,32}. Pour l'adapter, il a été nécessaire de prendre en compte l'influence des forces images.

Ce qu'on désigne ici par forces images correspond à l'abaissement du travail de sortie d'une électrode lorsqu'un adsorbat (de tout type) est présent à sa surface, ce qui entraîne dans le cas du transport tunnel un abaissement de la hauteur de barrière effective. Des descriptions exhaustives de ce phénomène peuvent être trouvées dans les deux références suivantes^{33,34}. Ces forces images sont proportionnelles à l'inverse de la constante diélectrique du matériau constituant l'adsorbat, or les constantes diélectriques des matériaux organiques sont souvent relativement faibles par rapport à celles des inorganiques. Par exemple, la constante diélectrique du dodécane-thiol est de 2,1³⁵ tandis qu'elle est d'environ 10 pour les oxydes de magnésium et d'aluminium³⁶. En pratique, ces forces images peuvent dans le cas d'une SAM diminuer grandement la hauteur de barrière effective, comme représenté sur la Figure 1.9. Pour une constante diélectrique d'1,6, une hauteur de barrière initiale de 2eV est ainsi réduite à 1,2eV.

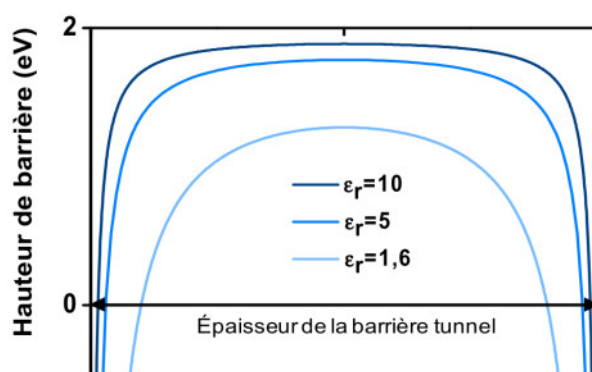


Figure 1.9 : Effet des forces images sur le profil de potentiel d'une barrière rectangulaire, en fonction de la constante diélectrique de la barrière. Reproduit de ²².

En prenant en compte ces forces images, *Akkerman et al.*³⁵ sont ainsi parvenus à ajuster le modèle de Simmons pour décrire le courant tunnel dans des SAMs d'alcanedithiols, à la fois dans des régimes de basse et de haute tension. Cette approche reste toutefois une adaptation d'un modèle dédié à des systèmes inorganiques, ce qui a poussé la communauté de la chimie moléculaire à développer un modèle prenant directement en compte les spécificités des barrières organiques.

Dans ce modèle, appelé modèle de transport cohérent à un niveau, on fait l'hypothèse qu'un niveau moléculaire (HOMO ou LUMO) est plus proche que l'autre du niveau de Fermi des électrodes et occupe par conséquent un rôle prépondérant dans le transport tunnel à travers la barrière. La position en énergie du niveau notée ϵ_0 est équivalente au terme φ_0 du modèle de Simmons, et on tient compte du couplage du niveau relativement aux deux électrodes par les termes Γ_L et Γ_R . Ce modèle est représenté en Figure 1.10.

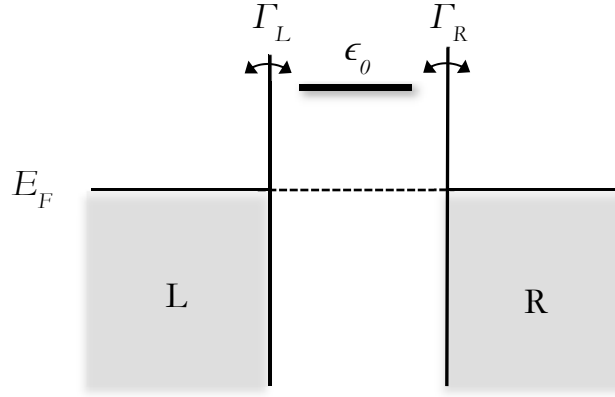


Figure 1.10 : Représentation schématique du modèle de transport cohérent à un niveau, dans lequel un niveau d'énergie ϵ_0 est compris entre deux électrodes. Les termes Γ_L et Γ_R représentent les couplages aux électrodes.

A l'aide de l'approche de Landauer³⁷, on peut écrire l'expression du courant telle que :

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E, V) * \left(f\left(E - \frac{eV}{2}\right) - f\left(E + \frac{eV}{2}\right) \right) dE \quad (1.4)$$

Avec $f(E)$ la fonction de Fermi et $T(E, V)$ le coefficient de transmission donné par la formule suivante, en supposant les coefficients Γ_L et Γ_R indépendants de la tension :

$$T(E, V) = \frac{4\Gamma_L\Gamma_R}{(E - \epsilon_0(V))^2 + (\Gamma_L + \Gamma_R)^2} \quad (1.5)$$

Un premier intérêt de ce modèle est que l'équation (1.4) peut être résolue analytiquement lorsque l'on fait tendre la température vers zéro, ce qui donne après intégration l'expression du courant, avec $\Gamma = \Gamma_L + \Gamma_R$:

$$I(V) = \frac{8e\Gamma_L\Gamma_R}{h\Gamma} \left[\text{atan}\left(\frac{\frac{eV}{2} - \epsilon_0}{\Gamma}\right) + \text{atan}\left(\frac{\frac{eV}{2} + \epsilon_0}{\Gamma}\right) \right] \quad (1.6)$$

Un second intérêt du modèle réside dans le fait qu'il prend en compte la possibilité que le niveau moléculaire considéré devienne résonant, c'est-à-dire qu'il puisse s'aligner avec le niveau de Fermi d'une des électrodes pour une gamme de tension donnée, résultant en une augmentation locale du courant tunnel. Nous avons représenté cette situation sur la Figure 1.11, ainsi que ce qui en résulte dans les caractéristiques courant-tension $I(V)$.

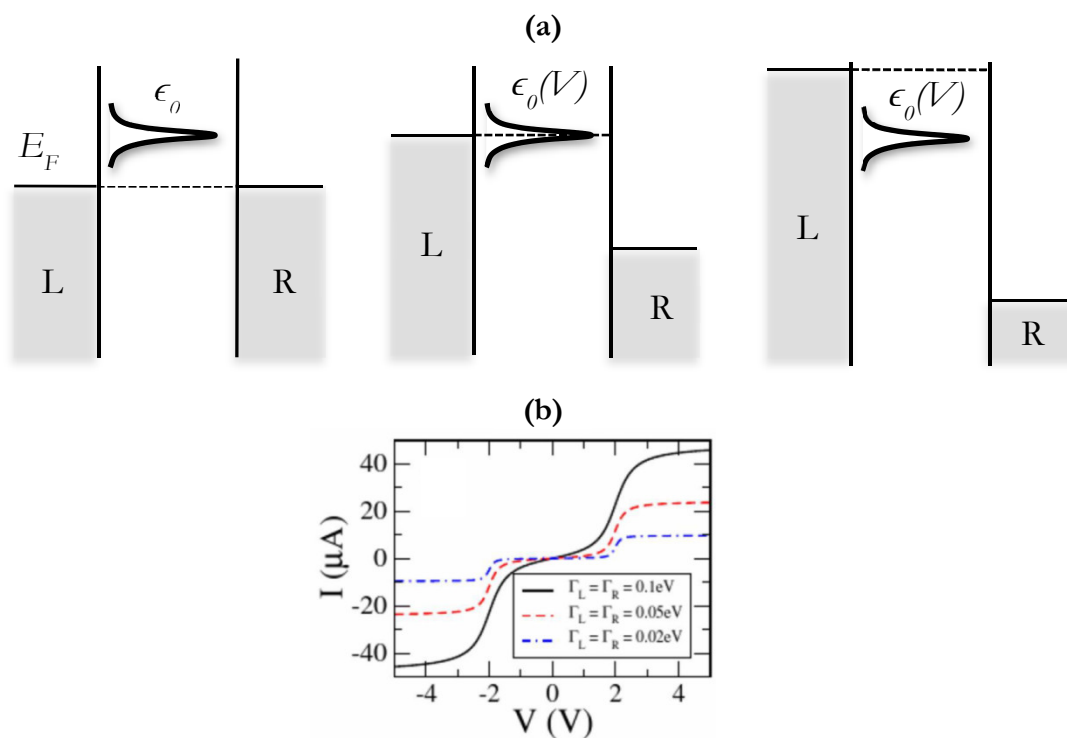


Figure 1.11 : (a) Représentation de l'alignement du niveau moléculaire avec les niveaux de Fermi en fonction de la tension appliquée. À gauche, à tension faible ($eV \ll |\epsilon_0|$). Au milieu, dans le cas résonant, avec $eV/2 \approx \epsilon_0$. À droite, le niveau résonant est passé ($eV \gg |\epsilon_0|$). (b) Calcul des $I(V)$ avec un niveau à $\epsilon_0 = 1 eV$, pour plusieurs valeurs de couplage. Le niveau devient résonant autour de $2V$, la largeur de la résonance dépendant des paramètres Γ_L et Γ_R . Reproduit de ³⁸.

Maintenant que nous avons introduit les caractéristiques générales des composés organiques et certaines des particularités qui en découlent, notamment en termes de structure électronique et de propriétés de conduction, nous allons présenter dans la partie suivante quelques concepts-clés de spintronique.

1.2. Notions de spintronique

Dans cette partie, nous allons décrire la spintronique, un domaine de l'électronique qui cherche à exploiter le spin électronique pour développer de nouvelles fonctionnalités, notamment en termes de stockage et de traitement de l'information³⁹. En particulier, les notions de magnétorésistance tunnel TMR et sa composante anisotrope TAMR seront abordées. Nous considérerons ici des systèmes purement inorganiques, leurs équivalents moléculaires seront présentés dans un second temps.

1.2.1 Ferromagnétisme, polarisation en spin et magnétorésistance

L'élément de base d'un dispositif de spintronique est un matériau ferromagnétique (FM). Dans le cas d'un matériau non ferromagnétique, les densités d'états électroniques au niveau de Fermi sont les mêmes pour les directions de spin up et de spin down. Ceci n'est plus vrai pour les matériaux ferromagnétiques, dans lesquels une interaction dite d'échange entre les électrons conduit à un déséquilibre dans les densités d'états associées aux spins up et down, et à l'apparition d'une aimantation dans le matériau ferromagnétique à l'échelle macroscopique. Ces aspects sont représentés sur la Figure 1.12.

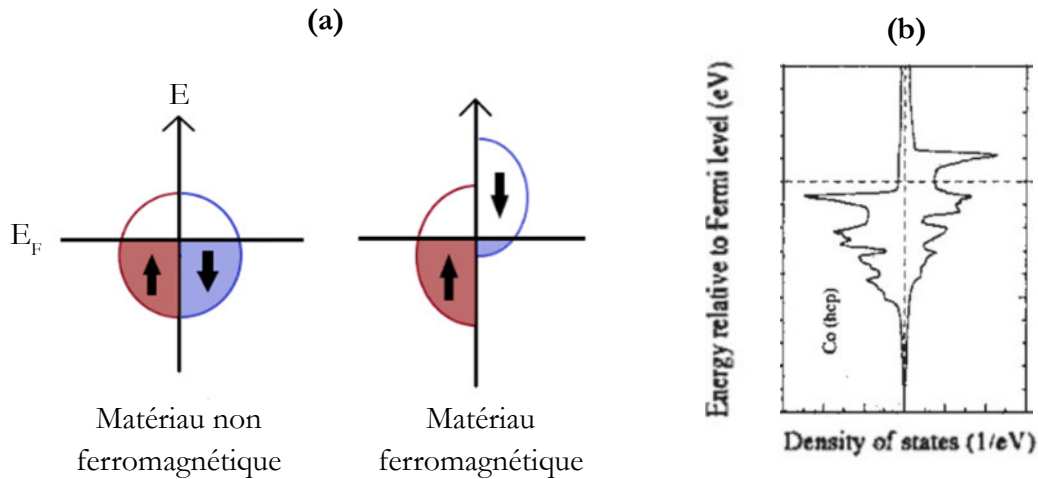


Figure 1.12 : (a) Représentation schématisée des densités d'état associées aux directions de spin up et down pour un matériau non ferromagnétique à gauche et un matériau ferromagnétique à droite. E_F représente l'énergie de Fermi. (b) Densité d'état calculée d'un cristal de cobalt hexagonal, reproduit de ⁴⁰.

A partir du déséquilibre entre les populations associées aux deux directions de spin (notées $N^\uparrow$ et $N^\downarrow$), on peut définir la polarisation en spin P au niveau de Fermi du matériau avec l'équation (1.7).

$$P = \frac{N^\uparrow - N^\downarrow}{N^\uparrow + N^\downarrow} \quad (1.7)$$

Des expériences menées par R. Meservey et P. Tedrow⁴¹ sur un certain nombre de métaux de transition et de lanthanides⁴¹, à l'interface avec de l'alumine, ont constitué les premières mesures de la polarisation en spin interfaciale d'éléments ferromagnétiques. Dans le cadre de cette étude, ce sont de manière générale ces polarisations en spin aux interfaces qui nous intéressent, celles-ci pouvant différer grandement des polarisations en spin dans le volume. Le matériau ferromagnétique peut alors être considéré comme un « réservoir » d'électrons polarisés en spin, dont on pourra se servir dans des expériences de spintronique pour injecter des courants polarisés en spin.

Les dispositifs les plus simples en spintronique contiennent deux électrodes ferromagnétiques séparées par une couche intermédiaire non magnétique qui permet de découpler leurs aimantations.

En appliquant un champ magnétique, on peut aligner ces aimantations de manière parallèle (P) ou antiparallèle (AP). Ces deux états sont stables dans le temps et sont caractérisés par des valeurs de résistance différentes qui peuvent être utilisés comme le « 0 » et le « 1 » d'un bit, ce qui explique le succès de ce type de dispositifs pour le stockage de l'information. Ceci est illustré en Figure 1.13.

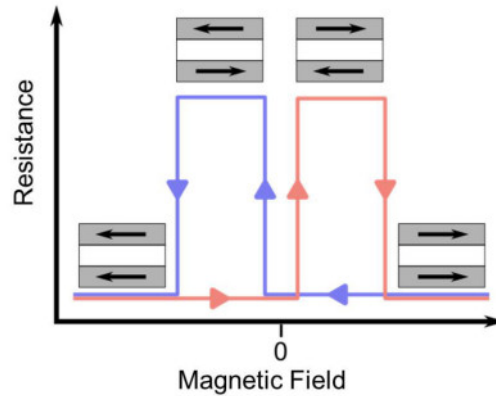


Figure 1.13 : Courbe de résistance en fonction du champ magnétique pour un dispositif de spintronique. En balayant en champ, on peut configurer les aimantations dans un état P, ici associé à un état de résistance basse, vers un état AP, ici associé à un état de résistance haute. Reproduit de ²⁸.

La différence entre la résistance du dispositif à l'état parallèle et celle à l'état antiparallèle est appelée magnétorésistance, qu'on calcule avec l'équation (1.8).

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (1.8)$$

En fonction de la nature de la couche séparant les électrodes, on distingue deux types de dispositifs.

- Dans les vannes de spin, la couche intermédiaire est un métal ou un semiconducteur dans lequel le courant se propage de manière classique. La magnétorésistance est dans ce cas appelée magnétorésistance géante, ou GMR.
- Dans les jonctions tunnel magnétiques (MTJ), la couche intermédiaire est constituée d'une couche mince (typiquement <3nm) isolante à travers laquelle le courant est transmis d'une électrode à l'autre par effet tunnel. La couche mince est appelée barrière tunnel, et la magnétorésistance est définie comme la magnétorésistance tunnel TMR. Les MTJs constituent le type de dispositif qui sera étudié dans ces travaux de thèse et constitueront l'objet de la partie suivante.

1.2.2 Jonctions tunnel magnétiques : historique

Après avoir décrit de manière générale le concept de magnétorésistance dans la partie précédente, nous allons décrire ses origines et ses particularités dans le cas des jonctions tunnel magnétiques.

Les premiers travaux sur les jonctions tunnel magnétiques ont été ceux de M. Jullière en 1975, qui avait pu détecter un signal de magnétorésistance de 14% à 4K dans des jonctions Fe/Ge/Co, pour une épaisseur de Ge comprise entre 10 et 15nm. Ses mesures, présentées sur la Figure 1.14(a), l'ont conduit à développer un modèle simple de la TMR appelé par la suite modèle de Jullière et qui sera l'objet de la partie 1.2.3.

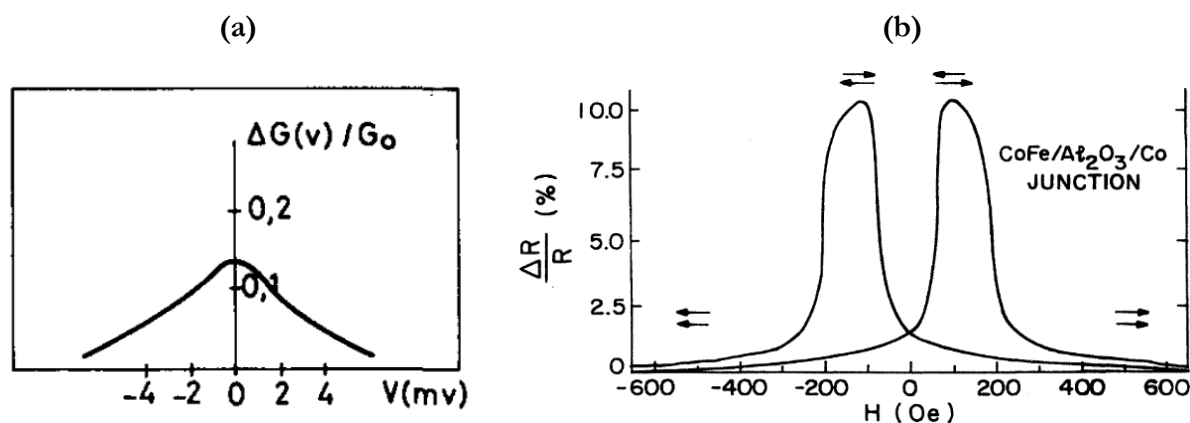


Figure 1.14 : (a) Courbe de conductance relative obtenue par M. Jullière sur des jonctions Fe/Ge/Co. ΔG représente la différence entre la conductance à l'état parallèle et la conductance à l'état antiparallèle. Reproduit de ³. (b) Courbe de magnétorésistance obtenue par Moodera et al. sur des jonctions $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3(1,2-1,4\text{nm})/\text{Co}$ à 300K. Reproduit de ⁴.

L'utilisation d'une barrière isolante d'alumine et l'amélioration des techniques de croissance des multicouches ont conduit à l'obtention de TMR à température ambiante en 1995, comme illustré sur la Figure 1.14(b). Les premières valeurs, de l'ordre de 10%^{4,42}, ont rapidement progressé vers 70% durant les années 2000⁴³. Des travaux ont par la suite été réalisés par *De Teresa et al.*⁴⁴, dans lesquels les auteurs se sont intéressés à l'influence de l'hybridation entre certaines barrières tunnel et une électrode de cobalt : en fonction du matériau constituant la barrière, l'hybridation avec le cobalt est différente et l'on peut sélectionner en majorité des électrons de la bande s ou de la bande d, qui ont des polarisations en spin opposées. Ils ont ainsi montré qu'en jouant sur l'hybridation entre la barrière tunnel et les électrodes, il est parfois possible d'influer sur la polarisation en spin à l'interface de ces électrodes (cette notion est importante à retenir pour la suite).

Le passage d'une barrière amorphe d' Al_2O_3 à une barrière cristalline de MgO, permettant un filtrage des fonctions d'ondes à l'aide des symétries cristallines, ont par la suite mené à des progrès spectaculaires, avec des valeurs de magnétorésistance dépassant les 600%⁴⁵ (Figure 1.15), l'ensemble de ces progrès ayant permis l'intégration des MTJs à des technologies industrielles.

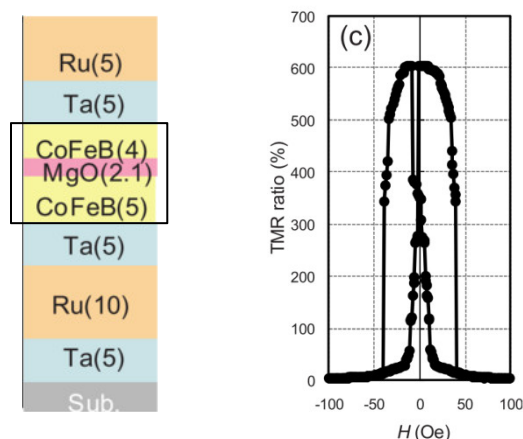


Figure 1.15 : A gauche, structure des MTJs conçues par Ikeda et al. Le cadre noir délimite la partie active du dispositif. A droite, exemple de courbe de TMR en fonction du champ magnétique. Reproduit de ⁴⁵.

Un certain nombre de tentatives d'amélioration ont été par ailleurs mises en œuvre. On peut citer par exemple l'utilisation d'électrodes ayant une polarisation en spin proche de 100%, comme les alliages de Heusler^{46,47} ou certaines pérovskites telles que le $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO), un oxyde demi-métallique⁴⁸⁻⁵⁰. Une seconde approche consiste à utiliser des barrières tunnel aux propriétés de filtrage de spin, pour lesquels la hauteur de barrière est plus importante pour une direction de spin donnée. C'est le cas du sulfure d'eupratrium EuS à basse température, pour lequel l'interaction d'échange conduit à une séparation en énergie de la bande de conduction, abaissant la hauteur de barrière pour les électrons up et l'augmentant pour les électrons down^{51,52}.

A travers ces travaux, l'ensemble de la communauté a pu analyser ce qui contribue à augmenter et stabiliser le signal de TMR : la qualité de la barrière tunnel et des interfaces, à travers l'homogénéité et l'absence de rugosité des différentes couches, est apparue comme un élément essentiel. Certaines équipes ont aussi pu détecter des effets qui n'étaient pas prévus par le modèle de Jullière, parmi lesquels les plus importants sont la diminution du signal de TMR lorsque la température et la tension de mesure augmentent. Les causes qui ont été avancées pour expliquer ces comportements sont globalement les mêmes pour ces deux cas. L'explication la plus répandue implique le retournement du spin électronique aux interfaces par l'émission de magnons^{53,54}, des excitations collectives des spins dans les électrodes ferromagnétiques. Ce retournement du spin de certains électrons conduit à une diminution de la polarisation en spin, ce qui affaiblit le signal de TMR.

1.2.3 Jonctions tunnel magnétiques : le modèle de Jullière

Dans une jonction tunnel « simple », le courant est injecté depuis l'interface électrode 1/barrière tunnel vers l'interface barrière tunnel/électrode 2. Le courant passant par effet tunnel est directement proportionnel aux densités d'états interfaciales de ces deux électrodes.

Dans une jonction tunnel magnétique, il faut considérer les densités d'états up et down de ces deux électrodes. Dans le cas général où celles-ci ont une polarisation en spin à l'interface de même signe, le passage du courant est facilité à l'état parallèle puisque les densités d'états majoritaires aux interfaces sont composées d'électrons de même polarité (up par exemple). A l'inverse à l'état antiparallèle les électrodes ont des aimantations opposées : les densités d'états majoritaires aux interfaces sont composées d'électrons de polarités opposées. Le courant diminue puisque les électrons doivent passer d'une électrode majoritairement polarisée up à une électrode minoritairement polarisée up. Ces aspects sont résumés dans la Figure 1.16.

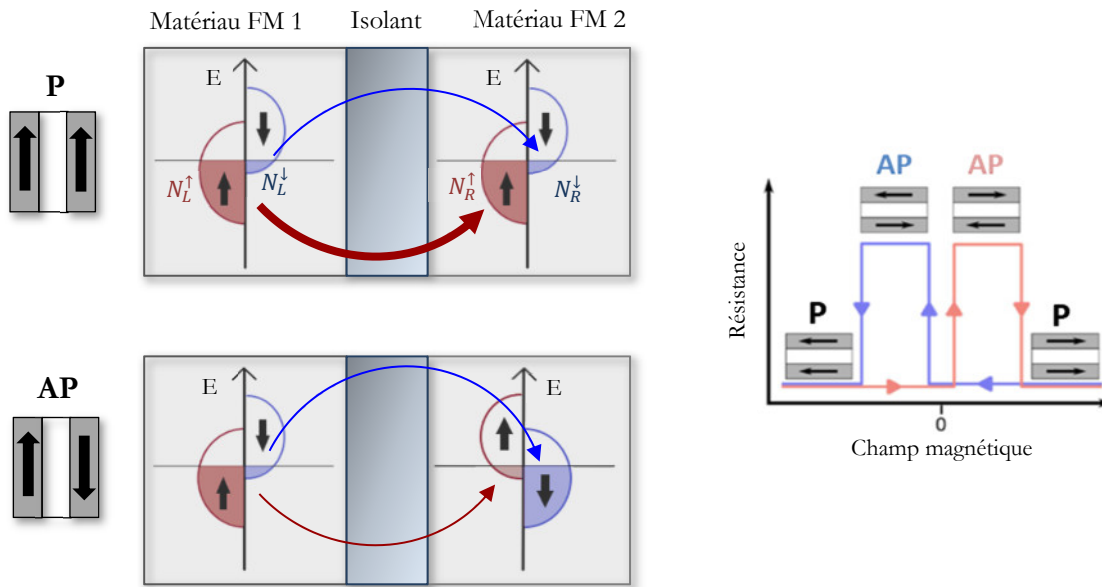


Figure 1.16 : Représentation schématique de la structure d'une MTJ et des densités d'état up $N_{L(R)}^\uparrow$ et down $N_{L(R)}^\downarrow$ de deux électrodes ferromagnétiques en fonction de la configuration magnétique, ainsi que la courbe de résistance en fonction du champ magnétique associée.

Comme nous l'avons déjà précisé, la quantité de courant tunnel passant d'une électrode à l'autre est proportionnelle aux densités d'états up et down au niveau de Fermi de ces deux électrodes, notées $N_{L(R)}^\uparrow$ pour la direction de spin up et $N_{L(R)}^\downarrow$ pour la direction de spin down. Les courants à l'état parallèle I_P et antiparallèle I_{AP} sont exprimés avec les équations (1.9) et (1.10).

$$I_P \propto N_L^\uparrow \cdot N_R^\uparrow + N_L^\downarrow \cdot N_R^\downarrow \quad (1.9)$$

$$I_{AP} \propto N_L^\uparrow \cdot N_R^\downarrow + N_L^\downarrow \cdot N_R^\uparrow \quad (1.10)$$

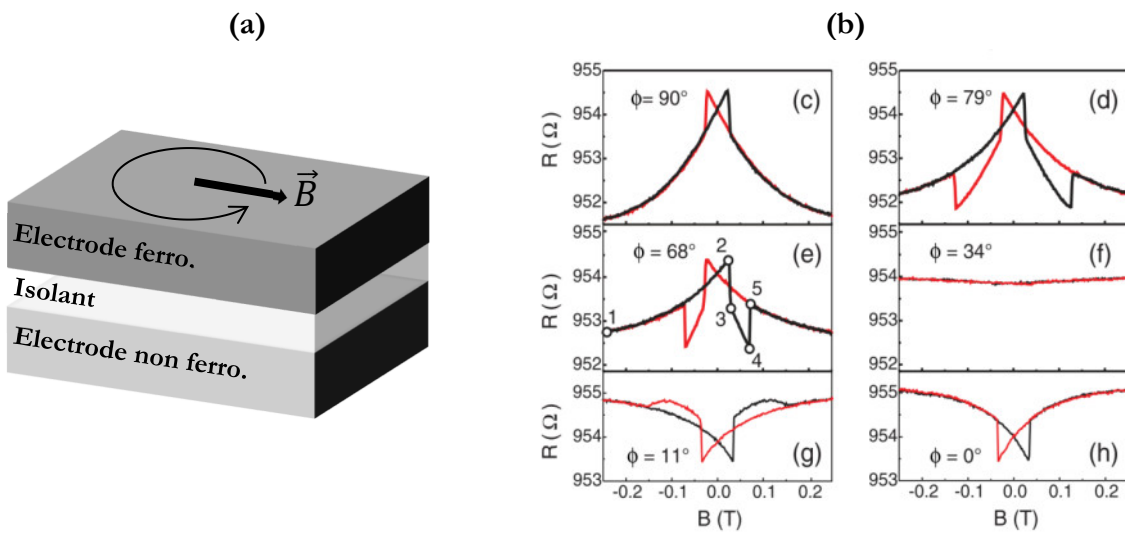
En considérant que le spin électronique est conservé lors du passage du courant par effet tunnel, M. Jullière a défini la magnétorésistance tunnel TMR et l'a reliée aux polarisations en spin des électrodes P_L et P_R à travers le modèle dit de Jullière :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{I_P - I_{AP}}{I_{AP}} = \frac{2P_R \cdot P_L}{1 - P_R \cdot P_L} \quad (1.11)$$

Ce qu'il faut remarquer dans ce modèle, c'est que la TMR est proportionnelle non seulement à la valeur absolue des polarisations en spin mais aussi à leurs signes : si elles sont de signes opposés, la TMR sera dite négative, c'est-à-dire que la résistance à l'état antiparallèle sera inférieure à la résistance à l'état parallèle.

1.2.4 Magnétorésistance tunnel anisotrope (TAMR)

Si la plupart des études présentées jusqu'ici ont porté sur des jonctions tunnel magnétiques constituées de deux électrodes ferromagnétiques, certaines publications parues durant les années 2000 ont interpellé la communauté, qui s'est aperçue que l'on pouvait observer d'apparents effets de MR dans des jonctions ne comportant qu'une seule électrode ferromagnétique. Ces effets ont d'abord été observés dans des jonctions (Ga,Mn)As/Al/Au⁵⁵ avant d'être observés dans d'autres dispositifs tels que les jonctions Fe/GaAs/Au étudiées par Moser *et al.*⁵⁶. Dans ces différents travaux, les auteurs se sont aperçus que les signaux de magnétorésistance dépendaient fortement de l'orientation du champ magnétique appliqué dans le plan des électrodes, comme c'est illustré sur la Figure 1.17.



Comment expliquer la présence de magnétorésistance dans de tels systèmes ? Soutenu par un certain nombre de travaux théoriques et expérimentaux^{55–59}, un consensus a rapidement émergé pour expliquer l'origine de cette magnétorésistance, baptisée Magnétorésistance Tunnel Anisotrope, ou TAMR. Comme son nom l'indique, cette magnétorésistance provient, en première approche, de l'anisotropie magnéto-cristalline de certains matériaux ferromagnétiques. Cette anisotropie magnéto-cristalline, présente par exemple dans les métaux du groupe 3d, implique que les propriétés magnétiques du matériau diffèrent selon certains axes : l'aimantation du matériau suit ainsi des axes privilégiés appelés axes de facile aimantation. Via le couplage spin-orbite, cette anisotropie est transmise aux densités d'états électroniques du matériau, qui deviennent alors elles-mêmes anisotropes relativement à la direction de l'aimantation. En faisant varier l'orientation de l'aimantation, on modifie la densité d'états depuis laquelle on injecte des électrons dans la barrière, ce qui résulte en un courant différent selon l'angle du champ magnétique.

Un autre aspect à prendre en compte lorsque l'on étudie la TAMR dans un dispositif donné est l'importante dépendance de ces signaux à la tension appliquée. En effet, comme la TAMR provient d'un lien entre la direction de l'aimantation de l'électrode et sa densité d'états interfaciale, il n'est pas surprenant qu'elle soit modifiée par la différence de potentiel appliquée à l'électrode. Des travaux qui illustrent bien ces aspects de dépendance en tension des effets d'anisotropie sont ceux de *Gao et al.*⁵⁸ sur des jonctions CoFe/MgO/CoFe et CoFe/Al₂O₃/CoFe. Leurs courbes de résistance en fonction de l'angle à différentes tensions sont reproduites en Figure 1.18.

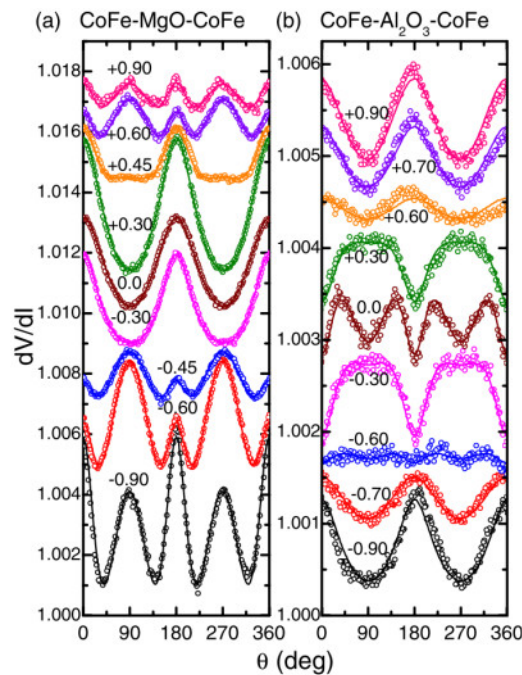


Figure 1.18 : Courbes $R(\Theta)$ à des tensions croissantes (en volts) pour une barrière de MgO (gauche) et d'Al₂O₃ (droite), pour un champ saturant de 7T. Les données ont été traduites verticalement pour plus de clarté. Reproduit de ⁵⁸.

On voit clairement à travers ces graphes que la résistance des dispositifs peut varier grandement selon l'angle du champ magnétique appliqué, mais que ces effets sont aussi fortement liés à la

tension appliquée. Si l'on s'intéresse à la barrière d'alumine, on constate que les effets sont quasiment nuls pour des tensions de $\pm 600\text{mV}$, mais deviennent notables à $\pm 300\text{mV}$ et $\pm 900\text{mV}$. Si l'on définit la TAMR telle que $\text{TAMR} = [R(\theta) - R(0^\circ)]/R(0^\circ)$, on voit qu'à un angle donné, on peut mesurer selon la tension appliquée des signaux de TAMR nuls, positifs ou négatifs. De manière encore plus remarquable, si on observe une symétrie d'ordre 2 pour la plupart des valeurs de tension, on remarque pour les deux barrières la présence d'une composante d'ordre 4 pour des tensions données : dans MgO pour $|V| \geq 450\text{mV}$ et dans Al_2O_3 pour $|V| < 300\text{mV}$. Cette composante d'ordre 4 n'étant pas attribuable à des effets ayant lieu dans le solide, les auteurs l'attribuent à une anisotropie supplémentaire des densités d'états aux interfaces causée par le couplage à des niveaux d'énergie résonants, dont les origines sont différentes pour les deux barrières et que nous ne détaillerons pas ici. Cette idée d'influence de niveaux résonants est un concept que nous reprendrons par la suite pour expliquer certains des signaux que nous avons mesurés.

A l'aide de ces considérations, on constate qu'en effectuant un balayage du champ magnétique dans une direction donnée on peut sonder plusieurs états de résistance, ce qui explique pourquoi il est possible d'observer de la magnétorésistance dans des jonctions ne contenant qu'une seule électrode FM. Bien évidemment, si les effets de TAMR sont mesurables dans des jonctions ne contenant qu'une seule électrode FM, ils sont à fortiori observables dans des MTJs en contenant deux. Si l'on cherche à caractériser quantitativement la TMR dans une MTJ, comment la distinguer des effets de TAMR liés aux électrodes ? C'est une problématique que nous serons amenés à aborder dans nos mesures de transport dépendant du spin présentées au chapitre 5.

Dans la première moitié de ce chapitre introductif, nous avons commencé par décrire certaines caractéristiques générales de l'électronique qui lui confèrent ses spécificités. Nous avons abordé les propriétés électroniques des composés organiques, qui peuvent différer grandement de celles de leurs équivalents inorganiques. Nous nous sommes intéressés au cas particulier du transport tunnel, ce qui nous a permis d'introduire deux modèles de description du courant tunnel à travers des dépôts organiques. Nous avons ensuite présenté quelques-uns des concepts-clés de la spintronique et certaines évolutions que cette discipline a connues depuis sa naissance. Nous avons défini la notion de jonction tunnel magnétique et le modèle de Jullière associé, ainsi que la nature des signaux de TMR et de TAMR que l'on peut observer dans ce type de dispositifs. Nous allons dans la partie suivante aborder plus précisément la spintronique dans des composés organiques et ce qui fait ses spécificités.

1.3 Spintronique moléculaire : de l'importance des interfaces

Dans cette partie nous ferons appel à deux concepts proches, ceux de spintronique organique et de spintronique moléculaire. Ils se distinguent principalement par la dimension des couches organiques utilisées dans les dispositifs. Si cette couche dépasse quelques nanomètres d'épaisseur, on parlera de spintronique organique, le courant se propageant par *hopping* dans un semi-conducteur organique. Si on réduit la dimension du dépôt organique à une monocouche ou à une molécule unique, on parlera de spintronique moléculaire : le courant est transmis principalement par effet tunnel et les interfaces jouent un rôle prépondérant.

1.3.1 Les débuts de la spintronique organique

La première caractéristique générale des composés organiques qui est apparue particulièrement intéressante pour des utilisations en spintronique a été le faible couplage spin-orbite qui les caractérise. Le couplage spin-orbite d'un élément est une grandeur proportionnelle à son numéro atomique Z à la puissance 4, il est donc faible pour les éléments constituant la matière organique, à savoir majoritairement le carbone, l'azote et l'oxygène (de $Z = 6, 7$ et 8 respectivement). Le couplage spin-orbite est un des principaux effets causant la perte de polarisation en spin d'un courant électronique dans un matériau donné, par le phénomène de diffusion de spin⁶⁰ ; on s'attend donc en principe à un long temps de vie du spin dans les matériaux organiques, ce qui les rendraient particulièrement indiqués pour transporter des courants polarisés en spin⁶¹. Malheureusement dans les faits, ceci est contrebalancé par la faible mobilité électronique qui caractérise la plupart de ces composés⁶²⁻⁶⁴ : le courant conserve sa polarisation en spin plus longtemps mais il est plus difficile de le transporter sur de longues distances.

Dans cette optique, les formes allotropiques du carbone tels que le graphène ou les nanotubes de carbone semblent être de bons candidats pour réaliser des dispositifs dits latéraux dans lesquels un courant polarisé en spin est transporté sur des distances supérieures au micromètre⁶⁵. Les performances de différents matériaux en termes de transport de spin sont résumées dans la Figure 1.19.

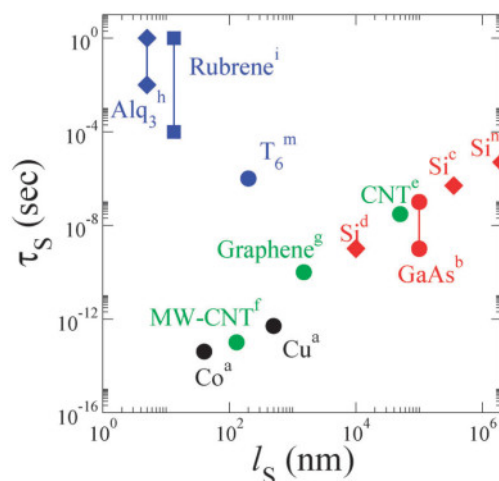


Figure 1.19 : Temps de vie du spin τ_S et longueur de diffusion du spin l_S pour plusieurs matériaux. Les métaux sont en noir, les semi-conducteurs inorganiques en rouge, les organiques en bleu et les formes allotropiques du carbone en vert. Reproduit de ⁶¹.

Lorsque l'on cherche à réaliser des dispositifs de spintronique, il est nécessaire d'utiliser des électrodes ferromagnétiques et de les intégrer aux procédés de mise en forme et de dépôt des composés organiques, ce qui peut souvent poser problème. Les matériaux ferromagnétiques les plus courants sont les métaux du groupe 3d (Fe, Co, Ni), qui ont la particularité de s'oxyder rapidement en conditions ambiantes, formant une couche d'oxyde (NiO, CoO...) non ferromagnétique à l'interface⁶⁶⁻⁶⁸, ce qui empêche l'injection de courant polarisé en spin dans des dispositifs. Il est donc nécessaire, avec ces matériaux, d'adapter les méthodes usuelles afin de pouvoir travailler en atmosphère inerte. En pratique, les dispositifs sont souvent réalisés dans des chambres de croissance ultravides^{69,70} (évaporation, pulvérisation cathodique...) connectées entre elles ; le STM polarisé en spin est également utilisé pour connecter ces composés organiques⁷¹⁻⁷³. Une approche alternative pour résoudre ces problèmes d'oxydation est l'utilisation d'oxydes ferromagnétiques tels que le LSMO, un matériau stable à l'air et doté d'une forte polarisation en spin, des caractéristiques qui l'ont rendu très populaire au sein de la communauté^{74,75}. Sa température de Curie de l'ordre de 350K⁴⁸ ne permet cependant pas de réaliser des mesures de magnétorésistance à température ambiante car la polarisation en spin décroît plus rapidement en surface.

Les travaux réalisés par *Dedin et al.*⁷, portant sur l'injection de courants de spin dans des dispositifs LSMO/seixithienyl/LSMO, ont marqué la naissance de la spintronique organique. Cette discipline était au départ concentrée sur l'étude du transport polarisé en spin dans des semi-conducteurs organiques (essentiellement issus de la communauté des OLEDs). En 2004, un courant polarisé en spin a pu être injecté et détecté dans un semiconducteur organique par *Xiong et al.*⁷⁶, ce qui n'avait à l'époque jamais été réalisé pour un semiconducteur inorganique. Les signaux de magnétorésistance qu'ils ont observés se sont avérés notables, avec des valeurs de l'ordre de 40% à basse température ; ils sont présentés en Figure 1.20. Plusieurs équipes ont été capables d'obtenir des signaux de magnétorésistance dans des systèmes à base de seixithienyl⁷, de C₆₀⁷⁷, de bathocuproïne⁷⁸, de Lnq₃⁷⁹ et surtout d'Alq₃^{76,80,81}. D'autres équipes ont reporté par la suite des

magnétorésistances de l'ordre de 300%⁸². Enfin, en utilisant des électrodes du groupe 3d, certains chercheurs ont pu mesurer de la magnétorésistance de l'ordre de 10% à température ambiante⁷⁷.

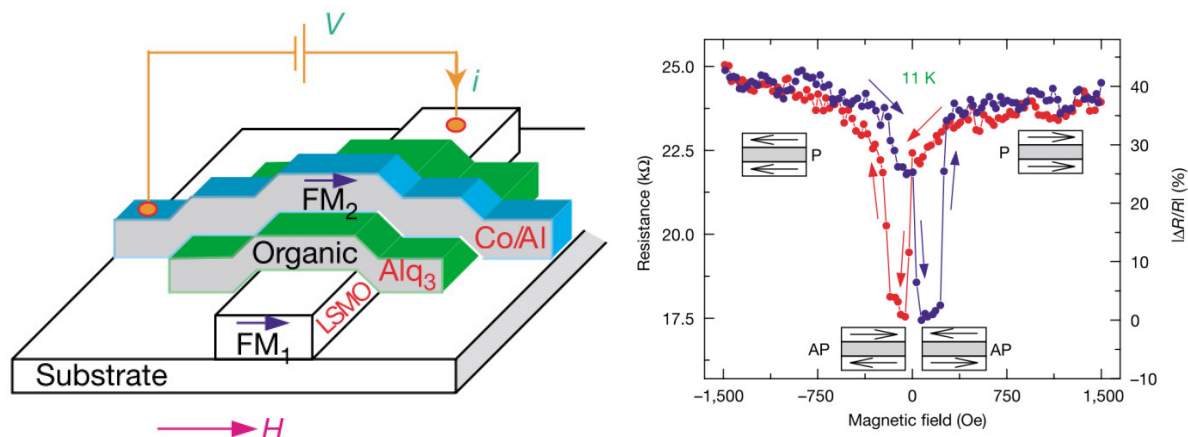


Figure 1.20 : A gauche, structure du dispositif LSMO/ Alq_3 /Co, avec l'épaisseur du dépôt organique variant entre 130 et 250nm. A droite, exemple de courbe de magnétorésistance obtenu par les auteurs, avec des valeurs atteignant 40% à 11K. Reproduit de ⁷⁶.

Si nous avons choisi ces données pour illustrer notre propos, c'est aussi parce que le signe de la magnétorésistance y est négatif, comportement observé dans plusieurs autres jonctions LSMO/molécules/cobalt^{83,84}. Ces résultats avaient interpellé la communauté à l'époque puisque les polarisations en spin du LSMO et du cobalt, positives à l'interface avec de l'alumine⁴, auraient dû conduire à une magnétorésistance positive. C'est au terme de plusieurs années de recherche qu'une explication a été dégagée à travers le modèle de la spinterface, que nous allons présenter dans la partie suivante.

1.3.2 Modèle de la spinterface

Trouver une explication à la présence de signaux de MR négatifs est un travail qui a mobilisé la communauté naissante de la spintronique organique pendant plusieurs années. La solution est finalement venue de l'étude des phénomènes liés à l'hybridation métal ferromagnétique/molécule aux interfaces, ce qui a conduit au développement du modèle dit de la spinterface. Avant d'en exposer le principe, il est nécessaire de décrire ce qu'il advient lorsque qu'une molécule est mise au contact d'une surface métallique non magnétique.

Une molécule isolée est caractérisée par plusieurs orbitales moléculaires, chacune correspondant à un niveau d'énergie discret. Lorsqu'une ou plusieurs de ces molécules sont liées de manière covalente à un substrat métallique, il y a un transfert électronique entre celles-ci et le métal : on parle d'hybridation. Cette hybridation se traduit par un couplage des orbitales à la densité d'états du métal, ce qui entraîne principalement deux conséquences^{85,86} :

- Un élargissement en énergie des niveaux (noté Γ) : comme les électrons ont une probabilité non nulle d'être transmis au métal, les temps de vie des niveaux deviennent finis et par conséquent l'énergie du niveau cesse d'être une valeur discrète : il y a un élargissement en énergie de ces niveaux, qui selon la force des interactions métal-molécule peut aller de l'ordre du meV à l'eV⁸⁵.
- Un décalage en énergie des niveaux, de ϵ_0 à ϵ_{eff} , dépendant de la densité d'états du métal et, entre autres, des dipôles interfaciaux et des forces images.

Lorsque l'on s'intéresse à l'injection de courant dans un matériau organique, ce sont les deux orbitales frontières, la HOMO et la LUMO, qui prédominent dans les phénomènes de transport. Nous avons représenté leur couplage à un métal en Figure 1.21(b), et à des fins de comparaison nous avons représenté la situation d'un semi-conducteur inorganique couplé à un métal (Figure 1.21(a)).

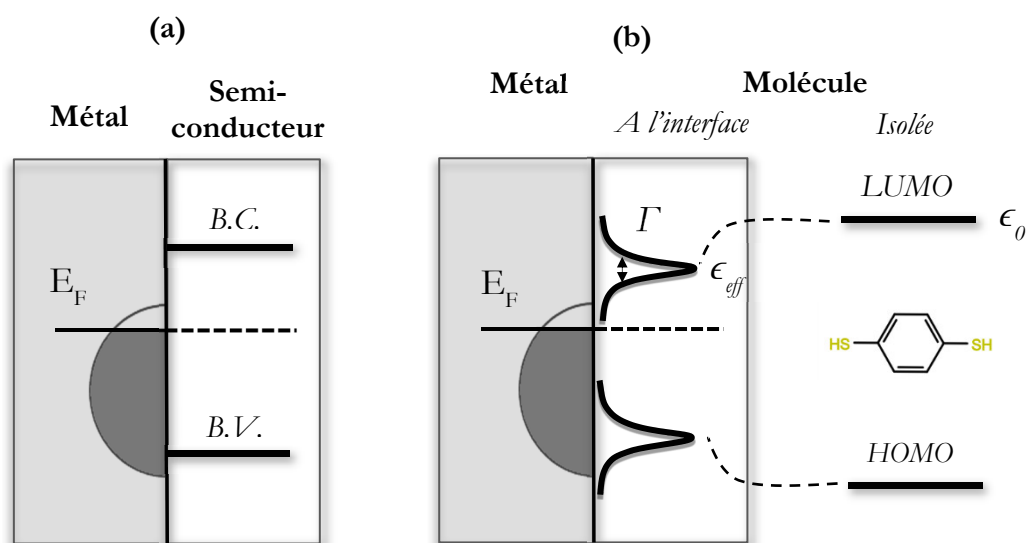


Figure 1.21 : (a) Représentation d'une interface métal/semi-conducteur, avec les bandes de conduction *B.C.* et de valence *B.V.* dont nous n'avons pas représenté la courbure par souci de clarté. (b) Représentation d'une interface métal/molécule lorsque celle-ci est greffée de manière covalente. Les niveaux discrets correspondant à la HOMO et la LUMO sont décalés en énergie vers une énergie effective ϵ_{eff} et subissent un élargissement Γ .

Lorsque l'électrode est ferromagnétique, les densités d'états associées aux orientations de spin up et down ne sont plus équivalentes, et vont donc se coupler différemment avec les niveaux moléculaires : on parle d'hybridation dépendante du spin. Dans ce cas, les élargissements (notés $\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}$) et les décalages en énergie (notés $\Delta E^{\uparrow(\downarrow)}$) seront différents selon la direction de spin considérée. Ce modèle a été proposé en 2010 par *Barraud et al.*⁸⁷⁻⁹⁰ et baptisé spinterface. En considérant le cas d'un métal, nous avons représenté sur la Figure 1.22 les situations dans lesquelles celui-ci est ferromagnétique ou non.

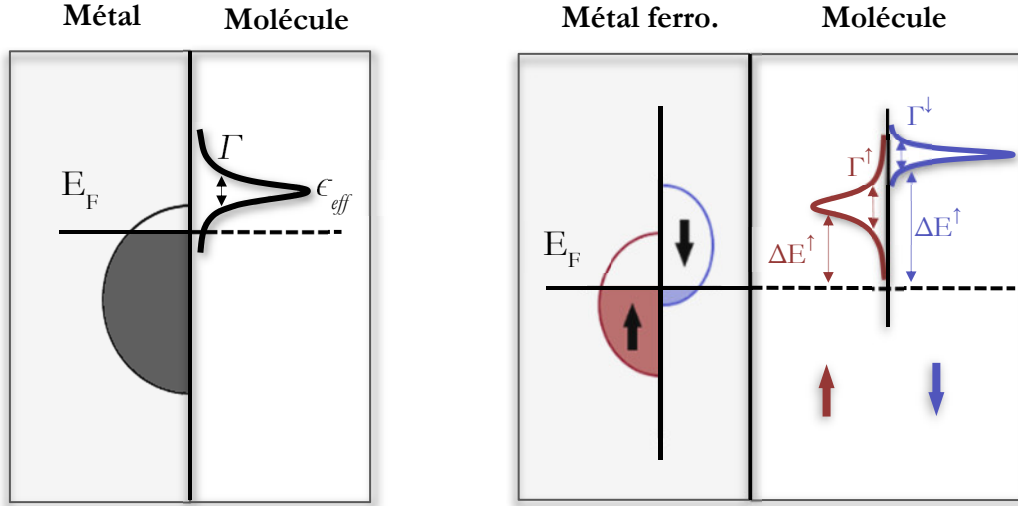


Figure 1.22 : *A gauche, cas d'un niveau moléculaire couplé à la densité d'état d'un métal non ferromagnétique, caractérisé par son énergie effective ϵ_{eff} et son élargissement Γ . A droite, cas d'un niveau moléculaire couplé aux densités d'état up et down d'un métal ferromagnétique, caractérisé par $\Gamma^\uparrow$ et $\Delta E^\uparrow$ pour la direction de spin up et $\Gamma^\downarrow$ et $\Delta E^\downarrow$ pour la direction de spin down.*

Les décalages en énergie sont ainsi définis comme :

$$\Delta E^{\uparrow(\downarrow)} = E - \epsilon_{eff}^{\uparrow(\downarrow)} \quad (1.12)$$

On peut exprimer les élargissements associés aux directions up et down avec des densités d'états pondérées :

$$\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}(E) = 2\pi \sum_{i\uparrow(\downarrow)} |V_{i\uparrow(\downarrow)}|^2 \delta(E_i - E) \quad (1.13)$$

Ici, on considère le couplage $V_{i\uparrow(\downarrow)}$ du niveau moléculaire avec un état métallique i et on somme sur tous les états. Ce qu'on peut déjà dire à partir de cette équation, c'est que si le couplage avec chaque niveau est équivalent, $V_{i\uparrow(\downarrow)} \approx V$ et on peut donc sortir ce terme de la somme, ce qui conduit à $\Gamma^{\uparrow(\downarrow)} \propto D^{\uparrow(\downarrow)}(E)$: les élargissements sont directement proportionnels aux densités d'états de l'électrode ferromagnétique.

La conséquence directe de cette hybridation dépendante du spin à l'interface est qu'une polarisation en spin est induite sur la première couche moléculaire greffée à l'électrode. Barraud *et al.*⁸⁷ ont donc introduit le concept d'électrode effective, composée de l'électrode ferromagnétique et de la première couche moléculaire à la polarisation de spin induite. Cette électrode effective est caractérisée par des densités d'états et une polarisation en spin différentes de l'électrode originelle. Les densités d'états de cette électrode effective peuvent être décrites avec une distribution Lorentzienne à l'aide des paramètres d'élargissement et de décalage en énergie :

$$D_{eff}^{\uparrow(\downarrow)}(E) = \frac{\frac{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}}{2\pi}}{(\Delta E^{\uparrow(\downarrow)})^2 + \left(\frac{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}}{2}\right)^2} \quad (1.14)$$

On peut alors se servir de ces densités d'états pour obtenir l'expression de la polarisation en spin effective de l'électrode à l'interface, de manière analogue à l'équation (1.7) :

$$P_{int} = \frac{D_{eff}^{\uparrow} - D_{eff}^{\downarrow}}{D_{eff}^{\uparrow} + D_{eff}^{\downarrow}} \quad (1.15)$$

A partir des équations (1.14) et (1.15), on peut discerner deux exemples de cas limites particulièrement intéressants. Le premier est associé à la situation où $\Gamma \gg \Delta E$, ce qui correspond qualitativement à un niveau fortement couplé et proche du niveau de Fermi des électrodes. Dans ce cas, on obtient à partir de l'équation (1.14) $D_{eff}^{\uparrow(\downarrow)} \approx 1/\left(\frac{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}}{2}\right)$. En remplaçant ce terme dans l'équation (1.15) on parvient à :

$$P_{int} = -\frac{\Gamma^{\uparrow} - \Gamma^{\downarrow}}{\Gamma^{\uparrow} + \Gamma^{\downarrow}} = -\frac{D_{eff}^{\uparrow} - D_{eff}^{\downarrow}}{D_{eff}^{\uparrow} + D_{eff}^{\downarrow}} = -P_{FM} \quad (1.16)$$

Où P_{FM} est la polarisation en spin initiale de l'électrode ferromagnétique. On constate alors que la polarisation en spin de l'électrode effective est l'opposée de celle de l'électrode seule : tout se passe comme si la présence de la première couche organique était à l'origine d'une inversion de la polarisation en spin de l'électrode ferromagnétique à l'interface.

Le second cas limite correspond à la situation où $\Gamma \ll \Delta E$, c'est-à-dire le cas d'un niveau peu élargi loin du niveau de Fermi des électrodes, et donc a priori à un couplage plus faible. L'équation (1.14) devient cette fois-ci $D_{eff}^{\uparrow(\downarrow)} \approx \left(\frac{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}}{(\Delta E^{\uparrow(\downarrow)})^2}\right)$, ce qui donne avec l'équation (1.15) :

$$P_{int} = \frac{\frac{\Gamma^{\uparrow}}{\Delta E^{\uparrow 2}} - \frac{\Gamma^{\downarrow}}{\Delta E^{\downarrow 2}}}{\frac{\Gamma^{\uparrow}}{\Delta E^{\uparrow 2}} + \frac{\Gamma^{\downarrow}}{\Delta E^{\downarrow 2}}} \quad (1.17)$$

Ici, on voit que le signe de la polarisation en spin est conservé, mais la séparation en énergie des deux états de couplage du niveau moléculaire est amplifiée. Cela résulte en une hauteur de barrière plus grande pour une direction de spin que pour l'autre, et donc à un effet de filtrage de spin. Dans certains cas cela conduit à $P_{int} > P_{FM}$: la polarisation en spin de l'électrode effective est plus importante que celle de l'électrode seule. Nous pouvons résumer ces deux cas dans la Figure 1.23.

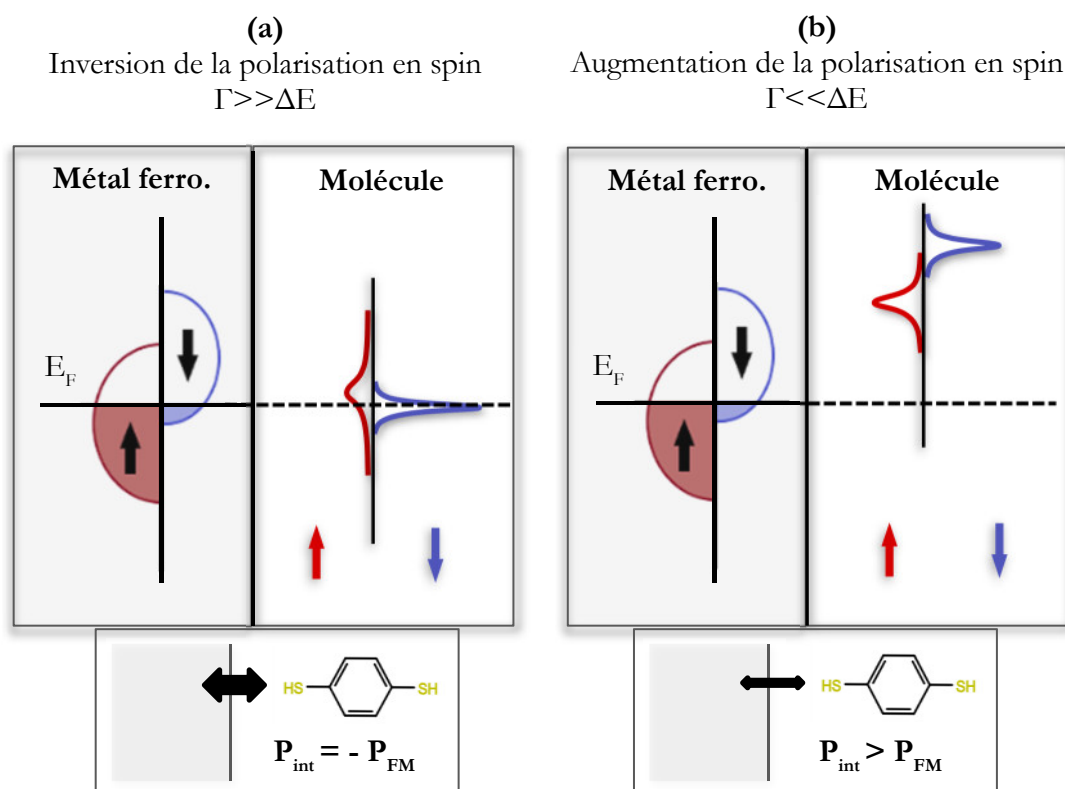


Figure 1.23 : Représentation de la spinterface. (a) Dans le cas où l'élargissement du niveau est grand devant le décalage en énergie. La polarisation en spin de l'électrode effective est alors l'opposée de celle de l'électrode ferromagnétique. (b) Dans le cas inverse, on peut observer un effet de filtrage du spin, qui conduit à une polarisation en spin plus importante à l'interface.

On constate à travers ces deux cas limites que la présence d'un composé organique à l'interface peut entraîner des modifications importantes de la structure électronique de cette interface et de sa polarisation en spin. Il semble alors possible, en choisissant judicieusement la molécule, de moduler les propriétés d'injection de porteurs polarisés en spin depuis l'interface. Même si le modèle est relativement récent, il existe dans la littérature un certain nombre d'observations expérimentales de telles interfaces, et notamment de preuves de l'existence des deux cas limites que nous avons présentés.

1.3.3 Observations expérimentales de la spinterface : spectroscopies

Dans cette partie, sans dresser un état de l'art complet, nous allons exposer quelques observations spectroscopiques des effets décrits par le modèle de la spinterface.

Une mesure intéressante des effets de décalage en énergie dépendant du spin a été réalisée par Kawahara *et al.*⁷² sur des molécules isolées de C_{60} déposées sur une surface ferromagnétique de chrome, la pointe d'un microscope à effet tunnel polarisé en spin (SP-STM) formant l'équivalent d'une jonction tunnel magnétique. En sondant les effets associés aux directions de spin up et down,

les auteurs ont pu détecter la présence d'un niveau moléculaire proche du niveau de Fermi, dont les décalages en énergie dépendent du spin et diffèrent de 0,5eV selon la direction de spin considérée. Leurs mesures sont représentées en Figure 1.24, accompagnées d'une représentation schématique du niveau moléculaire.

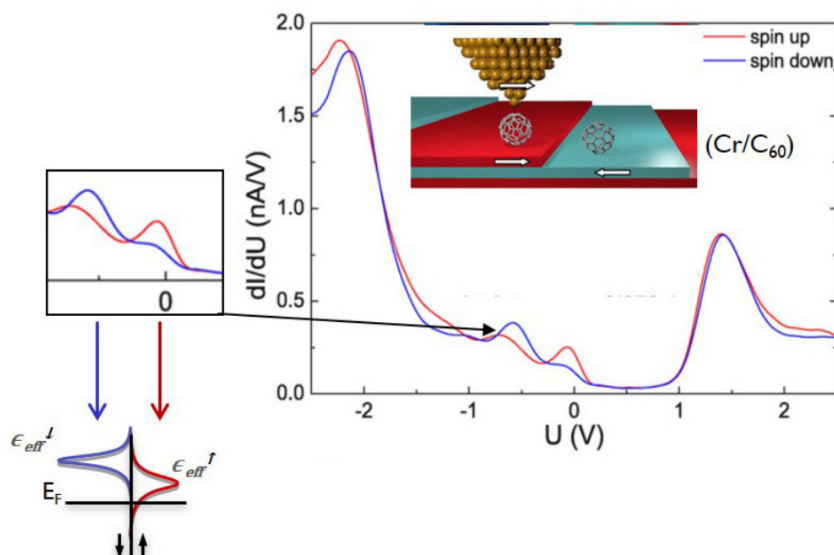


Figure 1.24 : Mesures de conductance réalisées par SP-STM sur une molécule de C_{60} déposée sur une surface de chrome. Les mesures réalisées pour les directions de spin up et down montrent un décalage en énergie dépendant du spin d'environ 0,5eV pour le niveau situé entre 0 et -1V, représenté en bas à gauche. Reproduit de ^{72,89}.

Ces mesures constituent ainsi une observation directe du décalage en énergie dépendant du spin pour un niveau proche du niveau de Fermi de l'électrode. On peut aussi remarquer que cette dépendance est nettement moins prononcée pour les niveaux situés loin du niveau de Fermi, à 1,5 et -2,2V environ.

En parallèle de ces travaux, d'autres équipes ont pu apporter des preuves expérimentales des phénomènes d'inversion et d'augmentation de la polarisation en spin. Citons par exemple les travaux d'*Atodiresei et al.*⁷¹ qui, toujours à l'aide d'un SP-STM, ont observé l'inversion de la polarisation en spin d'une surface de fer par une molécule adsorbée de phtalocyanine. Pour illustrer le cas de l'augmentation de la polarisation en spin, on peut présenter les travaux de *Droghetti et al.*⁹¹ qui ont mesuré la polarisation en spin relative d'une électrode de cobalt fonctionnalisée par des molécules avec la méthode de la photoémission résolue en spin. Certains de leurs résultats sont présentés en Figure 1.25.

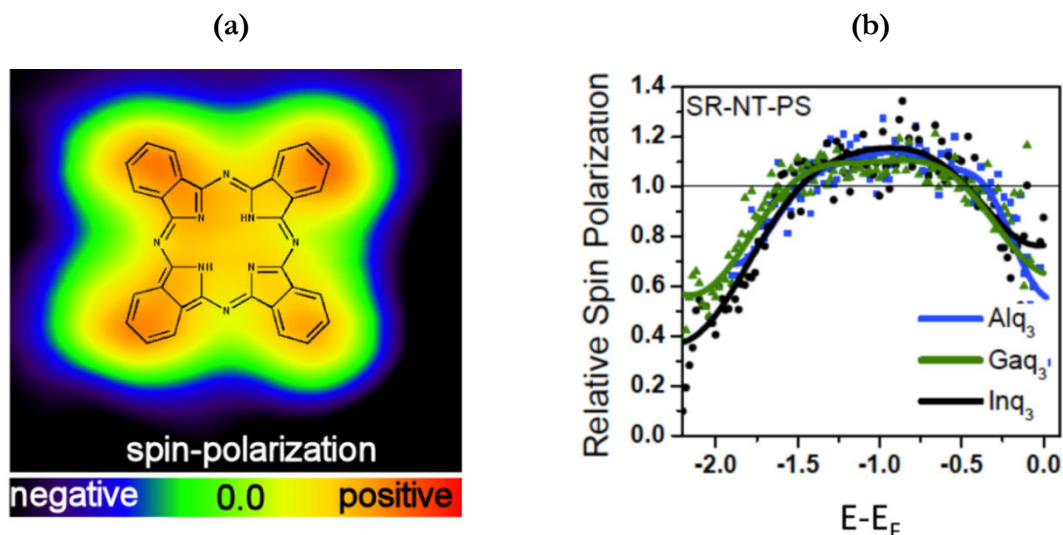


Figure 1.25 : (a) Image en SP-STM d'une molécule de phtalocyanine sur une surface de fer. L'échelle colorée représente la polarisation en spin de la surface. Reproduit de ⁷¹. (b) Mesure de la polarisation en spin relative d'une électrode de cobalt par photoémission résolue en spin, lorsque celle-ci est fonctionnalisée par des dérivés du tris-8-hydroxyquinolinato (noté q_3), à savoir l' Alq_3 , le Gaq_3 et l' Inq_3 . La polarisation en spin relative est le rapport de la polarisation du cobalt et de celle de l'interface cobalt-molécule. Reproduit de ⁹¹.

Ainsi sur la Figure 1.25(a), loin de la molécule, on observe la polarisation en spin usuelle du fer, négative. Au niveau de la molécule, et particulièrement au niveau des cycles aromatiques formant les coins de la molécule, la polarisation en spin s'inverse et devient positive. A l'inverse sur la Figure 1.25(b), on remarque que la fonctionnalisation d'une surface de cobalt par des composés de type Mq_3 en a augmenté la polarisation en spin. Point intéressant, l'utilisation de composés organométalliques dotés de centres métalliques de poids croissant ne semble pas avoir d'influence sur cette augmentation : il semble donc que le couplage spin-orbite n'y joue pas un rôle prépondérant.

1.3.4 Observations expérimentales de la spinterface : dispositifs

De manière générale, les observations expérimentales des effets liés à la spinterface sont moins nombreuses que les observations obtenues par des méthodes de spectroscopie. Cela provient d'une part des obstacles technologiques liés à l'intégration de composés organiques entre des électrodes ferromagnétiques, d'autre part de la coexistence de deux interfaces dans ce type de dispositif : il peut s'avérer ardu d'isoler et d'analyser individuellement les effets provenant des deux spinterfaces.

1.3.4.1 Effets de TMR

Une fois les interactions entre une surface ferromagnétique et un dépôt moléculaire rationalisées via le modèle de la spinterface^{87,92}, les travaux de la communauté sont entrés dans une seconde période durant laquelle les chercheurs ont essayé de moduler les effets à l'interface pour jouer sur le signe et la valeur de la magnétorésistance. Pour ce faire, deux approches sont possibles : on peut faire varier d'une part la nature du dépôt organique, d'autre part la nature des matériaux constituant les électrodes. Nous présenterons un exemple représentatif de ces deux approches.

Pour illustrer la première approche, nous pouvons présenter les travaux de *Barraud et al.*⁸⁷, qui ont réalisé deux types de jonctions : LSMO/ Alq_3 /Co et Co/CoPc/Co où CoPc désigne une phthalocyanine de cobalt. En utilisant différents couplages métal-molécule aux interfaces, les auteurs ont pu observer les cas d'inversion et d'augmentation des polarisations en spin des électrodes, et ce directement à partir de mesures de magnétorésistance. Les mesures issues des deux types de dispositifs sont présentées en Figure 1.26, ainsi que les représentations schématisques des échanges à l'interface.

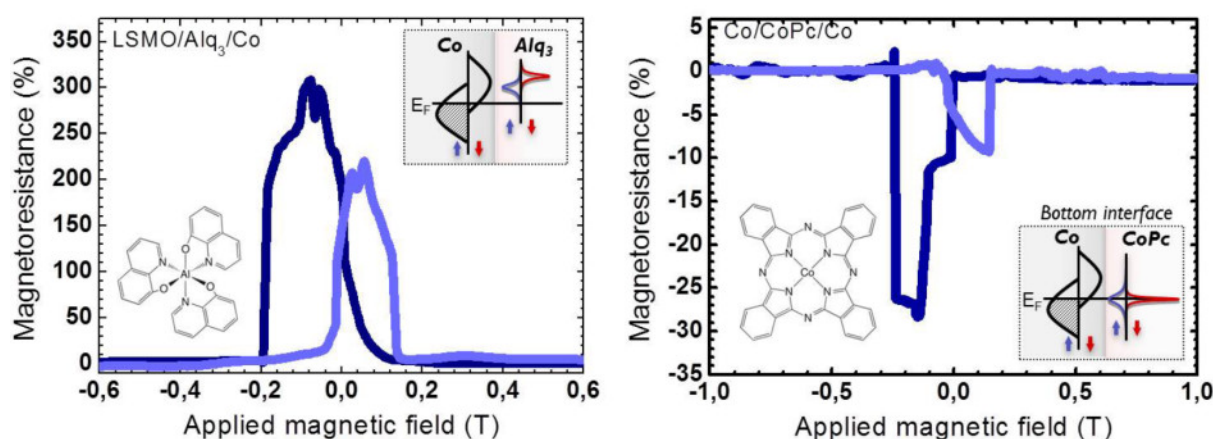


Figure 1.26 : Magnétorésistance en fonction du champ magnétique pour deux types de jonctions. À gauche, une jonction LSMO/ Alq_3 /Co présentant une forte magnétorésistance positive. À droite, une jonction Co/CoPc/Co présentant une magnétorésistance négative. Reproduit de ^{22,89}.

Sur la courbe de gauche, on peut observer un signal de magnétorésistance atteignant 300%, qui selon le modèle de Jullière ne peut pas provenir des polarisations en spin du LSMO et du cobalt. Comme la polarisation en spin du LSMO est intrinsèquement proche de 100%, la forte amplitude de la TMR est attribuée à une augmentation de la polarisation en spin à l'interface Alq_3 /Co de l'ordre de 30%, résultant en une polarisation effective de 60%. Sur la courbe de droite, on observe à l'inverse un signal de magnétorésistance négative, alors même que le modèle de Jullière prévoit qu'avec deux électrodes de même polarisation, le signe de la magnétorésistance doit être positif. Si la magnétorésistance est négative, c'est donc que la polarisation en spin s'est inversée à une interface Co/CoPc, et seulement à une seule interface.

La seconde approche qui consiste à moduler les interactions à l'interface par le choix des électrodes est celle qui a été utilisée par *Bedoya-Pinto et al.*⁹³. Ceux-ci ont réalisé des jonctions comprenant une couche de 8nm de $\text{Na}[\text{Dy}(5,7\text{Cl}2\text{q})_4]$ où 5,7Cl2q est l'abréviation de 5,7-dichloro-8-hydroxyquinolate, avec des électrodes de cobalt et de permalloy NiFe. Ils se sont aperçus que la nature de l'électrode supérieure avait une influence directe sur le signe de la magnétorésistance, comme représenté sur la Figure 1.27.

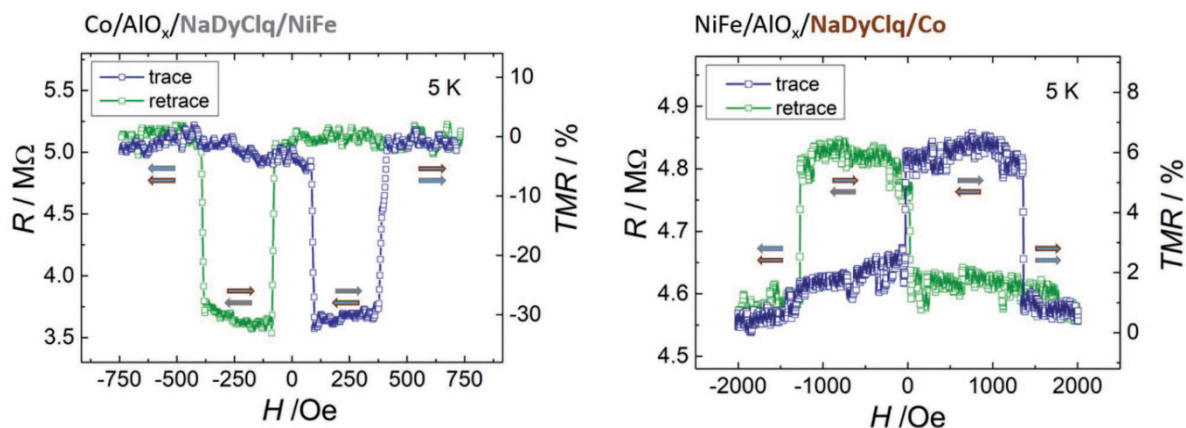


Figure 1.27 : Courbes de magnétorésistance de jonctions à base de NaDyClq . À gauche, l'électrode inférieure est en cobalt et la supérieure en permalloy, à droite les électrodes sont inversées. La couche d'alumine sert à découpler la couche organique de l'interface inférieure pour ne sonder que les interactions associées à l'interface supérieure. Reproduit de ⁹³.

On se rend compte sur cette figure qu'une simple inversion des électrodes du dispositif a conduit à un changement notable du signe et de la valeur de la MR. Lorsque l'électrode supérieure est en cobalt, on mesure une magnétorésistance de signe positif. Lorsque cette électrode est remplacée par du permalloy, on assiste à une inversion du signe de la TMR. Les auteurs attribuent ces différences à des propriétés d'hybridation différentes entre les molécules et ces deux matériaux, conduisant dans le cas du permalloy à une inversion de la polarisation en spin et donc de la MR, ce qui n'intervient pas dans le cas du cobalt.

Nous avons voulu montrer ici, à travers le choix des matériaux constituant les dispositifs, deux exemples de modulation des propriétés de transport dépendant du spin. Si le choix en matière d'électrodes ferromagnétiques est quelque peu limité, ce n'est pas le cas des composés organiques qui offrent des possibilités virtuellement infinies en termes de structures chimique et électronique. Si ce type d'étude est encore tout à fait d'actualité, *Cinchetti et al.*⁹⁴ estiment dans leur revue qu'une nouvelle phase d'évolution de la spintronique moléculaire devrait voir le jour prochainement. Dans cette nouvelle période, ce sont les propriétés actives de certaines molécules (voir partie 1.1.1) qui seraient mises à contribution pour modifier par des stimuli extérieurs les couplages aux interfaces : cela permettrait à terme de moduler la magnétorésistance à l'aide d'irradiations lumineuses, de changements de température, de champs électriques... Cela constituerait un réel accomplissement puisqu'on utiliserait des composés organiques non plus pour reproduire des systèmes inorganiques, mais bien pour mettre à profit les propriétés uniques de commutation de certaines molécules.

Une étude très intéressante réalisée dans ce sens est celle de *Sun et al.*⁹⁵ sur des jonctions Co/F₁₆CuPc/NiFe, où F₁₆CuPc représente une phthalocyanine de cuivre pour laquelle les atomes d'hydrogène ont été remplacés par du fluor. Ce semiconducteur de type n est connu pour avoir une très bonne photoréponse aux irradiations par de la lumière visible. Les auteurs ont pu modifier la conduction du dispositif en faisant varier le champ magnétique et la lumière, obtenant ainsi des systèmes à 4 états de résistance, visibles sur la Figure 1.28.

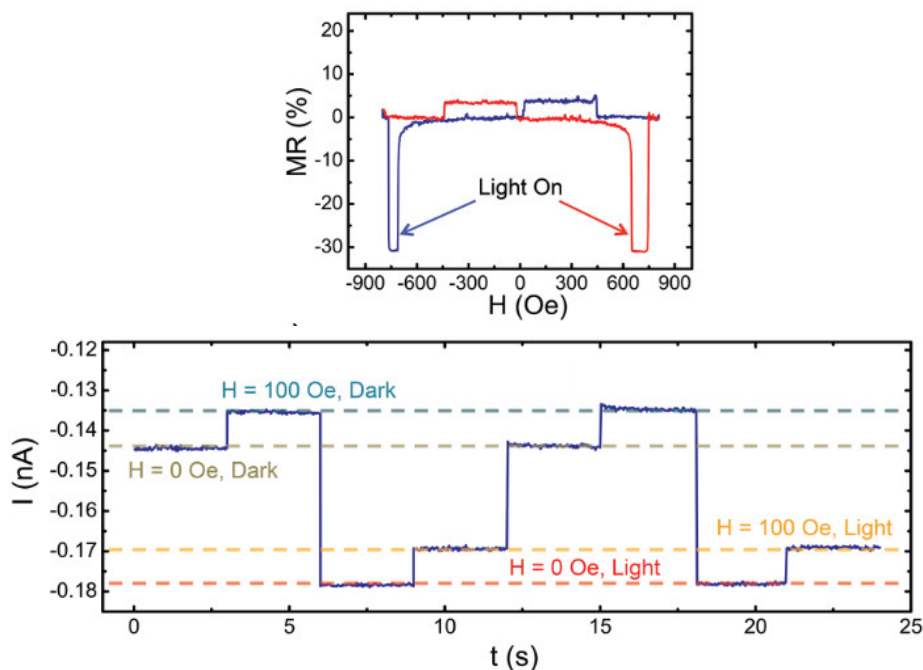


Figure 1.28 : Résultats obtenus sur des jonctions Cobalt/F₁₆CuPc/NiFe à 295K. En haut, courbe de magnétorésistance où l'on peut voir les résistances associées aux aimantations parallèle et antiparallèle, ainsi qu'un état de résistance basse sous irradiation lumineuse. En bas, courant en fonction du temps dans le dispositif, en fonction de la lumière et du champ magnétique. Reproduit de ⁹⁵.

Ces résultats constituent, à notre connaissance, un des premiers exemples de dispositifs de spintronique multifonctionnels dans lequel les propriétés de transport dépendant du spin sont associées à des propriétés de photoconduction : ils s'avèrent très encourageants pour la suite des activités de recherche dans ce domaine. Notons cependant que dans ces dispositifs, l'apport de lumière a modifié les propriétés de conduction du semi-conducteur sans pour autant en modifier la structure chimique. Le couplage avec les électrodes y est donc a priori inchangé. Une étude montrant une modification *in situ* de l'hybridation métal-couche organique via une commutation des molécules reste donc à paraître. En plus des quelques exemples dont nous nous sommes servis pour illustrer nos propos, davantage de travaux sont présentés dans des revues dédiées^{89,94}.

1.3.4.2 Effets de TAMR

La modulation des couplages à l'interface n'affecte pas que les propriétés de polarisation en spin et de TMR : elle peut aussi avoir des effets sur l'anisotropie magnétique des électrodes, et par conséquent modifier les signaux de TAMR des dispositifs. Cet aspect est d'autant plus intéressant qu'il peut être observé dans des jonctions ne comprenant qu'une seule électrode ferromagnétique, ce qui peut alléger certaines contraintes de fabrication. S'il existe un nombre conséquent de publications portant sur l'étude de la TMR dans des dispositifs comprenant un dépôt organique, les travaux qui s'intéressent aux signaux de TAMR sont moins nombreux. De tels signaux ont toutefois pu être observés pour un certain nombre de semi-conducteurs organiques, parmi lesquels le PTCDI-C4F7⁹⁶, l'Alq₃⁹⁷, les phtalocyanines de cobalt CoPc⁹⁸ et de manganèse MnPc⁹⁹, le C₆₀¹⁰⁰ et le pentacène¹⁰¹, que ce soit avec des électrodes métalliques ou faites d'un oxyde. Nous avons sélectionné deux travaux qui nous paraissent intéressants pour illustrer ces effets d'anisotropie.

Les premiers travaux que nous décrirons ont été réalisés par *Griinewald et al.*⁹⁶ sur des systèmes comprenant un dépôt épais (>100nm) de PTCDI-C4F7, entre une électrode inférieure de LSMO et une électrode supérieure d'aluminium. Les résultats présentés en Figure 1.29(a) constituent des mesures répandues pour caractériser les effets d'anisotropie dans des dispositifs. A gauche de cette figure, on constate que les auteurs mesurent des signaux de magnétorésistance dans un dispositif ne comprenant qu'une électrode magnétique, ce qui indique clairement la présence de TAMR provenant d'une interface matériau FM/molécules. La courbe $R(\Theta)$ à droite de cette figure affiche une symétrie d'ordre 2, avec les maxima et minima correspondant aux valeurs de résistance à saturation du graphe de gauche. La forme de l'anisotropie étant très similaire à celle mesurée sur des systèmes inorganiques, tels qu'une électrode de LSMO épitaxiée sur du SrTiO₃¹⁰¹ ou une jonction LSMO/LaAlO₃/Pt¹⁰², il est probable que les origines de l'anisotropie dans ce type de système soient les mêmes que dans les systèmes inorganiques.

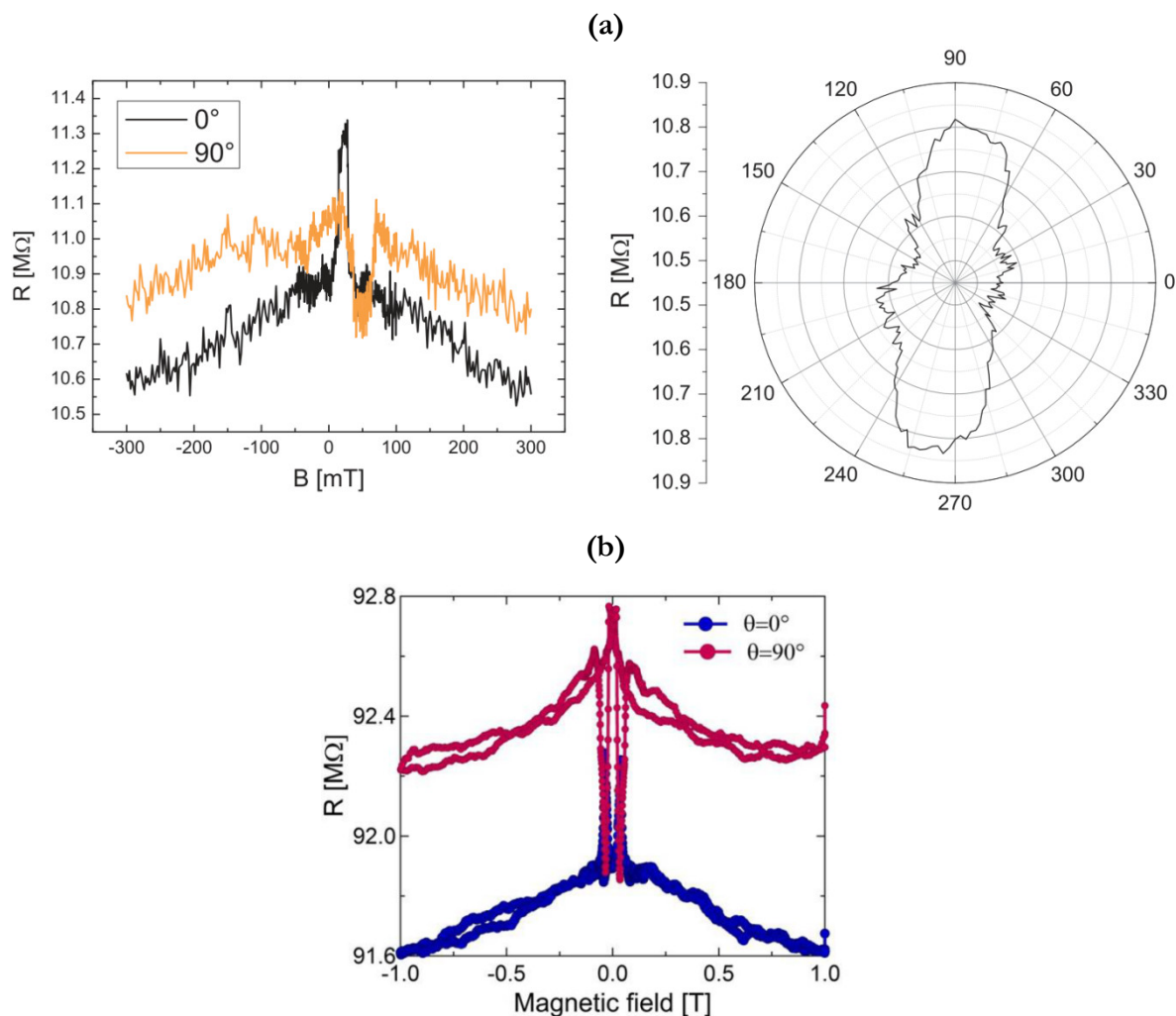


Figure 1.29 : (a) Mesures sur un dispositif LSMO/PTCDI-C4F7/Al à 4.2K. A gauche, courbes de magnétorésistance mesurées lorsque l'aimantation de l'électrode dans le plan est configurée à 0° et 90° . A droite, courbe $R(\Theta)$, obtenue en saturant l'électrode ferromagnétique à 1T et en mesurant la résistance du dispositif pour différentes orientations de l'aimantation. Reproduit de ⁹⁶. (b) Courbes de magnétorésistance mesurées sur un système Co/Alq₃/Cu à -10mV et 2K pour 0° et 90° . Reproduit de ²⁸.

Le second exemple, présenté sur la Figure 1.29(b), est issu des travaux de thèse de M. Galbiati²⁸. Il porte sur des systèmes comprenant un dépôt organique relativement épais (20nm) d'Alq₃, un autre semi-conducteur organique, entre une électrode inférieure de cobalt et une électrode supérieure de cuivre. Ici encore, la présence de magnétorésistance avec une seule électrode ferromagnétique indique clairement qu'il s'agit d'un signal de TAMR. On remarque un comportement analogue à celui du graphe que nous avons présenté en Figure 1.29(a), avec la résistance à l'état antiparallèle mesurée à 0° étant égale à la résistance à l'état parallèle à 90° , et inversement. De manière analogue aux systèmes inorganiques, les auteurs ont attribué l'origine de la TAMR à l'anisotropie de la densité d'états à l'interface par rapport à la direction de l'aimantation. En plus de la dépendance en angle, les auteurs ont aussi mesuré des effets de dépendance en tension, avec une alternance de signaux positifs et négatifs suivant la différence de potentiel appliquée. Pour expliquer cela, les auteurs ont adapté l'hypothèse de Gao *et al.*⁵⁸(voir partie 1.2.4) à une interface métal-molécule, en faisant

l'hypothèse de niveaux moléculaires proches du niveau de Fermi. Cette dépendance des effets d'anisotropie à la tension appliquée est un point commun à de nombreux systèmes et est importante à retenir pour la suite, notamment parce que nous y reviendrons dans la partie 5.2.1 dédiée à la TAMR dans nos jonctions.

Ce qu'il faut retenir ici, c'est que la fonctionnalisation d'une surface ferromagnétique par des molécules conduit à la formation d'une interface aux propriétés de polarisation en spin nouvelles, comme nous l'avons expliqué dans la partie 1.3.1. La découverte et la rationalisation des propriétés de ces spinterfaces a conduit la communauté à tenter de les moduler, via le choix des dépôts organiques et des électrodes, constituant un premier pas vers ce que nous pourrions appeler de l'ingénierie des interfaces. Cette ingénierie peut être mise en œuvre pour tenter de moduler les effets de magnétorésistance tunnel, mais aussi pour agir sur l'anisotropie magnétique des électrodes, les signaux de TAMR coexistant souvent avec ceux de TMR.

Ces efforts d'ingénierie des interfaces passent évidemment par l'optimisation de la qualité desdites interfaces, nécessitant l'emploi de surfaces ferromagnétiques planes et bien définies, mais aussi une amélioration des caractéristiques de la couche organique, dont l'épaisseur, la cristallinité et les fonctionnalités chimiques doivent être contrôlées au mieux. Dans cette optique, la méthode des monocouches auto-assemblées (SAMs) apparaît comme une technique de choix pour moduler à l'envie les effets de couplages aux interfaces : c'est ce que nous allons essayer de montrer dans la partie suivante.

1.3.5 Utilisation des monocouches auto-assemblées en spintronique

1.3.5.1 Caractéristiques des monocouches auto-assemblées

Les SAMs sont constituées d'une monocouche de molécules greffées de manière covalente à un substrat inorganique, celui-ci pouvant être de tout type, métallique ou semi-conducteur, constitué d'un seul élément, d'un alliage ou d'un oxyde. On parle d'auto-assemblage puisque le greffage de la monocouche s'effectue spontanément lorsque le substrat est mis au contact des molécules à greffer, en solution ou sous forme gazeuse. Ceci est rendu possible par des interactions fortes entre les atomes du substrat et la fonctionnalité chimique terminale des molécules appelée groupe d'accroche. Ce groupe d'accroche doit donc être adapté au substrat sur lequel on souhaite effectuer le greffage. En plus de celui-ci, les molécules sont constituées d'une partie centrale appelée corps et d'une seconde fonctionnalité appelée groupe terminal, représentés sur la Figure 1.30. La densité de la SAM formée dépend aussi des interactions latérales entre les groupements des molécules constituant la monocouche.

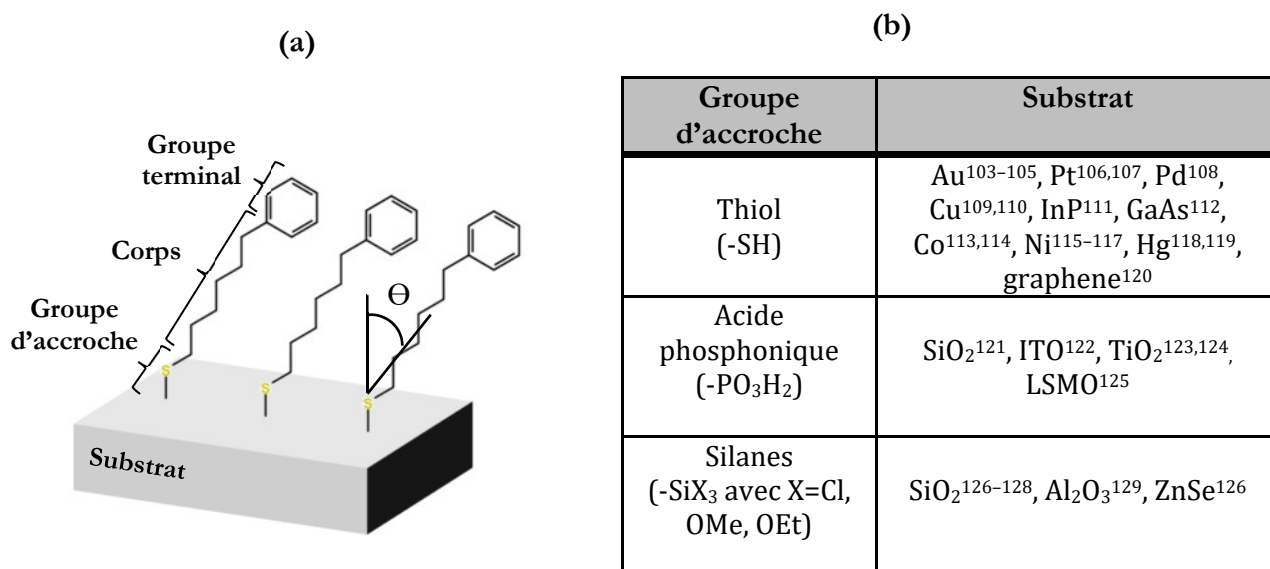


Figure 1.30 : (a) : Représentation d'une SAM greffée à un substrat et de ses différentes composantes. Θ représente l'angle d'inclinaison entre les molécules et la normale au plan du substrat. (b) Tableau résumant les principaux groupes d'accroche et les substrats associés.

On voit dans cette figure apparaître à nouveau les avantages liés à la versatilité de la chimie organique : dans les molécules constituant une SAM, chaque fonctionnalité chimique peut être modifiée indépendamment. Le groupe terminal peut être constitué d'un groupement chimique simple (alcane linéaire) ou d'une fonctionnalité chimique spécifique, ce qui permet de moduler les interactions avec l'électrode supérieure. Le corps peut être adapté pour faire varier les propriétés électroniques, ce qui sera l'objet de la partie suivante. Enfin, le groupe d'accroche peut être modifié pour assurer un greffage sur un grand nombre de substrats : de manière générale les thiols sont préférés pour greffer des molécules sur les métaux, et particulièrement sur l'or ; les acides phosphoniques sont utilisés pour fonctionnaliser des oxydes et les silanes sont privilégiés pour les greffages sur le SiO₂ et les verres. Des études moins nombreuses ont aussi porté sur des greffages avec des groupements amines (-NH₃) et acide carboxylique (-COOH)¹³⁰. Une étude plus approfondie des greffages sur des substrats ferromagnétiques sera présentée dans le chapitre 2 qui y est dédié.

Les dépôts organiques ainsi réalisés offrent de plus l'avantage d'être relativement denses et conformes à la surface, ce qui a été vérifié par des mesures de STM sur une grande variété de SAMs. En guise d'illustration, des images STM sont présentées en Figure 1.31 : on peut y voir que les SAMs s'organisent sous forme de domaines, de taille généralement comprise entre 5 et 30nm. Enfin, le dépôt formé dépendant principalement du substrat, des molécules et de leur solvant, les caractéristiques des SAMs obtenues sont peu sensibles à des variations d'autres facteurs tels que la température et la pression et sont donc reproductibles dans un grand nombre de conditions expérimentales.

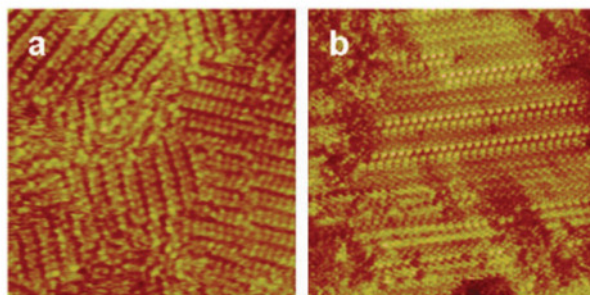


Figure 1.31 : Images STM d'une SAM d'hexanethiols sur une surface d'Au(111), de 18nm^2 à gauche et 30nm^2 à droite. Reproduit de ¹⁰⁴.

1.3.5.2 Utilisation en tant que barrière tunnel

L'ensemble de ces qualités ont conduit la méthode des SAMs à être de plus en plus employée dans le cadre de la fabrication de dispositifs électroniques, et en particulier de jonctions tunnel : cette méthode permet en effet de former facilement une barrière à la surface d'une électrode, dont la structure chimique et l'épaisseur sont connues et constantes d'un échantillon à l'autre. Il faut toutefois considérer l'épaisseur effective de la barrière, qui est diminuée par rapport à la longueur des molécules isolées, de par l'angle d'inclinaison qu'adoptent spontanément les molécules de la SAM lors du greffage, représenté en Figure 1.30(a).

Nous avons évoqué quelques lignes plus haut que le corps des molécules constituant la SAM pouvait être modifié indépendamment des deux autres parties, ce qui permet d'adapter la structure électronique des molécules aux besoins. Ceci est très intéressant dans le cas du transport tunnel car cette structure électronique définira le profil de la barrière tunnel. Ainsi, une chaîne alcane saturée peut être assimilée à une barrière de potentiel rectangulaire, tandis que l'insertion de groupements dans lesquels les électrons sont délocalisés se traduit par l'introduction de niveaux d'énergie discrets dans la barrière, ce que nous illustrons par plusieurs exemples sur la Figure 1.32. Ces niveaux d'énergie localisés peuvent jouer un rôle important dans le transport puisqu'ils peuvent dans certaines conditions devenir des niveaux résonants, facilitant grandement le passage du courant.

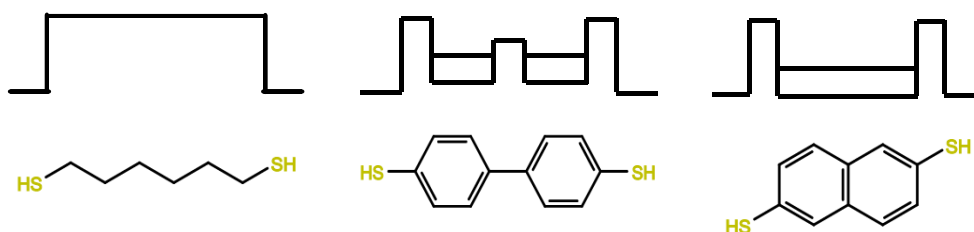


Figure 1.32 : Représentation schématique de l'allure de la barrière tunnel pour différents types de molécules. De gauche à droite, l'hexane-dithiol, le biphenyl-dithiol et le naphthalène-dithiol. Les cycles aromatiques forment des niveaux d'énergie localisés pour lesquels la hauteur de barrière effective est abaissée.

De plus, l'introduction de groupements chimiques π -conjugués a pour effet de faciliter la transmission du courant tunnel à travers la barrière moléculaire. Dans les faits, cela se traduit par un abaissement du coefficient d'atténuation β , qui représente pour un type de molécules donné l'atténuation de l'intensité du courant tunnel avec l'augmentation de la longueur de chaîne. Ainsi le courant s'atténue plus rapidement avec la longueur de chaîne dans le cas des composés saturés ($\beta \approx 0,6 - 1 \text{ \AA}^{-1}$)¹³¹ que dans celui des composés insaturés ($\beta \approx 0,2 - 0,6 \text{ \AA}^{-1}$)^{132,133}. L'ajout de groupements chimiques π -conjugués permet de plus de moduler le gap des molécules, et donc l'énergie des orbitales frontières : on peut ainsi essayer de rapprocher ou d'éloigner leurs niveaux d'énergie du niveau de Fermi des électrodes. Nous illustrons cet aspect sur la Figure 1.33, qui représente l'évolution de la taille du gap en fonction de la délocalisation électronique pour plusieurs types de molécules.

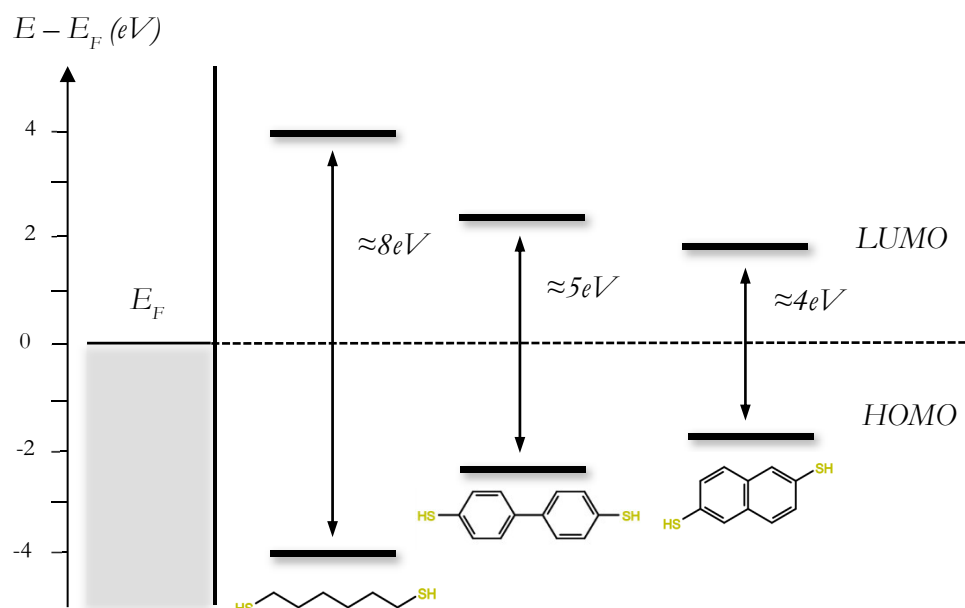


Figure 1.33 : Représentation schématique de la taille des gaps de l'hexane-dithiol, du biphenyl-dithiol et du naphthalène-dithiol. Les valeurs sont quelque peu surestimées puisqu'elles ont été tirées de la littérature pour des composés dépourvus des fonctions thiol^{23,134,135}.

S'il est relativement simple, à partir des données de la littérature, d'estimer grossièrement la taille du gap d'une molécule en fonction des groupements chimiques, il est malheureusement beaucoup plus compliqué de prévoir la position de ses niveaux frontières par rapport au niveau de Fermi d'une électrode donnée, et donc d'estimer si un de ces niveaux peut devenir résonant. Les décalages en énergie suite à l'hybridation avec l'électrode pouvant être importants, cette prévision ne peut être effectuée que par des calculs théoriques.

1.3.5.3 Et pour la spintronique ?

Les avantages liés à l'utilisation de SAMs en tant que barrières tunnel sont transposables à la fabrication de jonctions tunnel magnétiques, mais il existe un certain nombre d'autres avantages spécifiques au transport dépendant du spin. Les faibles dimensions des SAMs ($< 3\text{nm}$) font que l'essentiel du courant est transmis par effet tunnel, sans composante de *hopping* et donc de diffusion du spin électronique lors de son transport dans la couche organique. Comme nous l'avons déjà détaillé, les couplages entre les molécules et les électrodes ferromagnétiques ont une grande influence sur les propriétés de polarisation en spin interfaciales et sur la magnétorésistance tunnel. La possibilité de modification indépendante des groupes d'accroches et les groupes terminaux dans les SAMs offre donc une grande liberté dans l'ingénierie des spinterfaces. Il a par exemple été proposé qu'une sélection des orbitales du métal ferromagnétique impliquées dans le transport tunnel puisse être réalisée par le choix du groupe d'accroche : un thiol privilégierait les bandes « s » tandis qu'un groupe cyanure $-\text{CN}$ privilégierait les bandes « d »¹³⁶. Ceci est d'autant plus vrai qu'en choisissant une barrière saturée assimilable à un potentiel rectangulaire loin du niveau de Fermi (voir Figure 1.32 et Figure 1.33), on limiterait à priori l'influence du corps des molécules pour ne sonder que les effets aux interfaces. Nous avons essayé de résumer ces différents aspects dans la Figure 1.34.

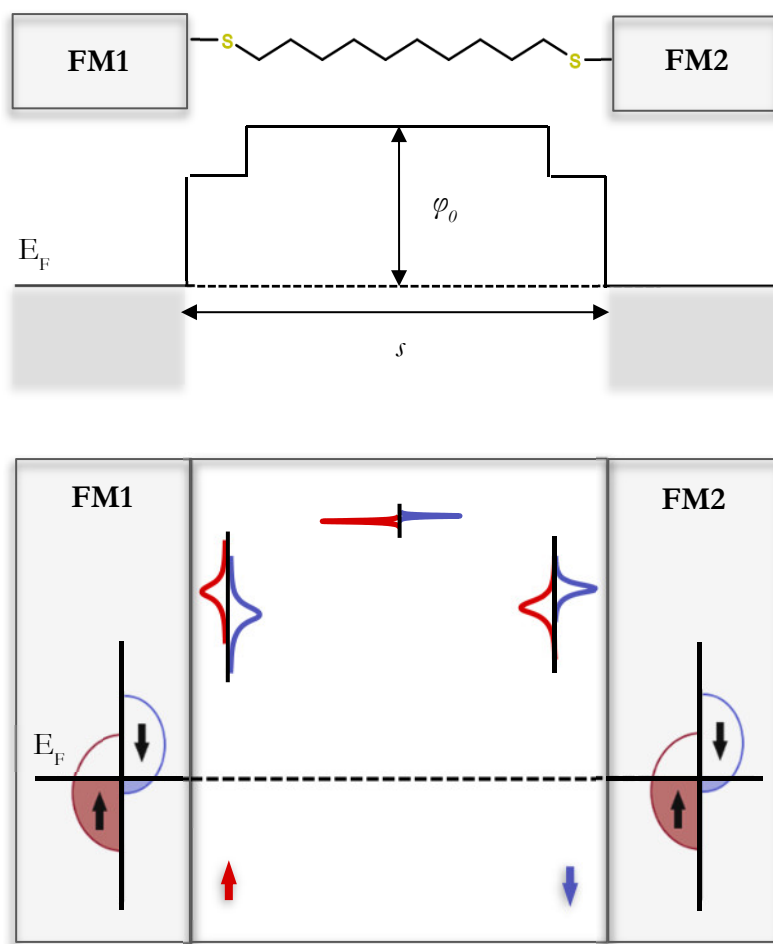


Figure 1.34 : En haut, représentation schématique d'un décane-dithiol entre deux électrodes ferromagnétiques. Au milieu, représentation du profil de potentiel de la barrière tunnel ainsi formée, avec φ_0 la hauteur de barrière et s la largeur de barrière. En bas, représentation du système en termes de niveaux d'énergie dépendant du spin. Le niveau moléculaire total est décomposé en trois niveaux dont les caractéristiques dépendent des couplages avec les électrodes.

Les niveaux des atomes de soufre couplés aux électrodes de gauche et de droite subissent un élargissement et un décalage en énergie, formant deux *spinterfaces*. Le niveau du corps de la molécule, plus haut en énergie, est supposé interagir moins avec les électrodes.

Enfin, il est aussi possible d'introduire dans le corps de la molécule une fonctionnalité chimique active, à l'image de celles que nous décrivions dans la partie 1.1.1. Avec l'apport d'une source d'énergie extérieure (champ électrique, lumière...), il serait possible de modifier la structure électronique des molécules de la SAM directement dans la jonction, ce qui modifierait les niveaux d'énergie moléculaires et donc leurs couplages avec les électrodes. Cela pourrait avoir une influence sur les polarisations en spin aux interfaces, et on passerait alors d'une démarche d'ingénierie des interfaces à un contrôle actif de ces interfaces. Cela sera l'objet du chapitre 6.

En ayant ces différents aspects en tête, nous allons consacrer la partie suivante à dresser un état de l'art des technologies permettant de fabriquer des jonctions tunnel avec des SAMs et des différentes mesures réalisées, en nous concentrant particulièrement sur le cas des jonctions tunnel magnétiques.

1.4 Etat de l'art des jonctions comprenant des monocouches auto-assemblées

1.4.1 Un défi technologique ?

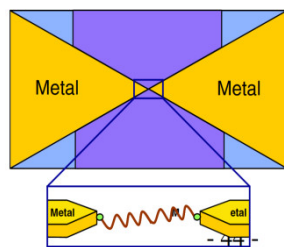
Nous avons exposé précédemment les différents avantages et phénomènes aux interfaces liés à l'utilisation de SAMs dans des jonctions tunnel. La fabrication de ce type de dispositifs peut cependant poser un certain nombre de problèmes expérimentaux. Avec la méthode des SAMs, la formation de l'interface inférieure est, nous l'avons vu, relativement simple.

La formation de l'interface supérieure est quant à elle autrement plus complexe, ce qui constitue un problème répandu dans le domaine de l'électronique moléculaire. La plupart des méthodes de croissance de l'électrode supérieure sont en effet adaptées à des composés inorganiques, globalement plus denses et plus résistants face à des procédés de dépôt impliquant des températures élevées et des particules énergétiques. Les SAMs sont des dépôts de moins de 2nm, par nature sensibles à la température et comprenant un certain nombre de défauts, rendant la mise en œuvre de ces méthodes plus problématique : on observe par exemple fréquemment la formation de courts-circuits entre les électrodes.

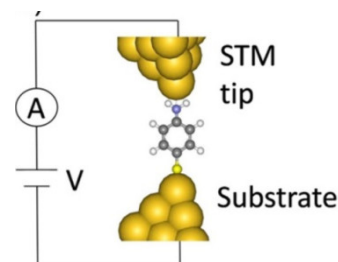
Plusieurs méthodes ont donc été développées au fil des ans pour surmonter ces problèmes. On peut les diviser en deux approches : l'approche consistant à contacter une molécule unique et l'approche consistant à contacter des SAMs d'aire plus importante. En ce qui concerne la première approche, nous pouvons citer la microscopie à effet tunnel (STM)^{137–140}, ou la technique des jonctions à cassure^{141–143}. La seconde approche a donné naissance à un grand nombre de techniques, que ce soit à l'aide d'un appareillage spécial (*Conductive Probe-AFM*^{144–146}, électrode d'eutectique de gallium-indium^{147–149}, jonctions à fils croisés¹⁵⁰...) ou par simple métallisation du dépôt moléculaire. Dans le cas de la métallisation directe, des précautions sont souvent prises pour ne pas endommager le dépôt, que ce soit en utilisant une couche tampon (polymère^{151–153}, *buffer-layer assisted growth*¹⁵⁴) ou en diminuant la taille des jonctions pour réduire la probabilité d'obtenir des courts-circuits (méthode des nanopores^{155,156}). Un résumé de quelques-unes de ces méthodes et de leur principe de fonctionnement est disponible sur la Figure 1.35, et plus d'informations sont disponibles dans des revues dédiées^{29,136,157,158}.

Contacts à molécule unique

(a) Jonctions à cassure

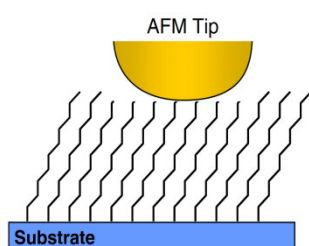


(b) Microscope à effet tunnel

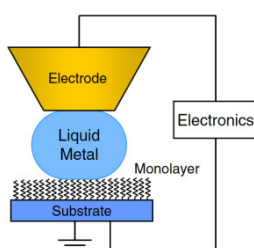


Contacts sur un groupe de molécules

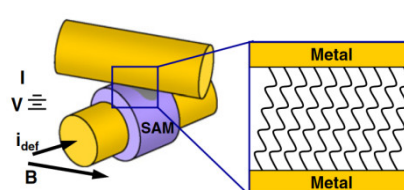
(c) CP-AFM



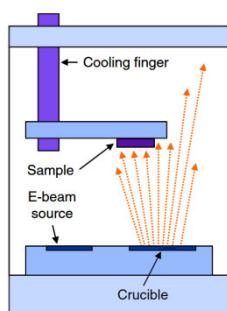
(d) Electrode liquide



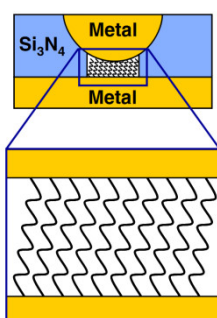
(e) Jonction à fils croisés



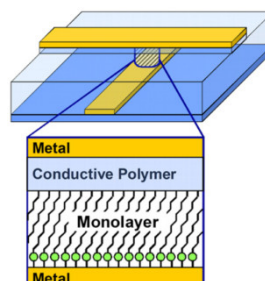
(g) Métallisation directe



(h) Nanopore



(i) Couche tampon en polymère conducteur



(j) BLAG

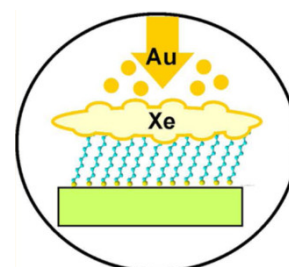


Figure 1.35 : Résumé des principales méthodes de contacts d'un dépôt organique. (a) Jonction à cassure, réalisée en imposant une contrainte à une électrode très fine, formant une cassure délimitant un espace de l'ordre du nm. Une molécule y est ensuite insérée par évaporation ou à partir d'une solution. (b) Jonction formée entre le substrat et la pointe d'un STM. (c) Jonction formée entre le substrat et une pointe conductrice d'AFM, dans laquelle on mesure directement le courant entre la pointe et le substrat. (d) Jonction comprenant une électrode supérieure liquide. Le mercure initialement utilisé a été remplacé par un eutectique gallium indium EGaIn. (e) Jonction délimitée par deux fils croisés, entre lesquels la couche organique est comprise. (g) Formation d'une jonction par évaporation (généralement à faisceau électronique) de l'électrode supérieure. Les méthodes suivantes sont des dérivés de celle-ci. (h) Pour réduire les chances de courts-circuits, la métallisation s'effectue au sein d'un nanopore réalisé par lithographie électronique dans une couche de Si_3N_4 . (i) Utilisation d'une couche tampon (le plus souvent, du PEDOT:PSS) pour éviter l'interpénétration des atomes métalliques. (j) Buffer Layer Assisted Growth : une couche de gaz lourd (Xe) est utilisée pendant l'évaporation pour dissiper l'énergie des atomes incidents et est ensuite pompée, conduisant à la formation du dépôt métallique. Reproduit de ¹³⁶ pour (a), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i), de ¹⁴⁰ pour (b), de ¹⁵⁴ pour (j).

Le développement de l'ensemble de ces méthodes a constitué un effort fourni de la communauté pour connecter des molécules à des systèmes de mesure électronique : chacune de ces techniques a fourni des informations précieuses sur la façon dont le courant est injecté et transporté au travers d'une SAM. Cependant, la nature du contact supérieur liant les molécules et le métal est très variable d'une méthode à l'autre. Dans certains cas (CP-AFM, fils croisés, STM, EGaIn), on s'attend à un contact de type van der Waals et donc à des interactions relativement faibles, qui dépendent de plus de la force appliquée par l'électrode sur la couche organique. A l'inverse, dans une jonction à cassure, on s'attend plutôt à des liaisons covalentes à chaque interface. En ce qui concerne les électrodes déposées par métallisation directe, la situation est moins claire et il est difficile de dire s'il y a plutôt chemisorption ou physisorption à l'interface supérieure. Enfin, l'utilisation d'une couche tampon en polymère permet de former un grand nombre de jonctions fonctionnelles mais empêche tout couplage entre les molécules et le métal à l'interface supérieure.

1.4.2 Résultats de transport simple

A partir de ces dispositifs, un certain nombre de caractérisations électroniques sont réalisées sur les molécules, les plus répandues étant les mesures de caractéristiques courant-tension $I(V)$ et dans une moindre mesure de conductance $G(V)$. A partir de celles-ci, on peut connaître la nature du courant traversant le dépôt organique (tunnel, *hopping*...) et dans le cas des SAMs, obtenir des informations sur les propriétés de la barrière : le coefficient d'atténuation β avec la longueur de chaîne moléculaire, la hauteur de barrière φ_0 avec la méthode de la TVS (*Transition Voltage Spectroscopy*, abordée en partie 4.2.4), le couplage des niveaux moléculaires avec le modèle du transport cohérent à un niveau... Dans certains cas, la méthode de l'IETS (*Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*) est utilisée pour obtenir des informations sur les vibrations moléculaires du dépôt organique : cette méthode sera abordée en partie 4.2.3. Un exemple de caractérisations électroniques typiques d'une SAM est donné par les mesures réalisées en CP-AFM par Xie *et al.*¹⁴⁶ sur des couches d'oligophénylène-dithiols. Celles-ci sont représentées sur la Figure 1.36, qui affiche aussi les différentes informations obtenues à partir des mesures de transport.

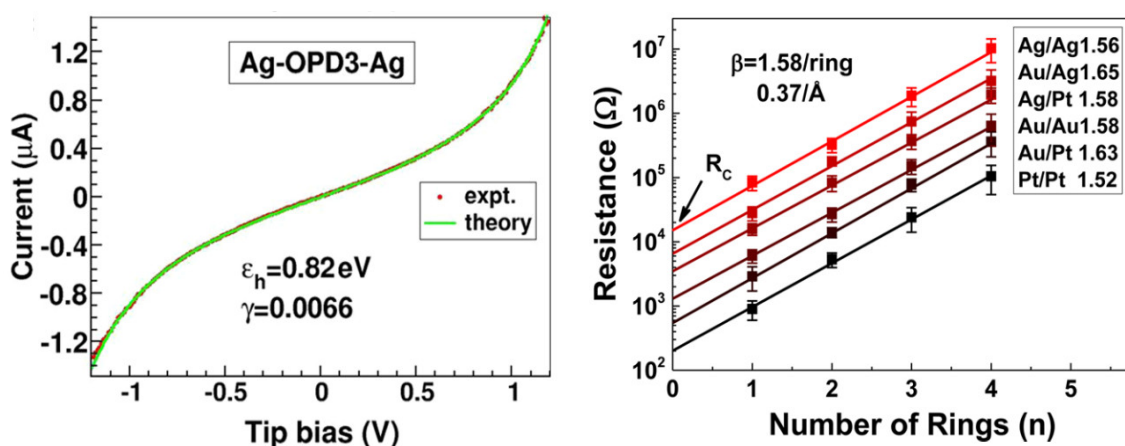


Figure 1.36 : A gauche, courbe $I(V)$ et ajustement par le modèle à un niveau d'une SAM de terphényl dithiol entre deux électrodes d'argent : les auteurs obtiennent ainsi l'élargissement γ et la position en énergie ε_h du niveau.

À droite, résistance en fonction de la longueur des molécules pour différents jeux d'électrodes. À partir de ces mesures, les auteurs calculent le coefficient d'atténuation du courant tunnel β . Reproduit de ¹⁴⁶.

Les SAMs d'alcane linéaires (thiol ou dithiol) sur des métaux nobles constituant le système de référence, les publications concernant ces dispositifs sont très nombreuses. Des états de l'art détaillés peuvent être trouvés dans la revue de H.B Akkerman et B. de Boer¹⁵⁹, ainsi que dans l'introduction des travaux de thèse de M. Galbiati (p.65)²⁸ : nous n'aborderons donc pas plus avant ce type de SAMs. La quantité d'études sur les molécules contenant des fonctionnalités π -conjuguées est plus réduite. Comme il n'existe pas à notre connaissance de revue récente consignant les différents résultats obtenus par la communauté, nous avons récapitulé quelques-uns d'entre eux dans le Tableau 1.1, en nous concentrant sur les oligophenylènes (-Ph)_n, les oligophenylène-ethynylène(-Ph-C $\equiv$ C-)_n et certains oligoarènes (naphtalène Naph et anthracène Anth).

Jonction	Technique	Nb mol.	$\beta(\text{\AA}^{-1})$	$\varphi_0(\text{eV})$	Référence
Au/S(Ph) _n S/Au	STM	≈ 1	-	0.99(1) – 1.07(3)	Mishchenko et al. ¹⁶⁰
Au/S(Ph) ₂ /Au	STM	≈ 1	-	0.7	Guo et al. ¹⁶¹
Au/N(Ph-C ₂) ₃ N/Au	STM	≈ 1	-	0.71	Osorio et al. ¹⁶²
Au/S(Ph-C ₂) ₃ S/Au Au/S(Ph-CH ₂) ₃ S/Au	Jonction à cassure	≈ 1	-	-	Kushmerick et al. ¹⁶³
Au/S(Ph-C ₂) _n S/Au	Jonction à cassure	≈ 1	0.3	-	Wu et al. ¹⁶⁴
Au/S(Ph) ₃ S/Au	Jonction à cassure	≈ 1	-	0.8 – 1	Grellmann et al. ¹⁶⁵
Ag/S(Ph) _n /C ₁₆ H ₃₃ S/Hg	Elec. liquide	10 ¹¹	0.6	1,9(1) – 2,2(3)	Holmlin et al. ³¹
Au/S(Ph) _n /EGaIn	Elec. liquide	10 ¹¹	0.30	-	Bowers et al. ¹⁶⁶
Au/S(PHCN) _n /EGaIn	Elec. Liquide	10 ¹¹	0.28	-	Sangeeth et al. ¹⁶⁷
Au/S(PHCN) _n /Au	CP-AFM	10 ² - 10 ³	0.3	-	Wold et al. ¹⁴⁴
Au/S(Ph) _n /Au	CP-AFM	10 ² - 10 ³	0.41	-	
Au/S(Ph) _n S/Au	CP-AFM	10 ² - 10 ³	0.37	0.87(1)-0.56(3)	Xie et al. ¹⁴⁶
Au/S(Ph) _n /Au			0.51	0.95 (1) – 0,81(3)	Xie et al. ¹⁶⁸
Au/SNaph/Au	CP-AFM	10 ² - 10 ³	-	0.71	Beebe et al. ¹⁶⁹
Au/SAnth/Au				0.6	
Au/S(Ph) ₂ /Ti/Au	M-I-M (Nanopore)	10 ² - 10 ³	-	-	Zhou et al. ¹⁵⁵
Au/S(Ph) _n S/Gr/Au	M-I-M (Tampon)	10 ¹¹ - 10 ¹²	0.33	-	Jang et al. ¹⁷⁰
Au/S(Ph) _n S/Au	M-I-M	10 ¹¹ - 10 ¹²	0.42	-	Wang et al. ¹⁷¹

Tableau 1.1 : Récapitulatif des résultats de la littérature obtenus sur des jonctions à base de SAMs pourvues de fonctionnalités aromatiques, avec le type de jonction, la méthode de fabrication, le nombre de molécules impliquées dans le transport, le coefficient d'atténuation et la hauteur de barrière. Le nombre entre parenthèses à côté des hauteurs de barrière représente le nombre de cycles aromatiques dans la SAM. M-I-M désigne les jonctions pour lesquelles la SAM a été métallisée pour former l'électrode supérieure.

Remarquons que les valeurs de β et de φ_0 ne sont pas systématiquement disponibles, puisque calculer β implique d'utiliser plusieurs longueurs de chaîne et calculer φ_0 implique de pouvoir conduire des mesures de transport à haute tension. Ces deux valeurs sont relativement consistantes malgré la grande diversité de jonctions et de type de contacts répertoriés, et sont en général largement inférieures à celles obtenues sur les jonctions à base d'alcanes.

1.4.3 Résultats de transport dépendant du spin

De par la difficulté de contacter une SAM à une électrode supérieure, combinée à la nécessité d'utiliser des matériaux ferromagnétiques, il n'existe qu'une poignée de travaux portant sur des MTJs dont la barrière est constituée d'une SAM. Par ailleurs, toutes les publications disponibles ont porté sur des SAMs constituées d'alcanes linéaires, des molécules isolantes dotées d'un gap de l'ordre de plusieurs eV.

La première étude a été réalisée par *Petta et al.*¹⁵⁶ en 2004 : les auteurs ont réussi à fabriquer des jonctions Ni/octanethiol/Ni en utilisant la méthode des nanopores pour obtenir des dispositifs fonctionnels (voir Figure 1.37(a)). Ils ont d'abord ajusté leurs courbes I(V) à l'aide du modèle de Simmons et ont estimé la hauteur de barrière à 1,5eV environ, ce qui montre que l'orbitale frontière la plus proche est éloignée du niveau de Fermi. Les mesures de magnétorésistance ont été effectuées à basse température et sont présentées en Figure 1.37(b).

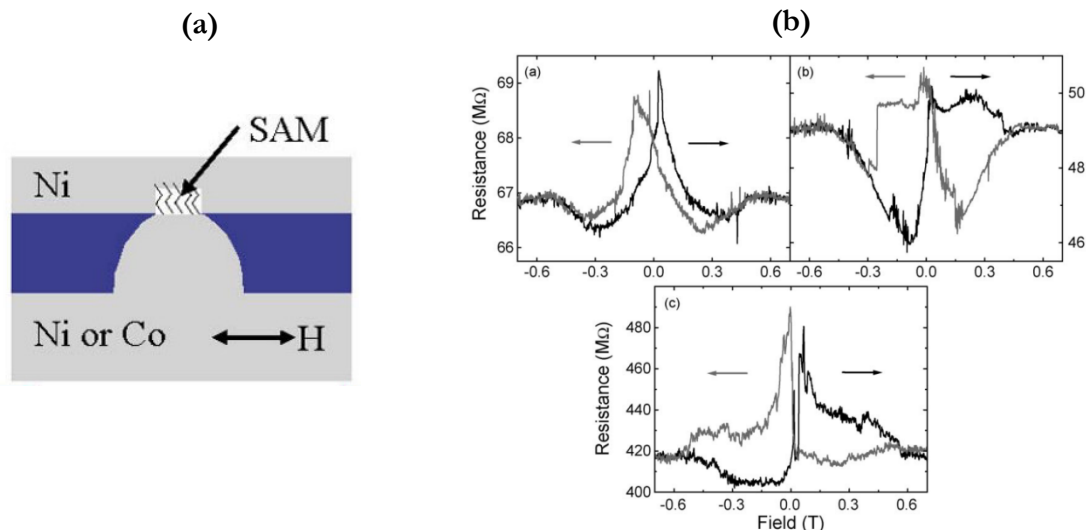


Figure 1.37 : (a) Représentation schématique des nanopores comprenant une monocouche d'octanethiols. Le balayage en champ magnétique s'effectue dans le plan des électrodes. (b) Courbes de magnétorésistance obtenues sur 3 jonctions à 4,2K et 10mV. Reproduit de ¹⁵⁶.

Les auteurs ont ainsi pu observer des signaux de TMR positifs dans deux jonctions sur trois, avec des signaux pouvant atteindre 16%, tandis que la troisième était caractérisée par des signaux de magnétorésistance négatifs atteignant -6%. Tous les signaux mesurés déclinaient rapidement avec l'augmentation de la tension de mesure et la température. Pour justifier cette dépendance ainsi que

la présence de TMR négative, les auteurs ont repris une explication qui avait déjà été avancée pour des jonctions tunnel inorganiques comprenant une barrière d'oxyde. Dans ce type de dispositifs, il a été proposé à plusieurs reprises¹⁷²⁻¹⁷⁵ que des défauts dans la barrière d'oxyde puissent agir comme des niveaux d'énergie localisés potentiellement résonants qui conduiraient à l'inversion du signe de la magnétorésistance, de manière analogue à un des cas limite du modèle de la spinterface. En ce qui concerne les travaux décrits ici, il n'est pas évident de savoir si ce niveau résonant provient de défauts dans la barrière, d'oxyde résiduel à l'interface ou d'un niveau moléculaire de la SAM.

Deux années plus tard, W. Wang et C.A. Richter ont publié une étude sur des systèmes très similaires, à savoir des jonctions Ni/octanethiol/Co¹⁷⁶. En plus des mesures de magnétorésistance, les auteurs ont réalisé des mesures d'IETS pour analyser les vibrations dans la barrière moléculaire : ces mesures sont visibles sur la Figure 1.38. L'IETS est une méthode que nous utiliserons durant ces travaux de thèse et que nous détaillerons au moment de présenter nos résultats dans la partie 4.2.3.

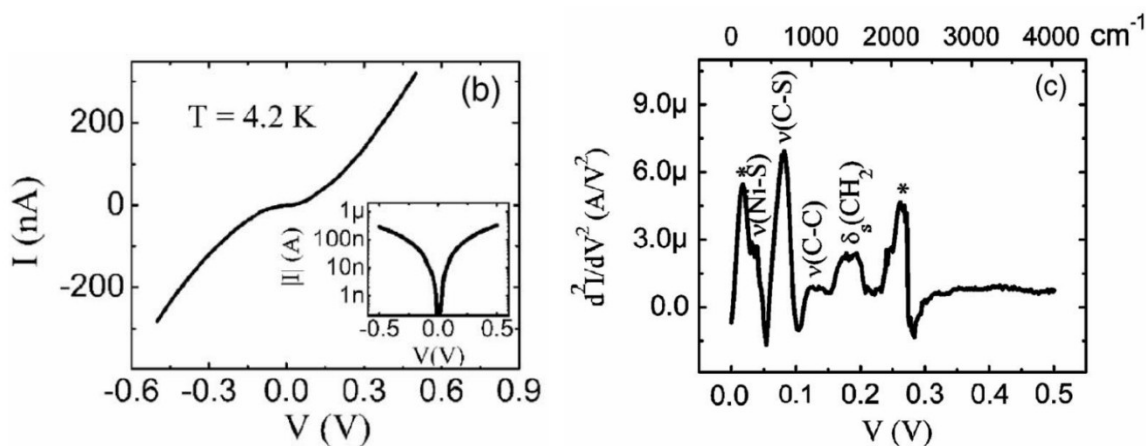


Figure 1.38 : A gauche, caractéristique $I(V)$ mesurée sur une jonction Ni/octanethiol/Co. A droite, spectre d'IETS réalisé sur le même type de jonction. Les pics visibles à des tensions données peuvent être attribués à des vibrations moléculaires. Le premier pic marqué d'un astérisque pourrait correspondre à un phonon du nickel, tandis que le second est attribué à la membrane de Si_3N_4 utilisée pour former les nanopores. Reproduit de ¹⁷⁶.

En constatant que les signaux de TMR décroissent rapidement à partir de 40mV, valeur à laquelle intervient la vibration associée à la liaison Ni-S, les auteurs ont proposé que ce soit cette vibration qui soit responsable de la décroissance de la TMR. Les vibrations peuvent en effet interagir de manière inélastique avec les électrons lors du passage du courant par effet tunnel, ce qui peut contribuer à augmenter localement la conductance et abaisser la valeur de la TMR¹⁷⁷.

En utilisant une SAM d'acide dodécylphosphonique (C_{12}P) greffée sur une électrode de LSMO, Galbiati *et al.*¹⁷⁸ ont pu s'affranchir des difficultés liées à l'oxydation de l'électrode inférieure. Ils ont ainsi pu mesurer des signaux de TMR dans des nanojonctions LSMO/ C_{12}P /Co, que nous montrons en Figure 1.39.

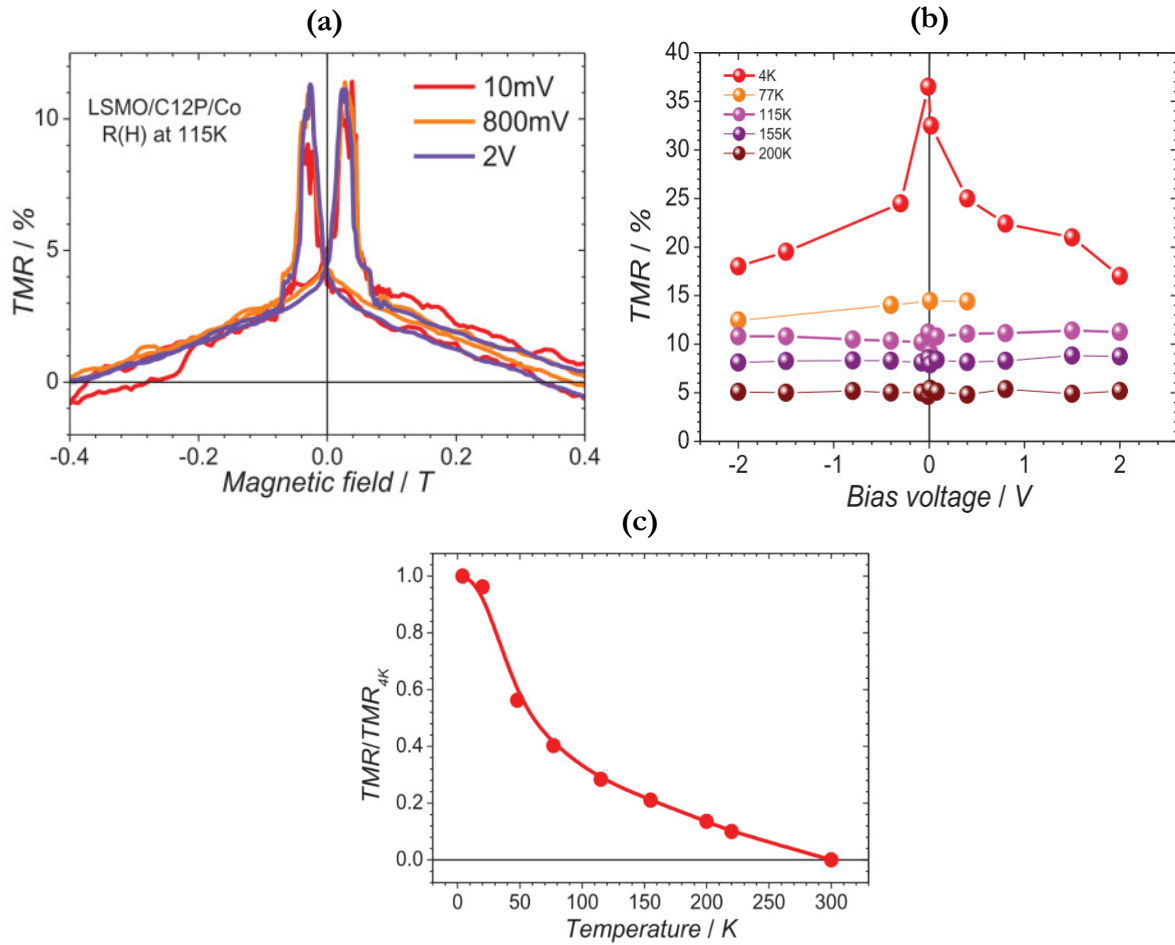


Figure 1.39 : (a) Exemple de courbes de magnétorésistances obtenues à 115K à des tensions croissantes jusqu'à 2V. (b) Valeurs de TMR obtenues pour des températures comprises entre 4 et 200K. (c) Evolution de la valeur de la TMR en fonction de la température, normalisée par la TMR à 4K. Reproduit de ¹⁷⁸.

Ce qui apparaît à travers ces graphes est tout d'abord l'extrême robustesse des signaux de TMR vis-à-vis de la tension appliquée. Sur la Figure 1.39(a), on constate que le signal ne décroît pas à 2V, valeur de tension très importante dans ce type de dispositif. A 4K, la valeur des signaux s'approche de 40%. L'importance et la robustesse des signaux peuvent dans ce cas être attribués d'une part à la forte polarisation en spin du LSMO, et possiblement d'autre part à des interfaces de bonne qualité formées par la barrière de C₁₂P. Si l'on s'intéresse à la dépendance en température visible sur la Figure 1.39(b), il est logique que la valeur de la magnétorésistance décroisse au fur et à mesure que l'on s'approche de la température de Curie du LSMO, à 350K environ. Ceci explique pourquoi le signal décline sur la Figure 1.39(c) jusqu'à devenir nul à température ambiante.

Concernant les MTJs dont la barrière est constituée d'alcane linéaires, les derniers résultats que nous présenterons sont ceux obtenus par S. Delprat durant ses travaux de thèse effectués au laboratoire¹⁷⁹. Celle-ci a fabriqué des dispositifs comprenant des alcanethiols de tailles croissantes (14, 16 et 18 carbones) entre une électrode de permalloy et une électrode de cobalt. Elle a pu obtenir des dispositifs présentant des caractéristiques I(V) bien définies à température ambiante, ce qui lui a permis de réaliser des ajustements à l'aide du modèle de Simmons pour déterminer la hauteur et

la largeur de barrière en fonction du nombre de carbones. Un tableau récapitulant les principaux résultats est présenté sur la Figure 1.40(a). En mesurant la résistance associée à chaque longueur de chaîne, on peut extraire le coefficient d'atténuation β estimé ici à $1,2\text{\AA}^{-1}$, valeur bien supérieure à celles qui sont répertoriées pour les barrières π -conjuguées.

(a)

Nombre de carbones	Épaisseur de barrière s (Å)	Hauteur de barrière φ_0 (eV)	Longueur de la molécule l (Å)
14	17	0,37	20,5-21,2
16	20	0,42	22,5-23,2
18	24	0,49	25,5-26,2

(b)

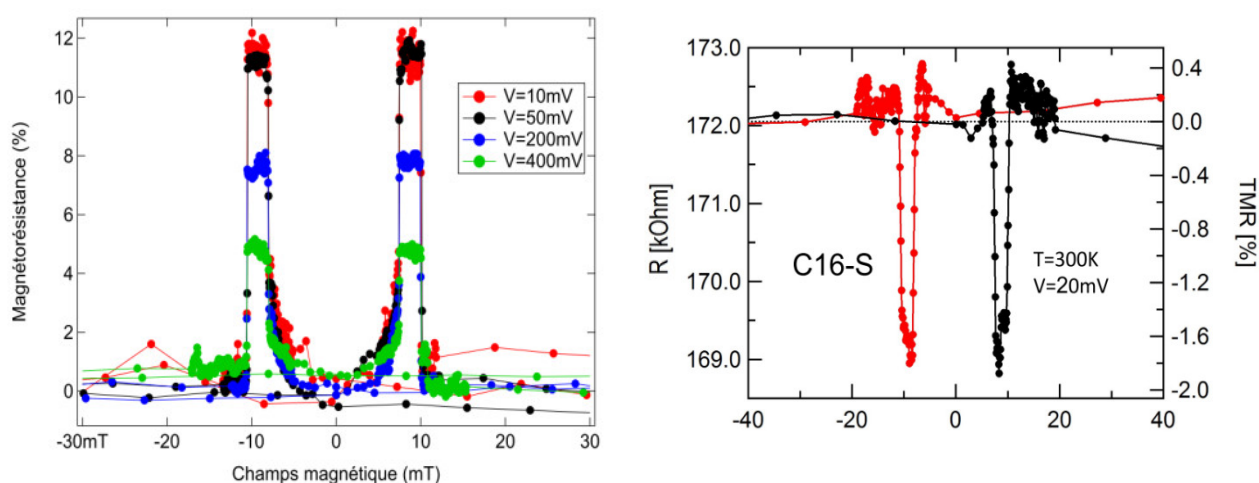


Figure 1.40 : (a) Tableau récapitulant l'épaisseur et la hauteur de barrière calculées avec le modèle de Simmons, ainsi que la longueur de la molécule, pour des jonctions à base de C14S, C16S et C18S. (b) Mesures de magnétorésistance effectuées sur deux jonctions à base de C16S. Sur le graphe de gauche on peut observer de la magnétorésistance positive à différentes tensions, tandis que le graphe de droite illustre un exemple de magnétorésistance négative. Reproduit de ¹⁷⁹.

En ce qui concerne le transport dépendant du spin, S. Delprat a réussi à obtenir de la magnétorésistance à température ambiante, avec des signaux de TMR atteignant 12%, ce qui n'avait jamais été réalisé dans des MTJs dont la barrière tunnel est constituée d'une SAM. Dans environ 60% des cas la TMR était de signe positif, le reste des jonctions présentant des comportements plus complexes, avec des signaux négatifs ou dont le signe s'inverse avec la tension. Quelques-uns de ces résultats sont visibles sur la Figure 1.40(b). Pour les expliquer, elle s'est appuyée sur des travaux théoriques de *Tielens et al.*¹⁸⁰ prévoyant, entre un groupement thiol et une couche d'or, l'existence de deux géométries de liaison, en fonction du site d'adsorption du soufre. Selon la géométrie de la liaison, le niveau moléculaire peut être éloigné du niveau de Fermi de l'or ou au contraire rapproché, ce qui modifie les couplages avec le métal. Il a alors été supposé qu'un comportement analogue pouvait être observé sur une surface de permalloy pour justifier les écarts entre le cas majoritaire et les autres.

Les MTJs comprenant des SAMs de molécules plus complexes sont quant à elles beaucoup moins documentées dans la littérature. Nous pouvons évoquer les travaux de *Yamada et al.*¹⁸¹, qui ne portent pas sur des MTJs à proprement parler mais sur des jonctions à cassure comprenant des électrodes de nickel, entre lesquelles est greffée une molécule unique de 1,4 benzène-dithiol. Deux de leurs mesures sont reproduites sur la Figure 1.41.

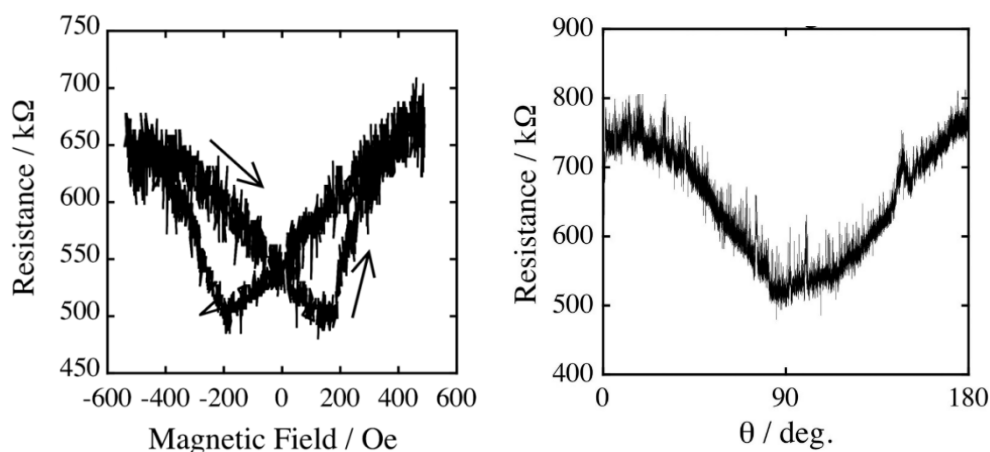


Figure 1.41 : *A gauche, mesure de TMR sur une jonction Ni/ benzène-dithiol/ Ni. A droite, courbe $R(\theta)$ mesurée à un champ magnétique de 1800 Oe. Reproduit de ¹⁸¹.*

Les auteurs ont ainsi pu mesurer de la magnétorésistance négative de l'ordre de 30% à basse température, ce qui indique qu'il est possible d'obtenir des signaux de MR sur des molécules comprenant des groupements π -conjugués. Ceci est cependant contrasté par l'amplitude de la magnétorésistance anisotrope qu'on peut voir à droite de la Figure 1.41. Celle-ci est de l'ordre de 30% et provient probablement de la forme des électrodes de nickel au sein de la jonction à cassure. Cette valeur étant similaire à celle du signal de MR de la figure de gauche, il est difficile d'affirmer s'il existe une composante de TMR dans ces signaux ou si ceux-ci proviennent majoritairement de l'anisotropie magnétique dans le dispositif.

1.5 Cadre de l'étude

Nous allons dans cette partie délimiter le cadre précis de ces travaux de thèse, en discutant du choix de la structure et des différents constituants de nos jonctions. Notre étude s'inscrivant dans la continuité directe de celle réalisée par S. Delprat, nous avons cherché à conserver les procédés de fabrication et la plupart des éléments des jonctions afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux obtenus précédemment sur des alcanes linéaires.

1.5.1 Choix de la structure des jonctions

L'objectif de cette étude est de réaliser des jonctions tunnel magnétiques dont la barrière tunnel est constituée d'une SAM. Etant donné que nous nous intéressons principalement aux interactions aux interfaces, il est nécessaire d'utiliser une structure permettant de faire varier indépendamment la nature des électrodes pour moduler ces interactions : c'est pourquoi nous avons choisi de réaliser des jonctions verticales. Comme nous l'avons montré dans la partie 1.4.1, peu de techniques usuelles de l'électronique moléculaire sont compatibles avec l'utilisation d'électrodes ferromagnétiques au sein de dispositifs verticaux. Ici, nous allons fabriquer des contacts en métallisant directement la SAM pour former l'électrode supérieure, par évaporation à faisceau électronique : pour diminuer les risques de formation de courts-circuits, il nous est donc nécessaire de réduire au maximum la taille des contacts. Ceci est d'autant plus vrai que les SAMs contenant des groupements aromatiques volumineux sont moins denses que celles à base d'alcanes¹⁰⁴.

En pratique, la diminution de la taille des jonctions peut se faire par deux méthodes de lithographie distinctes, la nanoindentation et la lithographie laser qui seront détaillées en partie 3.2. A l'aide de ces méthodes, on forme des nanocontacts dans une résine déposée sur l'électrode inférieure, les molécules sont greffées sur l'électrode au sein du nanocontact et métallisées par la suite, permettant l'obtention des dispositifs dont l'allure est représentée sur la Figure 1.42.

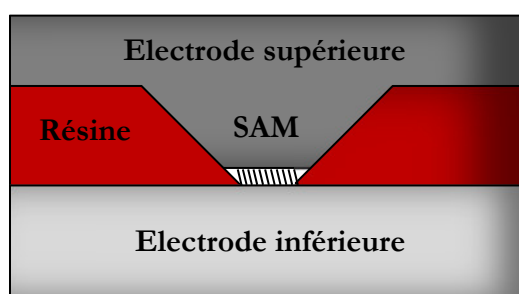


Figure 1.42 : Représentation schématique de la structure d'une de nos jonctions.

1.5.2 Choix des molécules

Alors que les études réalisées au laboratoire jusqu'ici s'étaient concentrées sur des jonctions comprenant des SAMs d'alcanes linéaires, l'objectif de ces travaux est d'utiliser des composés comprenant des fonctionnalités π -conjuguées. Comme nous l'avons montré dans la partie 1.3.5, ce type de molécule est caractérisé par des propriétés très différentes en termes de position des orbitales frontières et de transmission du courant tunnel : nous souhaitons donc étudier comment l'introduction de groupements aromatiques dans les barrières tunnel affecte le transport dépendant du spin dans nos jonctions. S'il s'avère que l'une des orbitales frontières est proche du niveau de Fermi, elle constituerait un niveau d'énergie localisé qui pourrait éventuellement devenir un niveau

résonant, ce qui affecterait grandement les propriétés de transport et de magnétorésistance dans les dispositifs.

Nous avons choisi d'utiliser les composés aromatiques parmi les plus simples et les plus documentés dans la littérature, les oligophényles, qui sont un enchainement d'unités de benzène connectées par des liaisons simples. Nous avons utilisé des molécules comprenant une à trois unités de benzène pour faire varier l'épaisseur de barrière. En ce qui concerne le groupement d'accroche, celui-ci est un thiol puisque nous cherchons à greffer les SAMs sur des électrodes métalliques. Enfin, le groupe terminal est lui aussi constitué d'un thiol, les oligophényles dithiols étant beaucoup plus disponibles commercialement que leurs équivalents monothiols. Ceci est un avantage puisque certains travaux montrent que des atomes de soufre à l'extrémité supérieure d'une SAM peuvent capter partiellement les atomes de métal déposés lors de l'évaporation, et ainsi réduire les risques de formation de courts-circuits¹⁸². Les 3 molécules utilisées sont représentées sur la Figure 1.43.

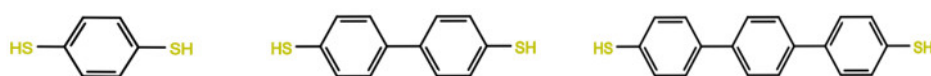


Figure 1.43 : Représentation des 3 molécules utilisées dans les jonctions présentées dans ces travaux de thèse. De gauche à droite, le benzène-1,4-dithiol, le biphenyl-4,4'-dithiol et le p-terphenyl-4,4''-dithiol.

Enfin, nous avons utilisé de manière préliminaire des molécules plus complexes pour ouvrir la voie vers la fabrication de dispositifs multifonctionnels, ce qui sera l'objet du chapitre 6. Nous avons préféré décrire ces molécules dans la partie dédiée.

1.5.3 Choix des électrodes

Etant donné que l'un des objectifs principaux de ces travaux de thèse est d'étudier le transport dépendant du spin dans des barrières d'oligophényles et de le comparer à celui ayant été mesuré dans des alcanes linéaires, nous avons utilisé le même jeu d'électrodes que celui qu'avait choisi S. Delprat dans ses travaux de thèse. Nous pouvons rappeler ce qui avait motivé le choix de ces électrodes en présentant les caractéristiques magnétiques de quelques métaux de transition et d'un alliage dans le Tableau 1.2.

Matériau	Co	Fe	Ni	Permalloy (Ni _{0,8} Fe _{0,2})
Température de Curie (K)	1390	1040	630	650
Champ coercitif (Oe)	300-500	50-100	<50	<10
Coeff magnétostrictif (x10 ⁶)	≈ -60	≈ -10	≈ -40	≈ 0

Tableau 1.2 : Propriétés magnétiques de quelques matériaux ferromagnétiques. Ce type de grandeur pouvant varier notablement en fonction de la cristallinité du matériau et des conditions de mesure, ces valeurs sont à considérer comme des ordres de grandeur. Les températures de Curie sont issues de ¹⁸³. Pour essayer d'avoir des valeurs comparables, les champs coercitifs présentés ici ont été mesurés dans le plan de couches minces de 20-30nm déposées par évaporation, à l'exception du permalloy déposé par pulvérisation cathodique ¹⁸⁴⁻¹⁸⁷. Les coefficients de magnétostriction ont été mesurés sur des matériaux polycristallins ^{188,189}.

Comme on peut le constater, tous ces matériaux ont une température de Curie largement supérieure à 300K, ce qui indique que leurs propriétés magnétiques ne sont pas atténuées à température ambiante et qu'il est donc théoriquement possible de mesurer de la TMR dans ces conditions. En ce qui concerne l'électrode inférieure, formée par pulvérisation cathodique, celle-ci doit avoir une bonne affinité avec les thiols pour former des SAMs denses et bien ordonnées. La formation de SAMs sur du nickel est quelque peu documentée dans la littérature ^{117,190-192}, mais nous lui avons préféré le permalloy, en raison de son faible coefficient magnétostrictif, ce qui limite les contraintes mécaniques imposées dans les jonctions lors de l'application d'un champ magnétique. Pour l'électrode supérieure, réalisée par évaporation à faisceau électronique, le cobalt a été choisi en raison de la longue expérience qu'ont acquise les membres du laboratoire sur ce matériau. L'association permalloy-cobalt a pour intérêt de présenter les champs coercitifs les plus éloignés, ce qui élargit la gamme de champ magnétique associée à l'état antiparallèle, facilitant sa détection. Notons enfin que grâce à la structure verticale de nos dispositifs, il nous est possible de remplacer indépendamment l'une ou l'autre des électrodes ferromagnétiques par un autre élément, tel qu'un métal non ferromagnétique, pour ne sonder que les effets associés à une interface donnée.

Dans la seconde moitié de ce chapitre introductif, nous avons dressé un bref historique de la spintronique organique et de ses évolutions, qui ont abouti au développement du modèle de la spinterface. Nous nous sommes penchés plus en détail sur la spintronique moléculaire à travers l'utilisation de monocouches auto-assemblées en tant que barrières tunnel. Après avoir exposé quelques obstacles technologiques qu'il s'agit de surmonter pour parvenir à fabriquer des jonctions tunnel avec des SAMs, nous avons réalisé un état de l'art des études existantes sur ce type de dispositifs, tant en termes de transport simple que de transport dépendant du spin. Nous avons alors délimité le cadre de ces travaux de thèse, en discutant du choix de la structure de nos jonctions tunnel magnétiques et de leurs différents constituants.

1. Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Eitenne, P., Creuzet, G., Friederich, A. & Chazelas, J. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472–2475 (1988).
2. Binasch, G., Grünberg, P., Saurenbach, F. & Zinn, W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B* **39**, 4828–4830 (1989).
3. M. Julliere. Tunneling Between Ferromagnetic Films. *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975).
4. Moodera, J. S., Kinder, L. R., Wong, T. M. & Meservey, R. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273–3276 (1995).
5. Aviram, A. & Ratner, M. A. Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277–283 (1974).
6. Wickman, H. H., Trozzolo, A. M., Williams, H. J., Hull, G. W. & Merritt, F. R. Spin-3/2 iron ferromagnet: Its Mössbauer and magnetic properties. *Phys. Rev.* **155**, 563–566 (1967).
7. Dediu, V. A., Murgia, M., Maticotta, F. C., Taliani, C. & Barbanera, S. Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor. *Solid State Commun.* **122**, 181–184 (2002).
8. Ling, H., Liu, S., Zheng, Z. & Yan, F. Organic Flexible Electronics. *Small Methods* **2**, 1800070 (2018).
9. Wang, Y., Sun, L., Wang, C., Yang, F., Ren, X., Zhang, X., Dong, H. & Hu, W. Organic crystalline materials in flexible electronics. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 1492–1530 (2019).
10. Yokota, T., Zalar, P., Kaltenbrunner, M., Jinno, H., Matsuhisa, N., Kitanosako, H., Tachibana, Y., Yukita, W., Koizumi, M. & Someya, T. Ultraflexible organic photonic skin. *Sci. Adv.* **2**, 1–9 (2016).
11. Komatsu, R., Sasabe, H. & Kido, J. Recent progress of pyrimidine derivatives for high-performance organic light-emitting devices. *J. Photonics Energy* **8**, 1 (2018).
12. Turkoglu, G., Cinar, M. E. & Ozturk, T. Triarylborane-based materials for OLED applications. *Molecules* **22**, 1522 (2017).
13. Lee, J. H., Chen, C. H., Lee, P. H., Lin, H. Y., Leung, M. K., Chiu, T. L. & Lin, C. F. Blue organic light-emitting diodes: Current status, challenges, and future outlook. *J. Mater. Chem. C* **7**, 5874–5888 (2019).
14. Gómez-Bombarelli, R. *et al.* Design of efficient molecular organic light-emitting diodes by a high-throughput virtual screening and experimental approach. *Nat. Mater.* **15**, 1120–1127 (2016).
15. Zhang, J. L., Zhong, J. Q., Lin, J. D., Hu, W. P., Wu, K., Xu, G. Q., Wee, A. T. S. & Chen, W. Towards single molecule switches. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2998–3022 (2015).
16. Irie, M., Fukaminato, T., Matsuda, K. & Kobatake, S. Photochromism of diarylethene molecules and crystals: Memories, switches, and actuators. *Chemical Reviews* **114**, 12174–12277 (2014).
17. Pu, S. Z., Sun, Q., Fan, C. Bin, Wang, R. J. & Liu, G. Recent advances in diarylethene-based multi-responsive molecular switches. *J. Mater. Chem. C* **4**, 3075–3093 (2016).
18. Fukaminato, T., Ishida, S. & Métivier, R. Photochromic fluorophores at the molecular and nanoparticle levels: fundamentals and applications of diarylethenes. *NPG Asia Mater.* **10**, 859–881 (2018).
19. Real, J. A., Gaspar, A. B., Niel, V. & Muñoz, M. C. Communication between iron(II) building blocks in cooperative spin transition phenomena. *Coord. Chem. Rev.* **236**, 121–141 (2003).
20. Real, J. A., Gaspar, A. B. & Carmen Muñoz, M. Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials. *Dalt. Trans.* **12**, 2062–2079 (2005).

21. Bousseksou, A., Molnár, G., Salmon, L. & Nicolazzi, W. Molecular spin crossover phenomenon: Recent achievements and prospects. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3313–3335 (2011).
22. Barraud, C. Spintronique moléculaire : rôle des interfaces dans le transport du spin. (Université Paris-Sud, 2011).
23. Boulas, C., Davidovits, J. V., Rondelez, F. & Vuillaume, D. Suppression of charge carrier tunneling through organic self-assembled monolayers. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4797–4800 (1996).
24. Anderson, P. W. & Lee, P. A. Remarks On Giant Conductivity In TTF-TCNQ. *Solid State Commun.* **13**, 595–598 (1973).
25. Kim, Y. H., Sachse, C., Machala, M. L., May, C., Müller-Meskamp, L. & Leo, K. Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 1076–1081 (2011).
26. Brédas, J. L., Beljonne, D., Coropceanu, V. & Cornil, J. Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture. *Chem. Rev.* **104**, 4971–5003 (2004).
27. Coropceanu, V., Cornil, J., Demetrio, A., Filho, S., Olivier, Y., Silbey, R. & Bre, J. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.* **107**, 926–952 (2007).
28. Galbiati, M. Molecular Spintronics : from Organic Semiconductors to Self-Assembled Monolayers. (Université Paris-Sud, 2014).
29. McCreery, R. L. Molecular electronic junctions. *Chem. Mater.* **16**, 4477–4496 (2004).
30. Simmons, J. G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *J. Appl. Phys.* **34**, 1793–1803 (1963).
31. Holmlin, R. E., Haag, R., Chabinyc, M. L., Ismagilov, R. F., Cohen, A. E., Terfort, A., Rampi, M. A. & Whitesides, G. M. Electron transport through thin organic films in metal-insulator-metal junctions based on self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5075–5085 (2001).
32. Rampi, M. A. & Whitesides, G. M. A versatile experimental approach for understanding electron transport through organic materials. *Chem. Phys.* **281**, 373–391 (2002).
33. Karthäuser, S. Control of molecule-based transport for future molecular devices. *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 013001 (2011).
34. Heimel, G. & Brédas, J. L. Molecular electronics: Reflections on charge transport. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 230–231 (2013).
35. Akkerman, H. B., Naber, R. C. G., Jongbloed, B., Van Hal, P. A., Blom, P. W. M., De Leeuw, D. M. & De Boer, B. Electron tunneling through alkanedithiol self-assembled monolayers in large-area molecular junctions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **104**, 11161–11166 (2007).
36. Harman, A. K., Ninomiya, S. & Adachi, S. Optical constants of sapphire (α -Al₂O₃) single crystals. *J. Appl. Phys.* **76**, 8032–8036 (1994).
37. Landauer, R. Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction. *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223–231 (1957).
38. Cuevas, J. C. & Scheer, E. *Molecular electronics - An introduction to theory and experiment*. (World Scientific Publishing Co., 2010). doi:10.1142/9789814282598_0013
39. Umesh, S. & Mittal, S. A survey of spintronic architectures for processing-in-memory and neural networks. *J. Syst. Archit.* **97**, 349–372 (2018).

40. Coey, J. M. D. Materials for Spin Electronics. in *Spin Electronics* 277–297 (Springer Berlin Heidelberg, 2001). doi:10.1007/3-540-45258-3_12
41. Meservey, R. & Tedrow, P. M. Spin-polarized electron tunneling. *Phys. Rep.* **238**, 173–243 (1994).
42. Miyazaki, T. & Tezuka, N. Spin polarized tunneling in ferromagnet/insulator/ferromagnet junctions. *J. Magn. Magn. Mater.* **151**, 403–410 (1995).
43. Wang, D., Nordman, C., Daughton, J. M., Qian, Z., Fink, J., Wang, D., Nordman, C., Daughton, J. M., Qian, Z. & Fink, J. 70% TMR at Room Temperature for SDT Sandwich Junctions With CoFeB as Free and Reference Layers. *IEEE Trans. Magn.* **40**, 2269–2271 (2004).
44. De Teresa, J. M., Barthélémy, A., Fert, A., Contour, J. P., Montaigne, F. & Seneor, P. Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions. *Science* (80-.). **286**, 507–509 (1999).
45. Ikeda, S., Hayakawa, J., Ashizawa, Y., Lee, Y. M., Miura, K., Hasegawa, H., Tsunoda, M., Matsukura, F. & Ohno, H. Tunnel magnetoresistance of 604% at 300 K by suppression of Ta diffusion in CoFeBMgOCoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 1–4 (2008).
46. Palmstrøm, C. Epitaxial Heusler alloys: New materials for semiconductor spintronics. *MRS Bull.* **28**, 725–728 (2003).
47. Hirohata, A., Sagar, J., Fleet, L. R. & Parkin, S. S. P. Heusler Alloy films for spintronic devices. in *Springer Series in Materials Science* **222**, 219–248 (Springer, Cham, 2016).
48. A. P. Ramirez. Colossal Magnetoresistance. *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
49. Park, J. H., Vescovo, E., Kim, H. J., Kwon, C., Ramesh, R. & Venkatesan, T. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature* **392**, 794–796 (1998).
50. Garcia, V., Bibes, M., Barthélémy, A., Bowen, M., Jacquet, E., Contour, J. P. & Fert, A. Temperature dependence of the interfacial spin polarization of La₂/3Sr₁/3MnO₃. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**, 1–4 (2004).
51. Hao, X., Moodera, J. S. & Meservey, R. Spin-filter effect of ferromagnetic europium sulfide tunnel barriers. *Phys. Rev. B* **42**, 8235–8243 (1990).
52. Leclair, P., Ha, J. K., Swagten, H. J. M., Kohlhepp, J. T., Van De Vin, C. H. & De Jonge, W. J. M. Large magnetoresistance using hybrid spin filter devices. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 625–627 (2002).
53. Zhang, S., Levy, P. M., Marley, A. C. & Parkin, S. S. P. Quenching of Magnetoresistance by Hot Electrons in Magnetic Tunnel Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3744–3747 (1997).
54. Bratkovsky, A. M. Assisted tunneling in ferromagnetic junctions and half-metallic oxides. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2334–2336 (1998).
55. Gould, C., Rüster, C., Jungwirth, T., Girgis, E., Schott, G. M., Giraud, R., Brunner, K., Schmidt, G. & Molenkamp, L. W. Tunneling anisotropic magnetoresistance: A spin-valve-like tunnel magnetoresistance using a single magnetic layer. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 1–4 (2004).
56. Moser, J., Matos-Abiague, A., Schuh, D., Wegscheider, W., Fabian, J. & Weiss, D. Tunneling anisotropic magnetoresistance and spin-orbit coupling in Fe/GaAs/Au tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 1–4 (2007).
57. Rüster, C., Gould, C., Jungwirth, T., Sinova, J., Schott, G. M., Giraud, R., Brunner, K., Schmidt, G. & Molenkamp, L. W. Very large tunneling anisotropic magnetoresistance of a (Ga, Mn)As/GaAs/(Ga, Mn)As stack. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 1–4 (2005).

58. Gao, L., Jiang, X., Yang, S. H., Burton, J. D., Tsymbal, E. Y. & Parkin, S. S. P. Bias voltage dependence of tunneling anisotropic magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with MgO and Al₂O₃ tunnel barriers. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 1–4 (2007).
59. Burton, J. D., Sabirianov, R. F., Velez, J. P., Mryasov, O. N. & Tsymbal, E. Y. Effect of tip resonances on tunneling anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic metal break-junctions: A first-principles study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **76**, 1–6 (2007).
60. Hafeez, H. Y., Ndikilar, C. E., Adamu, B. I. & Sa’Adu, I. Spin-flip scattering of a half spin particle by a magnetic impurity in one dimension. *AIP Adv.* **6**, 055117 (2016).
61. Sanvito, S. Molecular Spintronics. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3336–3355 (2011).
62. Kepler, R. G., Beeson, P. M., Jacobs, S. J., Anderson, R. A., Sinclair, M. B., Valencia, V. S. & Cahill, P. A. Electron and hole mobility in tris (8-hydroxyquinolinolato-N1,O8) aluminum. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3618–3620 (1995).
63. Yuan, Y., Giri, G., Ayzner, A. L., Zoombelt, A. P., Mannsfeld, S. C. B., Chen, J., Nordlund, D., Toney, M. F., Huang, J. & Bao, Z. Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method. *Nat. Commun.* **5**, 1–9 (2014).
64. Yao, Y., Dong, H. & Hu, W. Charge Transport in Organic and Polymeric Semiconductors for Flexible and Stretchable Devices. *Adv. Mater.* **28**, 4513–4523 (2016).
65. Dlubak, B., Martin, M. B., Deranlot, C., Servet, B., Xavier, S., Mattana, R., Sprinkle, M., Berger, C., De Heer, W. A., Petroff, F., Anane, A., Seneor, P. & Fert, A. Highly efficient spin transport in epitaxial graphene on SiC. *Nat. Phys.* **8**, 557–561 (2012).
66. Fitzsimmons, M. R., Silva, T. J. & Crawford, T. M. Surface oxidation of Permalloy thin films. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, 1–7 (2006).
67. Salou, M., Lescop, B., Rioual, S., Lebon, A., Youssef, J. Ben & Rouvellou, B. Initial oxidation of polycrystalline Permalloy surface. *Surf. Sci.* **602**, 2901–2906 (2008).
68. Brundle, C. R., Chuang, T. J. & Rice, D. W. X-ray photoemission study of the interaction of oxygen and air with clean cobalt surfaces. *Surf. Sci.* **60**, 286–300 (1976).
69. Blobner, F., Abufager, P. N., Han, R., Bauer, J., Duncan, D. A., Maurer, R. J., Reuter, K., Feulner, P. & Allegretti, F. Thiolate-Bonded Self-Assembled Monolayers on Ni(111): Bonding Strength, Structure, and Stability. *J. Phys. Chem. C* **119**, 15455–15468 (2015).
70. Campiglio, P., Breitwieser, R., Repain, V., Guitteny, S., Chacon, C., Bellec, A., Lagoute, J., Girard, Y., Rousset, S., Sassella, A., Imam, M. & Narasimhan, S. Change of cobalt magnetic anisotropy and spin polarization with alkanethiolates self-assembled monolayers. *New J. Phys.* **17**, 063022 (2015).
71. Atodiresei, N., Brede, J., Lazić, P., Caciuc, V., Hoffmann, G., Wiesendanger, R. & Blügel, S. Design of the local spin polarization at the organic-ferromagnetic interface. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 1–4 (2010).
72. Kawahara, S. L., Lagoute, J., Repain, V., Chacon, C., Girard, Y., Rousset, S., Smogunov, A. & Barreateau, C. Large magnetoresistance through a single molecule due to a spin-split hybridized orbital. *Nano Lett.* **12**, 4558–4563 (2012).
73. Schmaus, S., Bagrets, A., Nahas, Y., Yamada, T. K., Bork, A., Bowen, M., Beaurepaire, E., Evers, F. & Wulfschkel, W. Giant magnetoresistance through a single molecule. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 185–189 (2011).
74. Galbiati, M., Tatay, S., Delprat, S., Barraud, C., Cros, V., Jacquet, E., Coloma, F., Choueikani, F., Otero, E., Ohresser, P., Haag, N., Cinchetti, M., Aeschlimann, M., Seneor, P., Mattana, R. &

- Petroff, F. Influence of alkylphosphonic acid grafting on the electronic and magnetic properties of La 2/3 Sr 1/3 MnO 3 surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **353**, 24–28 (2015).
75. Tatay, S., Barraud, C., Galbiati, M., Seneor, P., Mattana, R., Bouzehouane, K., Deranlot, C., Jacquet, E., Forment-Aliaga, A., Jegou, P., Fert, A. & Petroff, F. Self-assembled monolayer-functionalized half-metallic manganite for molecular spintronics. *ACS Nano* **6**, 8753–8757 (2012).
76. Xiong, Z. H., Wu, D., Vardeny, Z. V. & Shi, J. Giant magnetoresistance in organic spin-valves. *Nature* **427**, 821–824 (2004).
77. Gobbi, M., Golmar, F., Llopis, R., Casanova, F. & Hueso, L. E. Room-temperature spin transport in C60-based spin valves. *Adv. Mater.* **23**, 1609–1613 (2011).
78. Sun, X., Gobbi, M., Bedoya-Pinto, A., Txoperena, O., Golmar, F., Llopis, R., Chuvilin, A., Casanova, F. & Hueso, L. E. Room-temperature air-stable spin transport in bathocuproine-based spin valves. *Nat. Commun.* **4**, 1–7 (2013).
79. Bedoya-Pinto, A., Prima-García, H., Casanova, F., Coronado, E. & Hueso, L. E. Spin-Polarized Hopping Transport in Magnetically Tunable Rare-Earth Quinolines. *Adv. Electron. Mater.* **1**, 1–8 (2015).
80. Santos, T. S., Lee, J. S., Migdal, P., Lekshmi, I. C., Satpati, B. & Moodera, J. S. Room-temperature tunnel magnetoresistance and spin-polarized tunneling through an organic semiconductor barrier. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 3–6 (2007).
81. Schoonus, J. J. H. M., Lumens, P. G. E., Wagemans, W., Kohlhepp, J. T., Bobbert, P. A., Swagten, H. J. M. & Koopmans, B. Magnetoresistance in hybrid organic spin valves at the onset of multiple-step tunneling. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 1–4 (2009).
82. Sun, D., Yin, L., Sun, C., Guo, H., Gai, Z., Zhang, X. G., Ward, T. Z., Cheng, Z. & Shen, J. Giant Magnetoresistance in Organic Spin Valves. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 1–4 (2010).
83. Xu, W., Szulczewski, G. J., Leclair, P., Navarrete, I., Schad, R., Miao, G., Guo, H. & Gupta, A. Tunneling magnetoresistance observed in La_{0.67} Sr_{0.33} Mn O₃ /organic molecule/Co junctions. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 1–4 (2007).
84. Vinzelberg, H., Schumann, J., Elefant, D., Gangineni, R. B., Thomas, J. & Büchner, B. Low temperature tunneling magnetoresistance on (La,Sr) Mn O₃ Co junctions with organic spacer layers. *J. Appl. Phys.* **103**, (2008).
85. Vázquez, H., Oszwaldowski, R., Pou, P., Ortega, J., Pérez, R., Flores, F. & Kahn, A. Dipole formation at metal/PTCDA interfaces: Role of the Charge Neutrality Level. *Europhys. Lett.* **65**, 802–808 (2004).
86. Perrin, M. L., Verzijl, C. J. O., Martin, C. A., Shaikh, A. J., Elkema, R., Van Esch, J. H., Van Ruitenbeek, J. M., Thijssen, J. M., Van Der Zant, H. S. J. & Dulić, D. Large tunable image-charge effects in single-molecule junctions. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 282–287 (2013).
87. Barraud, C., Seneor, P., Mattana, R., Fusil, S., Bouzehouane, K., Deranlot, C., Graziosi, P., Hueso, L., Bergenti, I., Dediu, V., Petroff, F. & Fert, A. Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors. *Nat. Phys.* **6**, 615–620 (2010).
88. Galbiati, M., Tatay, S., Barraud, C., Dediu, A. V., Petroff, F., Mattana, R. & Seneor, P. Spinterface: Crafting spintronics at the molecular scale. *MRS Bulletin* **39**, 602–607 (2014).
89. Delprat, S., Galbiati, M., Tatay, S., Quinard, B., Barraud, C., Petroff, F., Seneor, P. & Mattana, R. Molecular spintronics: The role of spin-dependent hybridization. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 473001 (2018).

90. Sanvito, S. Molecular spintronics: The rise of spinterface science. *Nat. Phys.* **6**, 562–564 (2010).
91. Droghetti, A., Steil, S., Großmann, N., Haag, N., Zhang, H., Willis, M., Gillin, W. P., Drew, A. J., Aeschlimann, M., Sanvito, S. & Cinchetti, M. Electronic and magnetic properties of the interface between metal-quinoline molecules and cobalt. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **89**, 1–10 (2014).
92. Sanvito, S. Molecular spintronics: The rise of spinterface science. *Nat. Phys.* **6**, 562–564 (2010).
93. Bedoya-Pinto, A., Miralles, S. G., Vélez, S., Atxabal, A., Gargiani, P., Valvidares, M., Casanova, F., Coronado, E. & Hueso, L. E. Interface-Assisted Sign Inversion of Magnetoresistance in Spin Valves Based on Novel Lanthanide Quinoline Molecules. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1–9 (2018).
94. Cinchetti, M., Dediu, V. A. & Hueso, L. E. Activating the molecular spinterface. *Nat. Publ. Gr.* **16**, 507–515 (2017).
95. Sun, X., Bedoya-Pinto, A., Mao, Z., Gobbi, M., Yan, W., Guo, Y., Atxabal, A., Llopis, R., Yu, G., Liu, Y., Chuvilin, A., Casanova, F. & Hueso, L. E. Active Morphology Control for Concomitant Long Distance Spin Transport and Photoresponse in a Single Organic Device. *Adv. Mater.* **28**, 2609–2615 (2016).
96. Grünewald, M., Wahler, M., Schumann, F., Michelfeit, M., Gould, C., Schmidt, R., Würthner, F., Schmidt, G. & Molenkamp, L. W. Tunneling anisotropic magnetoresistance in organic spin valves. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 1–5 (2011).
97. Grünewald, M., Homonnay, N., Kleinlein, J. & Schmidt, G. Voltage-controlled oxide barriers in organic/hybrid spin valves based on tunneling anisotropic magnetoresistance. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **90**, 1–14 (2014).
98. Barraud, C., Bouzehouane, K., Deranlot, C., Fusil, S., Jabbar, H., Arabski, J., Rakshit, R., Kim, D. J., Kieber, C., Boukari, S., Bowen, M., Beaupaire, E., Seneor, P., Mattana, R. & Petroff, F. Unidirectional Spin-Dependent Molecule-Ferromagnet Hybridized States Anisotropy in Cobalt Phthalocyanine Based Magnetic Tunnel Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 1–5 (2015).
99. Barraud, C., Bouzehouane, K., Deranlot, C., Kim, D. J., Rakshit, R., Shi, S., Arabski, J., Bowen, M., Beaupaire, E., Boukari, S., Petroff, F., Seneor, P. & Mattana, R. Phthalocyanine based molecular spintronic devices. *Dalt. Trans.* **45**, 16694–16699 (2016).
100. Wang, K., Strambini, E., Sanderink, J. G. M., Bolhuis, T., Van Der Wiel, W. G. & De Jong, M. P. Effect of Orbital Hybridization on Spin-Polarized Tunneling across Co/C60 Interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 28349–28356 (2016).
101. Kamiya, T., Miyahara, C. & Tada, H. Large tunneling anisotropic magnetoresistance in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/pentacene/Cu structures prepared on SrTiO₃ (110) substrates. *Appl. Phys. Lett.* **110**, 0–4 (2017).
102. Galceran, R., Balcells, L., Pomar, A., Konstantinović, Z., Bagués, N., Sandiumenge, F. & Martínez, B. Tunneling anisotropic magnetoresistance in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃/LaAlO₃/Pt tunnel junctions. *AIP Adv.* **6**, 1–9 (2016).
103. Ulman, A. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev.* **96**, 1533–1554 (1996).
104. Vericat, C., Vela, M. E., Benitez, G., Carro, P. & Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: New challenges for a well-known system. *Chemical Society Reviews* **39**, 1805–1834 (2010).
105. Vericat, C., Vela, M. E., Corthey, G., Pensa, E., Cortés, E., Fonticelli, M. H., Ibañez, F., Benitez, G. E., Carro, P. & Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiolates on metals: A review

- article on sulfur-metal chemistry and surface structures. *RSC Advances* **4**, 27730–27754 (2014).
106. Shimazu, K., Sato, Y., Yagi, I. & Uosaki, K. Packing State and Stability of Self-Assembled Monolayers of 11-Ferrocenyl-1-undecanethiol on Platinum Electrodes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 863–865 (1994).
 107. Cheng, L., Yang, J., Yao, Y., Price, D. W., Dirk, S. M. & Tour, J. M. Comparative Study of Electrochemically Directed Assembly versus Conventional Self-Assembly of Thioacetyl-Terminated Oligo(phenylene ethynylene)s on Gold and Platinum Surfaces. *Langmuir* **20**, 1335–1341 (2004).
 108. Chabiniy, M. L., Love, J. C., Thywissen, J. H., Cervelli, F., Prentiss, M. G. & Whitesides, G. M. Self-assembled monolayers exposed to metastable argon beams undergo thiol exchange reactions. *Langmuir* **19**, 2201–2205 (2003).
 109. Laibinis, P. E. & Whitesides, G. M. ω -Terminated Alkanethiolate Monolayers on Surfaces of Copper, Silver, and Gold Have Similar Wettabilities. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1990–1995 (1992).
 110. Ihs, A. & Liedberg, B. Infrared Study of Ethyl and Octyl Xanthate Ions Adsorbed on Metallic and Sulfidized Copper and Silver Surfaces. *Langmuir* **10**, 734–740 (1994).
 111. Gu, Y., Lin, Z., Butera, R. A., Smentkowski, V. S. & Waldeck, D. H. Preparation of Self-Assembled Monolayers on InP. *Langmuir* **11**, 1849–1851 (1995).
 112. Sheen, C. W., Shi, J. X., Martensson, J., Parikh, A. N. & Allara, D. L. A New Class of Organized Self-Assembled Monolayers: Alkane Thiols on GaAs(100). *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1514–1515 (1992).
 113. Hoertz, P. G., Niskala, J. R., Dai, P., Black, H. T. & You, W. Comprehensive investigation of self-assembled monolayer formation on ferromagnetic thin film surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9763–9772 (2008).
 114. Devillers, S., Hennart, A., Delhalle, J. & Mekhalif, Z. 1-Dodecanethiol Self-Assembled Monolayers on Cobalt. *Langmuir* **27**, 14849–14860 (2011).
 115. Mekhalif, Z., Riga, J., Pireaux, J.-J. & Delhalle, J. Self-Assembled Monolayers of n -Dodecanethiol on Electrochemically Modified Polycrystalline Nickel Surfaces. *Langmuir* **13**, 2285–2290 (1997).
 116. Mekhalif, Z., Delhalle, J., Pireaux, J. J., Noël, S., Houzé, F. & Boyer, L. Surface modifications of nickel substrates with self-assembled monolayers of alkanethiols for electrical contact applications. *Surf. Coatings Technol.* **100–101**, 463–468 (1998).
 117. Mekhalif, Z., Riga, J., Pireaux, J.-J. & Delhalle, J. Self-Assembled Monolayers of n -Dodecanethiol on Electrochemically Modified Polycrystalline Nickel Surfaces . *Langmuir* **13**, 2285–2290 (2002).
 118. Muskal, N. & Mandler, D. Thiol self-assembled monolayers on mercury surfaces: The adsorption and electrochemistry of ω -mercaptoalkanoic acids. *Electrochim. Acta* **45**, 537–548 (1999).
 119. Adaligil, E., Shon, Y. S. & Slowinski, K. Effect of headgroup on electrical conductivity of self-assembled monolayers on mercury: N-alkanethiols versus N-alkaneselenols. *Langmuir* **26**, 1570–1571 (2010).
 120. Zhang, T., Cheng, Z., Wang, Y., Li, Z., Wang, C., Li, Y. & Fang, Y. Self-assembled 1-octadecanethiol monolayers on graphene for mercury detection. *Nano Lett.* **10**, 4738–4741 (2010).
 121. Hanson, E. L., Schwartz, J., Nickel, B., Koch, N. & Danisman, M. F. Bonding Self-Assembled, Compact Organophosphonate Monolayers to the Native Oxide Surface of Silicon. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 16074–16080 (2003).

122. Hanson, E. L., Guo, J., Koch, N., Schwartz, J. & Bernasek, S. L. Advanced surface modification of indium tin oxide for improved charge injection in organic devices. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10058–10062 (2005).
123. Gawalt, E. S., Avaltroni, M. J., Koch, N. & Schwartz, J. Self-assembly and bonding of alkanephosphonic acids on the native oxide surface of titanium. *Langmuir* **17**, 5736–5738 (2001).
124. Danahy, M. P., Avaltroni, M. J., Midwood, K. S., Schwarzbauer, J. E. & Schwartz, J. Self-assembled monolayers of α,ω -diphosphonic acids on Ti enable complete or spatially controlled surface derivatization. *Langmuir* **20**, 5333–5337 (2004).
125. Tatay, S., Barraud, C., Galbiati, M., Seneor, P., Mattana, R., Bouzehouane, K., Deranlot, C., Jacquet, E., Forment-Aliaga, A., Jegou, P., Fert, A. & Petroff, F. Self-assembled monolayer-functionalized half-metallic manganite for molecular spintronics. *ACS Nano* **6**, 8753–8757 (2012).
126. Gun, J. & Sagiv, J. On the formation and structure of self-assembling monolayers. III. Time of formation, solvent retention, and release. *J. Colloid Interface Sci.* **112**, 457–472 (1986).
127. Wasserman, S. R., Tao, Y. T. & Whitesides, G. M. Structure and Reactivity of Alkylsiloxane Monolayers Formed by Reaction of Alkyltrichlorosilanes on Silicon Substrates. *Langmuir* **5**, 1074–1087 (1989).
128. Aswal, D. K., Lenfant, S., Guerin, D., Yakhmi, J. V. & Vuillaume, D. Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics. *Analytica Chimica Acta* **568**, 84–108 (2006).
129. Tillman, N., Ulman, A., Schildkraut, J. S. & Penner, T. L. Incorporation of Phenoxy Groups in Self-Assembled Monolayers of Trichlorosilane Derivatives: Effects on Film Thickness, Wettability, and Molecular Orientation. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6136–6144 (1988).
130. Chen, F., Li, X., Hihath, J., Huang, Z. & Tao, N. Effect of anchoring groups on single-molecule conductance: Comparative study of thiol-, amine-, and carboxylic-acid-terminated molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15874–15881 (2006).
131. Magoga, M. & Joachim, C. Conductance and transparency of long molecular wires. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **56**, 4722–4729 (1997).
132. Kim, B., Choi, S. H., Zhu, X. Y. & Frisbie, C. D. Molecular tunnel junctions based on π -conjugated oligoacene thiols and dithiols between Ag, Au, and Pt contacts: Effect of surface linking group and metal work function. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19864–19877 (2011).
133. Salomon, A., Cahen, D., Lindsay, S., Tomfohr, J., Engelkes, V. B. & Frisbie, C. D. Comparison of Electronic Transport Measurements on Organic Molecules. *Adv. Mater.* **15**, 1881–1890 (2003).
134. Flores, F., Ortega, J. & Vázquez, H. Modelling energy level alignment at organic interfaces and density functional theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8658–8675 (2009).
135. Sano, M., Pope, M. & Kallmann, H. Electroluminescence and band gap in anthracene. *J. Chem. Phys.* **43**, 2920–2921 (1965).
136. Haick, H. & Cahen, D. Making contact: Connecting molecules electrically to the macroscopic world. *Prog. Surf. Sci.* **83**, 217–261 (2008).
137. Aradhya, S. V. & Venkataraman, L. Single-molecule junctions beyond electronic transport. *Nature Nanotechnology* **8**, 399–410 (2013).
138. Venkataraman, L., Klare, J. E., Nuckolls, C., Hybertsen, M. S. & Steigerwald, M. L. Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation. *Nature* **442**, 904–907 (2006).
139. Xiao, X., Xu, B. & Tao, N. J. Measurement of Single Molecule Conductance: Benzenedithiol and

- Benzenedimethanethiol. *Nano Lett.* **4**, 267–271 (2004).
140. Komoto, Y., Fujii, S. & Manabu, K. Statistical I – V measurements of single- molecule junctions with an asymmetric anchoring group 1 , 4-aminobenzenethiol. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 025007 (2017).
 141. Martin, C. A., Ding, D., Van Der Zant, H. S. J. & Van Ruitenbeek, J. M. Lithographic mechanical break junctions for single-molecule measurements in vacuum: Possibilities and limitations. *New J. Phys.* **10**, 065008 (2008).
 142. Taniguchi, M., Tsutsui, M., Yokota, K. & Kawai, T. Inelastic electron tunneling spectroscopy of single-molecule junctions using a mechanically controllable break junction. *Nanotechnology* **20**, 434008 (2009).
 143. Perrin, M. L., Frisenda, R., Koole, M., Seldenthuis, J. S., Gil, J. A. C., Valkenier, H., Hummelen, J. C., Renaud, N., Grozema, F. C., Thijssen, J. M., Dulić, D. & Van Der Zant, H. S. J. Large negative differential conductance in single-molecule break junctions. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 830–834 (2014).
 144. Wold, D. J., Haag, R., Rampi, M. A. & Frisbie, C. D. Distance dependence of electron tunneling through self-assembled monolayers measured by conducting probe atomic force microscopy: Unsaturated versus saturated molecular junctions. *J. Phys. Chem. B* **106**, 2813–2816 (2002).
 145. Kim, B., Choi, S. H., Zhu, X. Y. & Frisbie, C. D. Molecular tunnel junctions based on π -conjugated oligoacene thiols and dithiols between Ag, Au, and Pt contacts: Effect of surface linking group and metal work function. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19864–19877 (2011).
 146. Xie, Z., Bâldea, I., Smith, C. E., Wu, Y. & Frisbie, C. D. Experimental and Theoretical Analysis of Nanotransport in Oligophenylene Dithiol Junctions as a Function of Molecular Length and Contact Work Function. *ACS Nano* **9**, 8022–8036 (2015).
 147. Garrigues, A. R., Yuan, L., Wang, L., Mucciolo, E. R., Thompon, D., Del Barco, E. & Nijhuis, C. A. A Single-Level Tunnel Model to Account for Electrical Transport through Single Molecule-and Self-Assembled Monolayer-based Junctions. *Sci. Rep.* **6**, 26517 (2016).
 148. Bowers, C. M., Rappoport, D., Baghbanzadeh, M., Simeone, F. C., Liao, K. C., Semenov, S. N., Zaba, T., Cyganik, P., Aspuru-Guzik, A. & Whitesides, G. M. Tunneling across SAMs Containing Oligophenyl Groups. *J. Phys. Chem. C* **120**, 11331–11337 (2016).
 149. Mathew, P. T. & Fang, F. Advances in Molecular Electronics: A Brief Review. *Engineering* **4**, 760–771 (2018).
 150. Kushmerick, J. G., Naciri, J., Yang, J. C. & Shashidhar, R. Conductance scaling of molecular wires in parallel. *Nano Lett.* **3**, 897–900 (2003).
 151. Akkerman, H. B., Blom, P. W. M., De Leeuw, D. M. & De Boer, B. Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. *Nature* **441**, 69–72 (2006).
 152. Kronemeijer, A. J., Akkerman, H. B., Kudernac, T., Van Wees, B. J., Feringa, B. L., Blom, P. W. M. & De Boer, B. Reversible conductance switching in molecular devices. *Adv. Mater.* **20**, 1467–1473 (2008).
 153. Kim, J., Jeong, H., Seong, S., Kim, M., Kim, D., Hwang, W., Jang, Y., Yuri, B., Koo, J., Bum, S., Noh, J. & Lee, T. Comparative study for electrical transport characteristics of self- assembled monolayers formed by benzenethiol , cyclohexanethiol , and adamantanethiol. *Curr. Appl. Phys.* **17**, 1459–1464 (2017).
 154. Junay, A., Guézo, S., Turban, P., Tricot, S., Le Pottier, A., Avila, J., Ababou-Girard, S., Schieffer, P. & Solal, F. Effective Metal Top Contact on the Organic Layer via Buffer-Layer-Assisted Growth: A Multiscale Characterization of Au/Hexadecanethiol/n-GaAs(100) Junctions. *J. Phys.*

- Chem. C* **120**, 24056–24062 (2016).
155. Zhou, C., Deshpande, M. R., Reed, M. a., Tour, J. M., Jones, L. & Tour, J. M. Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 611 (1997).
 156. Petta, J. R., Slater, S. K. & Ralph, D. C. Spin-dependent transport in molecular tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 136601 (2004).
 157. Tao, N. J. Electron transport in molecular junctions. *Nat. Nanotechnol.* **1**, 173–181 (2006).
 158. Vilan, A., Aswal, D. & Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chem. Rev.* **117**, 4248–4286 (2017).
 159. Akkerman, H. B. & De Boer, B. Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, (2008).
 160. Mishchenko, A., Vonlanthen, D., Meded, V., Bürkle, M., Li, C., Pobelov, I. V., Bagrets, A., Viljas, J. K., Pauly, F., Evers, F., Mayor, M. & Wandlowski, T. Influence of conformation on conductance of biphenyl-dithiol single-molecule contacts. *Nano Lett.* **10**, 156–163 (2010).
 161. Guo, S., Hihath, J., Díez-Pérez, I. & Tao, N. Measurement and statistical analysis of single-molecule current-voltage characteristics, transition voltage spectroscopy, and tunneling barrier height. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19189–19197 (2011).
 162. Osorio, H. M., Martín, S., López, M. C., Marqués-González, S., Higgins, S. J., Nichols, R. J., Low, P. J. & Cea, P. Electrical characterization of single molecule and Langmuir-Blodgett monomolecular films of a pyridine-terminated oligo(phenylene-ethynylene) derivative. *Beilstein J. Nanotechnol.* **6**, 1145–57 (2015).
 163. Kushmerick, J. G., Holt, D. B., Yang, J. C., Naciri, J., Moore, M. H. & Shashidhar, R. Metal-Molecule Contacts and Charge Transport across Monomolecular Layers: Measurement and Theory. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 2–5 (2002).
 164. Wu, S., González, M. T., Huber, R., Grunder, S., Mayor, M., Schönenberger, C. & Calame, M. Molecular junctions based on aromatic coupling. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 569–574 (2008).
 165. Grellmann, T., Mayer, D., Offenhäusser, A. & Wördenweber, R. Temperature-Dependent Electron Transport in Single Terphenyldithiol Molecules. *J. Phys. Chem. A* **121**, 2911–2917 (2017).
 166. Bowers, C. M., Rappoport, D., Baghbanzadeh, M., Simeone, F. C., Liao, K. C., Semenov, S. N., Zaba, T., Cyganik, P., Aspuru-Guzik, A. & Whitesides, G. M. Tunneling across SAMs Containing Oligophenyl Groups. *J. Phys. Chem. C* **120**, 11331–11337 (2016).
 167. Suchand Sangeeth, C. S., Demissie, A. T., Yuan, L., Wang, T., Daniel Frisbie, C. & Nijhuis, C. A. Comparison of DC and AC Transport in 1.5-7.5 nm Oligophenylene Imine Molecular Wires across Two Junction Platforms: Eutectic Ga-In versus Conducting Probe Atomic Force Microscope Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 7305–7314 (2016).
 168. Xie, Z., Bâldea, I. & Frisbie, C. D. Determination of Energy-Level Alignment in Molecular Tunnel Junctions by Transport and Spectroscopy: Self-Consistency for the Case of Oligophenylene Thiols and Dithiols on Ag, Au, and Pt Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 3670–3681 (2019).
 169. Beebe, J. M., Kim, B. S., Frisbie, C. D. & Kushmerick, J. G. Measuring relative barrier heights in molecular electronic junctions with transition voltage spectroscopy. *ACS Nano* **2**, 827–832 (2008).
 170. Jang, Y., Jeong, H., Kim, D., Hwang, W. T., Kim, J. W., Jeong, I., Song, H., Yoon, J., Yi, G. C., Jeong, H. & Lee, T. Electrical characterization of benzenedithiolate molecular electronic devices with graphene electrodes on rigid and flexible substrates. *Nanotechnology* **27**, 145301 (2016).

171. Wang, G., Kim, T. W., Jang, Y. H. & Lee, T. Effects of metal-molecule contact and molecular structure on molecular electronic conduction in nonresonant tunneling regime: Alkyl versus conjugated molecules. *J. Phys. Chem. C* **112**, 13010–13016 (2008).
172. Zhang, J. & White, R. M. Voltage dependence of magnetoresistance in spin dependent tunneling junctions. *J. Appl. Phys.* **83**, 6512–6514 (1998).
173. Jansen, R. & Moodera, J. Magnetoresistance in doped magnetic tunnel junctions: Effect of spin scattering and impurity-assisted transport. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **61**, 9047–9050 (2000).
174. Shang, C. H., Nowak, J., Jansen, R. & Moodera, J. S. Temperature dependence of magnetoresistance and surface magnetization in ferromagnetic tunnel junctions. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **58**, R2917–R2920 (1998).
175. Tsymbal, E. Y., Sokolov, A., Sabirianov, I. F. & Doudin, B. Resonant Inversion of Tunneling Magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 4 (2003).
176. Wang, W. & Richter, C. A. Spin-polarized inelastic electron tunneling spectroscopy of a molecular magnetic tunnel junction. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 153105 (2006).
177. Tsymbal, E. Y., Mryasov, O. N. & LeClair, P. R. Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions. *J. Phys. Condens. Matter* **15**, R109–R142 (2003).
178. Galbiati, M., Barraud, C., Tatay, S., Bouzehouane, K., Deranlot, C., Jacquet, E., Fert, A., Seneor, P., Mattana, R. & Petroff, F. Unveiling self-assembled monolayers' potential for molecular spintronics: Spin transport at high voltage. *Adv. Mater.* **24**, 6429–6432 (2012).
179. Delprat, S. Jonctions tunnel magnétiques avec des monocouches moléculaires auto-assemblées. (Université Paris-Sud, 2017).
180. Tielens, F. & Santos, E. AuS and SH bond formation/breaking during the formation of alkanethiol SAMs on Au(111): A theoretical study. *J. Phys. Chem. C* **114**, 9444–9452 (2010).
181. Yamada, R., Noguchi, M. & Tada, H. Magnetoresistance of single molecular junctions measured by a mechanically controllable break junction method. *Appl. Phys. Lett.* **98**, (2011).
182. Tai, Y., Shaporenko, A., Noda, H., Grunze, M. & Zharnikov, M. Fabrication of stable metal films on the surface of self-assembled monolayers. *Adv. Mater.* **17**, 1745–1749 (2005).
183. Rumble, J. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 85th edition*. (CRC Press, 2005). doi:10.1524/zpch.1956.8.5_6.394
184. Tanaka, T., Yazawa, K. & Masuya, H. Structure, Magnetization Reversal, and Magnetic Anisotropy of Evaporated Cobalt Films with High Coercivity. *IEEE Trans. Magn.* **21**, 2090–2096 (1985).
185. Xu, X. J., Ye, Q. L. & Ye, G. X. Temperature dependence of coercivity behavior in iron films on silicone oil surfaces. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **361**, 429–433 (2007).
186. Nacereddine, C., Layadi, A., Guittoum, A., Chérif, S. M., Chauveau, T., Billet, D., Youssef, J. Ben, Bourzami, A. & Bourahli, M. H. Structural, electrical and magnetic properties of evaporated Ni/Cu and Ni/glass thin films. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **136**, 197–202 (2007).
187. Akhter, M. A., Mapps, D. J., Ma Tan, Y. Q., Petford-Long, A. & Doole, R. Thickness and grain-size dependence of the coercivity in permalloy thin films. *J. Appl. Phys.* **81**, 4122–4124 (1997).
188. Hathaway, K. B. & Clark, A. E. Magnetostrictive materials. *MRS Bull.* **18**, 34–41 (1993).
189. Reimherr, G. W. *Survey of Magnetic Thin Film Materials*. (U.S Government Printing Office, 1964).

190. Mekhalif, Z., Delhalle, J., Pireaux, J.-J., Nod ', S., Houzk ', F. & Boyer ', L. *Surface modifications of nickel substrates with self-assembled monolayers of alkanethiols for electrical contact applications. Surface and Coatings Technology* **100**, (1998).
191. Mekhalif, Z., Laffineur, F., Couturier, N. & Delhalle, J. Elaboration of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on nickel polycrystalline substrates: Time, concentration, and solvent effects. *Langmuir* **19**, 637–645 (2003).
192. Devillers, S., Hennart, A., Delhalle, J. & Mekhalif, Z. 1-dodecanethiol self-assembled monolayers on cobalt. *Langmuir* **27**, 14849–14860 (2011).

Chapitre 2 – Greffage et caractérisations

Sommaire

Chapitre 2 – Greffage et caractérisations.....	75
2.1 Procédure de greffage.....	77
2.1.1 Récupération de la surface ferromagnétique	77
2.1.2 Greffage des molécules.....	78
2.2 Caractérisations.....	80
2.2.1 Angle de goutte	81
2.2.2 Microscopie à force atomique.....	82
2.2.3 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)	83
2.2.4 Spectroscopie Raman	88

Nous avons établi dans le chapitre précédent les différents avantages liés à l'utilisation de monocouches auto-assemblées pour la spintronique. Alors que les procédures de greffage sont très bien documentées sur des substrats tels que l'or¹⁻³, l'argent^{4,5}, le silicium⁶ ou certains oxydes (aluminium ou titane)^{7,8}, il existe beaucoup moins de travaux dans la littérature sur les substrats ferromagnétiques.

Historiquement, deux approches ont été privilégiées pour greffer une SAM sur un substrat ferromagnétique. La première consiste à utiliser des molécules dotées d'un acide phosphonique comme groupement d'accroche sur des oxydes ferromagnétiques, dont le plus utilisé en spintronique est la manganite de lanthane dopée au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, ou LSMO^{9,10}. Ce matériau présente l'avantage de pouvoir être utilisé en atmosphère non-contrôlée mais sa température de Curie de l'ordre de 350K¹¹ ne permet pas de réaliser des mesures de magnétorésistance à température ambiante, d'autant qu'elle est encore plus réduite en surface. La seconde approche consiste à greffer des monocouches sur des substrats ferromagnétiques métalliques, principalement les éléments 3d tels que le fer, le cobalt et le nickel. Cela est réalisé la plupart du temps à l'aide de thiols, des molécules dotées d'un groupe d'accroche SH. Ces deux groupes sont représentés en Figure 2.1.

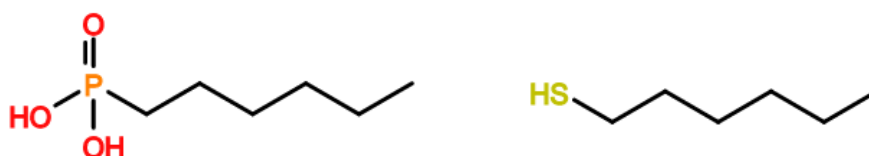


Figure 2.1 : Une molécule d'acide hexylphosphonique et une molécule d'hexane thiol. Le groupement acide phosphonique permet de réaliser des greffages sur des oxydes tandis que le groupement thiol est très répandu pour greffer des molécules sur des surfaces métalliques.

Comme expliqué auparavant, le matériau que nous utilisons au laboratoire est le permalloy ($\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$). Celui-ci, dès lors qu'il est exposé à l'air, se passive d'une couche d'oxyde d'environ 1,5-2nm¹²⁻¹⁴. Cette couche d'oxyde n'est pas dotée de propriétés ferromagnétiques et empêche tout couplage à l'interface entre les niveaux moléculaires et les densités d'état du matériau ferromagnétique. Il convient dès lors de résoudre deux problèmes qui seront adressés séparément dans les deux parties suivantes : la récupération de la surface métallique ferromagnétique, et le greffage d'une monocouche moléculaire suffisamment compacte sur cette surface.

2.1 Procédure de greffage

L'ensemble de la procédure décrite ci-après est réalisée dans une boîte à gants sous atmosphère de diazote dont le niveau de dioxygène est maintenu à moins de 0,3 ppm et le niveau d'eau à moins de 0,5 ppm. Les produits chimiques utilisés sont issus du commerce et ne sont pas purifiés d'avantage. L'éthanol utilisé pour les solutions est de l'éthanol commercial (Carlo Erba, Ethanol absolu anhydre, 99,9%) préalablement désoxygéné par bullage de diazote à l'intérieur de la boîte à gants.

2.1.1 Récupération de la surface ferromagnétique

La procédure de récupération de la surface que nous allons décrire a été développée en collaboration avec l'Instituto de Ciencia Molecular (ICMol) à Valence. Nous nous appuyons principalement sur la publication de *M. Galbiati et al.*¹⁵ décrivant la procédure de récupération d'une surface de cobalt. Ces travaux utilisent une méthode simple, à savoir l'immersion du substrat oxydé dans une solution d'acide glycolique, un acide α -hydroxylé présent naturellement dans la betterave ou le raisin. Ses propriétés d'acide faible et d'antioxydant en font un composé utilisé pour la conservation des aliments, l'industrie du textile et de la cosmétique.

En pratique, nous utilisons une solution concentrée (40 g/L) d'acide glycolique commercial (Sigma-Aldrich, pur à 99%) dans de l'éthanol anhydre. Le métal ferromagnétique y est immergé pendant 10 minutes pour éliminer la couche d'oxyde en surface. L'absence d'oxyde résiduel sera démontrée dans la partie 2.2 traitant des caractérisations.

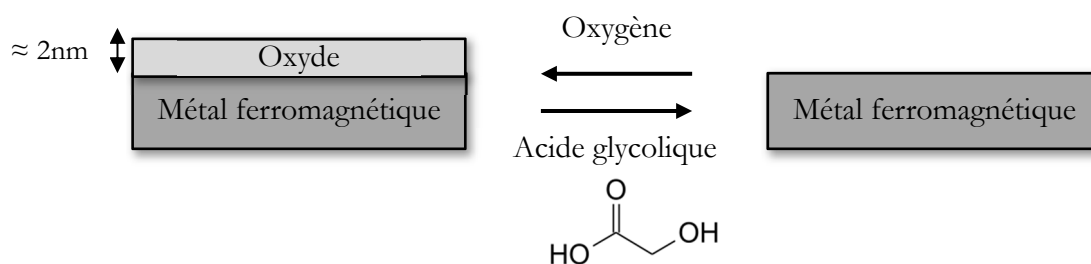


Figure 2.2 : Processus d'oxydation et de récupération de la surface d'un matériau ferromagnétique ; structure de l'acide glycolique.

Il est à noter que dans les expériences réalisées sur le cobalt, on observe une diminution de l'épaisseur de la couche mince après passage dans l'acide glycolique, comme montré dans la Figure 2.3. Cette diminution indique que nous réalisons une gravure de l'oxyde plutôt qu'une réduction des atomes métalliques oxydés. Ceci a été démontré en détail pour le cobalt ; pour le permalloy, l'oxydation du fer étant plus importante que celle du nickel, il est probable que la gravure de l'oxyde conduise à un appauvrissement en fer au niveau de l'interface¹².

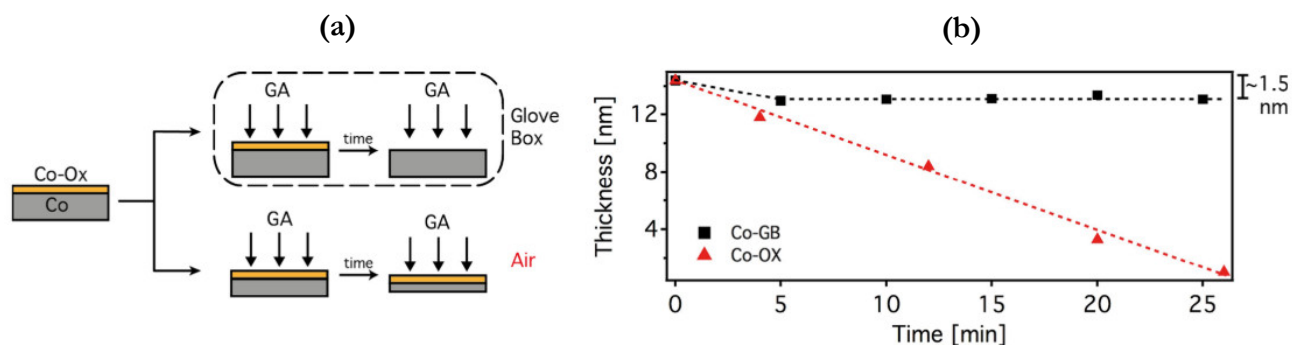


Figure 2.3 : (a) Schéma illustrant la différence entre le traitement de gravure en boîte à gants et à l'air libre. (b) Épaisseur de la couche de cobalt mesurée en ellipsométrie après gravure à l'acide glycolique au cours du temps. Les points noirs correspondent à l'épaisseur après gravure en boîte à gants, celle-ci ne variant pas après l'élimination de la couche d'oxyde de surface. Les points rouges correspondent à l'épaisseur mesurée après gravure à l'air libre : l'oxyde est gravé puis se reforme et est gravé à nouveau, l'épaisseur diminuant régulièrement. Adapté de ¹⁵.

2.1.2 Greffage des molécules

Une fois l'oxyde de surface gravé, nous pouvons réaliser le greffage de la monocouche auto-assemblée. La première problématique réside dans le choix du groupe d'accroche des molécules. Notre choix s'est naturellement porté sur un groupement thiol (-SH), de par sa capacité à se lier spontanément à une grande variété de métaux et semi-conducteurs, tels que l'or¹⁻³, le platine^{16,17}, le cuivre^{4,18}, le phosphore d'indium InP¹⁹ et l'arséniure de gallium GaAs²⁰.

En ce qui concerne le greffage d'un thiol sur des éléments de transition ferromagnétiques, les travaux de la littérature sont moins nombreux et ont principalement été réalisés par l'équipe de chimie des surfaces de l'université de Namur sur le cobalt^{21,22} et le nickel²³⁻²⁵. Dans ces travaux la surface doit être réduite électrochimiquement avant le greffage, ce qui peut être expérimentalement contraignant. Une étude plus récente de cette équipe²⁶ a utilisé une solution d'hydrazine basique chauffée à 80°C pour éliminer l'oxyde de surface, de manière analogue à notre solution d'acide glycolique. Toutefois, ces travaux se sont limités à l'étude du greffage des alcanethiols, et il n'existe pas à notre connaissance de références portant sur le greffage de composés aromatiques sur des surfaces ferromagnétiques.

Nous avons procédé au greffage des oligophényls-dithiols de manière analogue à ce qui avait été fait avec les alcanes linéaires, en réalisant des solutions à 10⁻³ mol/L (1mM) de ces composés dans l'éthanol anhydre.

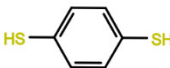
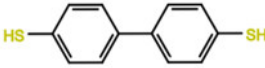
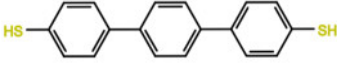
Molécule (longueur calculée)	Abréviation	Structure	Provenance
Benzène-1,4-dithiol (6,405 Å)	BDT		Sigma-Aldrich, 99%
Biphényl-4,4'-dithiol (10,780 Å)	BPDT		Sigma-Aldrich, 95%
p-terphényl-4,4'-dithiol (15,183 Å)	TPDT		Sigma-Aldrich, 96%

Tableau 2.1 : Nom, longueur, abréviation, structure et provenance des molécules utilisées. Les longueurs ont été calculées avec le champ de force UFF et la méthode des gradients conjugués.

Après avoir été immergés 10 minutes dans l'acide glycolique, nos échantillons sont transférés sans rinçage dans les solutions des composés à greffer pendant la nuit (15h environ) sans quitter la boîte à gants. Le greffage de la monocouche s'effectue de manière spontanée de par les interactions entre les groupements thiols et les atomes métalliques, conduisant à la formation de liaisons covalentes à l'interface. Il est à noter que les solutions de dithiols contiennent elles-mêmes de l'acide glycolique à hauteur de 40g/L afin d'éviter une réoxydation de la surface pendant la nuit. Toujours à l'intérieur de la boîte à gants, les échantillons sont sortis des solutions le lendemain, rincés abondamment à l'éthanol anhydre et séchés avec un jet d'azote gazeux.

Un aspect intéressant de cette procédure a été observé par *M. Mattera et al.* dans la référence²⁷. Ceux-ci se sont intéressés au greffage d'une couche d'alcanethiols sur des surfaces de permalloy et de cobalt. Si l'intégralité de la procédure est réalisée en atmosphère inerte dans une boîte à gants, on assiste à la formation d'une monocouche moléculaire standard. A l'inverse, si l'échantillon est exposé à l'air durant la procédure, la réoxydation des atomes métalliques de surface conduit à la formation de complexes constitués d'un cation métallique et d'une molécule. Ces complexes peuvent s'assembler en des polymères de coordination en 3 dimensions, résultant en la formation d'îlots à la surface. Ce point est illustré sur la Figure 2.4.

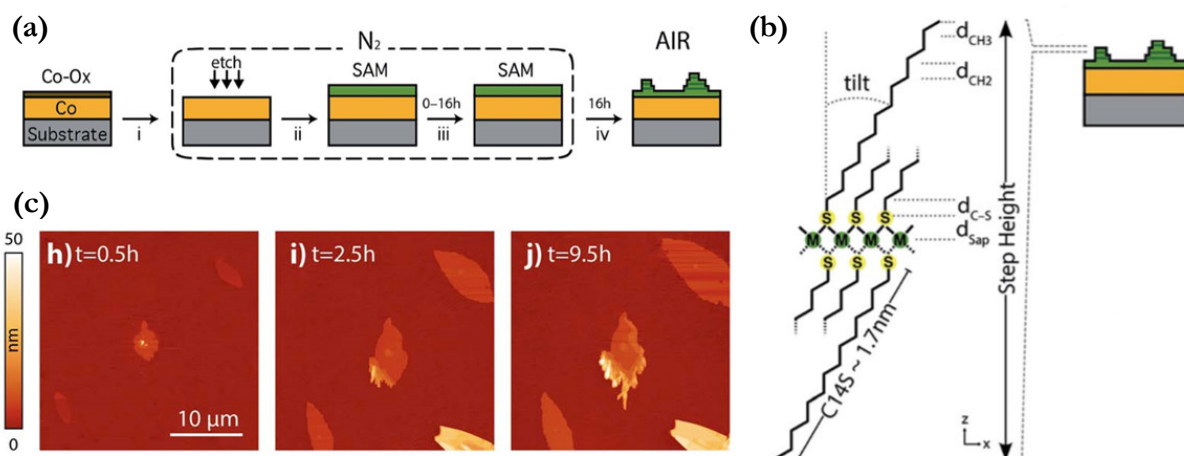


Figure 2.4 : (a) Processus de fabrication des échantillons. Après avoir réalisé la gravure chimique et le greffage des molécules, les échantillons sont exposés à l'air. (b) Structure des polymères de coordination formant les îlots. Les cations métalliques forment des liaisons entre les molécules. (c) Evolution de la hauteur des îlots avec le temps, observée en AFM. Au fur et à mesure que le métal s'oxyde, de nouveaux ponts sont formés et de nouvelles couches moléculaires peuvent s'ajouter, augmentant la hauteur de l'îlot. Adapté de ²⁷.

Si ce processus de formation de multicouches est évidemment une source de problèmes lorsque l'on cherche à réaliser des barrières tunnel d'une épaisseur donnée, il pourrait cependant être contrôlé afin de pouvoir fabriquer des couches d'une hauteur donnée avec une seule brique élémentaire, telle que le benzène-dithiol.

2.2 Caractérisations

Une fois le greffage effectué en boîte à gants, il est nécessaire de réaliser des expériences de caractérisation afin de s'assurer non seulement qu'une monocouche dense a été greffée, mais aussi qu'il ne reste pas d'oxyde de surface résiduel. Un problème souvent rencontré lorsque l'on travaille avec des monocouches moléculaires est la faible quantité de matière greffée en surface, même lorsque la SAM est dense. Il est par conséquent ardu de la caractériser avec les techniques d'analyse « classiques » usuellement disponibles en laboratoire. La monocouche est en général de hauteur très réduite (<2nm), la rendant difficilement observable par des méthodes de microscopie en champ proche telles que l'AFM. Cette faible quantité de molécules interagit peu avec la lumière, rendant la plupart des méthodes de caractérisation (XPS, UV-Vis, infrarouge...) peu sensibles. Il faut donc, à défaut d'équipement spécialisé et selon la méthode d'analyse, travailler avec des temps d'acquisition plus longs ou utiliser des astuces expérimentales pour augmenter l'intensité du signal récupéré. Un panorama très complet des méthodes d'analyse des SAMs peut être trouvé dans la revue de Vericat *et al.*²⁸.

Les mesures décrites par la suite ont été réalisées sur des échantillons dits « pleine plaque », à savoir des substrats d'1cm² de permalloy fonctionnalisés sur l'ensemble de la surface par les molécules d'intérêt à l'aide de la méthode décrite précédemment.

2.2.1 Angle de goutte

La méthode de l'angle de goutte est une technique de caractérisation des SAMs parmi les plus simples et rapides^{1,4}. Elle tire avantage de la différence de tension de surface d'une goutte d'eau déposée sur un substrat hydrophile et sur un substrat fonctionnalisé par des molécules aux extrémités hydrophobes. Sur une surface hydrophile (typiquement un oxyde métallique ou une perovskite comme le LSMO), les interactions attractives entre l'eau et les atomes d'oxygène de surface entraînent une diminution de la tension de surface : la goutte s'aplatit. Lorsque cette surface est rendue hydrophobe par le greffage d'une monocouche de molécules aux extrémités hydrophobes (comme une longue chaîne carbonée), les interactions répulsives entre l'eau et les groupements hydrophobes provoquent une augmentation de la tension de surface : la goutte adopte une forme sphérique afin de minimiser la surface de contact avec le substrat. La méthode de l'angle de goutte consiste simplement à mesurer l'angle formé entre la goutte et le substrat : plus celui-ci est important, plus la surface est hydrophobe et la monocouche moléculaire est compacte. On considère dans la littérature qu'une couverture en molécules satisfaisante est atteinte pour les alcanes lorsque l'angle de contact dépasse les 100° pour un substrat d'or^{21,22}. Au contraire un angle inférieur à 50° , analogue à celui obtenu sur le substrat seul, indique une couverture inexistante ou très faible. Il existe un nombre d'états intermédiaires entre ces deux valeurs où une couverture partielle est atteinte.

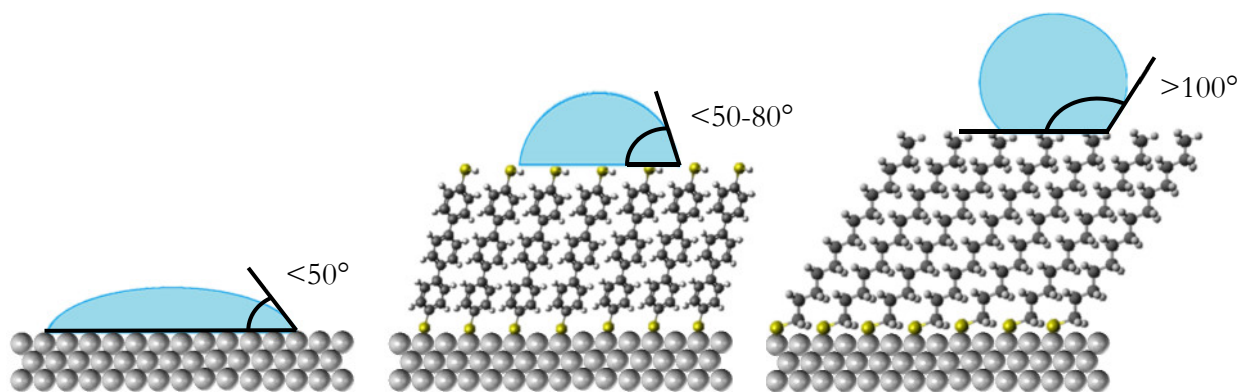


Figure 2.5 : Profil d'une goutte d'eau sur un substrat métallique oxydé (NiFe par exemple), sur un substrat métallique fonctionnalisé par des molécules dont les groupements terminaux (-SH libre) sont hydrophiles, et sur un substrat métallique fonctionnalisé par des molécules dont les groupements terminaux (longue chaîne carbonée) sont hydrophobes.

Nous avons commencé par conduire des mesures sur du permalloy fonctionnalisé par des alcanethiols afin de vérifier le bon greffage des molécules comprenant un thiol sur ce substrat. Ces mesures étant conduites à l'air libre, il est très probable que le permalloy se réoxyde au cours du temps. Des angles de goutte de l'ordre de 100° ont été mesurés pour C_{14} -SH et C_{18} -SH, contre 40° sur le substrat nu. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles mesurées sur de l'or, soit en raison de la présence d'oxyde de surface, soit parce que les SAMs fonctionnalisant du permalloy sont légèrement moins denses que celles formées sur de l'or. Ces mesures confirment toutefois que le groupe d'accroche thiol peut être utilisé pour fonctionnaliser la surface du permalloy.

En ce qui concerne les dithiols, les mesures sont plus compliquées puisque les SAMs comprennent à leur extrémité supérieure des groupes –SH terminaux polaires ayant des interactions attractives avec l'eau, ce qui réduit l'angle de goutte. Dans la littérature, les résultats sont de l'ordre de 70° sur l'or^{29,30}, tandis que nous avons mesuré des valeurs comprises entre 60 et 65° pour le BPDT et le TPDT. On retrouve les écarts entre les deux substrats que nous avons déjà constatés pour les alcanes, mais ces résultats semblent montrer à nouveau que le greffage de thiols et de dithiols sur le permalloy est possible et conduit à des SAMs de densité satisfaisante.

2.2.2 Microscopie à force atomique

Afin de caractériser la surface de nos dépôts organiques, et plus particulièrement leur topographie, nous avons aussi réalisé des mesures de microscopie à force atomique (AFM). Il est en effet nécessaire, lorsque l'on cherche à fabriquer des jonctions tunnel magnétiques, d'obtenir des rugosités les plus faibles possibles aux interfaces pour diminuer le bruit et l'atténuation du signal de TMR³¹⁻³⁴. De par le caractère conforme et réparti sur toute la surface des SAMs, conjugué à leur faible hauteur, il est relativement ardu de les discriminer du substrat sur lequel elles sont greffées. Nous nous contenterons donc pour cette étude de nous intéresser à la rugosité de nos surfaces avant et après greffage des SAMs.

Tout d'abord, afin d'étudier l'impact sur la rugosité de surface du traitement à l'acide glycolique, nous avons comparé, à l'aide d'un AFM installé en boîte à gants, une surface de permalloy sortant directement du bâti de pulvérisation cathodique (Py-UHV) à une surface de permalloy oxydé puis traité à l'acide glycolique durant la nuit (Py-AG). Les deux mesures réalisées sont reportées sur la Figure 2.6.

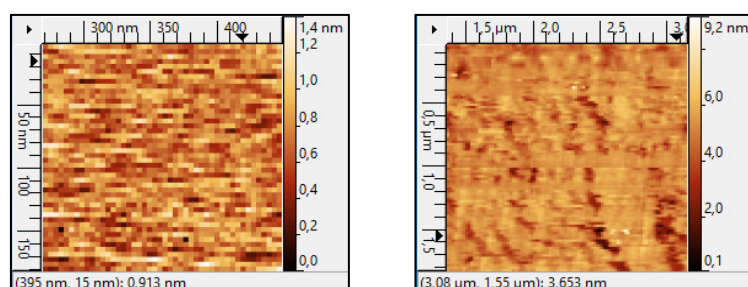


Figure 2.6 : Images AFM en boîte à gants d'une surface de Py-UHV (gauche) et d'une surface de Py-AG (droite). La rugosité moyenne RMS est de 201pm pour le Py-UHV et de 744pm pour le Py-AG.

On peut tirer de ces premières mesures deux conclusions : premièrement, le permalloy déposé par pulvérisation cathodique est extrêmement lisse, avec une rugosité moyenne d'environ 200pm ; deuxièmement, l'oxydation et le traitement à l'acide glycolique augmentent sa rugosité de manière marginale puisque celle-ci est toujours inférieure à 1nm.

Nous avons ensuite décidé d'étudier en particulier le composé le plus long, à savoir le terphényl dithiol, les composés plus courts à un et deux cycles étant de taille trop réduite pour être perçus par l'AFM avec une bonne précision. Les mesures suivantes n'ont pas pu être réalisées en boîte à gants, il faut donc garder à l'esprit que les surfaces décrites sont au moins partiellement oxydées. La différence d'appareillage entre les deux AFMs utilisés peut expliquer les différences de RMS obtenues entre les mesures en boîte à gants et les mesures à l'air. Nous avons donc cette fois-ci comparé (Figure 2.7) une surface de permalloy oxydée et récupérée par traitement à l'acide glycolique (Py-AG-air) à une surface de permalloy ayant subi le même traitement puis ayant été fonctionnalisée par une SAM de TPD⁺T (Py-SAM-air).

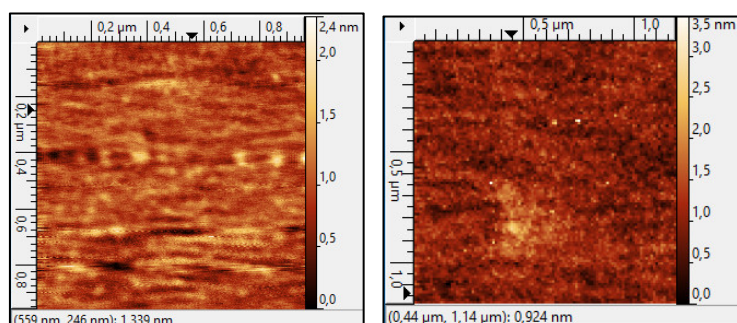


Figure 2.7 : Images AFM à l'air d'une surface de Py-AG-air (gauche) et d'une surface de Py-SAM-air (droite). La rugosité moyenne RMS est de 246,4 pm pour Py-AG et de 302,1 pm pour Py-SAM.

Cette deuxième expérience nous montre que l'intégralité de notre procédure de traitement de surface, à savoir la récupération à l'acide glycolique puis le greffage des molécules, impacte très peu la rugosité de surface, ce qui semble indiquer que la SAM est suffisamment compacte et lisse pour constituer une barrière tunnel satisfaisante.

2.2.3 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Après avoir vérifié s'il est possible de greffer un thiol sur du permalloy grâce à la mesure d'angle de goutte et après avoir établi la faible rugosité de nos SAMs, il est indispensable de s'assurer de l'absence d'oxyde résiduel en surface du permalloy. Pour ce faire, nous avons mené à bien des mesures d'XPS : en se plaçant à l'énergie correspondant aux orbitales de cœur des éléments présents dans nos échantillons, à savoir le soufre, le fer et le nickel (seuil 2p), on peut déterminer qualitativement si ces éléments sont oxydés. L'analyse des spectres du carbone et de l'oxygène (seuil 1s) étant plus compliquée, elle reste qualitative et permet juste d'estimer la quantité de ces éléments présents en surface. La plupart des spectres sont réalisés avec la raie K α du magnésium, une autre source d'aluminium (raie K α) nous permettant de discriminer les signaux liés aux électrons Auger. L'attribution des pics se fait principalement à l'aide de valeurs tabulées³⁵ et de données de la littérature.

Il est donc possible de vérifier si le traitement à l'acide glycolique a totalement éliminé l'oxyde de surface du permalloy, et si le greffage des molécules a pu protéger la surface métallique de la réoxydation au sein de la boîte à gants. En pratique, un système de valise de transfert comprenant un *wobble stick* et un compartiment étanche nous permet de transporter nos échantillons directement depuis la boîte à gants vers le bâti d'XPS, en les maintenant dans une atmosphère inerte.

Une première série de mesures a porté sur l'étude du permalloy seul, en comparant 3 échantillons comportant une couche de permalloy. Le premier, Py-UHV, a été fabriqué par pulvérisation cathodique dans un bâti commun avec l'XPS, et est donc toujours resté sous ultravide à 10^{-8} mbar. Le second, Py-Valise, a été oxydé à l'air puis traité avec de l'acide glycolique en boîte à gants et transféré dans le bâti d'XPS sous atmosphère inerte. Le dernier, Py-Air, a subi la même procédure avant d'être laissé à l'air ambiant pour une journée. Les différentes mesures sont résumées sur la Figure 2.8.

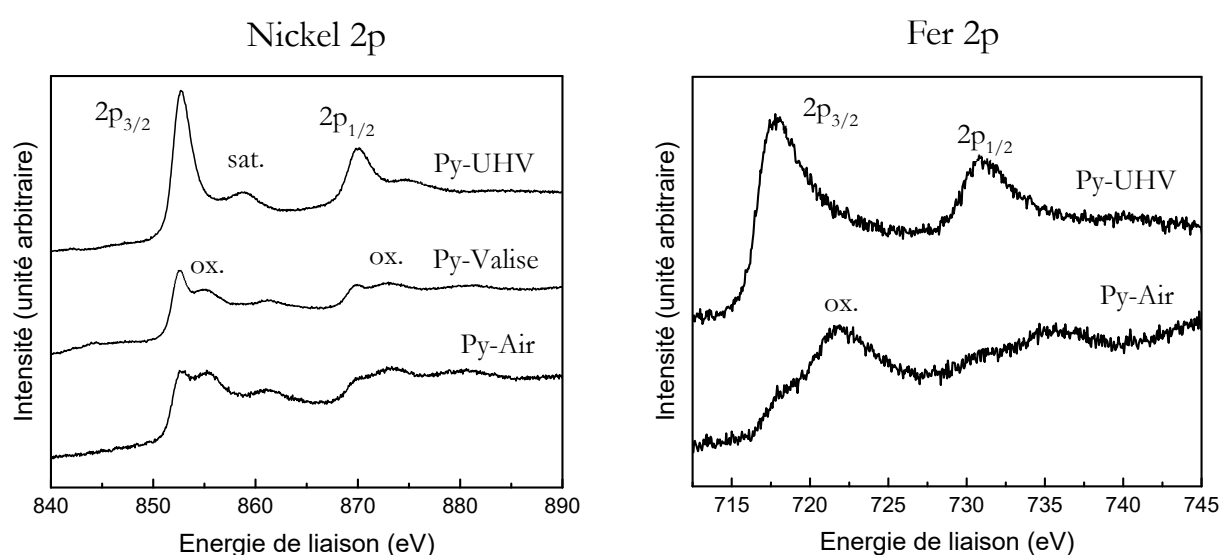


Figure 2.8 : Spectres XPS au seuil 2p pour le nickel et le fer des échantillons Py-UHV Py-Air. Pour Py-Valise, nous ne disposons de données que sur le nickel au seuil 2p. « sat. » désigne un pic satellite et « ox. » désigne un pic secondaire lié à l'oxydation de l'élément.

Au seuil 2p du nickel, on peut remarquer à partir de la comparaison entre Py-UHV (totalement dépourvu d'oxyde) et Py-Valise que le processus de transfert sous atmosphère inerte n'empêche pas le Py-Valise de se réoxyder partiellement avant les mesures. Ceci est probablement dû à des traces d'oxygène résiduelles dans la boîte à gants, que ce soit dans les solutions d'éthanol ou dans l'atmosphère. On peut toutefois constater que cette réoxydation n'est que partielle si l'on compare le spectre de Py-Valise à celui de Py-Air. On observe de plus du carbone en surface, celui-ci constituant une contamination de surface qu'il est difficile d'éviter. À l'inverse, aucun signal lié au soufre n'est observé sur ces échantillons.

La deuxième série de mesures a été réalisée sur une surface de permalloy fonctionnalisée en boîte à gants par une monocouche de terphényl-dithiol TPDT, et transférée sous atmosphère inerte. Cet échantillon est appelé TPDT-Valise. Une fois les mesures effectuées, celui-ci a été laissé à l'air pour la journée afin d'avoir un point de comparaison, nous nommerons ce deuxième échantillon TPDT-Air. Les résultats obtenus sont reproduits sur la Figure 2.9.

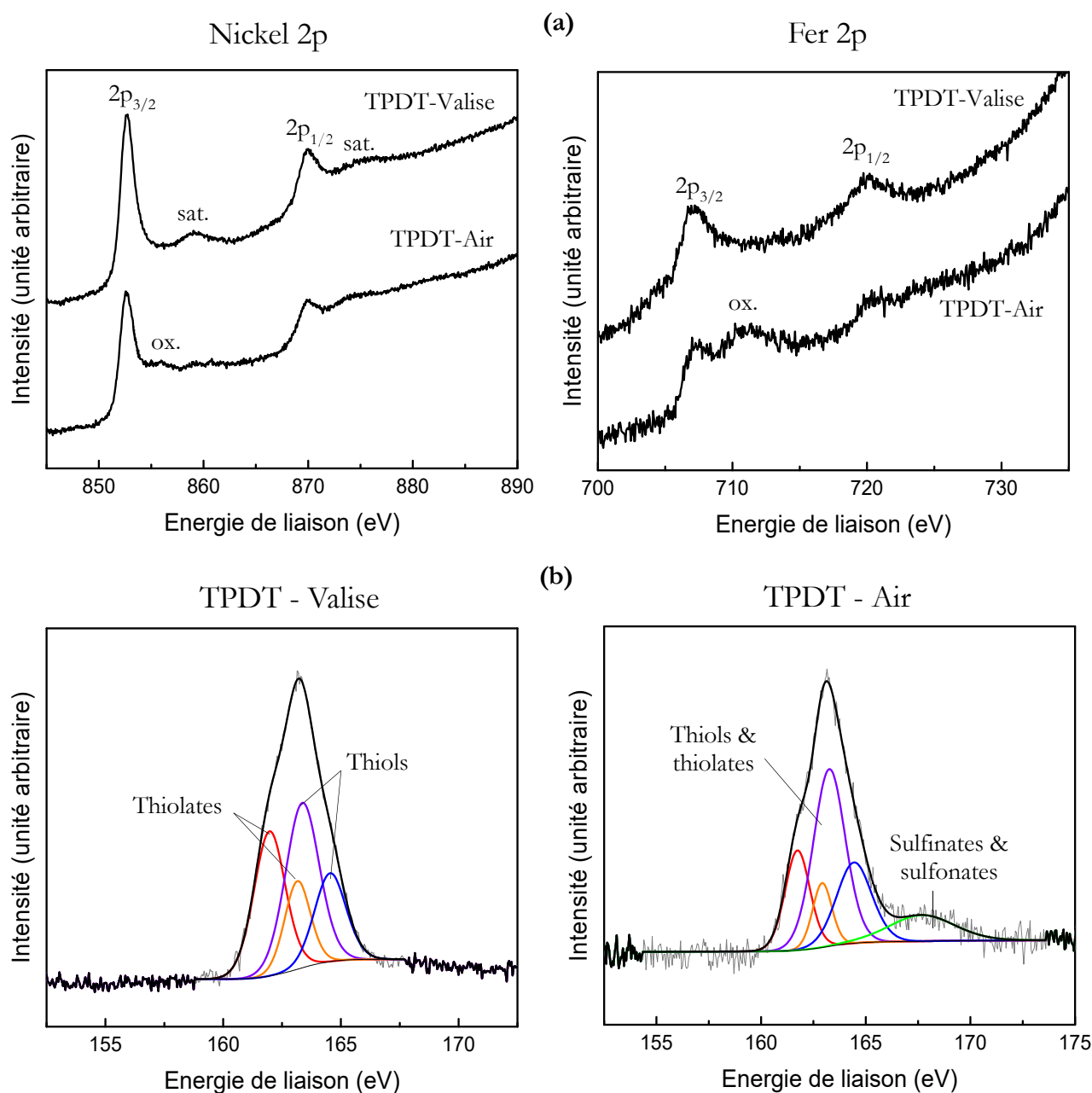


Figure 2.9 : Spectres XPS des échantillons TPDT-Valise et TPDT-Air. (a) Seuil 2p du nickel et du fer pour les deux échantillons. (b) Spectres au seuil 2p du soufre présentés séparément. Les données brutes sont en gris, l'ajustement en noir, les pics liés aux thiolates en rouge et orange et ceux liés aux thiols libres en bleu et violet.

On remarque sur les spectres de TPD-T-Valise qu'il n'y a pas de traces d'oxydation, que ce soit au niveau du nickel, du fer ou du soufre, ce qui n'avait pas pu être évité sur une surface de permalloy nue (échantillon Py-Valise). Il semble donc que le greffage de la SAM de TPD-T empêche la réoxydation de la surface de permalloy pendant le transfert sous atmosphère inerte : ceci est un aspect positif puisqu'il vient valider l'intérêt de la procédure de greffage pour l'obtention et la conservation d'une surface ferromagnétique dépourvue d'oxyde. La faiblesse relative du signal du fer par rapport à celui du nickel provient de la stœchiométrie du matériau ($\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}$), mais montre également un appauvrissement en fer en surface, qui provient de l'oxydation préférentielle du fer par rapport au nickel¹² : lors du traitement à l'acide glycolique, c'est majoritairement l'oxyde de fer qui est éliminé en solution.

L'analyse du (des) pic(s) du soufre au seuil 2p est bien documentée dans la littérature^{22,24,25,28,29,36,37}. Dans notre cas, il peut être décomposé en deux contributions. On observe en effet un signal pour les atomes de soufre liés au métal en surface (thiolates) et un autre signal pour les atomes de soufre liés à un hydrogène en surface de la SAM (thiols libres). Rappelons la différence entre les deux à l'aide de la Figure 2.10.

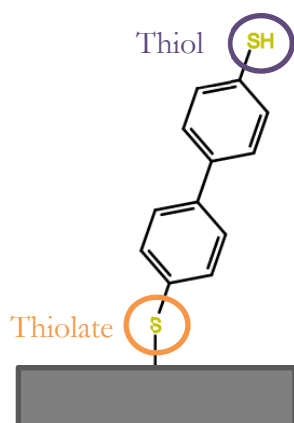


Figure 2.10 : Représentation schématique d'une molécule greffée en surface d'un métal et dénomination des deux types de groupements chimiques contenant du soufre.

Les photoélectrons des thiolates devant traverser la couche moléculaire pour être détectés, le signal est partiellement atténué par rapport au signal des thiols libres. Ces deux signaux sont dédoublés en une composante $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$, donnant au total quatre pics. Enfin, lorsque l'échantillon est mis à l'air, on observe l'apparition des signaux liés à l'oxyde de nickel et à l'oxyde de fer, mais aussi à la présence d'oxyde de soufre sous la forme de sulfates (R-SO_2) et sulfonates (R-SO_3^-)^{24,25}.

Les mêmes mesures ont été réalisées sur un échantillon fonctionnalisé par une SAM de biphényl-dithiol BPDT, appelé BPDT-Valise, et sont présentées sur la Figure 2.11. Nous n'avons cette fois-ci pas exposé la couche à l'air après les premières mesures.

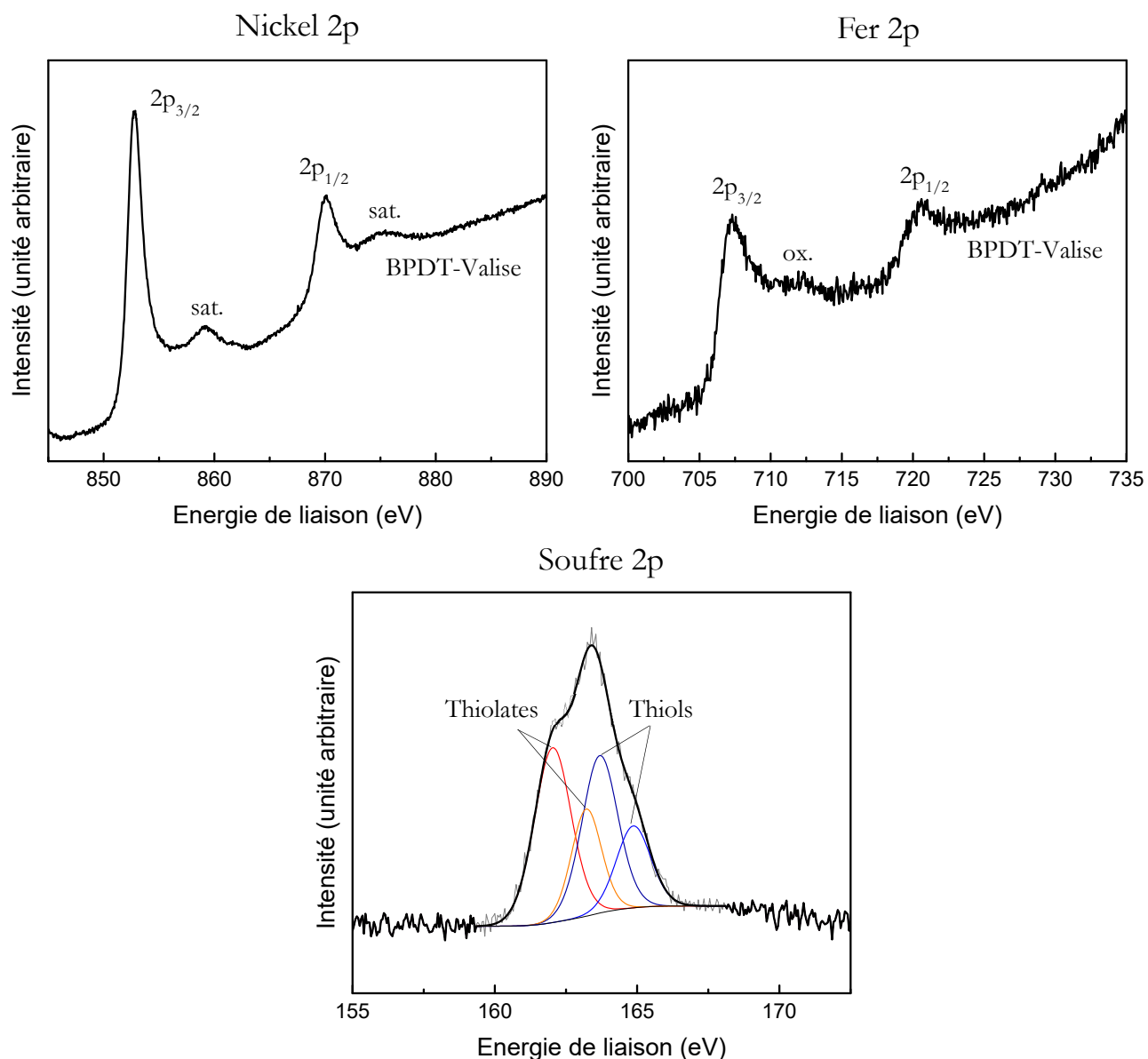


Figure 2.11 : Spectres XPS au seuil 2p pour le nickel, le fer et le soufre de l'échantillon BPDT-Valise. La nomenclature et les légendes sont les mêmes que dans les figures précédentes.

Les résultats obtenus sur les SAMs de BPDT sont similaires à ceux obtenus sur les échantillons de TPDT. On observe ici des traces d'oxydation au niveau du spectre du fer, ce qui montre que la monocouche de BPDT, moins épaisse et moins dense que le TPDT, est moins à même de protéger le métal de l'oxydation. Cette épaisseur plus faible entraîne aussi une plus grande intensité du signal des thiolates, puisque les photoélectrons sont ici moins réabsorbés par la monocouche.

Enfin, on peut intégrer l'aire sous les pics du carbone et du soufre et, après pondération par les sections efficaces des deux éléments, calculer le rapport des quantités des deux éléments. En considérant le nombre d'atomes des molécules concernées, on s'attend à un rapport carbone/soufre de 9 pour le TPDT et 6 pour le BPDT. En réalité on calcule des rapports de 9,5 et 7,5, ce qui semble indiquer un excès de carbone en surface. Ce carbone pourrait provenir de

contaminations issues de la boîte à gants, et/ou indiquer la présence d'acide glycolique résiduel en surface ou dans la monocouche. Ce qui nous fait converger vers cette deuxième idée est le fait que l'acide glycolique comporte des atomes d'oxygène : sa présence résiduelle pourrait aussi expliquer pourquoi l'on observe des traces d'oxygène en XPS sans observer de signaux liés à des éléments oxydés.

Ces expériences d'XPS nous permettent donc de valider notre procédé de récupération de la surface ferromagnétique et de greffage des molécules. Si l'on constate que le contrôle de l'atmosphère en boîte à gants n'est pas suffisant pour empêcher une réoxydation du permalloy après gravure chimique, on observe que celui-ci est protégé de l'oxydation par le dépôt d'une SAM de composés aromatiques (intégralement pour le TPD'T ou en grande partie pour le BPD'T). La présence de soufre est uniquement détectable dans les échantillons fonctionnalisés par une SAM et non dans les références sur le permalloy, indiquant qu'il y a bien greffage des thiols en surface. On peut donc affirmer que la procédure de fonctionnalisation de surfaces ferromagnétiques décrite dans ce chapitre nous fournit des interfaces permalloy/molécules de bonne qualité et dépourvues d'oxyde.

2.2.4 Spectroscopie Raman

La dernière caractérisation de surface présentée dans ce chapitre n'est pas une caractérisation de l'interface permalloy/molécules à proprement parler mais une caractérisation des vibrations moléculaires dans nos SAMs. Nous avons cherché à déterminer les énergies auxquelles celles-ci sont activées car nos expériences de transport nous ont conduits à soupçonner des couplages entre ces vibrations et les électrons traversant la barrière tunnel, phénomène qui est souvent observé dans la littérature^{6,38-41}. Ces phénomènes de couplage entre les vibrations moléculaires et les électrons assurant le transport dans la SAM seront explicités dans la partie 4.2.3 portant sur le transport électronique.

Lorsque l'on cherche à étudier des vibrations ou des phonons intervenant au sein d'une couche mince, les deux méthodes les plus répandues sont d'ordinaire la spectroscopie infrarouge ou la spectroscopie Raman⁴². Cette dernière est très utilisée pour caractériser un grand nombre de matériaux 2D tels que le graphène^{43,44} ou les feuillets de dichalcogénures de métaux de transition^{45,46} ; ayant plus facilement accès à un spectromètre Raman qu'à un appareil de spectroscopie infrarouge, nous avons privilégié cette méthode. Elle n'est cependant pas assez sensible, en conditions ordinaires, pour détecter les vibrations d'une monocouche organique.

Afin d'augmenter le signal obtenu en spectroscopie Raman, la méthode du SERS, pour *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, a été mise au point. Elle consiste à utiliser des surfaces rugueuses ou dotées de nanostructures spécifiques pour provoquer l'apparition de plasmons localisés en surface qui permettent d'augmenter l'intensité des signaux émis⁴⁷⁻⁴⁹. Le facteur d'augmentation pouvant atteindre 10^{11} , cette méthode a pu être utilisée pour caractériser des molécules uniques⁵⁰⁻⁵⁴. Si les méthodes disponibles pour créer de telles surfaces sont nombreuses, une des plus accessibles consiste à déposer des nanoparticules sur un substrat par pulvérisation cathodique avec un temps de dépôt très court. En pratique, nous nous sommes appuyés sur les travaux de thèse de J. Carrey⁵⁵ et N. Lidgi⁵⁶ qui ont porté sur la croissance granulaire de nanoparticules sur alumine amorphe.

Grâce à ces études exhaustives, nous disposons d'une recette simple pour faire croître des nanoparticules d'or sur une surface d'alumine.

Sur un substrat en verre préalablement nettoyé par ultrasons dans l'acétone et l'isopropanol, nous avons déposé 1nm d'aluminium. Celui-ci a ensuite été oxydé par exposition, dans un sas, à une atmosphère de 50mbar de dioxygène pendant 30s. La barrière d'alumine ainsi formée, d'une épaisseur d'1.5nm environ, permet par la suite de piéger les nanoparticules au niveau des défauts et d'éviter une coalescence trop importante. Ces nanoparticules sont ensuite obtenues par pulvérisation d'1,5nm d'or. Leur diamètre moyen est de 5-10nm. La monocouche de molécules a ensuite été greffée sur la surface suivant la procédure standard, par immersion du substrat dans une solution contenant les molécules d'intérêt en solution à 1mM dans l'éthanol pendant la nuit. Après rinçage et séchage, les échantillons ont été observés à l'aide d'un spectromètre Renishaw in-via Raman (laser de longueur d'onde 514nm, réseau de 1800 traits).

Nous avons procédé à des mesures sur des échantillons dotés de SAMs d'oligophényles de trois longueurs de chaînes différentes, ainsi que sur une référence dont la surface n'a pas été fonctionnalisée par des molécules. Les différents spectres mesurés, leurs assignations ainsi que le détail de certaines vibrations de cycles benzéniques sont reproduits sur la Figure 2.12.

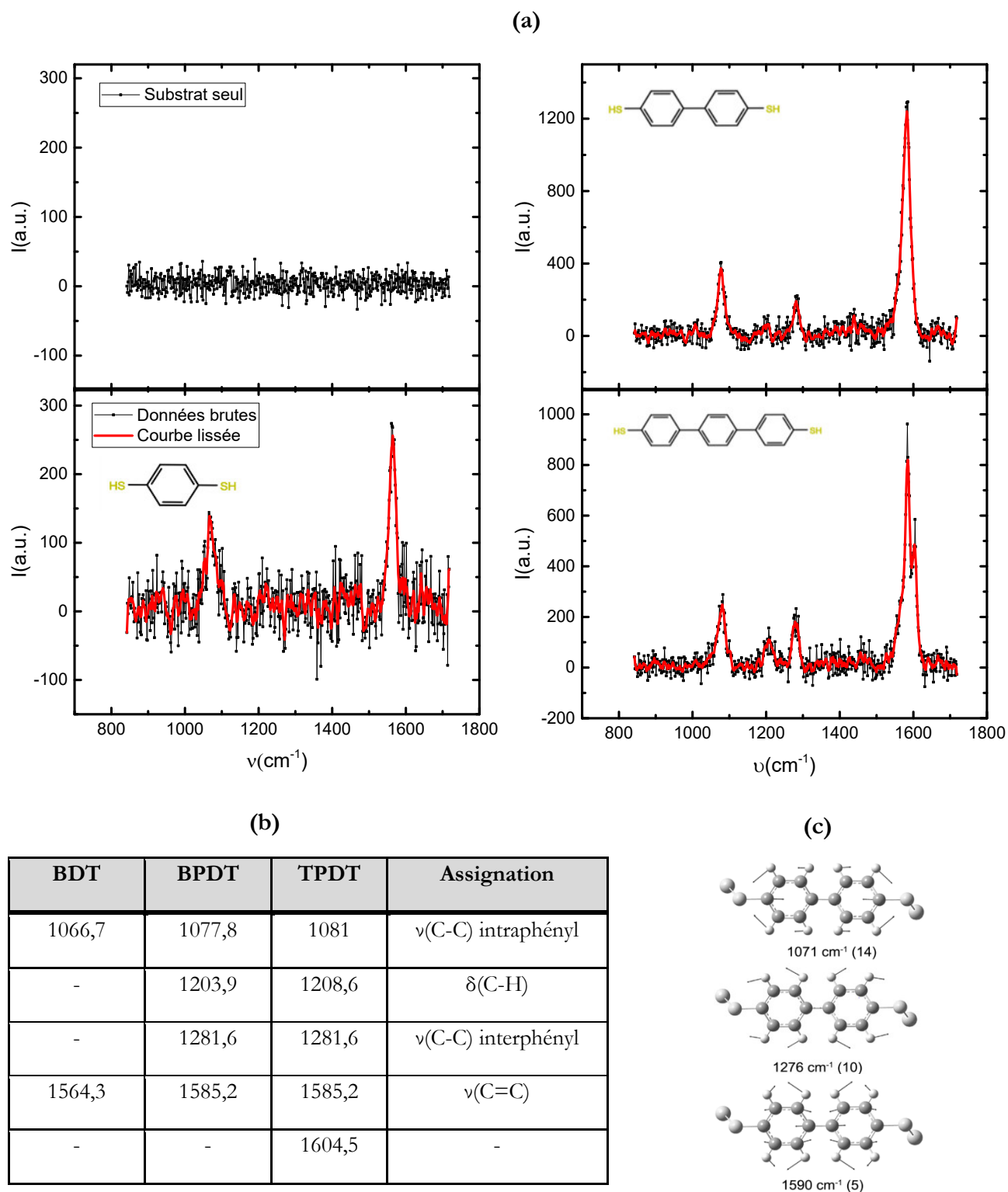


Figure 2.12 : (a) Spectres Raman d'un substrat de verre recouvert par la couche d'alumine et les nanoparticules d'or (en haut à gauche) et spectres réalisés sur des échantillons fonctionnalisés par des SAMs de BDT, BPDT et TPDT. (b) Tableau récapitulatif des signaux obtenus et leur assignations issues de ⁵⁷⁻⁶⁰. ν désigne un mode d'étirement d'une liaison et δ une torsion dans le plan. (c) Représentations des vibrations issues de ⁶⁰.

Ainsi que présenté sur la Figure 2.12(a), l'échantillon de référence dépourvu de molécules ne présente aucun signal Raman, ce qui montre qu'aucun des 3 éléments (verre, alumine et nanoparticules d'or) ne produit de vibrations dans la gamme de nombre d'onde utilisée. Sur les échantillons fonctionnalisés par des molécules, les signaux sont logiquement plus intenses pour le BPD'T et le 'TPDT', ceux-ci comprenant plus d'atomes. Le tableau associé (Figure 2.12(b)) récapitule les signaux observés et leur possible attribution d'après la littérature⁵⁷⁻⁵⁹. Notons que l'intérêt de cette méthode est validé par le fait que nous n'avons pas observé de signaux liés aux molécules sur des surfaces d'or continues et planes (dépôt d'or pleine plaque de 20nm).

L'échantillon à base de BDT ne présente que les signaux correspondant aux modes de vibrations des cycles aromatiques. Le mode $\nu(\text{C-C})$ correspondant à la vibration entre les carbones de deux cycles aromatiques consécutifs, il ne peut être observé dans une couche ne comprenant qu'un cycle. Les modes de torsions $\delta(\text{C-H})$ émettent quant à eux trop peu de signal pour être détectés dans une SAM de ce composé. Les spectres des échantillons à base de BPD'T et 'TPDT' sont relativement similaires hormis une intensité légèrement moins importante pour le 'TPDT' ainsi que le dédoublement du pic situé à 1585cm^{-1} en un second pic situé à 1604cm^{-1} . Ce dédoublement a déjà été observé dans les travaux de *Ganbold et al.*⁵⁹ portant sur des oligophényles greffés à des nanoparticules, et les auteurs l'attribuent à deux modes de vibration d'un cycle aromatique similaires notés ν_{8a} et ν_{8b} en notation de Wilson, représentés en figure 2.13.

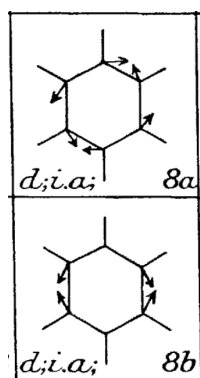


Figure 2.13 : Représentation des modes de vibration ν_{8a} et ν_{8b} d'un cycle aromatique, dont l'énergie est située à 1596cm^{-1} . Adapté de ⁶¹.

Nous souhaitons toutefois proposer une interprétation alternative du dédoublement de ce pic. Les deux pics à 1585 et 1604cm^{-1} sont issus, d'après nous, du même type de vibration d'un cycle aromatique mais on observe un dédoublement car le cycle aromatique central n'est pas exactement équivalent aux deux cycles aromatiques terminaux liés à un soufre. Si on attribue la vibration du cycle central au signal observé à 1604cm^{-1} , cela explique d'une part que l'on n'observe pas ce dédoublement dans le BDT et le BPD'T, d'autre part que l'intensité de ce pic soit égale à la moitié de l'intensité du pic à 1585cm^{-1} : il y a deux cycles terminaux pour un cycle central. De plus, la liaison du cycle à des atomes de soufre semble diminuer l'énergie de cette vibration, ce qui explique pourquoi le signal associé est plus faible (1564cm^{-1}) pour la molécule de BDT : le cycle est lié non pas à un mais à deux atomes de soufre.

Ces expériences de spectroscopie vibrationnelle nous ont donc permis de souligner la possibilité d'utiliser des nanoparticules d'or pour augmenter les signaux Raman issus de nos monocouches moléculaires, et ainsi de caractériser les vibrations intervenant au sein de SAMs greffées à une surface. La connaissance des vibrations et des énergies associées sera mise à profit lorsque nous étudierons les couplages entre ces vibrations et le transport électronique à travers la barrière tunnel.

Dans ce chapitre, nous avons exposé notre méthode de récupération d'une surface ferromagnétique métallique à l'aide d'une solution concentrée d'acide glycolique, ainsi que notre méthode de greffage de monocouches moléculaires d'oligophényles sous atmosphère inerte. Nous avons présenté nos caractérisations de surface : la microscopie à force atomique nous a permis de caractériser la rugosité de nos échantillons tandis que nous avons pu démontrer l'absence d'oxyde dans nos échantillons à l'aide de mesures d'XPS. Celles-ci nous ont permis d'analyser en détails les caractéristiques chimiques du soufre dans nos molécules, et ainsi de montrer que les molécules sont liées chimiquement aux atomes de surface de notre substrat ferromagnétique. Enfin, des mesures de spectroscopie Raman nous ont permis de caractériser certaines des vibrations moléculaires de nos monocouches d'oligophényles. Nous allons aborder dans le chapitre suivant comment cette étape de greffage s'insère dans le processus général de fabrication de nos jonctions.

1. Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **96**, 1533–1554 (1996).
2. Vericat, C., Vela, M. E., Benitez, G., Carro, P. & Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: New challenges for a well-known system. *Chemical Society Reviews* **39**, 1805–1834 (2010).
3. Vericat, C., Vela, M. E., Corthey, G., Pensa, E., Cortés, E., Fonticelli, M. H., Ibañez, F., Benitez, G. E., Carro, P. & Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiolates on metals: A review article on sulfur-metal chemistry and surface structures. *RSC Adv.* **4**, 27730–27754 (2014).
4. Laibinis, P. E., Whitesides, G. M., Aliara, D. L., Tao, Y. T., Parikh, A. N. & Nuzzo, R. G. Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on the Coinage Metal Surfaces, Cu, Ag, Au. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7152–7167 (1991).
5. Walczak, M. M., Chung, C., Stole, S. M., Widrig, C. A. & Porter, M. D. Structure and Interfacial Properties of Spontaneously Adsorbed n-Alkanethiolate Monolayers on Evaporated Silver Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2370–2378 (1991).
6. Aswal, D. K., Lenfant, S., Guerin, D., Yakhmi, J. V. & Vuillaume, D. Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics. *Anal. Chim. Acta* **568**, 84–108 (2006).
7. Lee, J., Bong, J., Ha, Y. G., Park, S. & Ju, S. Durability of self-assembled monolayers on aluminum oxide surface for determining surface wettability. *Appl. Surf. Sci.* **330**, 445–448 (2015).
8. Paz, Y. Self-assembled monolayers and titanium dioxide: From surface patterning to potential applications. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2**, 845–861 (2011).
9. Galbiati, M., Tatay, S., Delprat, S., Barraud, C., Cros, V., Jacquet, E., Coloma, F., Choueikani, F., Otero, E., Ohresser, P., Haag, N., Cinchetti, M., Aeschlimann, M., Seneor, P., Mattana, R. & Petroff, F. Influence of alkylphosphonic acid grafting on the electronic and magnetic properties of La_{2/3} Sr_{1/3} Mn O₃ surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **353**, 24–28 (2015).
10. Tatay, S., Barraud, C., Galbiati, M., Seneor, P., Mattana, R., Bouzehouane, K., Deranlot, C., Jacquet, E., Forment-Aliaga, A., Jegou, P., Fert, A. & Petroff, F. Self-assembled monolayer-functionalized half-metallic manganite for molecular spintronics. *ACS Nano* **6**, 8753–8757 (2012).
11. A. P. Ramirez. Colossal Magnetoresistance. *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
12. Pollak, R. A. & Bajorek, C. H. Surface composition and chemistry of evaporated Permalloy films observed by x-ray photoemission spectroscopy and by Auger electron spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **46**, 1382–1388 (1975).
13. Fitzsimmons, M. R., Silva, T. J. & Crawford, T. M. Surface oxidation of Permalloy thin films. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, 1–7 (2006).
14. Salou, M., Lescop, B., Rioual, S., Lebon, A., Youssef, J. Ben & Rouvellou, B. Initial oxidation of polycrystalline Permalloy surface. *Surf. Sci.* **602**, 2901–2906 (2008).
15. Galbiati, M., Delprat, S., Mattera, M., Mañas-Valero, S., Forment-Aliaga, A., Tatay, S., Deranlot, C., Seneor, P., Mattana, R. & Petroff, F. Recovering ferromagnetic metal surfaces to fully exploit chemistry in molecular spintronics. *AIP Adv.* **5**, 057131 (2015).
16. Cheng, L., Yang, J. P., Yao, Y. X., Price, D. W., Dirk, S. M. & Tour, J. M. Comparative study of electrochemically directed assembly versus conventional self-assembly of thioacetyl-terminated oligo(phenylene ethynylene)s on gold and platinum surface. *Langmuir* **20**, 1335–1341 (2004).
17. Shimazu, K., Sato, Y., Yagi, I. & Uosaki, K. Packing State and Stability of Self-Assembled Monolayers of 11-Ferrocenyl-1-undecanethiol on Platinum Electrodes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**,

- 863–865 (1994).
18. Ihs, A. & Liedberg, B. Infrared Study of Ethyl and Octyl Xanthate Ions Adsorbed on Metallic and Sulfidized Copper and Silver Surfaces. *Langmuir* **10**, 734–740 (1994).
19. Gu, Y., Lin, Z., Butera, R. A., Smentkowski, V. S. & Waldeck, D. H. Preparation of Self-Assembled Monolayers on InP. *Langmuir* **11**, 1849–1851 (1995).
20. Sheen, C. W., Shi, J. X., Martensson, J., Parikh, A. N. & Allara, D. L. A New Class of Organized Self-Assembled Monolayers: Alkane Thiols on GaAs(100). *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1514–1515 (1992).
21. Hoertz, P. G., Niskala, J. R., Dai, P., Black, H. T. & You, W. Comprehensive investigation of self-assembled monolayer formation on ferromagnetic thin film surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9763–9772 (2008).
22. Devillers, S., Hennart, A., Delhalle, J. & Mekhalif, Z. 1-Dodecanethiol Self-Assembled Monolayers on Cobalt. *Langmuir* **27**, 14849–14860 (2011).
23. Mekhalif, Z., Delhalle, J., Pireaux, J. J., Noël, S., Houzé, F. & Boyer, L. Surface modifications of nickel substrates with self-assembled monolayers of alkanethiols for electrical contact applications. *Surf. Coatings Technol.* **100–101**, 463–468 (1998).
24. Mekhalif, Z., Riga, J., Pireaux, J.-J. & Delhalle, J. Self-Assembled Monolayers of n -Dodecanethiol on Electrochemically Modified Polycrystalline Nickel Surfaces. *Langmuir* **13**, 2285–2290 (1997).
25. Mekhalif, Z., Laffineur, F., Couturier, N. & Delhalle, J. Elaboration of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on nickel polycrystalline substrates: Time, concentration, and solvent effects. *Langmuir* **19**, 637–645 (2003).
26. Rajalingam, S., Devillers, S., Dehalle, J. & Mekhalif, Z. A two step process to form organothiol self-assembled monolayers on nickel surfaces. *Thin Solid Films* **522**, 247–253 (2012).
27. Mattera, M., Rubio-Giménez, V., Delprat, S., Mattana, R., Seneor, P., Tatay, S., Forment-Aliaga, A. & Coronado, E. Spontaneous growth of 2D coordination polymers on functionalized ferromagnetic surfaces. *Chem. Sci.* **9**, 8819–8828 (2018).
28. Vericat, C., Vela, M. E., Benitez, G. A., Martin Gago, J. A., Torrelles, X. & Salvarezza, R. C. Surface characterization of sulfur and alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111). *J. Phys. Condens. Matter* **18**, (2006).
29. Tai, Y., Shaporenko, A., Rong, H. T., Buck, M., Eck, W., Grunze, M. & Zharnikov, M. Fabrication of thiol-terminated surfaces using aromatic self-assembled monolayers. *J. Phys. Chem. B* **108**, 16806–16810 (2004).
30. Hong, S., Reifengerger, R., Tian, W., Datta, S., Henderson, J. I. & Kubiak, C. P. Molecular conductance spectroscopy of conjugated, phenyl-based molecules on Au(111): the effect of end groups on molecular conduction. *Superlattices Microstruct.* **28**, 289–303 (2000).
31. Shen, W., Mazumdar, D., Zou, X., Liu, X., Schrag, B. D. & Xiao, G. Effect of film roughness in MgO-based magnetic tunnel junctions. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 5–7 (2006).
32. Xu, P. X., Karpan, V. M., Xia, K., Zwierzycki, M., Marushchenko, I. & Kelly, P. J. Influence of roughness and disorder on tunneling magnetoresistance. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, 1–4 (2006).
33. Zhang, Z., Zhao, H., Ren, Y., Ma, B. & Jin, Q. Y. Interface roughness effects on the performance of magnetic tunnel junctions. *Thin Solid Films* **515**, 3941–3945 (2007).

34. Hwang, J. Y., Lee, S. Y., Lee, N. I., Yim, H. I., Kim, M. Y., Lee, W. C., Rhee, J. R., Chun, B. S., Kim, T. W., Kim, Y. K., Lee, S. S., Hwang, D. G. & Ri, E. J. Effect of interface roughness on magnetoresistance and magnetization switching in double-barrier magnetic tunnel junction. *IEEE Trans. Magn.* **45**, 2396–2398 (2009).
35. Moulder, J., Stickle, W., Sobol, P. & Bomben, K. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. (Perkin-Elmer Corporation, 1992).
36. Hamoudi, H., Prato, M., Dablemont, C., Cavalleri, O., Canepa, M. & Esaulov, V. A. Self-assembly of 1,4-benzenedimethanethiol self-assembled monolayers on gold. *Langmuir* **26**, 7242–7247 (2010).
37. Chesneau, F., Terfort, A. & Zharnikov, M. Nickel deposition on fluorinated, aromatic self-assembled monolayers: Chemically induced cross-linking as a tool for the preparation of well-defined top metal films. *J. Phys. Chem. C* **118**, 11763–11773 (2014).
38. Kushmerick, J. G., Lazorcik, J., Patterson, C. H., Shashidhar, R., Seferos, D. S. & Bazan, G. C. Vibronic Contributions to Charge Transport Across Molecular Junctions. *Nano Lett.* **4**, 639–642 (2004).
39. Wang, W. & Richter, C. A. Spin-polarized inelastic electron tunneling spectroscopy of a molecular magnetic tunnel junction. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 153105 (2006).
40. Galperin, M., Ratner, M. A. & Nitzan, A. Molecular transport junctions: Vibrational effects. *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 103201 (2007).
41. Jang, Y., Jeong, H., Kim, D., Hwang, W. T., Kim, J. W., Jeong, I., Song, H., Yoon, J., Yi, G. C., Jeong, H. & Lee, T. Electrical characterization of benzenedithiolate molecular electronic devices with graphene electrodes on rigid and flexible substrates. *Nanotechnology* **27**, 145301 (2016).
42. Hazle, M. A., Mehicic, M., Gardiner, D. J. & Graves, P. R. Practical Raman Spectroscopy. *Vib. Spectrosc.* **1**, 104 (1990).
43. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
44. Wu, J. Bin, Lin, M. L., Cong, X., Liu, H. N. & Tan, P. H. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 1822–1873 (2018).
45. Saito, R., Tatsumi, Y., Huang, S., Ling, X. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy of transition metal dichalcogenides. *J. Phys. Condens. Matter* **28**, 353002 (2016).
46. Dadgar, A. M., Scullion, D., Kang, K., Esposito, D., Yang, E. H., Herman, I. P., Pimenta, M. A., Santos, E. J. G. & Pasupathy, A. N. Strain Engineering and Raman Spectroscopy of Monolayer Transition Metal Dichalcogenides. *Chem. Mater.* **30**, 5148–5155 (2018).
47. Moskovits, M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective. *J. Raman Spectrosc.* **36**, 485–496 (2005).
48. Sur, U. K. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Resonance* **15**, 154–164 (2010).
49. Schlücker, S. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concepts and Chemical Applications. *Angew. Chemie Int. Ed.* **53**, 4756–4795 (2014).
50. Nie, S. & Emory, S. R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science (80-.)*. **275**, 1102–1106 (1997).
51. Le Ru, E. C., Meyer, M. & Etchegoin, P. G. Proof of single-molecule sensitivity in Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) by means of a two-analyte technique. *J. Phys. Chem. B* **110**, 1944–1948 (2006).

52. Le Ru, E. C., Blackie, E., Meyer, M. & Etchegoint, P. G. Surface enhanced raman scattering enhancement factors: A comprehensive study. *J. Phys. Chem. C* **111**, 13794–13803 (2007).
53. Blackie, E. J., Le Ru, E. C. & Etchegoin, P. G. Single-molecule surface-enhanced raman spectroscopy of nonresonant molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14466–14472 (2009).
54. Lee, H. M., Jin, S. M., Kim, H. M. & Suh, Y. D. Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy: A perspective on the current status. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5276–5287 (2013).
55. Carrey, J. Croissance granulaire d'or et de cobalt sur alumine amorphe : caractérisations et simulations de Monte-Carlo. (Université Paris-Sud, 2001).
56. Lidgi, N. Transport électronique dans un assemblée bidimensionnelle de nanoparticules métalliques dispersées dans une jonction tunnel. (Université Paris-Sud, 2005).
57. Varsanyi, G. & Szoke, S. *Vibrational spectra of benzene derivatives*. (Elsevier, 1969).
58. Joo, S. W., Han, S. W. & Kim, K. Adsorption of 1,4-benzenedithiol on gold and silver surfaces: Surface-enhanced Raman scattering study. *J. Colloid Interface Sci.* **240**, 391–399 (2001).
59. Ganbold, E. O. & Joo, S. W. Raman Spectroscopy of Biphenyl-4,4'-dithiol and p-Terphenyl-4,4''-dithiol on Gold Surfaces. *Bull. Korean Chem. Soc.* **36**, 887–890 (2015).
60. Ran Lee, Y., Soo Kim, M. & Ho Kwon, C. Surface-enhanced Raman scattering and DFT study of 4,4'-biphenyldithiol on silver surface. *Bull. Korean Chem. Soc.* **34**, 470–474 (2013).
61. Lecomte, J. Les spectres d'absorption infrarouges et les modes de vibrations de dérivés benzéniques. I. Dérivés monosubstitués. *J. Phys. Radium* **8**, 489–497 (1937).

Chapitre 3 – Fabrication des dispositifs

Sommaire

Chapitre 3 – Fabrication des dispositifs.....	97
3.1 Electrode inférieure.....	99
3.2 Formation des nanocontacts	99
3.2.1 Lithographie laser	100
3.2.2 Nanoindentation.....	103
3.2.3 Comparaison des méthodes de lithographie laser et de nanoindentation.....	107
3.2.4 Influence du greffage sur la résine	107
3.3 Fonctionnalisation de la surface.....	109
3.4 Finalisation de la fabrication.....	110
3.4.1 Dépôt de l'électrode supérieure.....	110
3.4.2 Masquage et isolation des contacts	111
3.4.3 Câblage des jonctions.....	112

Nous avons décrit dans le chapitre précédent les défis expérimentaux qui se posent lorsque l'on cherche à fonctionnaliser une surface ferromagnétique par une monocouche de molécules. Nous allons à présent décrire comment cette fonctionnalisation s'inscrit dans le procédé de fabrication général de nos échantillons. Nous verrons de plus que d'autres problèmes sont soulevés lorsque l'on cherche à réaliser des mesures de spintronique moléculaire : citons par exemple la difficulté de métalliser la partie supérieure de la SAM sans provoquer de court-circuit¹⁻⁶. Afin de résoudre ces problèmes, notre procédé de fabrication, résumé dans la

Figure 3.1, a été constamment développé et amélioré au cours des dix dernières années. Les différentes étapes de ce procédé seront abordées individuellement.

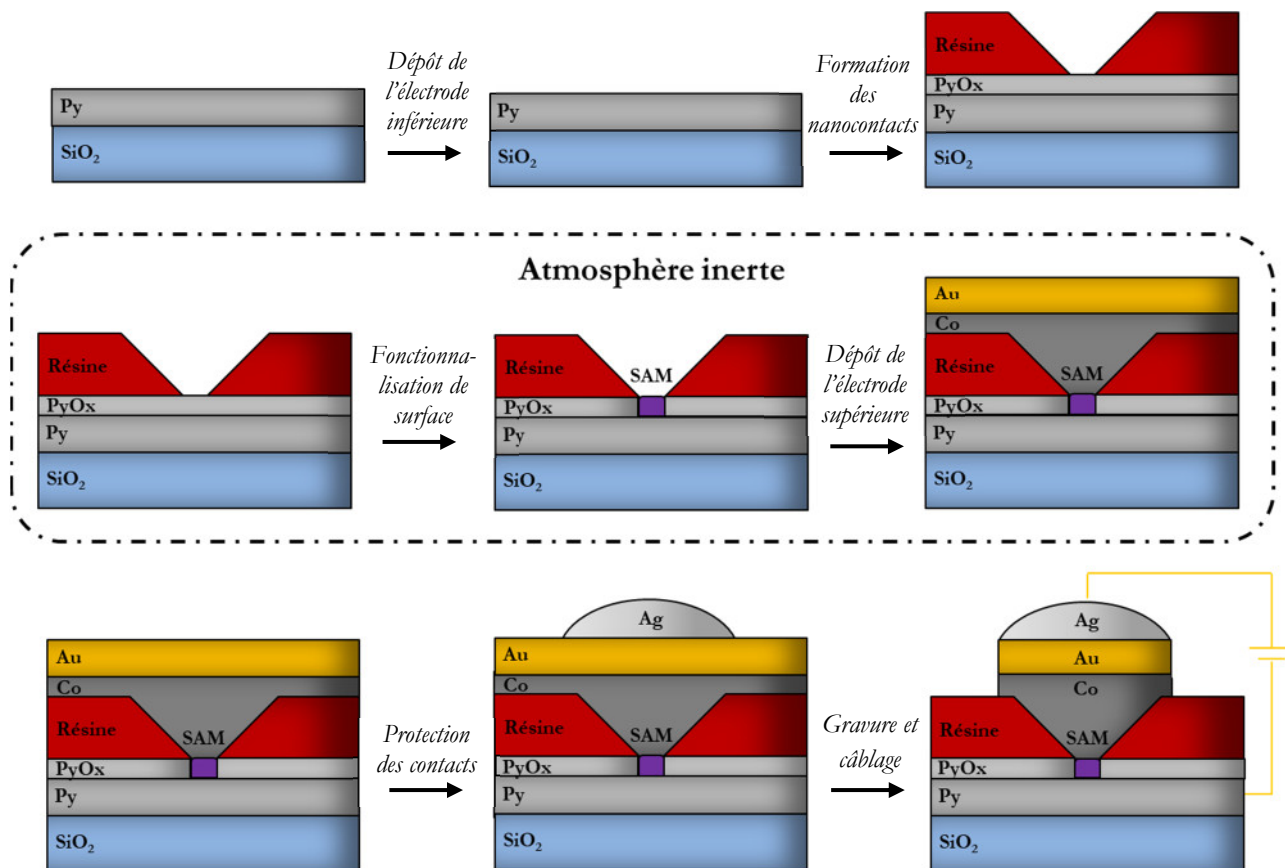


Figure 3.1 : Représentation schématique récapitulant le procédé de fabrication général de nos échantillons. «NiFeOx» désigne la couche d'oxyde en surface du permalloy, le rectangle violet représente la SAM de molécules.

3.1 Electrode inférieure

La première étape de fabrication consiste à déposer l'électrode inférieure sur un substrat de silicium oxydé. Par la suite on considèrera que celle-ci est constituée de permalloy à moins que cela ne soit spécifié. Indépendamment du matériau utilisé le procédé reste inchangé. On utilise des *wafers* de silicium oxydé en surface (300nm environ) sur lesquels sont déposés 15nm de permalloy par pulvérisation cathodique. Ces wafers sont par la suite sortis à l'air libre et se passivent d'une couche d'oxyde natif de l'ordre d'un ou deux nanomètres d'épaisseur.

Avec nos conditions de dépôt, le permalloy est un matériau polycristallin avec des domaines cristallins de faible taille, de l'ordre de 10nm. Sa rugosité de surface est très faible (voir chapitre précédent), ce qui est essentiel pour garantir une interface de qualité.

3.2 Formation des nanocontacts

Comme précédemment évoqué, une des difficultés majeures que l'on rencontre lorsque l'on cherche à fabriquer des dispositifs constitués d'une SAM comprise entre deux électrodes est la nécessité de ne pas provoquer de courts-circuits. Nous avons détaillé dans l'introduction (partie 1.4.1) quelques-unes des nombreuses méthodes existantes pour limiter ces phénomènes^{1,2,15–20,7–14}. Beaucoup de ces méthodes nécessitent cependant des procédés expérimentaux complexes et l'utilisation d'une couche intermédiaire à l'interface supérieure, empêchant ainsi un couplage direct entre la SAM et l'électrode supérieure.

La méthode la plus évidente consiste simplement à réduire la taille des contacts, c'est-à-dire l'aire de permalloy sur laquelle les SAMs sont greffées, mais dans la pratique elle est souvent difficile à mettre en œuvre. Sur un substrat d'1cm², on utilise en surface du permalloy des méthodes de lithographie pour former des contacts de taille sub-micrométrique dans une résine : les SAMs sont ensuite greffées au sein de ces nanocontacts. Ceux-ci peuvent être réalisés par lithographie électronique pour obtenir des diamètres inférieurs à la centaine de nanomètres, ou dans notre cas par lithographie laser²¹ ou nanoindentation²². Nous décrirons dans les paragraphes suivants les fonctionnements de ces deux méthodes avant de dresser un comparatif présentant leurs avantages et inconvénients respectifs.

3.2.1 Lithographie laser

3.2.1.1 Principe

La lithographie laser est une méthode permettant de dessiner des motifs dans une résine photosensible à l'aide d'un laser UV focalisé sur la surface. Selon un motif préprogrammé sur un logiciel, le laser se déplace en surface de l'échantillon et modifie la nature chimique des portions du polymère soumises au rayonnement. Ces zones irradiées deviennent sensibles à des solutions aqueuses basiques appelées développeurs. Ainsi après immersion dans un développeur, seules les parties irradiées seront dissoutes en solution, faisant apparaître les motifs dessinés par le laser. Ces motifs peuvent être des lignes, des tracés plus complexes, ou dans notre cas, des tracés ponctuels qui vont devenir des trous de taille sub-micrométrique dans la résine. Cette technique est illustrée dans la Figure 3.2.

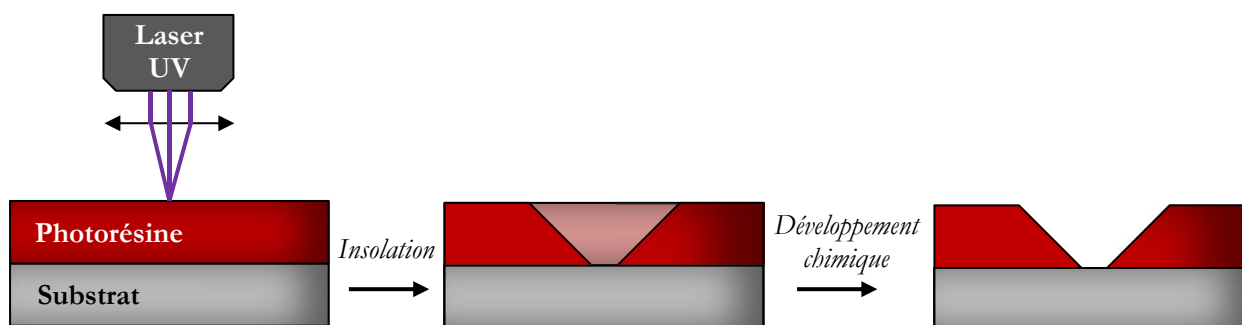


Figure 3.2 : Principe de fonctionnement de la lithographie laser

3.2.1.2 En pratique

Nous avons utilisé au cours de nos travaux deux résines dont nous résumerons par la suite les spécificités dans un tableau (Shipley S1805 et AllResist ARU40-60). Celles-ci présentent la particularité de résister aux solvants que nous utilisons pour greffer nos molécules.

On utilise des substrats d'1cm² préalablement nettoyés aux ultrasons dans l'acétone puis l'isopropanol avant d'être séchés avec soin par un flux de diazote. La résine utilisée, en solution dans un solvant organique, est ensuite déposée par spin-coating. Un premier recuit (*prebake*) permet d'évaporer le solvant résiduel. L'échantillon est transféré dans l'appareil de lithographie laser, un instrument Kloé Dilase 650 équipé de deux lignes laser, l'une de 0,5μm et l'autre de 10μm de diamètre. À l'aide de la ligne de 10μm nous allons tracer un réseau de croix plus tard visibles à l'œil nu qui nous serviront de repère. À l'aide de la ligne de 0,5μm nous allons dessiner des motifs ponctuels au centre des rectangles délimités par ces croix (voir Figure 3.4(a) dans la partie suivante). Le diamètre de ces trous étant très sensible aux paramètres de réglage du laser (temps d'ouverture et puissance), il est nécessaire de réaliser régulièrement des tests de dose pour déterminer les

paramètres optimaux pour obtenir un ensemble de trous de la taille la plus réduite possible. Nous aborderons ces tests de dose dans la partie 3.2.1.3.

Une fois la lithographie terminée, l'échantillon est immergé pendant une minute dans une solution du développeur approprié puis rincé dans l'eau distillée et séché sous jet de N₂. L'échantillon subit ensuite un second recuit (*hardbake*) pour vitrifier la résine. Ce second recuit permet de rendre la résine plus résistante mécaniquement et chimiquement (résistance aux solvants). Il permet aussi de faire fluier la résine, réduisant l'aire des trous et leur donnant un profil plus arrondi et moins abrupt, permettant une meilleure adhérence de la couche métallique qui servira d'électrode supérieure (voir Figure 3.4(b) dans la partie suivante). Les paramètres des deux résines utilisées sont résumés dans le tableau suivant.

Paramètres	Shipley S1805	All Resist ARU40-60
Spin-coating	30s, 5500 rpm	1', 4000rpm
Épaisseur	400nm	600nm
Premier recuit	1' 90°C et 1' 130°C	1' 100°C
Développeur	Rohm and Haas Microposit Developer Concentrate/EDI 1:1	All Resist AR 300-35/EDI 1:1
Second recuit	1' 130°C, 1' 170°C et 1' 200°C	1' d'insolation UV puis 3' 170°C
Taille des trous	300 – 600 nm	400 – 1000 nm
Résistance aux solvants	Bonne	Excellente

Tableau 3.1 : Récapitulatif des paramètres de lithographie laser des résines S1805 et ARU40-60 et de certaines caractéristiques physico-chimiques.

Ainsi si les deux résines utilisées au cours de ces travaux sont relativement semblables dans la procédure de lithographie, la S1805 présente la particularité de fournir des trous de taille réduite et plus homogène sur un même échantillon. L'ARU40-60 fournit des trous de taille plus variable sur un même échantillon mais offre une résistance plus importante aux solvants organiques courants.

3.2.1.3 Nos échantillons

Les tests de dose sont réalisés en traçant, avec la ligne de 0,5µm, des séries de grilles de trous à différentes puissances du laser (généralement entre 20 et 80% de la puissance maximale). Au sein d'une même grille, les lignes de trous sont tracées avec des temps d'obturation du laser croissants. Ce paramètre est essentiel puisqu'un temps d'obturation trop réduit conduit à des trous non ouverts tandis qu'un temps d'obturation élevé conduit à des trous de trop grande taille menant par la suite à des courts-circuits. Un exemple de test de dose est reproduit sur la Figure 3.3.

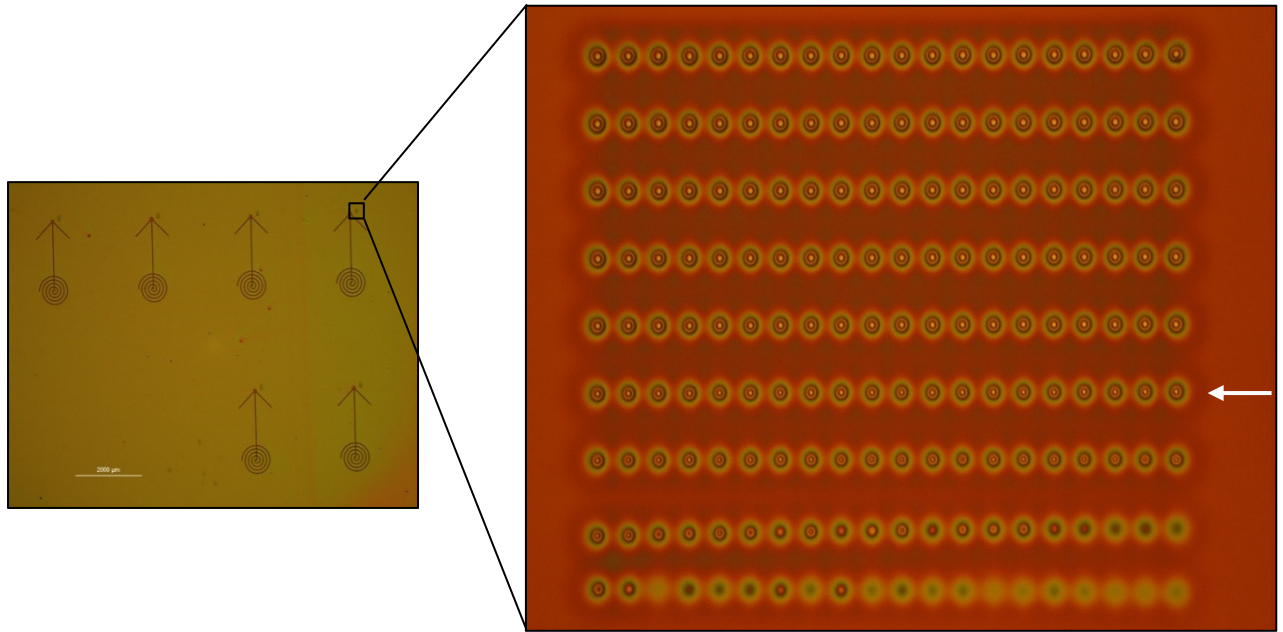


Figure 3.3 : Image au microscope $\times 50$ d'une série de motifs (repère et grille) réalisés avec des puissances de laser croissantes et image d'une grille (grossissement $\times 1000$) dont les lignes successives sont réalisées avec des temps d'obturation croissants (de bas en haut).

Une fois ces tests de dose réalisés et les différentes tailles de trous mesurées au microscope, il nous suffit de sélectionner les paramètres (puissance et temps d'obturation) ayant fourni la ligne de trous optimale, c'est-à-dire une ligne dont tous les trous sont ouverts et de la taille la plus réduite possible. Dans la figure précédente, cette ligne est indiquée par la flèche blanche. Les fluctuations de la puissance du laser au cours du temps conduisent ces paramètres à changer régulièrement, mais la puissance optimale est généralement située autour de 50% tandis que la vitesse d'obturation est de l'ordre du centième de milliseconde.

Les paramètres ainsi déterminés sont ensuite utilisés pour réaliser les trous évoqués en partie 3.2.1.2 : ceux-ci constitueront par la suite nos nanocontacts. Le caractère non-conducteur de la résine permet d'isoler électroniquement les contacts les uns des autres. L'allure des échantillons finaux après les étapes de lithographie est présentée dans la Figure 3.4.

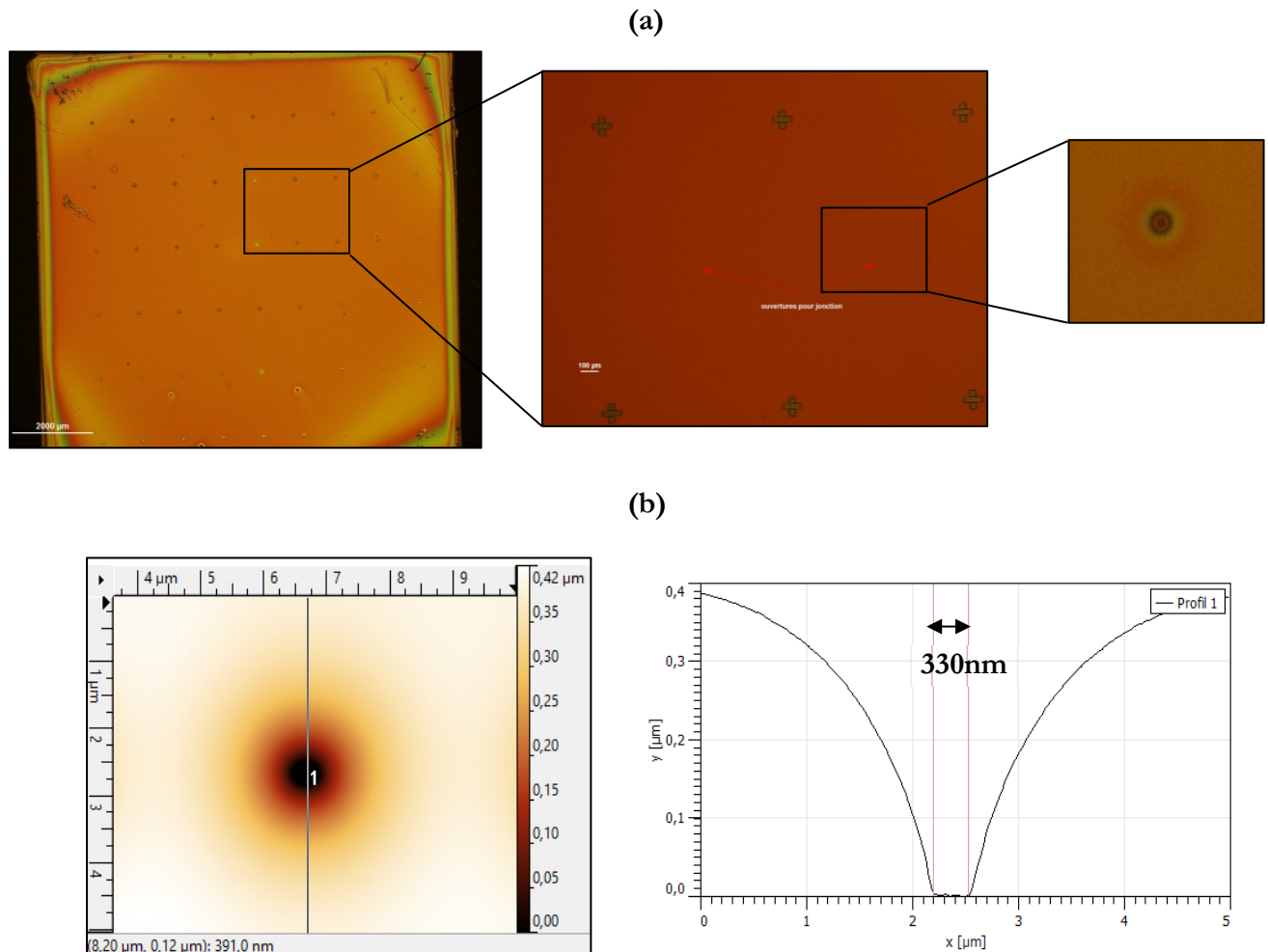


Figure 3.4 : (a) Images au microscope des échantillons réalisés par lithographie laser, en grossissement $\times 10$, $\times 200$ et $\times 1000$. (b) Image AFM d'un trou réalisé dans la résine S1805 et profil mesuré.

3.2.2 Nanoindentation

3.2.2.1 Principe

La nanoindentation est une méthode alternative à la lithographie laser développée au laboratoire durant les années 2000²²⁻²⁴. Elle permet de réaliser des contacts de taille inférieure à la centaine de nanomètres. C'est un processus de lithographie à deux résines. La première est une résine photosensible dans laquelle on va dessiner un réseau de repères au centre desquels sont dessinés des carrés de 20 μm de large par une étape de lithographie optique classique. L'originalité de la méthode réside dans la seconde étape : on utilise un AFM doté d'un appareillage électronique (Resiscope) permettant de mesurer le courant entre la pointe et le substrat. La pointe est lentement enfoncée dans la seconde résine, une résine électronique. Un courant de consigne est imposé entre la pointe et le substrat : lorsque celui-ci est atteint, la pointe est relevée loin de l'échantillon. La valeur choisie permet de s'assurer que la pointe s'approche suffisamment du substrat sans entrer

en contact et l'endommager. Les électrons ainsi échangés vont modifier localement la résine et l'affaiblir, ce qui permettra de la graver localement à l'aide d'un plasma d'oxygène de faible puissance. Une représentation schématique des étapes de ce procédé est disponible sur la Figure 3.5.

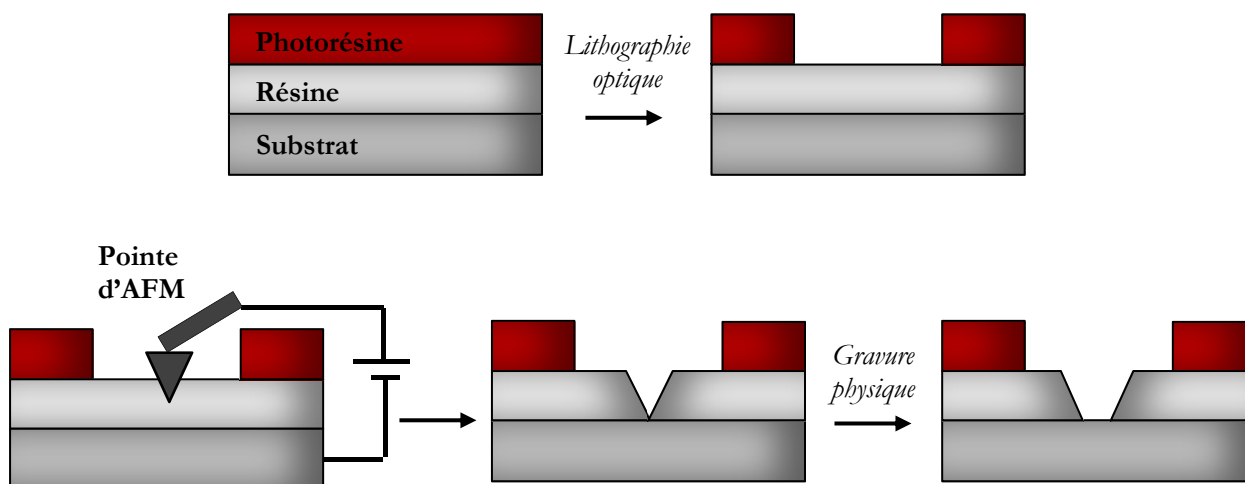


Figure 3.5 : Principe de fonctionnement de la nanoindentation.

3.2.2.2 En pratique

On utilise des substrats d'1cm² nettoyés de la même manière que les substrats utilisés en lithographie laser. On dépose par spin-coating la résine électronique dans laquelle sera effectuée la nanoindentation, la résine All Resist AR-P 6200 0.9. On effectue un premier recuit sur celle-ci pour évaporer les solvants et la vitrifier en partie. La deuxième résine est déposée à son tour selon le même procédé que celui utilisé pour la lithographie laser. On peut utiliser indifféremment la S1805 ou la AR U40-60. Cette fois-ci, la série de repères est simplement réalisée par lithographie optique classique à l'aide d'un masque et d'une insolation UV de 4 secondes. Le développement de la photorésine et son recuit sont identiques à ceux utilisés en lithographie laser.

Les spécificités de la résine électronique utilisée sont indiquées dans le Tableau 3.2, celles des photorésines sont disponibles dans la partie 3.2.1.2.

Paramètres	All Resist AR-P 6200 0.9
Spin-coating	30 sec, 4000 rpm
Epaisseur	90nm
Premier recuit	1' 150°C
Développeur	Plasma/PEGMEA
Second recuit	-
Taille des trous	50 – 100nm
Résistance aux solvants	Excellente

Tableau 3.2 : Récapitulatif des paramètres de lithographie de la résine AR-P 6200 0.9 et de certaines caractéristiques physico-chimiques.

Une fois cette étape réalisée, on peut commencer l'étape de nanoindentation. L'échantillon est relié à un porte-substrat conducteur pour assurer le contact électrique avec l'instrumentation de l'AFM. La pointe conductrice utilisée est une pointe Bruker DDESP-V2 dotée d'un revêtement diamant fortement dopé. Celle-ci est ensuite mise en contact de la surface de la résine électronique, dans les zones de photorésine ouvertes par lithographie optique. La pointe est programmée pour s'approcher à vitesse constante (100nm/s) de la résine électronique, tandis qu'un Resiscope mesure la résistance entre la pointe et le substrat sous la résine avec une tension de polarisation de 2V. Lorsque la résistance devient inférieure à une valeur de consigne (entre 10^7 et $10^{10}\Omega$), la pointe se retire verticalement loin du substrat.

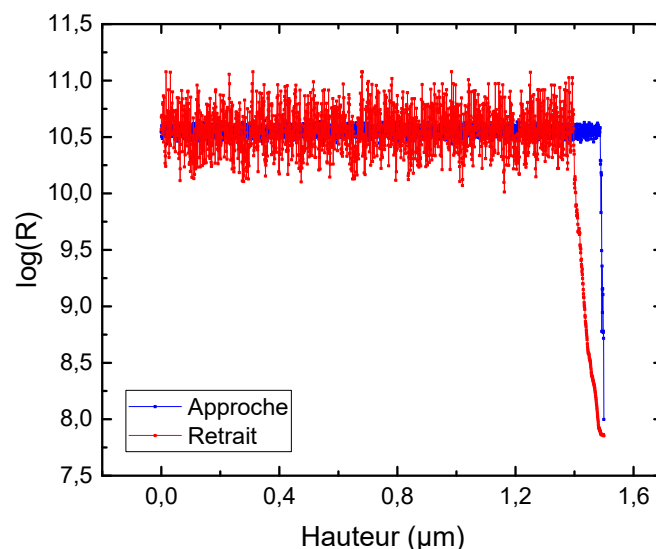


Figure 3.6 : Mesure de la résistance entre le substrat et la pointe en fonction de la distance verticale parcourue par la pointe. La résistance de consigne est ici de $10^8\Omega$. Une résistance légèrement plus faible est atteinte en raison de la vitesse d'approche de la pointe et du temps nécessaire au système pour commander le retrait.

Le choix de la valeur de consigne est important puisqu'il conditionne l'absence de contact direct entre la pointe et le substrat ainsi que la taille du trou obtenu après développement. Plus elle est basse, plus la pointe s'approche du substrat et plus le trou est large. Comme précisé auparavant, le passage du courant entre la pointe et le substrat au travers de la résine électronique va insoler celle-ci et permettre le développement de la résine. Celui-ci peut s'effectuer de deux manières : par voie chimique (immersion pendant 2 minutes de l'échantillon dans le solvant de la résine électronique) ou par voie physique, en utilisant un plasma léger d'oxygène et d'argon (O_2/Ar 5 : 1) de 10W pendant 2 minutes. Celui-ci va graver physiquement l'ensemble de la résine, et ce plus particulièrement au fond des trous, permettant l'ouverture de ceux-ci et la mise à nu du substrat sous-jacent tout en éliminant les restes de résine. L'échantillon est prêt à être employé dans la suite du processus de fabrication. Des clichés pris au microscope des échantillons ainsi que le profil d'un trou sont représentés sur la Figure 3.7

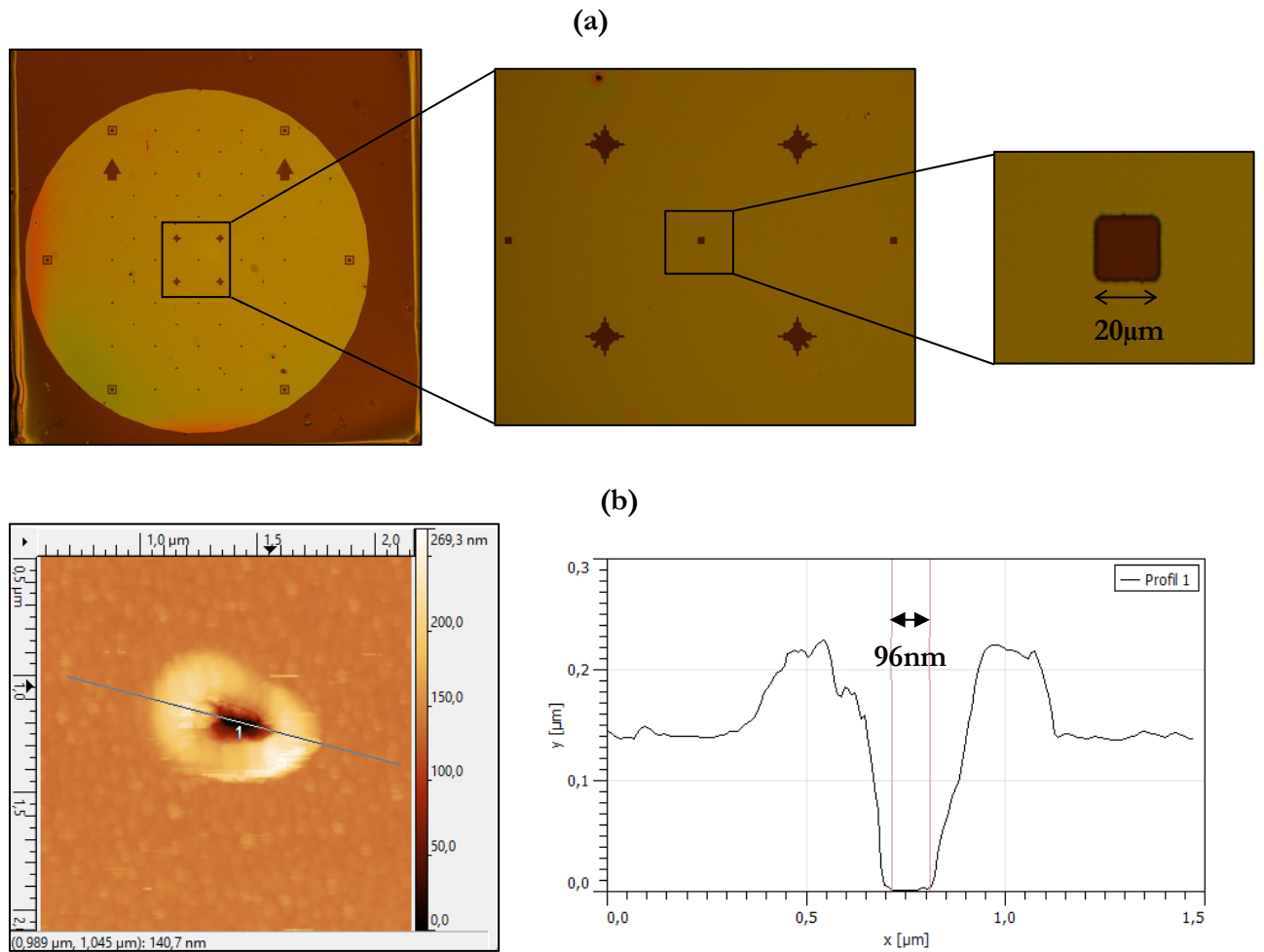


Figure 3.7 : (a) Images au microscope du motif réalisé par lithographie optique, en grossissement $\times 10$, $\times 200$ et $\times 1000$. La nanoindentation s'effectue dans les carrés délimités par le repère. (b) Image AFM d'un trou réalisé par nanoindentation dans la résine AR-P 6200 0.9 et profil mesuré.

3.2.3 Comparaison des méthodes de lithographie laser et de nanoindentation

Les caractéristiques principales des deux méthodes précédemment décrites sont résumées dans le Tableau 3.3.

Paramètres	Nanoindentation	Lithographie laser
Temps requis	Plusieurs heures	$\approx 1\text{h}$
Nombre d'étape(s) lithographique(s)	2	1
Nombre de trous par échantillon	≈ 15	≈ 40
Diamètre des trous	30 – 100nm	400 – 1200nm
Allure des bords des trous	Abrupte	Arrondie

Tableau 3.3 : Récapitulatif des caractéristiques des deux méthodes de lithographie utilisées.

A partir de ces données nous pouvons établir les particularités des deux méthodes. La nanoindentation est une méthode plus compliquée à mettre en œuvre expérimentalement et fournit sur un substrat d' 1cm^2 un nombre de contacts limité. Leur diamètre est néanmoins inférieur à 100nm et peut être contrôlé avec une bonne précision par la tension de consigne, ces deux aspects n'étant pas accessibles par la lithographie laser. Celle-ci est quant à elle plus rapide, plus simple à mettre en œuvre et permet de former une quarantaine de trous sur un même échantillon ; la taille de ces trous peut cependant varier d'une zone à l'autre du substrat. Pour ces raisons, la lithographie laser constituera pour la suite de nos travaux la méthode privilégiée de formation des nanocontacts. En revanche, si la lithographie laser est un procédé qui s'est avéré compatible avec des SAMs d'alcanethiols et d'oligophényles, il est possible que l'utilisation de molécules plus volumineuses (voir chapitre 6) conduise à des monocouches moins denses et mène plus facilement à la formation de courts-circuits. L'utilisation de la nanoindentation s'avèrerait alors indispensable pour réduire d'avantage l'aire des contacts et augmenter les chances d'obtenir des jonctions fonctionnelles.

3.2.4 Influence du greffage sur la résine

Si nous avons mentionné que les résines utilisées sont résistantes à l'éthanol qui sert de solvant au greffage des molécules, elles ne le sont en réalité pas totalement, d'autant que les solutions utilisées contiennent une quantité importante d'acide glycolique. Nous avons donc réalisé des mesures AFM sur des marches avant et après le processus de greffage pour évaluer l'impact du greffage sur l'épaisseur de la couche de résine.

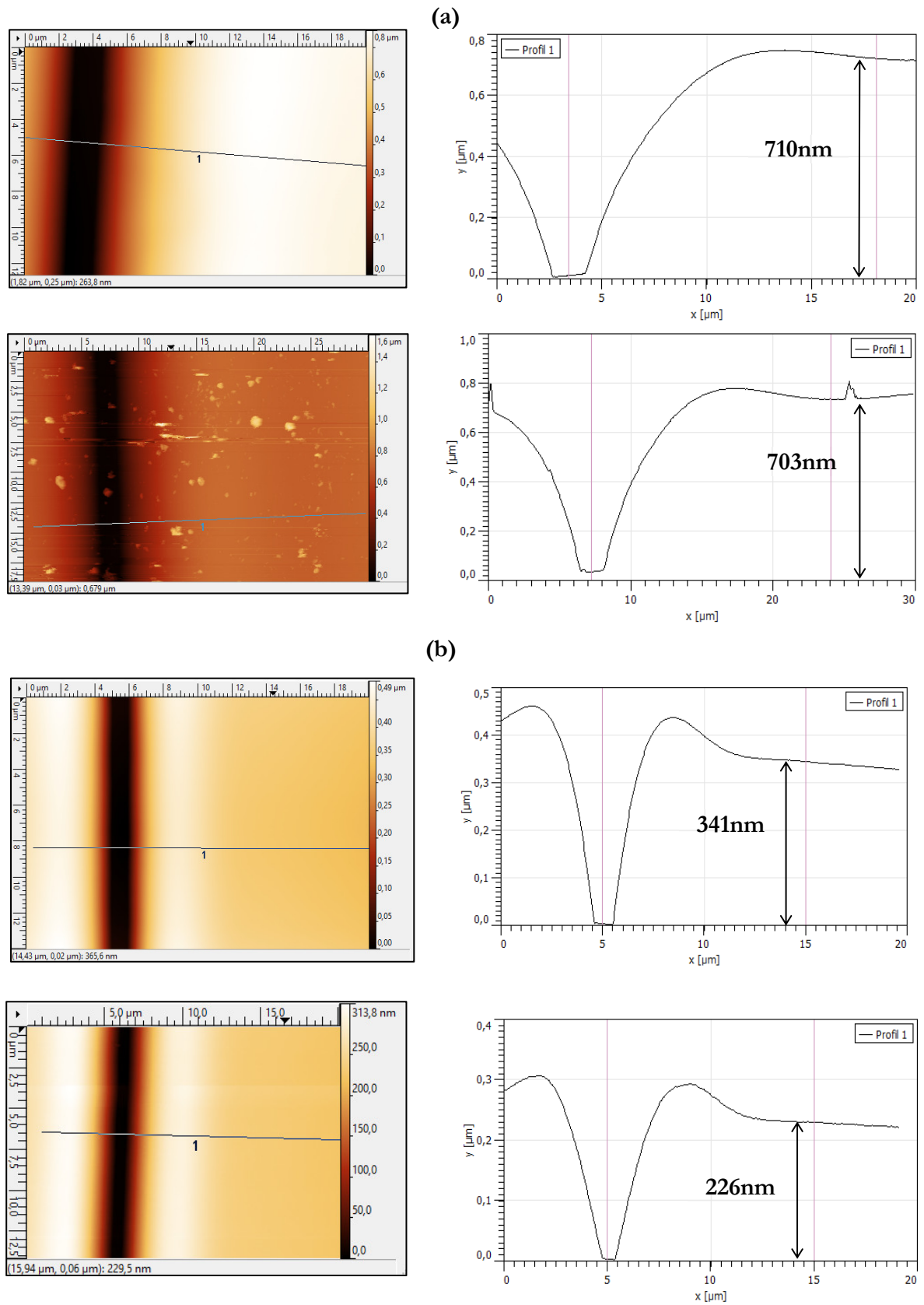


Figure 3.8 : Images AFM d'une marche (trait gravé dans la résine) et profil associé avant (en haut) et après (en bas) la procédure de greffage pour (a) la résine ARU40-60 et (b) la résine S1805.

Ce qui ressort de ces images AFM est que le processus de greffage peut affecter notablement l'épaisseur des résines. Si la résine ARU40-60 supporte bien d'être immergée dans de l'éthanol et de l'acide durant une nuit, ne perdant au maximum qu'une dizaine de nanomètres d'épaisseur, la résine S1805 est plus fragile et perd plus d'une centaine de nanomètres d'épaisseur pendant la nuit, ce qui montre que le processus de greffage est loin d'être anodin et doit être employé avec des matériaux suffisamment robustes pour le tolérer.

3.3 Fonctionnalisation de la surface

L'ensemble des procédures décrites précédemment s'effectuant à l'air, le permalloy constituant l'électrode inférieure s'est oxydé en surface. Après l'étape de lithographie, les échantillons sont transférés en boîte à gants pour y subir le procédé de gravure de l'oxyde de surface et de fonctionnalisation par une monocouche moléculaire décrit en détails dans la partie 2.1. Il est à noter que la gravure et le greffage des molécules ne s'effectue qu'au fond des trous réalisés en lithographie, le reste du substrat étant recouvert de résine servant d'isolant. Il est extrêmement compliqué de caractériser directement les monocouches moléculaires après cette étape, celles-ci étant greffées au fond de trous de plusieurs centaines de nanomètres de hauteur, dans des jonctions ne dépassant pas 600nm de diamètre. Les caractérisations réalisées par la suite sur les SAMs au sein des jonctions s'effectuent par l'analyse du courant tunnel passant à travers les molécules et sont par nature indirectes.

Une fois l'étape de fonctionnalisation en boîte à gants réalisée, la monocouche moléculaire est correctement greffée en surface du permalloy et il convient alors de déposer l'électrode supérieure pour achever la fabrication de la partie active de nos dispositifs.

3.4 Finalisation de la fabrication

Les dernières étapes consistent à déposer une électrode supérieure pour finaliser la fabrication de nos jonctions tunnel magnétiques, à isoler celles-ci les unes des autres et à les câbler aux puces utilisées pour les mesures de transport. On peut résumer cette dernière étape sur la Figure 3.9.

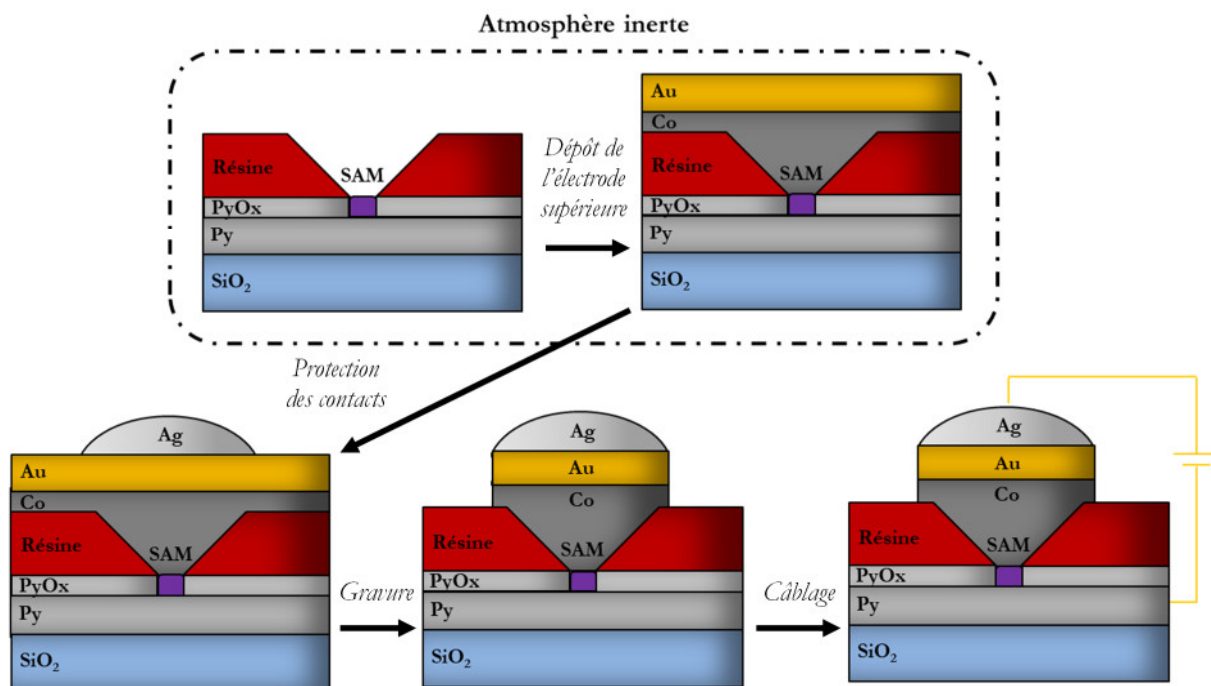


Figure 3.9 : Schéma de fabrication des dernières étapes : métallisation, isolation des contacts et câblage.

3.4.1 Dépôt de l'électrode supérieure

Après l'étape de greffage, une valise de transfert métallique étanche nous permet de transférer nos échantillons de la boîte à gants vers un bâti de métallisation en conservant une atmosphère inerte. Dans ce bâti, deux méthodes de métallisation sont disponibles. La première est la pulvérisation cathodique (Plassys MP900S) généralement considérée comme non compatible avec les SAMs, de par l'utilisation d'un plasma et la haute énergie des atomes métalliques arrivant sur le substrat²⁵. Nous n'avons donc utilisé cette méthode qu'à titre exceptionnel.

La seconde méthode disponible, beaucoup plus utilisée^{1,2,7,14,16,25-28}, est l'évaporation par faisceau électronique (appareil MHS). Elle nous permet de déposer une couche de 20 nm de cobalt à une vitesse très faible (5 pm/s) afin de permettre au substrat de ne pas chauffer plus que nécessaire durant le dépôt, préservant l'intégrité de la SAM et de la résine. De plus, la dimension de la chambre d'évaporation (environ 1m entre les creusets et le porte-substrat) permet de réduire le rayonnement atteignant nos échantillons. Cette couche est ensuite recouverte de 80 nm (10 pm/s) d'or, constituant une couche suffisamment épaisse pour protéger le cobalt de l'oxydation et garantir une

bonne tenue mécanique entre 2 et 300K. Une photographie de la salle où s'effectue le greffage et les métallisations est visible en Figure 3.10.

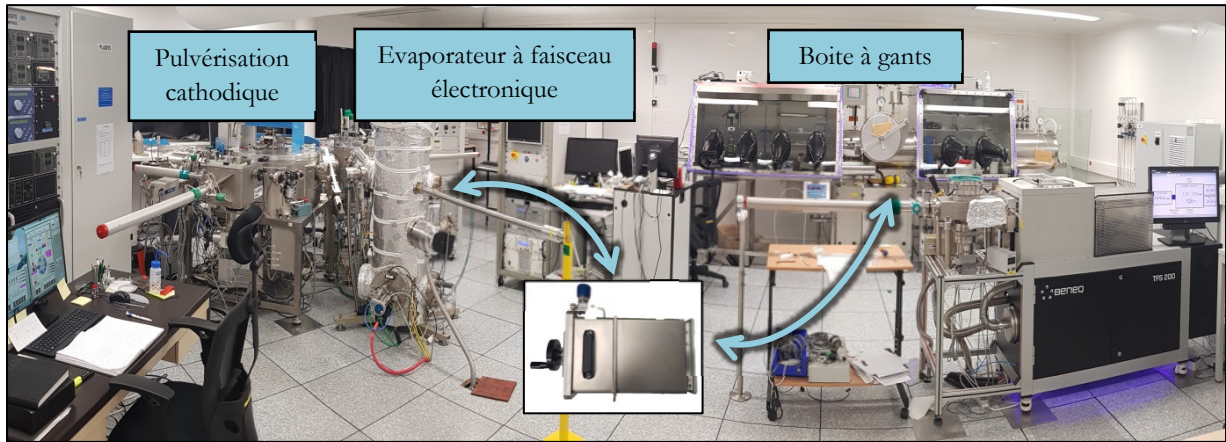


Figure 3.10 : Photographie de la salle contenant la boîte à gants et le bâti de métallisation, comprenant une pulvérisation cathodique et un évaporateur e-beam reliés par un sas de transfert. Les échantillons sont transférés de la boîte à gants vers le bâti de métallisation via une valise de transfert représentée dans le cadre blanc.

3.4.2 Masquage et isolation des contacts

Après le dépôt de l'électrode supérieure, la partie active de nos jonctions tunnel magnétiques est achevée. Cependant, les différentes jonctions sont encore connectées électriquement les unes aux autres par les couches continues d'or et de cobalt, comme visible sur la Figure 3.11. Afin de les isoler, on dépose des points d'une résine epoxy bi-composant au sommet des jonctions, en s'aidant des repères réalisés par lithographie. Cette résine devient conductrice après quelques heures de séchage à température ambiante.

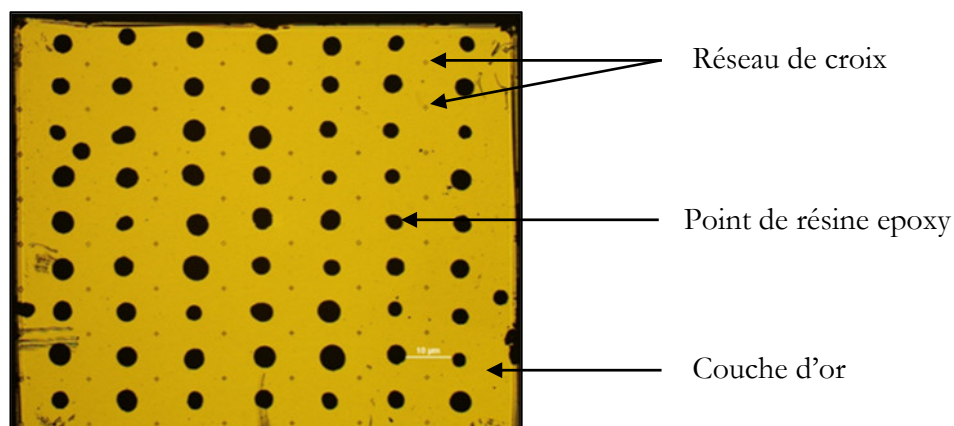


Figure 3.11 : Photographie du substrat après métallisation et dépôt des points de résine epoxy.

Une fois les jonctions masquées par les points d'époxy, les échantillons sont transférés dans un bâti de gravure par faisceau d'ions neutralisés (*Ion Beam Etching*, IBE, Plassys MU600S). Un faisceau d'ions argon y grave les couches d'or et de cobalt entre les jonctions ; les points d'époxy étant beaucoup plus épais, ils protègent les jonctions sous-jacentes de la gravure. Les atomes arrachés à la surface sont ensuite récupérés par un spectromètre qui permet de suivre en temps réel la quantité et la nature des atomes gravés. La gravure s'effectue à 10^{-7} mbar et les échantillons sont refroidis à 5°C pour ne pas provoquer d'échauffement indésirable des dispositifs.

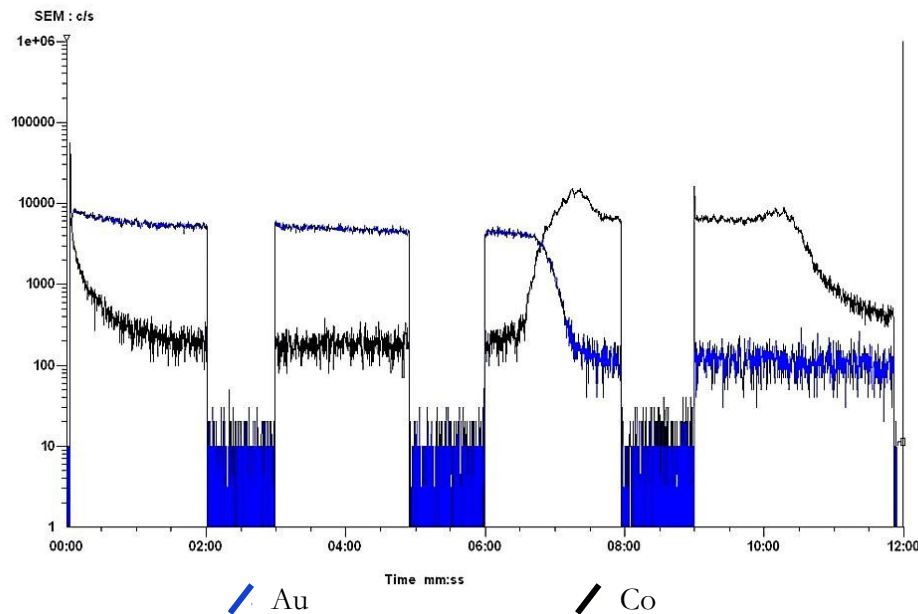


Figure 3.12 : Spectre d'acquisition du spectromètre en quantité d'atomes d'or (bleu) et de cobalt (noir) reçus en fonction de temps. La gravure est arrêtée 1min toutes les 2min pour permettre à l'échantillon de refroidir.

On considère que la gravure est terminée lorsque la quantité d'atomes de cobalt reçue par le spectromètre devient négligeable. Les couches de métal reliant les jonctions ayant été gravées, les jonctions deviennent isolées les unes par rapport aux autres.

3.4.3 Câblage des jonctions

Une fois les jonctions isolées électriquement, la connexion électrique à l'électrode inférieure se réalise en grattant la résine dans un coin de l'échantillon pour révéler le permalloy en dessous, et en déposant un point de résine époxy à cet endroit. Le nombre de contacts disponibles sur les puces utilisées étant limité, on mesure la résistance des différentes jonctions pour déterminer lesquelles seront intéressantes à mesurer. Cette étape est réalisée à l'aide d'une testeuse sous pointe appliquant une tension de 20mV. On se concentre sur les contacts dont la résistance est comprise entre 500Ω et 1GΩ.

L'échantillon est ensuite collé à une puce adaptée à nos appareils de mesure du transport. Les jonctions d'intérêt ayant été identifiées, celles-ci sont câblées à la puce entièrement à la main. Les contacts s'effectuent en déposant un point de résine époxy sur la jonction à câbler et sur un contact de la puce, puis en déposant un fil d'or pour les relier. L'intérêt de cette méthode par rapport à une câbleuse classique est que l'on n'impose pas de contrainte mécanique dans les jonctions lorsque l'on vient réaliser le contact électrique à leur sommet. Une fois l'échantillon collé à la puce et les jonctions liées aux différents contacts, on peut procéder aux mesures de transport. Une photographie de l'échantillon final est visible en Figure 3.13.

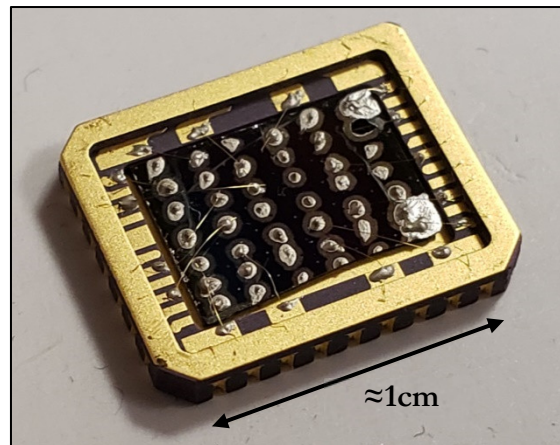


Figure 3.13 : Photographie de l'échantillon à la fin du processus de fabrication. Le substrat comprenant les jonctions est collé au milieu d'une puce, des fils liant le sommet des jonctions aux contacts de la puce.

Nous avons présenté dans cette troisième partie l'intégralité du processus de fabrication de nos dispositifs. En partant d'un substrat de silicium, on fait croître notre électrode inférieure par pulvérisation cathodique. Des nanocontacts sont formés dans une résine par l'une ou l'autre des méthodes de nanofabrication disponibles, la lithographie laser ou la nanoindentation. On procède en boîte à gants à la récupération de la surface métallique ferromagnétique avant de la fonctionnaliser par une monocouche d'oligophényles. Sans rompre l'atmosphère inerte, on transfère nos échantillons vers un bâti de métallisation à partir duquel on dépose l'électrode supérieure par pulvérisation cathodique ou évaporation e-beam. Une étape de masquage de nos contacts et de gravure nous permet d'isoler les jonctions les unes des autres. La résistance de celles-ci est mesurée pour identifier les jonctions d'intérêt, qui sont finalement câblées manuellement sur une puce dédiée aux expériences de transport.

1. Zhou, C., Deshpande, M. R., Reed, M. A., Jones, L. & Tour, J. M. Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures. *Appl.Phys.Lett.* **71**, 611 (1997).
2. De Boer, B., Frank, M. M., Chabal, Y. J., Jiang, W., Garfunkel, E. & Bao, Z. Metallic contact formation for molecular electronics: Interactions between vapor-deposited metals and self-assembled monolayers of conjugated mono- and dithiols. *Langmuir* **20**, 1539–1542 (2004).
3. Aswal, D. K., Lenfant, S., Guerin, D., Yakhmi, J. V. & Vuillaume, D. Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics. *Anal. Chim. Acta* **568**, 84–108 (2006).
4. Maitani, M. M., Daniel, T. A., Cabarcos, O. M. & Allara, D. L. Nascent metal atom condensation in self-assembled monolayer matrices: Coverage-driven morphology transitions from buried adlayers to electrically active metal atom nanofilaments to overlayer clusters during aluminum atom deposition on alkanethiolate/gold . *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8016–8029 (2009).
5. Vericat, C., Vela, M. E., Benitez, G., Carro, P. & Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: New challenges for a well-known system. *Chemical Society Reviews* **39**, 1805–1834 (2010).
6. Casalini, S., Bortolotti, C. A., Leonardi, F. & Biscarini, F. Self-assembled monolayers in organic electronics. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 40–71 (2017).
7. Kind, H., Bittner, A. M., Cavalleri, O., Kern, K. & Greber, T. Electroless Deposition of Metal Nanoislands on Aminoethiolate-Functionalized Au(111) Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **102**, 7582–7589 (1998).
8. Carlo, S. R., Wagner, A. J. & Fairbrother, D. H. Iron Metalization of Fluorinated Organic Films : A Combined X-ray Photoelectron Spectroscopy and Atomic Force Microscopy Study. *J. Phys. Chem. B* **104**, 6633–6641 (2000).
9. Loo, Y. L., Lang, D. V., Rogers, J. A. & Hsu, J. W. P. Electrical contacts to molecular layers by nanotransfer printing. *Nano Lett.* **3**, 913–917 (2003).
10. Seo, E. K., Lee, J. W., Sung-suh, H. M. & Sung, M. M. Atomic Layer Deposition of Titanium Oxide on Self-Assembled-Monolayer-Coated Gold. *Chem. Mater.* **16**, 1878–1883 (2004).
11. Ivanova, V., Baunach, T. & Kolb, D. M. Metal deposition onto a thiol-covered gold surface: A new approach. *Electrochim. Acta* **50**, 4283–4288 (2005).
12. Tai, Y., Shaporenko, A., Noda, H., Grunze, M. & Zharnikov, M. Fabrication of stable metal films on the surface of self-assembled monolayers. *Adv. Mater.* **17**, 1745–1749 (2005).
13. Akkerman, H. B., Blom, P. W. M., De Leeuw, D. M. & De Boer, B. Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. *Nature* **441**, 69–72 (2006).
14. Seitz, O., Dai, M., Wallace, R. M. & Chabal, Y. J. 2009 Copper–Metal Deposition on Self Assembled Monolayer for Making Top Contacts in Molecular Electronic Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 18159–18167 (2009).
15. Lu, P., Shi, Z. & Walker, A. V. Selective electroless deposition of copper on organic thin films with improved morphology. *Langmuir* **27**, 13022–13028 (2011).
16. Chesneau, F., Terfort, A. & Zharnikov, M. Nickel deposition on fluorinated, aromatic self-assembled monolayers: Chemically induced cross-linking as a tool for the preparation of well-defined top metal films. *J. Phys. Chem. C* **118**, 11763–11773 (2014).
17. Chesneau, F. & Zharnikov, M. Palladium chloride as seeding and surfactant layer to mediate the formation of top metal films on self-assembled monolayers. *J. Phys. Chem. C* **118**, 12980–12988 (2014).

18. Shi, Z. & Walker, A. V. Room temperature atomic layer-like deposition of ZnO on functionalized self-assembled monolayers. *J. Phys. Chem. C* **119**, 1091–1100 (2015).
19. Puebla-Hellmann, G., Venkatesan, K., Mayor, M. & Lörtscher, E. Metallic nanoparticle contacts for high-yield, ambient-stable molecular-monolayer devices. *Nature* **559**, 232–235 (2018).
20. Koo, J., Jang, Y., Martin, L., Kim, D., Jeong, H., Kang, K., Lee, W., Kim, J., Hwang, W. T., Xiang, D., Scheer, E., Kabdulov, M., Huhn, T., Pauly, F. & Lee, T. Unidirectional Real-Time Photoswitching of Diarylethene Molecular Monolayer Junctions with Multilayer Graphene Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 11645–11653 (2019).
21. Delprat, S. Jonctions tunnel magnétiques avec des monocouches moléculaires auto-assemblées. (Université Paris-Sud, 2017).
22. Galbiati, M., Barraud, C., Tatay, S., Bouzehouane, K., Deranlot, C., Jacquet, E., Fert, A., Seneor, P., Mattana, R. & Petroff, F. Unveiling self-assembled monolayers' potential for molecular spintronics: Spin transport at high voltage. *Adv. Mater.* **24**, 6429–6432 (2012).
23. Carrey, J., Bouzehouane, K., George, J. M., Ceneray, C., Blon, T., Bibes, M., Vaurès, A., Fusil, S., Kenane, S., Vila, L. & Piroux, L. Electrical characterization of nanocontacts fabricated by nanoindentation and electrodeposition. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 760–762 (2002).
24. Bouzehouane, K., Fusil, S., Bibes, M., Carrey, J., Blon, T., Le Dù, M., Seneor, P., Cros, V. & Vila, L. Nanolithography Based on Real-Time Electrically Controlled Indentation with an Atomic Force Microscope for Nanocontact Elaboration. *Nano Lett.* **3**, 1599–1602 (2003).
25. Maitani, M. M. & Allara, D. L. Issues and challenges in vapor-deposited top metal contacts for molecule-based electronic devices. *Top. Curr. Chem.* **312**, 239–273 (2012).
26. Petta, J. R., Slater, S. K. & Ralph, D. C. Spin-dependent transport in molecular tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 136601 (2004).
27. Wang, W. & Richter, C. A. Spin-polarized inelastic electron tunneling spectroscopy of a molecular magnetic tunnel junction. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 153105 (2006).
28. Hong, J. Y., Chang, S. H., Ou Yang, K. H., Yeh, P. C., Shiu, H. W., Chen, C. H., Chiang, W. C. & Lin, M. T. A multifunctional molecular spintronic platform with magnetoresistive and memristive responses via a self-assembled monolayer. *J. Appl. Phys.* **125**, 142905 (2019).

Chapitre 4 – Caractérisation électronique

Sommaire

Chapitre 4 – Caractérisation électronique.....	117
4.1 Méthode de mesure et instrumentation	118
4.2 Résultats de transport électronique.....	121
4.2.1 Discussion sur les résistances.....	121
4.2.2 Caractéristiques courant-tension et conductances	126
4.2.3 Détection des vibrations moléculaires	130
4.2.4 Estimation de la hauteur de barrière	135

Maintenant que nous avons décrit le procédé de fabrication dans son ensemble, nous pouvons exposer les mesures de transport qui constituent la majeure partie des résultats expérimentaux de ces travaux de thèse. A moins que le contraire ne soit précisé, les résultats présentés sont obtenus sur des jonctions permalloy/oligophényles/cobalt. Les oligophényles utilisés sont ici le terphényl dithiol (TPDT) et le biphenyl dithiol (BPDt). La structure des jonctions et des molécules est rappelée sur le schéma suivant. Nous nous appuierons régulièrement sur les travaux de thèse de Sophie Delprat¹ réalisés précédemment au laboratoire et portant sur des jonctions à base d'alcane linéaires, qui nous serviront de point de comparaison.

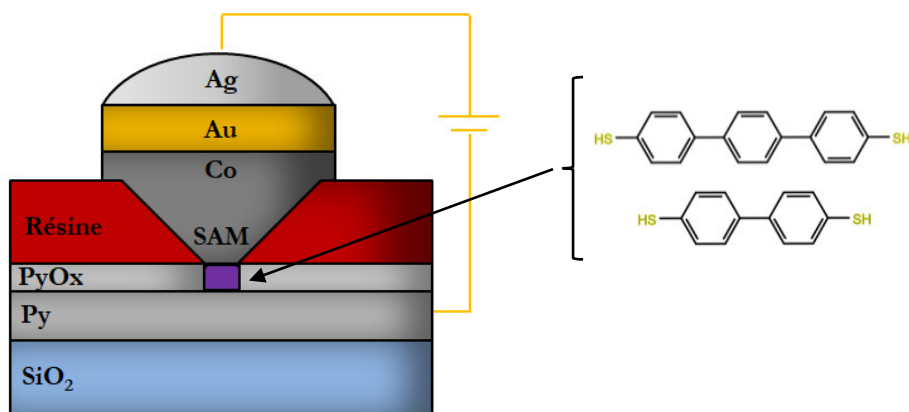
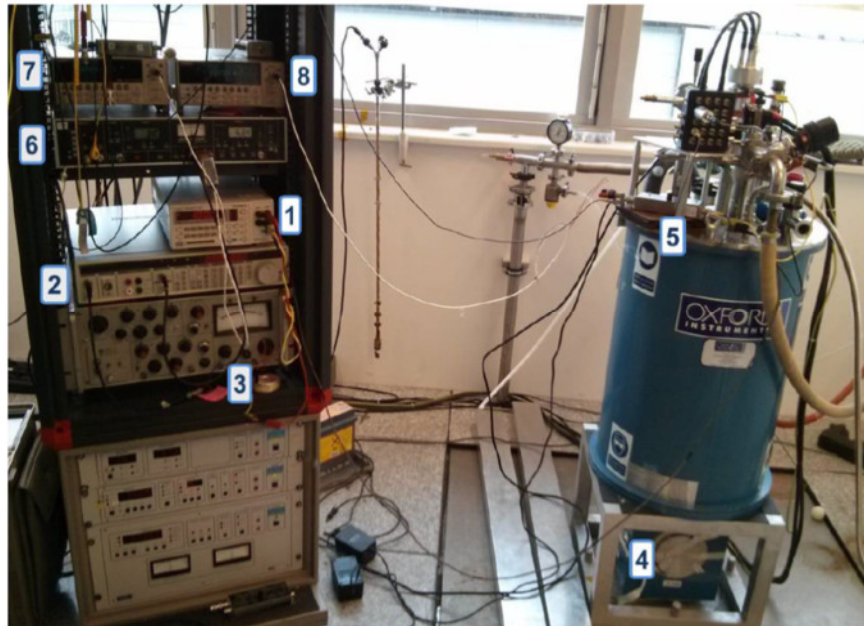


Figure 4.1 : Structure des jonctions tunnel magnétiques et molécules formant les monocouches servant de barrière tunnel.

4.1 Méthode de mesure et instrumentation

Les mesures de transport électronique sous champ magnétique ont été réalisées à l'aide d'un cryostat Oxford Instruments pouvant générer des champs magnétiques dans le plan des jonctions jusqu'à 7T et pouvant refroidir l'échantillon jusqu'à 1,4K. Cet appareil est relié à un dispositif électronique permettant de mesurer des signaux très faibles, de l'ordre du fA.

(a)



(b)

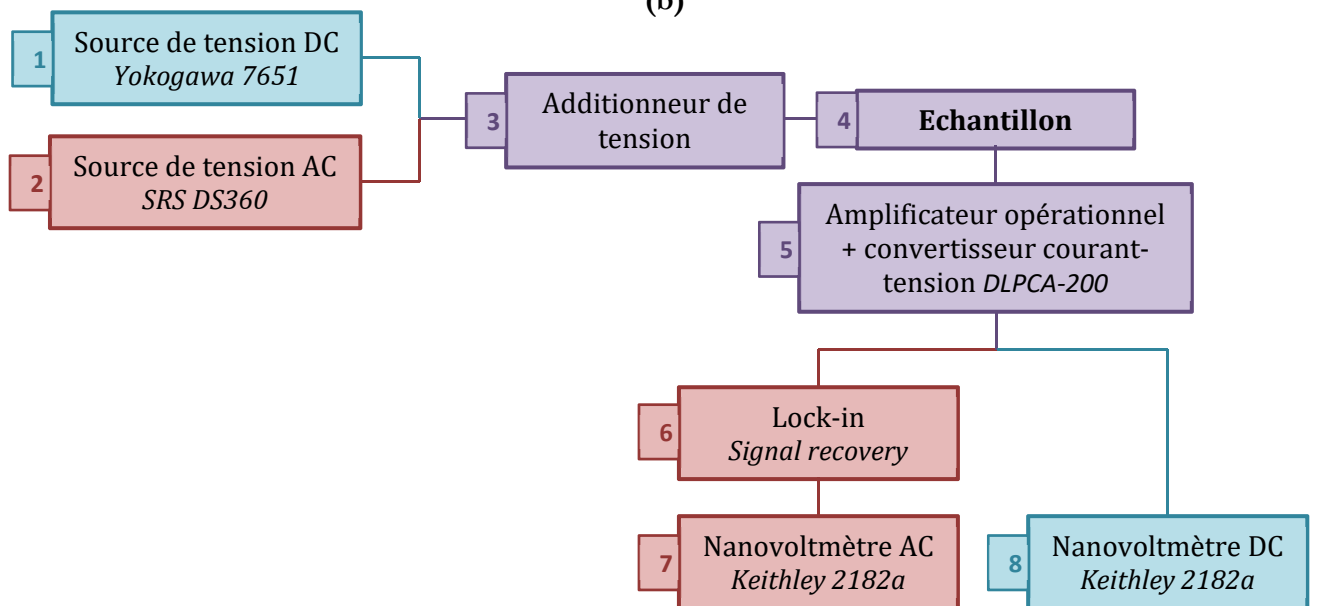


Figure 4.2 : (a) Photographie du cryostat et des appareils de mesures électroniques. (b) Représentation schématique du dispositif de mesure.

Comme décrit sur la Figure 4.2(b), une première source de tension (1) impose une tension continue V_D et une seconde source de tension (2) impose simultanément une tension alternative sinusoïdale V_A (amplitude de 0.1 à 20mV) à une fréquence ω (4Hz). Ces différences de potentiel sont ajoutées en (3) et imposées à nos jonctions. Le courant obtenu en réponse est amplifié (5) pour augmenter le rapport signal-sur-bruit puis converti en une tension à deux composantes, qu'il est plus facile de mesurer avec précision. La première composante, une tension continue, est mesurée par un premier nanovoltmètre (8). La seconde composante alternative, d'amplitude beaucoup plus faible, est amplifiée par un lock-in (6) et mesurée par un second nanovoltmètre (7).

L'intérêt de ce montage électronique peut être expliqué par la décomposition du courant obtenu en une série de Taylor au voisinage de la tension appliquée²⁻⁴ :

$$I(V_D + V_A \cos \omega t) = I(V_D) + \left. \frac{dI}{dV} \right|_{V_D} V_A \cos \omega t + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2I}{dV^2} \right|_{V_D} V_A^2 \cos^2 \omega t + \dots \quad (4.1)$$

d'où

$$I(V_D + V_A \cos \omega t) = \underbrace{I(V_D)}_{\text{Courant réponse à la tension continue } V_D} + \underbrace{\left. \frac{dI}{dV} \right|_{V_D} V_A \cos \omega t + \frac{1}{4} \left. \frac{d^2I}{dV^2} \right|_{V_D} V_A^2 (1 + \cos 2\omega t) + \dots}_{\text{Courant réponse à la tension alternative } V_A} \quad (4.2)$$

La réponse en courant à V_D , directement exploitable, est mesurée par un nano-voltmètre (8) et donne les courbes $I = f(V)$, qui sont les courbes classiques de transport tunnel. Le lock-in intervient dans la détection de la réponse en courant à V_A : il peut être paramétré pour détecter un signal lié à la fréquence ω ou 2ω . On voit à l'aide de l'équation (4.2) que le signal mesuré peut être proportionnel à la dérivée première ou seconde du courant par rapport à la tension. Les courbes $dI/dV = f(V)$ constituent les courbes de conductance, ou $G(V)$, tandis que les courbes $d^2I/dV^2 = f(V)$ constituent les courbes d'IETS (*Inelastic electron tunneling spectroscopy*), méthode qui sera abordée dans la section 4.2.3.

L'utilisation d'une modulation AC V_A et d'un lock-in permet donc d'obtenir simultanément les courbes $I(V)$ et les courbes $G(V)$ ou IETS expérimentales. Ces courbes sont riches d'informations de par la grande sensibilité de cette méthode, même pour des dispositifs présentant beaucoup de bruit. Cette modulation permet d'observer des phénomènes de faible amplitude qui n'auraient pas été observables si l'on avait simplement effectué une dérivée numérique des courbes $I(V)$ expérimentales.

Les autres mesures effectuées dans le cadre de cette thèse sont les mesures de résistance en fonction du champ magnétique, ou $R(H)$, qui permettent de caractériser le transport dépendant du spin dans nos jonctions. Elles sont réalisées en mesurant de manière continue la résistance aux bornes des jonctions et en faisant varier le champ magnétique produit par les bobines supraconductrices autour de nos échantillons.

4.2 Résultats de transport électronique

Les résultats de transport présentés dans cette partie ont été tirés de l'analyse d'une dizaine d'échantillons à base de TPDT et d'un nombre similaire pour le BPDT. A raison d'une quinzaine de jonctions par échantillon, un nombre relativement important de jonctions ont été mesurées. Les jonctions qu'on peut qualifier « d'intérêt » sont cependant beaucoup moins nombreuses et c'est le but de la partie suivante d'établir les critères permettant de les discriminer. Notons que dans les conditions de fabrication usuelles, nous n'avons pas réussi à obtenir de jonctions fonctionnelles avec le BDT, ce qui explique pourquoi nous nous concentrons sur le TPDT et le BPDT.

Les premières mesures sont dans la grande majorité des cas réalisées à température ambiante avant d'être menées à des températures de plus en plus basses jusqu'à 1,4K. Malgré la bonne stabilité thermique des jonctions, il n'est pas rare que cette descente en température puisse endommager les dispositifs de manière irréversible, provoquant parfois des courts-circuits ou des ruptures mécaniques des contacts. De plus, la plupart des mesures sont limitées à des tensions inférieures à 300mV afin de préserver les jonctions, les expériences à plus haute tension s'effectuant en dernier.

4.2.1 Discussion sur les résistances

Les résistances des jonctions, mesurées ici à une tension de 100mV, appartiennent à une large gamme de valeurs. Il convient alors d'expliquer les critères qui nous permettent de définir les jonctions d'intérêt :

- En raison de l'instrumentation de mesure, nous nous sommes concentrés sur les jonctions dont les résistances étaient comprises entre 500Ω et $1G\Omega$. En dessous de 500Ω , il est difficile de discerner la résistance de la jonction de la résistance intrinsèque du dispositif de mesure, due aux résistances en série des électrodes, contacts, fils connecteurs... Au-dessus de $1G\Omega$, le signal doit être grandement amplifié et il devient difficile de le discerner du bruit électronique.
- Parmi les jonctions dont la résistance est comprise dans cette gamme, nous nous concentrons sur celles dont les $I(V)$ sont non linéaires et les $G(V)$ « paraboliques », ce qui est un premier indice indiquant que le passage du courant s'effectue par effet tunnel. Les jonctions présentant des $I(V)$ linéaires sont caractéristiques de contacts métalliques, et donc potentiellement de courts-circuits.
- Certaines jonctions fournissent des résistances faibles (quelques $k\Omega$) mais situées dans la gamme des résistances d'intérêt et sont caractérisées par des conductances paraboliques indiquant un passage du courant par effet tunnel. Elles présentent néanmoins une absence de signaux d'IETS, indiquant qu'il n'y a pas de couplage avec une quelconque couche moléculaire lors du transport tunnel à travers les SAMs. Il est possible que ces jonctions aient été initialement court-circuitées et se soient partiellement réoxydées, formant une barrière d'oxyde de faible résistance par rapport aux barrières de SAMs.

De par les difficultés de fabrication évoquées précédemment, on obtient ainsi un ratio d'une ou deux jonctions d'intérêt parmi les 15 jonctions disponibles sur un échantillon. Utiliser une instrumentation à base de modulation AC et de détection via un lock-in, à travers l'analyse des courbes expérimentales de conductance $G(V)$ et d'IETS, apporte de précieuses informations sur la nature de la barrière tunnel. Ces points seront repris plus en détails dans les parties 4.2.2 et 4.2.3.

Une fois ces jonctions d'intérêt définies, nous avons décidé de consigner leurs résistances sur des graphes à température ambiante et à basse température. Les carrés ouverts représentent les jonctions présentant du courant tunnel mais pas de magnétorésistance. Les carrés pleins représentent les jonctions présentant de la magnétorésistance à basse température. Seules ces jonctions sont prises en compte pour le calcul de la moyenne géométrique. Celle-ci est préférée à la moyenne arithmétique puisqu'elle est moins déséquilibrée par la présence de valeurs importantes.

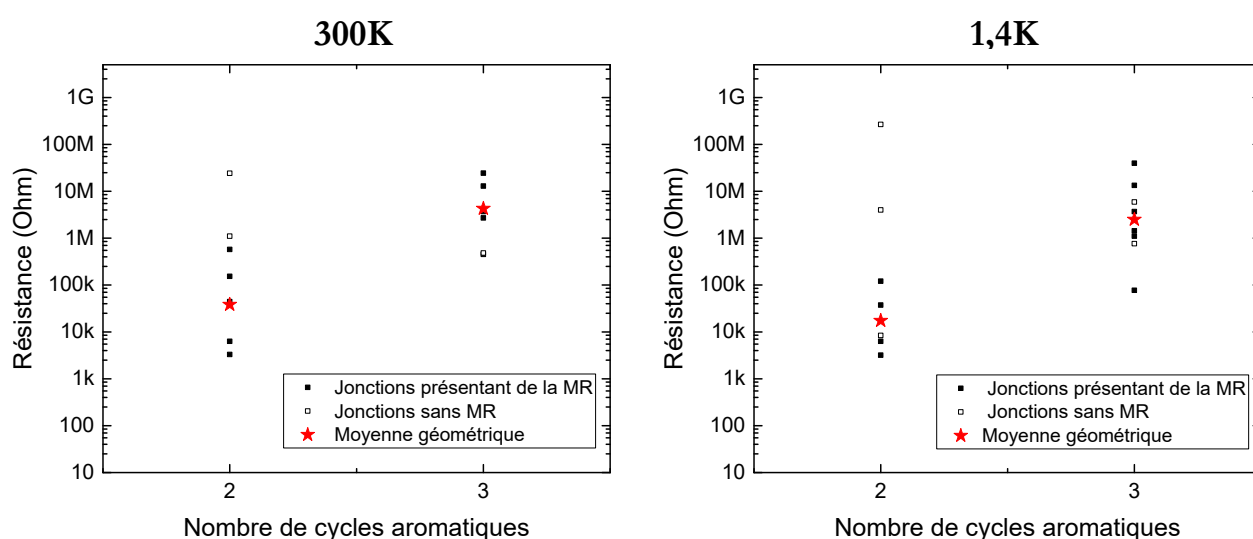


Figure 4.3 : Courbes résumant les résistances des jonctions étudiées à 300K et 1,4K (échelle logarithmique) en fonction du nombre de cycles aromatiques dans les monocouches.

4.2.1.1 Dispersion des résistances

Le premier point qu'on peut tirer des graphes précédents est la grande dispersion des résistances d'une jonction à l'autre pour un nombre de cycles aromatiques donné. Cela peut sembler surprenant puisqu'une molécule et un substrat donnés forment une monocouche dont l'épaisseur est supposée constante d'un échantillon à l'autre ; par conséquent la largeur de barrière tunnel est identique quel que soit le dispositif fabriqué.

Plusieurs facteurs peuvent en réalité expliquer ces disparités dans les résistances :

- Le premier vient du caractère non idéal de la monocouche moléculaire : statistiquement, il existe un certain nombre de défauts structuraux dans une SAM, tels que des joints entre des domaines, des zones peu ordonnées ou des lacunes.

- Le second facteur provient du procédé de lithographie laser, avec lequel il est par nature difficile de contrôler l'aire des jonctions, notamment à cause de la variation d'épaisseur de la résine, même au sein d'un même échantillon. Le diamètre des jonctions pouvant varier de 300nm à 1µm, la différence d'aire entre 2 jonctions peut facilement varier d'un facteur 2 à 3, et jusqu'à 10 dans certains cas.
- Le dernier facteur est intrinsèque aux liaisons métal-molécule, indépendamment de la méthode de fabrication et de mesure. D'une part, la coordination des atomes de soufre à ceux de l'électrode inférieure est encore mal connue et plusieurs types de liaisons, qui pourraient coexister, sont envisagés⁵. D'autre part, la disposition des atomes de cobalt et des liaisons aux atomes de soufre à l'interface supérieure est elle aussi difficile à évaluer.

Il résulte de ces aspects un manque de reproductibilité dans la résistance des contacts, ce qui constitue un problème systémique dans le domaine de l'électronique moléculaire⁶⁻⁹, y compris dans les jonctions comprenant des oligophényles¹⁰⁻¹⁵.

4.2.1.2 Dépendance avec le nombre de cycles aromatiques

Lorsque le nombre de cycles aromatiques décroît, la variation de la résistance est clairement décroissante, ce qui est logique puisque la largeur de barrière diminue. Dans le cadre d'un passage du courant par effet tunnel, on s'attend à ce que cette diminution avec la longueur de chaîne soit exponentielle. Comme évoqué précédemment, nous n'avons pas réussi à obtenir des jonctions à base de BDT : cette étude est donc restreinte aux jonctions de BPDT et TPDT, ce qui nous empêche de vérifier rigoureusement cette dépendance exponentielle.

Un certain nombre d'études sur le transport dans les oligophényl-dithiols sont accessibles dans la littérature. A partir des résistances des molécules à 1, 2 et 3 cycles, leurs auteurs ont pu déterminer le coefficient d'atténuation exponentielle β . Les valeurs de la littérature sont consignées dans le Tableau 4.1. Nous avons volontairement sélectionné les données issues de méthodes pour lesquelles un grand nombre de molécules sont contactées, sans tenir compte des résultats sur molécule unique.

Référence	Système	$\beta(\text{\AA}^{-1})$
<i>Xie et al.</i> ¹⁶	Au/oligophényles/CP-AFM	0.35
<i>Bowers et al.</i> ¹²	Au/oligophényles/ Ga ₂ O ₃ – EGaIn	0.30
<i>Jang et al.</i> ¹³	Au/oligophényles/graphène multicouches	0.33
<i>Wold et al.</i> ¹⁷	Au/oligophényles/CP-AFM	0.42
<i>Wang et al.</i> ¹⁰	Au/oligophényles/Au	0.42

Tableau 4.1 : Récapitulatif des valeurs de coefficient d'atténuation β disponibles dans la littérature et nature des jonctions étudiées.

On distingue deux groupes de valeurs : 3 sont situées entre 0,3 et $0,35\text{\AA}^{-1}$ tandis que deux autres valeurs sont plus élevées, à $0,42\text{\AA}^{-1}$. La disparité de ces mesures provient des différences dans les méthodes de mesure et de calcul des résistances utilisées par les auteurs.

Si l'on souhaite comparer les résistances de nos jonctions à celle de la littérature, on peut se hasarder à effectuer une régression linéaire d'une courbe à 2 points, pour obtenir des facteurs d'atténuation $\beta_{1,4\text{K}} = 2,16 \text{ cycle}^{-1}$ soit $\beta_{1,4\text{K}} \approx 0,5 \text{\AA}^{-1}$ et $\beta_{300\text{K}} = 2,04 \text{ cycle}^{-1}$ soit $\beta_{300\text{K}} \approx 0,46 \text{\AA}^{-1}$. La plupart des mesures de la littérature s'effectuant à température ambiante, il est préférable d'utiliser la valeur $\beta_{300\text{K}}$ pour la comparaison. Celui-ci est sensiblement plus important que le premier groupe de valeurs, mais il est comparable au second : l'amplitude de l'atténuation du courant avec la longueur de chaîne semble donc être en accord avec une partie des données de la littérature. Il faut cependant garder en tête que la valeur du coefficient dépend fortement du dispositif expérimental, et que nos valeurs sont des informations qualitatives de par la restriction de l'étude à deux longueurs de chaîne.

4.2.1.3 Dépendance avec la température

S'il ressort des graphes de la Figure 4.3 que la tendance d'évolution des résistances avec le nombre de cycles est similaire à 1,4 et 300K, il convient cependant d'analyser cette dépendance un peu plus finement. Nous pouvons faire cela en mesurant les caractéristiques courant-tension $I(V)$ de nos jonctions à des températures croissantes, et en présentant les résultats obtenus pour certaines jonctions dans la Figure 4.4.

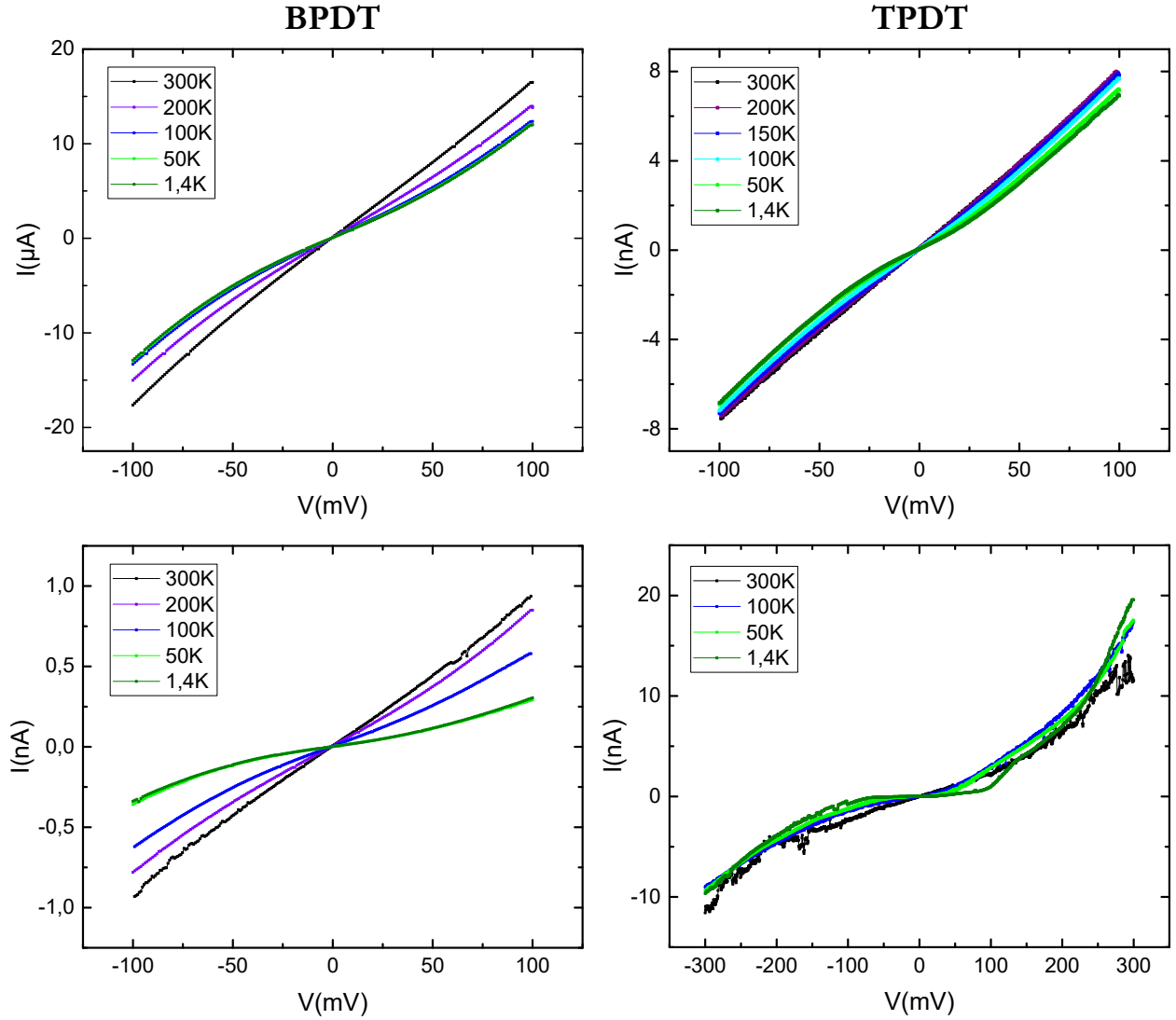


Figure 4.4 : Caractéristiques courant-tension à différentes températures pour 2 jonctions de BPDT et 2 jonctions de TPDT.

On observe à l'aide de ces caractéristiques que la dépendance en température de la résistance des jonctions est de manière générale assez faible voire quasi nulle pour certaines jonctions. L'intensité du courant tunnel diminue faiblement avec la température et ne varie jamais de plus d'un ordre de grandeur entre 300 et 1,4K. Cette diminution peut s'expliquer par la suppression de canaux de conduction thermiquement activés au fur et à mesure que la température décroît. Le fait que les courbes mesurées entre 1,4K et 100K soient souvent très proches laisse penser que la plupart de ces canaux sont supprimés en dessous de la centaine de degrés Kelvin. Cette suppression permet de plus une importante réduction du bruit, qui peut être relativement important au-dessus de 200K. Enfin, l'indépendance du courant vis-à-vis de la température laisse présumer que l'on a bien affaire à du courant tunnel et non à des mécanismes de conduction tels que le *hopping* ou l'émission thermionique¹⁸⁻²⁰.

Cette hypothèse reste cependant à vérifier par une analyse plus poussée des caractéristiques du courant passant dans nos jonctions.

4.2.2 Caractéristiques courant-tension et conductances

Les premières caractéristiques courant-tension ont été obtenues à température ambiante dans une gamme de tension de $\pm 100\text{mV}$. Sont tracées sur les mêmes graphes à la fois l'intensité en fonction de la tension $I(V)$ en noir et la conductance $G(V)$ en bleu, comme montré sur la Figure 4.5. Rappelons que la conductance est obtenue expérimentalement à partir de la mesure tension AC + lock-in, et non à partir d'une dérivée numérique de la courbe $I(V)$.

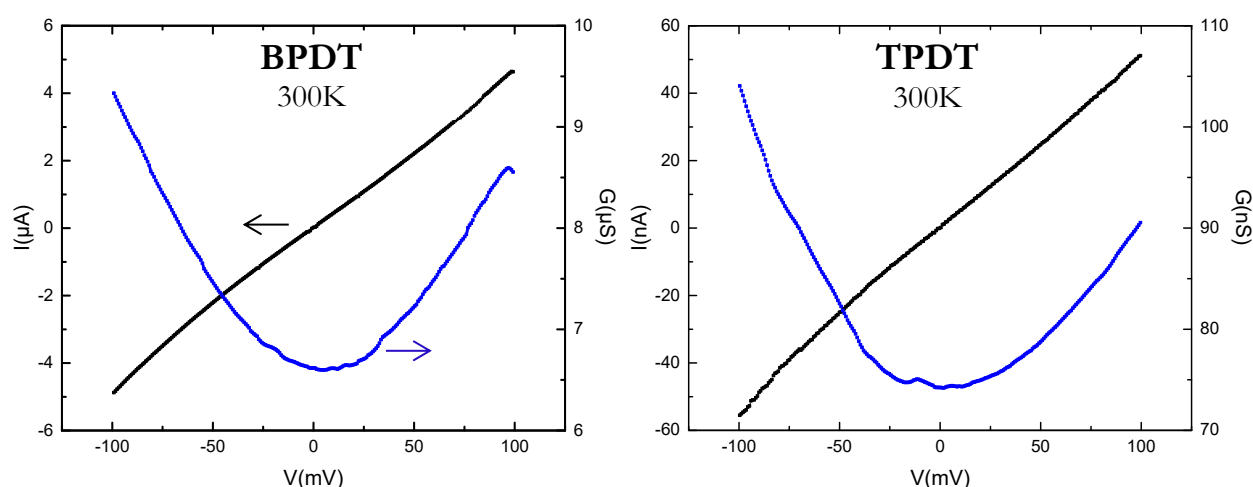


Figure 4.5 : Courbes $I(V)$ et $G(V)$ pour deux longueurs de chaîne.

Le premier point que l'on peut souligner est le caractère clairement non linéaire des $I(V)$, confirmé par l'aspect parabolique de la conductance. Ce critère, un des critères dits de Rowell, est l'un des plus utilisés dans la littérature pour définir le caractère tunnel du courant passant dans une jonction¹⁸⁻²⁰ : on a donc là une première preuve qu'il y a passage du courant par effet tunnel.

Le second point est la légère asymétrie des caractéristiques qu'il n'est pas forcément aisé de détecter sur les $I(V)$ mais qui apparaît clairement sur les $G(V)$. Cette asymétrie est souvent observée dans des travaux sur des jonctions métal/molécule/métal. Elle peut provenir d'une asymétrie dans la barrière tunnel^{18,21} ce qui est peu probable étant donnée la structure symétrique de nos molécules, ou plus vraisemblablement de couplages métal-molécules différents aux deux interfaces²²⁻²⁴, résultant en une injection de porteurs différente selon l'électrode et donc suivant le signe de la tension.

Malgré cette légère asymétrie, nos dispositifs présentent des caractéristiques tout à fait classiques pour des jonctions tunnels à température ambiante. Leur comportement à basse température est quant à lui sensiblement différent. De la même manière que précédemment, plusieurs caractéristiques à 1,4K sont représentées sur les graphes suivants. Afin d'illustrer la grande variété

de profils de conductance rencontrés, les caractéristiques de 3 jonctions sont présentées pour chaque molécule en Figure 4.6.

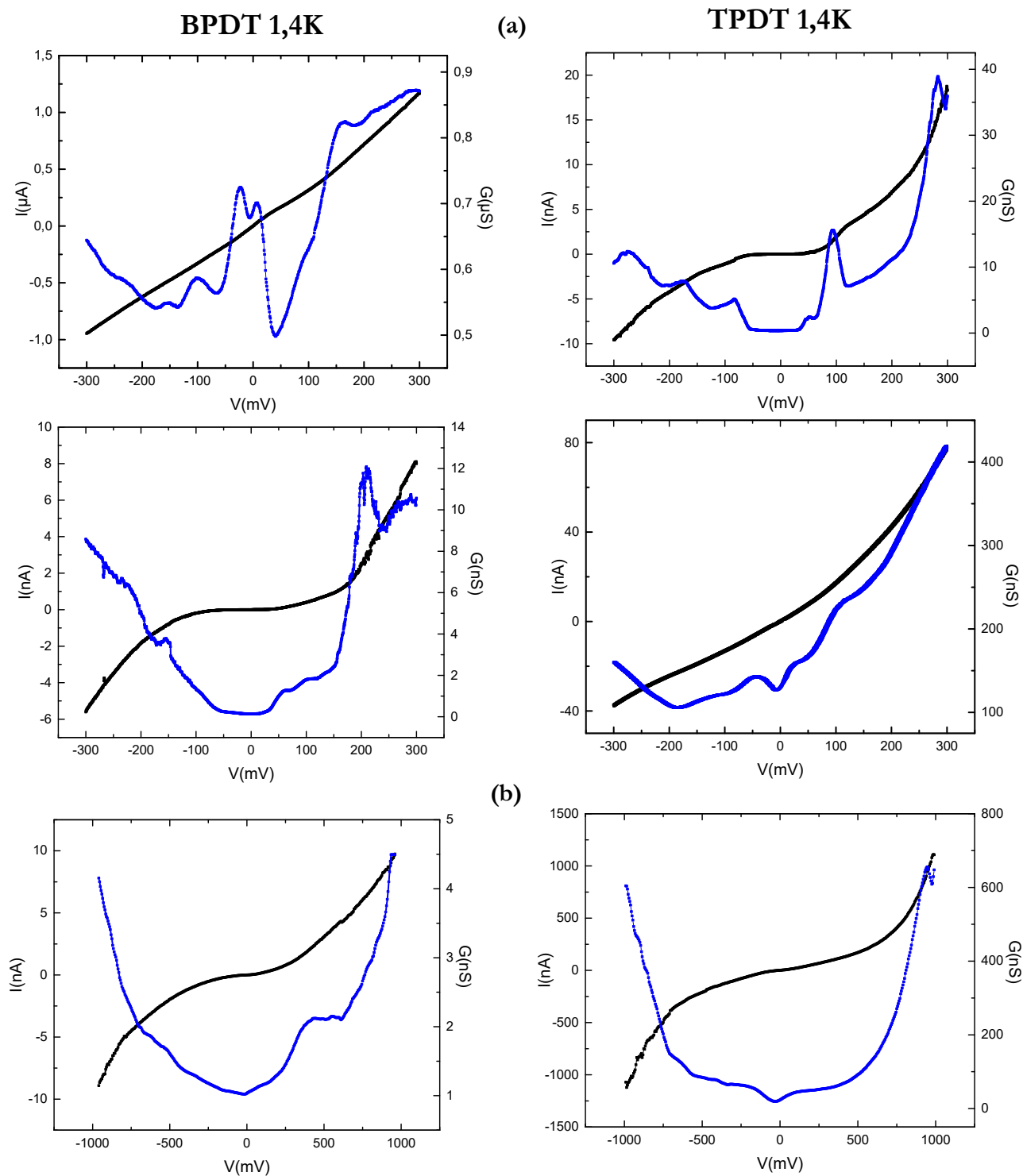


Figure 4.6 : Courbes $I(V)$ et $G(V)$ pour (a) 2 jonctions de BPDT et 2 jonctions de TPDT à ± 300 mV et (b) une jonction de BPDT et une jonction de TPDT à ± 1 V.

On constate d'abord qu'à basse température, l'asymétrie des courbes s'est accentuée sur la plupart des mesures réalisées, à tel point qu'elle est visible à la fois sur les $G(V)$ mais aussi sur les $I(V)$. A cela viennent s'ajouter des structures fines dans un certain nombre de jonctions, que l'on peut observer sur les courbes de conductance. Notons que ces structures fines n'avaient pas été observées dans les $G(V)$ des jonctions à base d'alcane linéaires précédemment fabriquées au laboratoire¹. Pour comparaison, nous présentons en Figure 4.7 une de ces courbes de conductance.

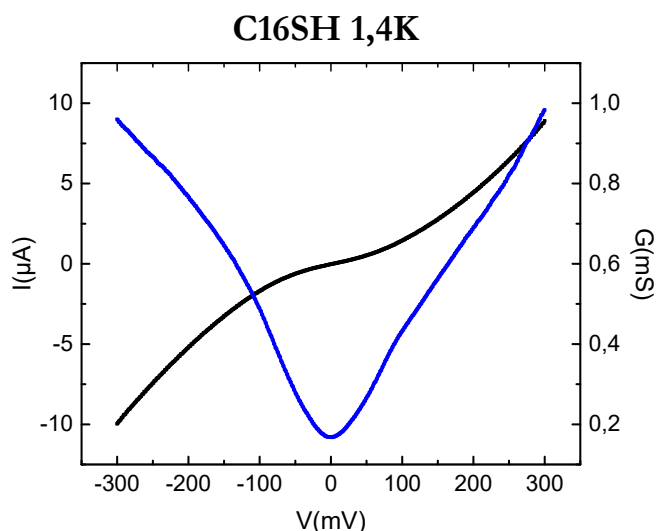


Figure 4.7 : Courbes $I(V)$ et $G(V)$ pour une jonction à base d'hexadécane-thiols (C16SH) à 1,4K.

En nous appuyant sur la littérature, nous pouvons proposer deux hypothèses pour expliquer l'allure de ces courbes. Il faut toutefois garder en tête que les deux hypothèses suivantes ne sont pas nécessairement antagonistes et que les effets observés pourraient être dus à une combinaison de ces deux phénomènes.

Le premier phénomène qui justifie l'apparition de ces structures fines est ce qui est appelé dans la littérature Negative Differential Resistance (NDR), ou résistance différentielle négative. Dans le cas de jonctions moléculaires, ce phénomène intervient quand l'un des niveaux d'énergie de la barrière moléculaire (niveaux dits localisés) est situé proche du niveau de Fermi d'une des électrodes²⁵⁻²⁹. Lorsque l'on balaie en tension, ce niveau peut être aligné avec le niveau de Fermi d'une électrode et devenir un niveau résonant, à travers lequel le passage du courant tunnel est facilité. On a donc une augmentation ponctuelle de la conductance qui s'arrête lorsque les niveaux ne sont plus alignés, conduisant à une diminution effective de la conductance et donc à cette résistance différentielle négative. Ceci est illustré en Figure 4.8.

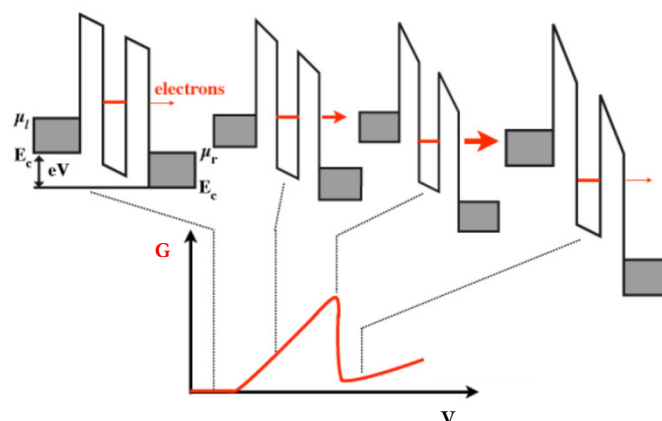


Figure 4.8 : Diagramme d'énergie d'une jonction tunnel dotée d'un niveau d'énergie localisé (en rouge) à différentes tensions. Figure issue de ³⁰.

Le fait que l'on observe de la NDR dans les systèmes à base d'oligophényles et non dans ceux à base d'alcanes linéaires pourrait valider notre hypothèse concernant le fait que les cycles aromatiques agissent comme des niveaux d'énergie localisés dans la barrière qui deviennent résonants lorsque la différence de potentiel appliquée les aligne avec le niveau de Fermi d'une des électrodes. Il est malheureusement difficile d'obtenir l'énergie de ces niveaux (HOMO et LUMO) avec précision autrement que par des simulations poussées ou des mesures de spectroscopie de photoémission UV et photoémission inverse²⁰. Nous tenterons néanmoins d'obtenir une estimation de la position de ces niveaux par des ajustements de nos courbes dans une modélisation du transport partie 4.2.4 et une modélisation de la TMR partie 5.3.2.2.

La deuxième hypothèse qui pourrait justifier l'apparition de ces structures fines stipule la présence d'une composante inélastique dans le passage du courant par effet tunnel. Il est en effet communément admis dans la littérature que certaines interactions peuvent affecter le passage des électrons par effet tunnel dans la barrière, comme décrit en Figure 4.9. Ces interactions ajoutent de nouveaux canaux de conduction inélastiques dans des gammes de potentiel données, augmentant la probabilité de passage du courant par effet tunnel, et donc la quantité de courant. Notons que dans une grande majorité des cas, ces interactions inélastiques sont attribuées à des couplages avec les vibrations moléculaires, dont les énergies sont connues et les interactions avec les électrons tunnel ont été observées à de nombreuses reprises^{13,25,31,32}. Ces interactions peuvent aussi provenir d'effets liés aux électrodes ferromagnétiques, tels qu'un couplage avec des phonons ou l'émission de magnons, bien que ceux-ci interviennent en général à des énergies basses³. Il sera nécessaire par la suite de distinguer les interactions associées aux molécules de celles associées aux électrodes.

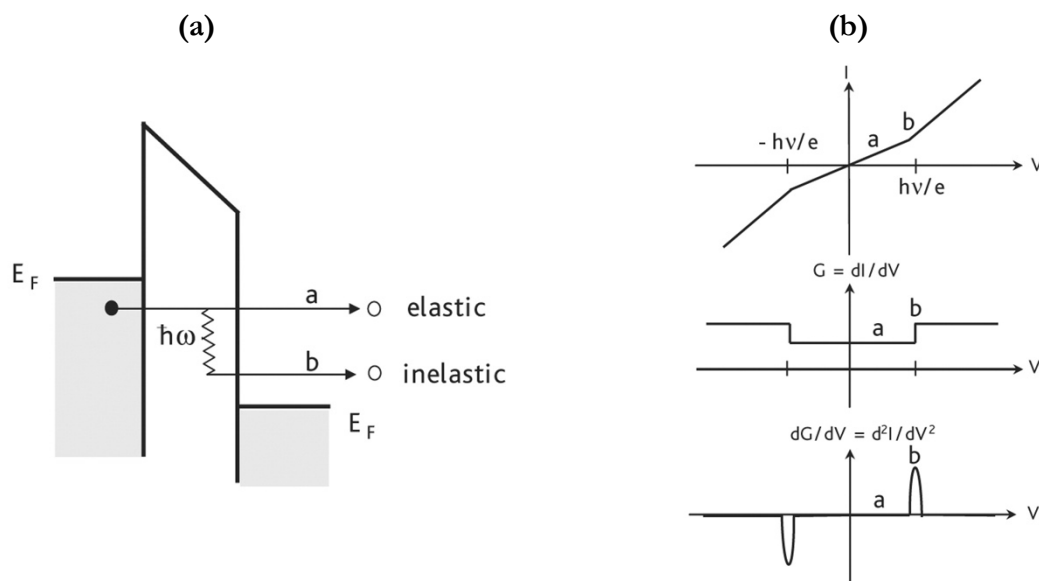


Figure 4.9(a) : Diagramme d'énergie d'une jonction tunnel associé à un phénomène inélastique à une énergie $h\omega$. (b) Courbes $I(V)$, $G(V)$ et IETS associées. La courbe d'IETS illustre l'augmentation de la conductance. Figure issue de ³³.

Ce qu'on remarque sur la Figure 4.9, c'est qu'il peut être difficile d'observer les changements de pente induits par l'ouverture d'un canal de conduction inélastique sur des courbes $I(V)$, ceux-ci étant souvent de faible amplitude et par conséquent subtils. Ils sont en revanche plus faciles à détecter sur les dérivées premières du courant (les $G(V)$) puisqu'ils provoquent des modifications plus notables des courbes. Ils sont encore plus aisés à identifier sur les dérivées secondes du courant (les courbes d'IETS), qui seront l'objet de la partie suivante.

4.2.3 Détection des vibrations moléculaires

Dans cette partie nous décrirons nos mesures d'IETS (*Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy*), méthode apparue dès le milieu des années 1970 avec les premières études sur les jonctions tunnel³⁴⁻³⁶. Cette méthode porte comme précédemment mentionné sur les interactions inélastiques qui modifient l'énergie des électrons lors du passage par effet tunnel dans la barrière. Elle permet de détecter l'ouverture de nouveaux canaux de conduction avec précision puisque ces changements sont associés à un pic centré sur une valeur de tension correspondant à l'énergie du couplage.

La méthode est donc particulièrement intéressante pour identifier certains phénomènes inélastiques tels que les vibrations moléculaires et l'émission de magnons aux électrodes, mais elle peut aussi permettre de localiser de potentiels niveaux résonants³⁷, qui peuvent contribuer à augmenter drastiquement l'intensité du signal^{38,39}. De plus cette méthode est particulièrement sensible, même pour de faibles quantités de matière, et est la seule technique de spectroscopie qui permet de caractériser directement les SAMs à l'intérieur des jonctions. La présence de signaux liés à des

vibrations moléculaires dans les mesures d'IETS peut ainsi constituer une preuve que le courant tunnel s'effectue bien au travers des monocouches moléculaires.

La largeur à mi-hauteur des pics étant proportionnelle à kT^{40} , il est préférable de travailler à basse température pour augmenter la résolution en tension des pics : tous les spectres présentés dans cette partie ont été mesurés à 1,4K. Enfin, si les tensions associées aux différents phénomènes de la barrière sont obtenues avec précision, l'analyse quantitative de l'intensité des pics est très ardue, celles-ci variant d'une jonction à l'autre. Afin de montrer comment l'IETS est utile pour déterminer s'il y a passage du courant à travers une barrière de molécules, nous présentons ici un premier spectre.

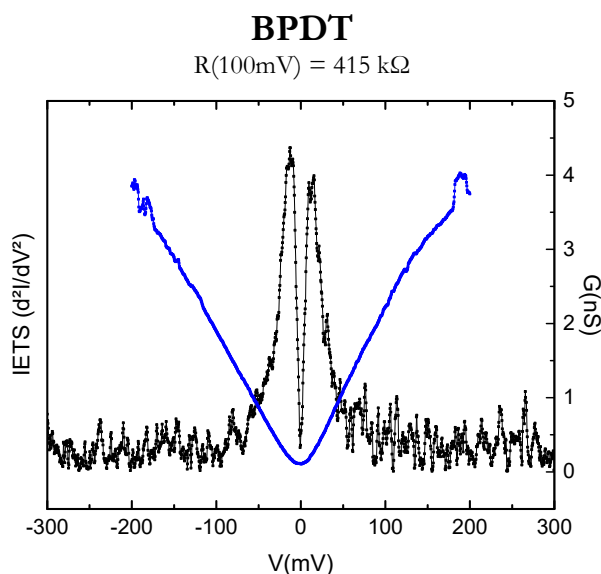


Figure 4.10 : Spectre IETS (noir) et conductance associée (bleu) mesurés sur une jonction tunnel magnétique à base de BPDT.

Ce qui est directement visible sur ce spectre, c'est que les seuls signaux notables sont observables à des tensions basses (entre 10 et 15mV) et donc à des énergies faibles. Ils sont dans la gamme la plus souvent associée à des phénomènes liés aux électrodes ferromagnétiques tels que des magnons ou des phonons³. Ainsi rien ne permet, au vu de ces spectres, d'affirmer qu'il y a passage du courant dans une barrière moléculaire. La résistance de cette jonction étant largement supérieure à la résistance caractérisant un contact ohmique, il est fort probable qu'elle se soit partiellement oxydée et que le courant tunnel passe à travers une barrière d'oxyde d'une électrode à l'autre.

Par conséquent, on préférera par la suite concentrer les mesures sur les jonctions présentant des spectres IETS avec des pics à plus haute tension pouvant être attribués à des vibrations moléculaires. Lorsque c'est le cas, l'attribution à des vibrations moléculaires se fait à partir de valeurs décrites dans la littérature, que ce soient des valeurs tabulées⁴¹, issues d'une étude combinée DFT - *High resolution electron energy loss spectroscopy* (Houplin et al.)⁴², de spectroscopies Raman^{43,44} ou issues d'autres mesures d'IETS⁴⁵ sur les mêmes molécules (Jang et al.)¹³. Nous présentons dans la Figure 4.11 le dispositif et les mesures réalisées par cette équipe. Cette étude est très bien

documentée et porte sur des dispositifs analogues aux nôtres : elle servira de premier point de comparaison.

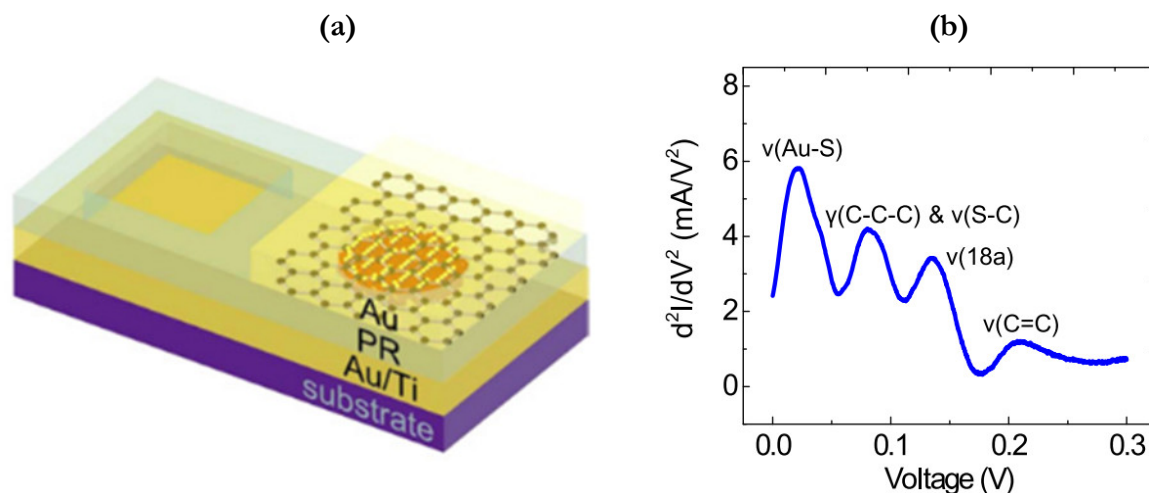


Figure 4.11 : (a) Dispositif utilisé par Jang et al. : une monocouche de TPD est greffée à une électrode inférieure d'or. L'électrode supérieure est constituée d'une couche de graphène et d'une couche mince d'or. (b) Spectre IETS réalisé avec ce dispositif. v désigne un mode d'étirement d'une liaison, γ désigne une torsion hors du plan. Le mode $v(18a)$ correspond à un mode d'étirement C-H. Adapté de ¹³.

Plusieurs informations sont extraites de cette mesure IETS par les auteurs. Premièrement, la majorité des signaux proviennent de vibrations liées aux cycles aromatiques : seul le premier pic est attribué à la liaison Au-S. En considérant les intensités des différents pics, les auteurs déduisent que cette liaison Au-S est le principal canal inélastique de la jonction. On remarque de plus que les principaux modes de vibration observables sont des modes d'étirement, qui interviennent tous entre 20 et 210 mV environ. Nous avons alors comparé ces résultats à nos données expérimentales, que nous illustrons par un échantillon représentatif en Figure 4.12.

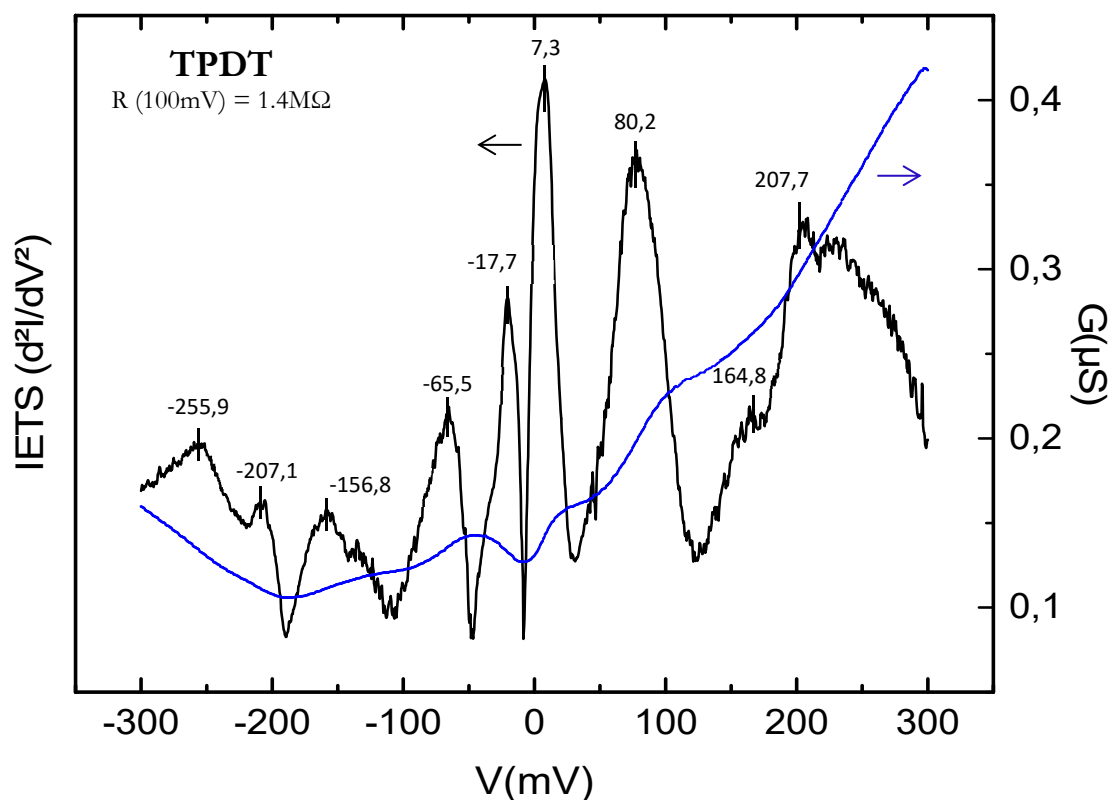


Figure 4.12 : Spectre IETS (noir) et conductance associée (bleu) réalisés sur une jonction à base de TPDt à 1,4K.

Nous avons volontairement tracé les parties positives et négatives du spectre pour en illustrer la relative asymétrie et montrer que certains pics ne sont observables que pour un signe donné de la tension. Certains pics sont très proches des valeurs issues de¹³, à 80 et ± 207 mV par exemple. Pour certains pics dont les valeurs s'éloignent quelque peu de notre publication de référence (-156,8 mV et 164,8 mV), il est difficile de dire s'ils sont liés ou s'ils proviennent de phénomènes différents. Un dernier type de pic n'est observé dans aucun des travaux de la littérature (255,9 mV).

Enfin, en ce qui concerne les basses énergies, là où *Jang et al.*¹³ n'observent qu'un seul pic lié à la liaison Au-S, nous observons souvent deux pics distincts, l'un entre 7 et 11 mV, et l'autre à plus haute énergie, autour de 20 mV. Les pics à basse énergie proviennent probablement, comme nous l'avons déjà évoqué, de phénomènes liés aux électrodes ferromagnétiques. Ce sont les seuls que nous avons pu observer au sein des jonctions dans lesquelles nous estimons que le passage du courant s'effectue au travers d'une barrière d'oxyde. En ce qui concerne le pic à 20 mV, par analogie avec l'attribution de *Jang et al.*, nous l'attribuons à une liaison NiFe-S ou Co-S. Ces différents éléments présentant un poids atomique similaire, les énergies des vibrations associées sont analogues et il est donc très difficile de distinguer les deux contributions. Par la suite nous réunirons ces deux contributions sous l'appellation Métal-S.

Les différents pics obtenus dans nos jonctions peuvent être compilés dans le Tableau 4.1 et comparés avec les données de la littérature et les mesures de spectroscopie Raman réalisées sur nos échantillons.

Energies IETS mesurées dans nos jonctions (mV)	IETS, <i>Jang et al.</i> (mV)	HREELS/DFT, <i>Houplin et al.</i> (mV)	SERS (mV)	Assignment	Occurrence dans nos jonctions (%)
5 - 12	-	-	-	NiFe / Co	84.2
15 - 25	21	-	-	$\nu(\text{Métal-S})$	68.4
35 - 65	-	-	-	-	84.2
75 - 100	82	80 - 97	-	$\nu(\text{C-S})$, $\gamma(\text{C-H})$, $\gamma(\text{C-C-C})$,	94.7
110 - 125	-	-	-	-	42.1
130 - 140	136	-	135	$\nu(\text{C-C})$	52.6
150 - 190	-	150 - 188	151, 160	$\delta(\text{C-H})$, $\nu(\text{C-C})$	52.6
195 - 210	209	196 - 203	198	$\nu(\text{C=C})$	42.1
>250	-	-	-	-	57.8

Tableau 4.2 : Gamme de tension des pics observés sur nos spectres d'IETS, signaux observés dans la littérature et dans nos expériences de SERS, attribution des signaux et pourcentage d'occurrence des pics dans 19 jonctions étudiées (12 de TPDT et 7 de BPDT). ν désigne un mode d'étirement d'une liaison, γ désigne une torsion hors du plan et δ une torsion dans le plan.

Plusieurs remarques peuvent être tirées de ce tableau récapitulatif de toutes nos expériences d'IETS.

- Les signaux associés aux phénomènes propres des électrodes sont visibles dans la plupart des jonctions. Si ceux associés à la liaison Métal-S ne le sont pas autant, c'est que ces deux signaux se recouvrent souvent et qu'il n'est pas toujours possible d'en distinguer les contributions.
- Les signaux observés dans les travaux de la littérature sont visibles dans une majorité de nos jonctions, mais on constate que le pourcentage de jonctions présentant ces signaux décroît lorsque l'énergie des vibrations dépasse 100mV.
- Il existe un certain nombre de signaux qui n'ont pas été observés dans la littérature et ne peuvent être attribués à des vibrations moléculaires : entre 35 et 70mV, entre 110 et 125mV, et au-dessus de 250mV. S'il est possible que ces signaux proviennent du couplage des électrons à des magnons aux interfaces, il est aussi possible qu'ils proviennent de l'alignement de niveaux résonants avec les énergies de Fermi des électrodes. Nous tenterons de justifier cette hypothèse dans la partie portant sur le transport dépendant du spin, mais il est cependant difficile de déterminer laquelle des deux est la plus probable en l'état.

Cette analyse de nos spectres d'IETS nous a donc fourni deux informations d'importance. Premièrement, le fait que certains des signaux d'IETS (et dans une certaine mesure les structures fines des courbes de conductance) puissent être attribués à des énergies de vibrations moléculaires issues de la littérature, ainsi qu'à nos mesures de SERS, démontre que le passage du courant tunnel s'effectue bien au travers de nos barrières moléculaires. A basse température, les couplages entre les vibrations moléculaires et les électrons tunnel peuvent s'avérer suffisamment importants pour donner à nos courbes de conductance des allures différentes de l'allure parabolique classique. Les vibrations moléculaires ne suffisent pourtant pas à expliquer à elles seules l'allure de nos $G(V)$ et

courbes d'IETS, puisque certains pics interviennent à des énergies non liées à des vibrations. Il est donc probable qu'ils soient liés à l'alignement de niveaux moléculaires résonants dans la barrière.

4.2.4 Estimation de la hauteur de barrière

4.2.4.1 Par le modèle de Simmons

Lorsque l'on cherche à obtenir des informations sur une barrière tunnel, la méthode de la TVS, pour *Transition Voltage Spectroscopy*, est une méthode simple pour obtenir la hauteur de barrière φ_0 à partir de simples mesures $I(V)$. Pour cela, effectuons quelques rappels de notions présentées dans la partie 1.2.3.2 de l'introduction. En partant de l'approximation de Simmons qui considère une barrière tunnel trapézoïdale⁴⁶, le courant peut être exprimé comme :

$$I = \frac{eA}{4\pi^2\hbar s^2} \left\{ \left(\varphi_0 - \frac{qV}{2} \right) \exp \left(-\frac{2s\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\varphi_0 - \frac{qV}{2}} \right) - \left(\varphi_0 + \frac{qV}{2} \right) \exp \left(-\frac{2s\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\varphi_0 + \frac{qV}{2}} \right) \right\} \quad (4.3)$$

Avec A l'aire de la jonction, s la largeur de barrière, m_e la masse effective de l'électron, φ_0 la hauteur de barrière et e la charge électronique. Pour des tensions appliquées au voisinage de zéro, lorsque la hauteur de barrière est grande devant la tension, la barrière tunnel peut être considérée comme rectangulaire et l'équation (4.3) devient :

$$I \propto V \exp \left(-\frac{2s\sqrt{2m_e\varphi_0}}{\hbar} \right) \quad (4.4)$$

Dans la situation inverse, lorsque la tension appliquée devient supérieure à la hauteur de barrière, on parle de *field emission* ou de tunnel de Fowler-Nordheim⁴⁷. L'équation (4.3) devient :

$$I \propto V^2 \exp \left(-\frac{4s\sqrt{2m_e\varphi_0^3}}{\hbar qV} \right) \quad (4.5)$$

En linéarisant cette équation, on obtient l'expression d'un graphe de Fowler-Nordheim :

$$\ln \left(\frac{I}{V^2} \right) \propto -\frac{4s\sqrt{2m_e\varphi_0^3}}{\hbar q} \left(\frac{1}{V} \right) \quad (4.6)$$

Lorsque l'on trace ce graphe à partir des courbes $I(V)$ d'une jonction, on obtient une courbe telle que représentée sur la figure suivante.

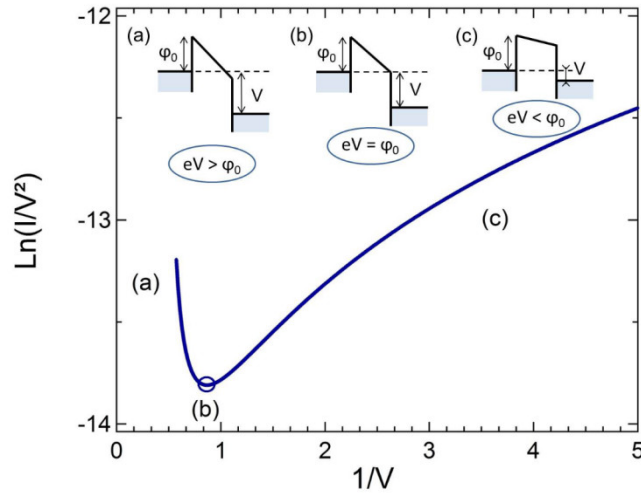
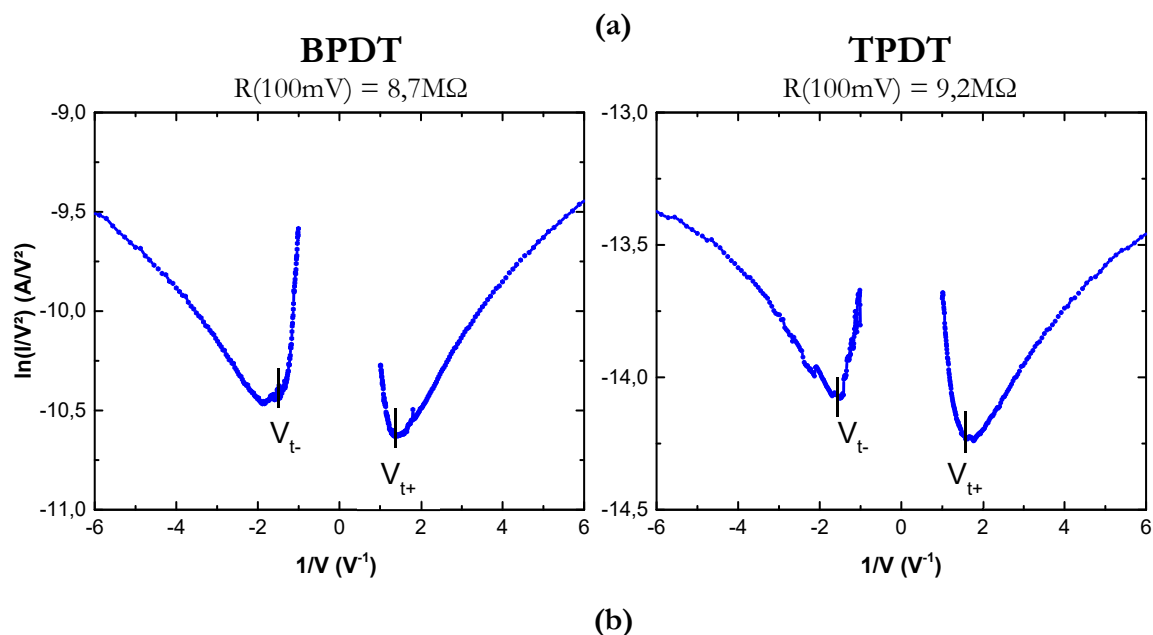


Figure 4.13 : Allure d'une courbe de Fowler-Nordbeim et schématisation de l'allure de la barrière en fonction de l'augmentation de la tension appliquée. Au début de la zone (c) le régime correspond à l'équation (4.4). La tension augmente progressivement jusqu'à égaler la hauteur de barrière pour $V = V_t$ {zone (b)}. A des tensions supérieures {zone (a)}, la hauteur de barrière est dépassée et on entre dans le régime correspondant à l'équation (4.6). Adapté de ⁴⁸.

Cette méthode fut adaptée aux barrières moléculaires par Beebe *et al.*²² en 2006, en émettant l'hypothèse d'un mécanisme de tunnel direct dans les jonctions à base de monocouches d'alcanes⁴⁹ et de molécules π -conjuguées⁵⁰. Avec ce raisonnement, on assimile alors cette hauteur de barrière φ_0 à l'écart entre le niveau de Fermi des électrodes et la position du niveau moléculaire frontière le plus proche (HOMO ou LUMO)⁵¹.

Ce modèle a ensuite été affiné par Báldea *et al.*⁵² (et utilisé expérimentalement^{11,15,53}), en estimant que les deux tensions de transition pour les tensions positives et négatives V_{t+} et V_{t-} doivent être prises en compte pour déterminer la hauteur de barrière φ_0 , à l'aide de l'équation (4.7), qui sera utilisée pour calculer nos hauteurs de barrière à partir des courbes de la Figure 4.14.

$$\varphi_0 = 2 \frac{|V_{t+}V_{t-}|}{\sqrt{V_{t+}^2 + \frac{10|V_{t+}V_{t-}|}{3} + V_{t-}^2}} \quad (4.7)$$



Barrière moléculaire	V_{t+} (mV)	V_{t-} (mV)	ϕ_0 (mV)	ϕ_0 (mV) <i>Xie et al.</i> ^{15,16}	ϕ_0 (mV) <i>Guo et al.</i> ²⁴
BPDT	746	685	618 ± 20	730	700
TPDT	617	667	555 ± 20	560	-

Figure 4.14 : (a) Courbes de TVS extraites de mesures $I(V)$ à $\pm 1\text{V}$ sur des jonctions à base de BPDT et de TPDT, à 1,4K. (b) Tableau résumant les tensions de transition positives et négatives V_{t+} et V_{t-} , la hauteur de barrière calculée ainsi que les valeurs obtenues dans la littérature.

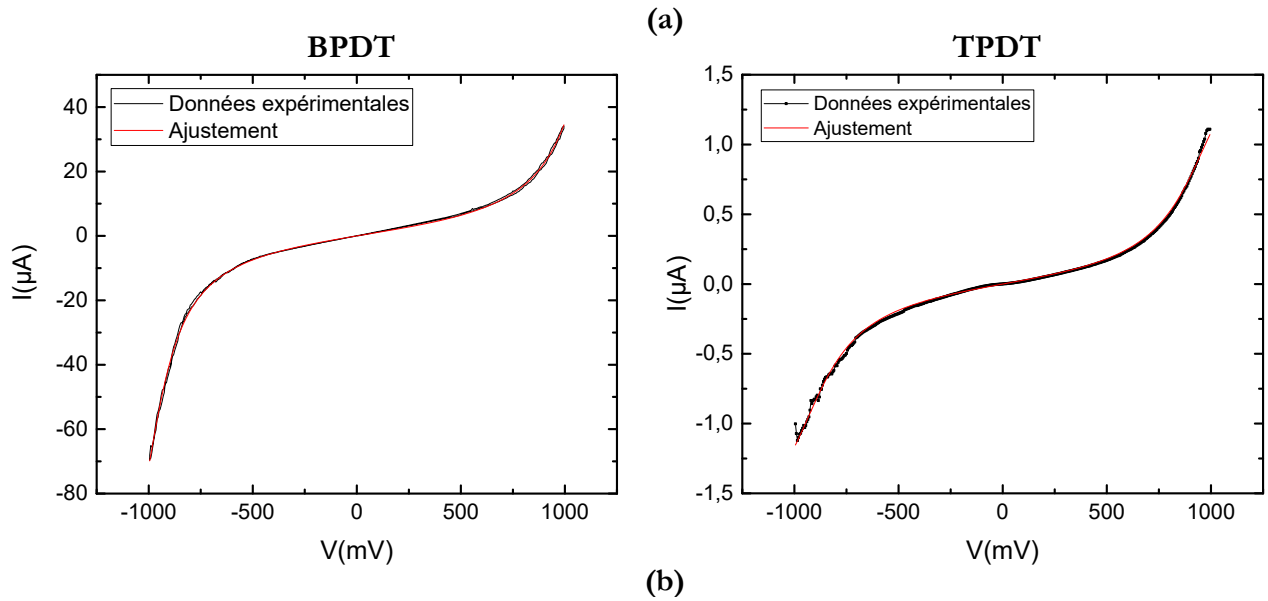
On extrait ainsi les hauteurs de barrière de nos jonctions, soit 555mV pour le TPDT en très bon accord avec la littérature, et 618mV pour le BPDT, valeur quelque peu inférieure aux valeurs obtenues dans les travaux cités. Cela peut-être dû à une différence de dispositif expérimental : Z. Xie *et al.*¹⁶ réalisent des mesures par CP-AFM tandis que S. Guo *et al.*²⁴ fabriquent des jonctions à cassure à l'aide d'un STM, avec des électrodes d'or. Dans le premier cas, la décroissance de la hauteur de barrière avec le nombre de cycles aromatiques est attribuée à une délocalisation électronique plus importante et donc une réduction du gap HOMO-LUMO.

4.2.4.2 Par un modèle à un niveau

De manière similaire au modèle précédent, le modèle à un niveau stipule que la hauteur de barrière est assimilable à l'écart entre le niveau de Fermi des électrodes et l'orbitale frontière la plus proche : on considère que celle-ci a un rôle prépondérant dans le transport. A l'aide d'un ajustement des courbes $I(V)$, il est possible d'obtenir des informations sur la position de ce niveau frontière ϵ_0 ainsi que sur ses couplages Γ_L et Γ_R avec les électrodes gauche et droite respectivement. Pour réaliser l'ajustement, nous utiliserons le modèle de I. Bâldea⁵² présenté dans l'introduction (partie 1.1.3),

auquel est ajouté un paramètre η qui peut être vu comme le centre de gravité du niveau entre les deux électrodes et la manière dont il se décale par rapport à la tension⁵⁴. Pour $\eta = 0$, le niveau ne se déplace pas avec la tension et reste centré symétriquement par rapport aux deux électrodes, pour $\eta = 1$ le niveau se déplace de la même façon que le niveau de Fermi de l'électrode gauche et pour $\eta = -1$, il suit l'électrode de droite. Dans ces deux derniers cas on parle de *Fermi-level pinning*. L'équation utilisée est donc l'équation (4.8) tandis que sont reproduits sur la Figure 4.15 la courbe $I(V)$ ajustée et les paramètres extraits.

$$I(V) = 4G_0 \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{\Gamma_L + \Gamma_R} \left\{ \operatorname{atan} \left(\frac{\frac{V}{2} - \varepsilon_0 - \eta V}{\Gamma_L + \Gamma_R} \right) - \operatorname{atan} \left(\frac{\frac{V}{2} + \varepsilon_0 + \eta V}{\Gamma_L + \Gamma_R} \right) \right\} \quad (4.8)$$



Paramètre	Grandeur calculée (B PDT)	Grandeur calculée (TPDT)
Γ_L (eV)	0.042	0.053
Γ_R (eV)	0.025	0.047
ε_0 (mV)	528.5	473
η	0.032	0.007

Figure 4.15 : (a) Courbe $I(V)$ 1,4K d'une jonction de B PDT à gauche et de TPDT à droite, accompagnées des ajustements réalisés par le modèle à un niveau en rouge. Ces courbes sont les mêmes que celles qui ont été utilisées pour calculer la hauteur de barrière par TVS dans la partie 4.2.4.1. (b) Tableau résumant les valeurs des paramètres issus de l'ajustement.

On peut ainsi voir l'existence d'un niveau frontière relativement lointain du niveau de Fermi des électrodes (à 528,5mV pour le B PDT et 473mV pour le TPDT), avec dans les deux des élargissements faibles tant par rapport à l'électrode de droite qu'à l'électrode de gauche. Le paramètre η est quasiment nul dans le cas du TPDT, tandis qu'il est peu élevé et positif dans le cas

du BPD'T, ce qui veut dire que le niveau se déplace davantage avec le niveau de Fermi de l'électrode de gauche qui correspond ici au permalloy. Cela explique pourquoi le courant augmente plus rapidement dans les tensions négatives, qui correspondent dans notre dispositif expérimental à une injection des électrons depuis l'électrode de permalloy. Les valeurs de ϵ_0 suivent la même évolution que les valeurs de φ_0 obtenues par la méthode de la TVS, mais elles sont ici légèrement inférieures. On peut attribuer ces écarts à l'élargissement du niveau : avec le modèle utilisé ici, on détecte le niveau dès qu'il commence à être sondé par la tension ; avec la TVS, on utilise les valeurs aux minima des courbes de Fowler-Nordheim, qui correspondent probablement à une énergie plus importante pour laquelle la transmission est maximale.

A l'aide de ces deux modèles, nous avons obtenu des valeurs fournissant des informations intéressantes sur la hauteur de barrière, et donc sur la position du niveau moléculaire frontière, ainsi que sur ses couplages avec les électrodes. Les hauteurs de barrière calculées sont cependant à utiliser avec circonspection : elles ne sont issues que d'une seule jonction par type de molécule, de par la difficulté d'augmenter la tension jusqu'à 1V sans provoquer de claquage des jonctions^{24,55}. En ce qui concerne la TVS, les deux jonctions présentées ont été les seules à présenter un signal clair : il est possible que cette méthode ne parvienne pas à modéliser correctement des systèmes complexes pour lesquels une barrière rectangulaire ne suffit pas à réaliser une description correcte⁵⁶. *Huisman et al.*⁵¹ ont ainsi démontré qu'analyser des systèmes moléculaires à l'aide du modèle de Simmons n'était pas correct, notamment en raison des forces images et des effets électrostatiques qui peuvent conduire à des formes de barrière moins bien définies^{20,57}. Ils considèrent qu'il est plus juste de raisonner en termes de positions de niveaux moléculaires, ce qui rend l'approche par le modèle à un niveau plus pertinente.

Pour résumer cette première partie portant sur le transport à travers nos jonctions, nous avons présenté le dispositif expérimental et décrit les premières mesures réalisées sur nos dispositifs. La décroissance du courant tunnel avec le nombre de cycles aromatiques dans les jonctions, la faible dépendance en température et l'aspect non linéaire de nos $I(V)$ et $G(V)$ indiquent que l'on a sûrement affaire à du transport tunnel. La présence de structures fines dans les $G(V)$, que nous avons en partie associées à des couplages électroniques avec des vibrations moléculaires par la méthode de l'IETS, montre de plus que le passage du courant tunnel s'effectue bien à travers des couches moléculaires. Certains pics ne sont cependant pas liés à des vibrations et sont potentiellement liés à l'existence de niveaux résonants dans la barrière. A l'aide du modèle de Simmons et du modèle à un niveau, nous avons obtenu une estimation de la hauteur de barrière et donc de la position de l'orbitale frontière pour les deux types de molécules. Maintenant que nous avons présenté les caractérisations électroniques réalisées sur nos jonctions, nous pouvons décrire les mesures de transport dépendant du spin, qui seront l'objet du chapitre 5.

1. Delprat, S. Jonctions tunnel magnétiques avec des monocouches moléculaires auto-assemblées. (Université Paris-Sud, 2017).
2. Adler, J. G. Computer-Assisted Determination of Peak Profiles, Intensities, and Positions. in *Tunneling Spectroscopy* 423–450 (Springer US, 1982). doi:10.1007/978-1-4684-1152-2_14
3. Hipps, K.W., Mazur, U. Inelastic electron tunneling spectroscopy. in *Handbook of Vibrational spectroscopy* (John Wiley & Sons Ltd, 2002). doi:10.1002/0470027320.s0605
4. Reed, M. A. Inelastic electron tunneling spectroscopy. *Mater. Today* **11**, 46–50 (2008).
5. Tielens, F. & Santos, E. AuS and SH bond formation/breaking during the formation of alkanethiol SAMs on Au(111): A theoretical study. *J. Phys. Chem. C* **114**, 9444–9452 (2010).
6. Tao, N. J. Electron transport in molecular junctions. *Nat. Nanotechnol.* **1**, 173–181 (2006).
7. McCreery, R. L. & Bergren, A. J. Progress with molecular electronic junctions: Meeting experimental challenges in design and fabrication. *Adv. Mater.* **21**, 4303–4322 (2009).
8. Xiang, D., Wang, X., Jia, C., Lee, T. & Guo, X. Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chem. Rev.* **116**, 4318–4440 (2016).
9. Xie, Z., Bâldea, I., Demissie, A. T., Smith, C. E., Wu, Y., Haugstad, G. & Frisbie, C. D. Exceptionally Small Statistical Variations in the Transport Properties of Metal-Molecule-Metal Junctions Composed of 80 Oligophenylene Dithiol Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 5696–5699 (2017).
10. Wang, G., Kim, T. W., Jang, Y. H. & Lee, T. Effects of metal-molecule contact and molecular structure on molecular electronic conduction in nonresonant tunneling regime: Alkyl versus conjugated molecules. *J. Phys. Chem. C* **112**, 13010–13016 (2008).
11. Xie, Z., Bâldea, I., Smith, C. E., Wu, Y. & Frisbie, C. D. Experimental and Theoretical Analysis of Nanotransport in Oligophenylene Dithiol Junctions as a Function of Molecular Length and Contact Work Function. *ACS Nano* **9**, 8022–8036 (2015).
12. Bowers, C. M., Rappoport, D., Baghbanzadeh, M., Simeone, F. C., Liao, K. C., Semenov, S. N., Zaba, T., Cyganik, P., Aspuru-Guzik, A. & Whitesides, G. M. Tunneling across SAMs Containing Oligophenyl Groups. *J. Phys. Chem. C* **120**, 11331–11337 (2016).
13. Jang, Y., Jeong, H., Kim, D., Hwang, W. T., Kim, J. W., Jeong, I., Song, H., Yoon, J., Yi, G. C., Jeong, H. & Lee, T. Electrical characterization of benzenedithiolate molecular electronic devices with graphene electrodes on rigid and flexible substrates. *Nanotechnology* **27**, 145301 (2016).
14. Xie, Z., Shi, S., Liu, F., Smith, D. L., Ruden, P. P. & Frisbie, C. D. Large Magnetoresistance at Room Temperature in Organic Molecular Tunnel Junctions with Nonmagnetic Electrodes. *ACS Nano* **10**, 8571–8577 (2016).
15. Xie, Z., Bâldea, I. & Frisbie, C. D. Determination of Energy-Level Alignment in Molecular Tunnel Junctions by Transport and Spectroscopy: Self-Consistency for the Case of Oligophenylene Thiols and Dithiols on Ag, Au, and Pt Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 3670–3681 (2019).
16. Xie, Z., Bâldea, I., Smith, C. E., Wu, Y. & Frisbie, C. D. Experimental and Theoretical Analysis of Nanotransport in Oligophenylene Dithiol Junctions as a Function of Molecular Length and Contact Work Function. *ACS Nano* **9**, 8022–8036 (2015).
17. Wold, D. J., Haag, R., Rampi, M. A. & Frisbie, C. D. Distance dependence of electron tunneling through self-assembled monolayers measured by conducting probe atomic force microscopy: Unsaturated versus saturated molecular junctions. *J. Phys. Chem. B* **106**, 2813–2816 (2002).

18. Brinkman, W. F., Dynes, R. C. & Rowell, J. . Tunneling conductance of asymmetrical barriers. *J. Appl. Phys.* **41**, 1915–1921 (1970).
19. McCreery, R. L. Molecular electronic junctions. *Chem. Mater.* **16**, 4477–4496 (2004).
20. Karthäuser, S. Control of molecule-based transport for future molecular devices. *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 013001 (2011).
21. Zhou, C., Deshpande, M. R., Reed, M. A., Jones, L. & Tour, J. M. Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 611 (1997).
22. Beebe, J. M., Kim, B., Gadzuk, J. W., Frisbie, C. D. & Kushmerick, J. G. Transition from direct tunneling to field emission in metal-molecule-metal junctions. *Phys. Rev. Lett.* **97**, (2006).
23. Taniguchi, M., Tsutsui, M., Yokota, K. & Kawai, T. Inelastic electron tunneling spectroscopy of single-molecule junctions using a mechanically controllable break junction. *Nanotechnology* **20**, 434008 (2009).
24. Guo, S., Hihath, J., Díez-Pérez, I. & Tao, N. Measurement and statistical analysis of single-molecule current-voltage characteristics, transition voltage spectroscopy, and tunneling barrier height. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19189–19197 (2011).
25. Aswal, D. K., Lenfant, S., Guerin, D., Yakhmi, J. V. & Vuillaume, D. Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics. *Anal. Chim. Acta* **568**, 84–108 (2006).
26. Guisinger, N. P., Greene, M. E., Basu, R., Baluch, A. S. & Hersam, M. C. Room Temperature Negative Differential Resistance through Individual Organic Molecules on Silicon Surfaces. *Nano Lett.* **4**, 55–59 (2004).
27. Xue, Y. & Ratner, M. A. Theoretical principles of single-molecule electronics: A chemical and mesoscopic view. *Int. J. Quantum Chem.* **102**, 911–924 (2005).
28. Perrin, M. L., Frisenda, R., Koole, M., Seldenthuis, J. S., Gil, J. A. C., Valkenier, H., Hummelen, J. C., Renaud, N., Grozema, F. C., Thijssen, J. M., Dulić, D. & Van Der Zant, H. S. J. Large negative differential conductance in single-molecule break junctions. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 830–834 (2014).
29. Xu, B. & Dubi, Y. Negative differential conductance in molecular junctions: an overview of experiment and theory. *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 1–27 (2015).
30. Ternent, G. & Paul, D. J. SPICE modeling of the scaling of resonant tunneling diodes and the effects of sidewall leakage. *IEEE Trans. Electron Devices* **59**, 3555–3560 (2012).
31. Kushmerick, J. G., Lazorcik, J., Patterson, C. H., Shashidhar, R., Seferos, D. S. & Bazan, G. C. Vibronic Contributions to Charge Transport Across Molecular Junctions. *Nano Lett.* **4**, 639–642 (2004).
32. Galperin, M., Ratner, M. A. & Nitzan, A. Molecular transport junctions: Vibrational effects. *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 103201 (2007).
33. Tatay, S., Galbiati, M., Delprat, S., Barraud, C., Bouzehouane, K., Collin, S., Deranlot, C., Jacquet, E., Seneor, P., Mattana, R. & Petroff, F. Self-assembled monolayers based spintronics: From ferromagnetic surface functionalization to spin-dependent transport. *J. Phys. Condens. Matter* **28**, 094010 (2016).
34. Langan, J. D. & Hansma, P. K. Can the concentration of surface species be measured with inelastic electron tunneling? *Surf. Sci.* **52**, 211–216 (1975).
35. Bayman, A., Hansma, P. K. & Kaska, W. C. Shifts and dips in inelastic-electron-tunneling spectra due to the tunnel-junction environment. *Phys. Rev. B* **24**, 2449–2455 (1981).

36. Khanna, S. K. & Lambe, J. Inelastic electron tunneling spectroscopy. *Science* **220**, 1345–51 (1983).
37. Persson, B. N. J. & Baratoff, A. Inelastic Electron Tunneling from a Metal Tip: The Contribution from Resonant Processes. *Phys. Rev. Lett.* **59**, 339–342 (1987).
38. Galperin, M., Nitzan, A. & Ratner, M. A. Resonant inelastic tunneling in molecular junctions. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, 1–13 (2006).
39. You, S., Lü, J. T., Guo, J. & Jiang, Y. Recent advances in inelastic electron tunneling spectroscopy. *Adv. Phys. X* **2**, 907–936 (2017).
40. Lambe, J. & Jaklevic, R. C. Spectra by Inelastic Electron. *Phys. Rev. Lett.* **165**, 821–832 (1968).
41. Varsanyi, G. & Szoke, S. *Vibrational spectra of benzene derivatives*. (Elsevier, 1969).
42. Houplin, J., Amiaud, L., Sedzik, T., Dablemont, C., Teillet-Billy, D., Rougeau, N. & Lafosse, A. A combined DFT/HREELS study of the vibrational modes of terphenylthiol SAMs. *Eur. Phys. J. D* **69**, 1–9 (2015).
43. Joo, S. W., Han, S. W. & Kim, K. Adsorption of 1,4-benzenedithiol on gold and silver surfaces: Surface-enhanced Raman scattering study. *J. Colloid Interface Sci.* **240**, 391–399 (2001).
44. Ganbold, E. O. & Joo, S. W. Raman Spectroscopy of Biphenyl-4,4'-dithiol and p-Terphenyl-4,4''-dithiol on Gold Surfaces. *Bull. Korean Chem. Soc.* **36**, 887–890 (2015).
45. Wang, W. & Richter, C. A. Spin-polarized inelastic electron tunneling spectroscopy of a molecular magnetic tunnel junction. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 153105 (2006).
46. Simmons, J. G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *J. Appl. Phys.* **34**, 1793–1803 (1963).
47. Gadzuk, J. W. & Plummer, E. W. Field emission energy distribution (FEED). *Rev. Mod. Phys.* **45**, 487–548 (1973).
48. Galbiati, M. Molecular Spintronics : from Organic Semiconductors to Self-Assembled Monolayers. (Université Paris-Sud, 2014).
49. Wang, W., Lee, T. & Reed, M. A. Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices. *Phys. Rev. B* **68**, 035416 (2003).
50. Selzer, Y., Cai, L., Cabassi, M. A., Yao, Y., Tour, J. M., Mayer, T. S. & Allara, D. L. Effect of local environment on molecular conduction: Isolated molecule versus self-assembled monolayer. *Nano Lett.* **5**, 61–65 (2005).
51. Huisman, E. H., Guédon, C. M., Van Wees, B. J. & Van Der Molen, S. J. Interpretation of transition voltage spectroscopy. *Nano Lett.* **9**, 3909–3913 (2009).
52. Bâldea, I. Ambipolar transition voltage spectroscopy: Analytical results and experimental agreement. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **85**, 1–5 (2012).
53. Ricœur, G., Lenfant, S., Guérin, D. & Vuillaume, D. Molecule/electrode interface energetics in molecular junction: A 'transition voltage spectroscopy' study. *J. Phys. Chem. C* **116**, 20722–20730 (2012).
54. Peterson, I. R., Vuillaume, D. & Metzger, R. M. Analytical model for molecular-scale charge transport. *J. Phys. Chem. A* **105**, 4702–4707 (2001).
55. Markussen, T., Chen, J. & Thygesen, K. S. Improving transition voltage spectroscopy of molecular junctions. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **83**, 1–6 (2011).

56. Mirjani, F., Thijssen, J. M. & Van Der Molen, S. J. Advantages and limitations of transition voltage spectroscopy: A theoretical analysis. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 1–8 (2011).
57. Liang, G. C., Ghosh, A. W., Paulsson, M. & Datta, S. Electrostatic potential profiles of molecular conductors. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**, 1–12 (2004).

Chapitre 5 – Transport dépendant du spin

Sommaire

Chapitre 5 – Transport dépendant du spin	145
5.1 Etude préalable	147
5.1.1 Influence de la température.....	147
5.1.2 Influence de l'orientation du champ magnétique.....	148
5.2 Etude des effets d'anisotropie	150
5.2.1 Origine.....	150
5.2.2 Etude de l'interface permalloy/molécules	152
5.2.3 Etude de l'interface molécules/cobalt.....	153
5.3 Etude en tension des phénomènes magnétorésistifs	156
5.3.1 Mesures de TMR à 1,4K.....	156
5.3.2 Mesures de TMR entre 50 et 100K.....	162
5.3.3 Réduction de la taille des contacts.....	168
5.4 Mesures de TMR : vers la température ambiante	171

Après avoir essayé de réaliser une caractérisation électronique exhaustive de nos jonctions dans le chapitre précédent, nous allons présenter dans cette partie les mesures de transport dépendant du spin. Il nous paraît utile à ces fins de rappeler quelques notions présentées dans l'introduction.

Le caractère dépendant du spin du transport est sondé en faisant varier les aimantations dans le plan de nos deux électrodes ferromagnétiques, qu'on peut placer dans l'état parallèle (P) ou dans l'état antiparallèle (AP). A partir des densités d'états *up* et *down* au niveau de Fermi de ces deux électrodes, notées $N_L^{\uparrow(\downarrow)}$ pour l'électrode de gauche et $N_R^{\uparrow(\downarrow)}$ pour l'électrode de droite, on définit la polarisation en spin des électrodes ainsi que les courants à l'état parallèle I_P et à l'état antiparallèle I_{AP} :

$$P_{L(R)} = \frac{N_{L(R)}^{\uparrow} - N_{L(R)}^{\downarrow}}{N_{L(R)}^{\uparrow} + N_{L(R)}^{\downarrow}} \quad (5.1)$$

$$I_P \propto N_L^{\uparrow} \cdot N_R^{\uparrow} + N_L^{\downarrow} \cdot N_R^{\downarrow} \quad (5.2)$$

$$I_{AP} \propto N_L^{\uparrow} \cdot N_R^{\downarrow} + N_L^{\downarrow} \cdot N_R^{\uparrow} \quad (5.3)$$

A partir des équations précédentes, on définit la magnétorésistance tunnel (TMR) comme le rapport entre la résistance à l'état AP et celle à l'état P, et on la relie aux polarisations en spin aux interfaces par la formule de Jullière¹ :

$$TMR (\%) = 100 * \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = 100 * \frac{I_P - I_{AP}}{I_{AP}} = 100 * \frac{2P_R \cdot P_L}{1 - P_R \cdot P_L} \quad (5.4)$$

En ce qui concerne l'aspect expérimental, la majorité de nos mesures portera donc sur des mesures de résistance en fonction du champ magnétique $R(H)$ et sur la détermination de la valeur de la TMR à partir de ces mesures. En raison des champs coercitifs relativement faibles de nos électrodes, le balayage en champ magnétique s'effectue la plupart du temps entre -200 et 200mT à une tension donnée.de

Nous décrivons dans cette partie deux types de jonctions, différentes par la méthode de fabrication des nanocontacts. La plupart des jonctions présentées ont été fabriquées par lithographie laser mais nous présenterons aussi des résultats obtenus sur des dispositifs fabriqués par nanoindentation. Rappelons les principales différences entre ces deux méthodes mentionnées dans la partie 3.2 :

- L'aire des jonctions réalisées par nanoindentation est beaucoup plus faible : le diamètre d'une jonction est d'environ 50-100nm pour la nanoindentation et 400-800nm pour la lithographie laser.
- Les recuits effectués durant le procédé de lithographie laser conduisent à des nanocontacts dont les bords sont arrondis : ceux obtenus par nanoindentation sont plus abrupts.
- Les résines utilisées sont différentes : la lithographie laser forme des nanocontacts dans de la résine optique tandis que la nanoindentation utilise une résine électronique. L'environnement chimique au bord des jonctions est donc différent selon la méthode employée.

La Figure 5.1 illustre la différence entre les formes des nanocontacts issus de ces deux méthodes. Comme nous le verrons au cours du chapitre, cette différence peut avoir une influence sur les signaux de magnétorésistance.

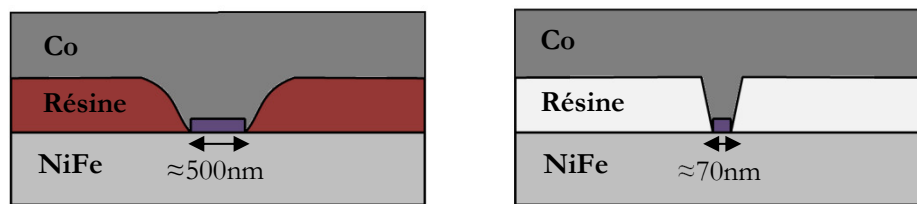


Figure 5.1 : Représentation schématique des jonctions formées par lithographie laser (gauche) et nanoindentation (droite). Les rectangles violets symbolisent la SAM greffée au permalloy.

5.1 Etude préalable

5.1.1 Influence de la température

Les premières mesures ont été conduites à température ambiante. Nous n'avons malheureusement pas pu observer de signal de magnétorésistance à 300K pour les jonctions fabriquées selon la procédure décrite au chapitre 3, c'est-à-dire pour des jonctions dont l'électrode supérieure a été déposée par évaporation par faisceau d'électrons. Nous avons donc réalisé des mesures à des températures plus basses. La Figure 5.2 illustre l'évolution de la magnétorésistance avec la température pour une jonction de TPDT.

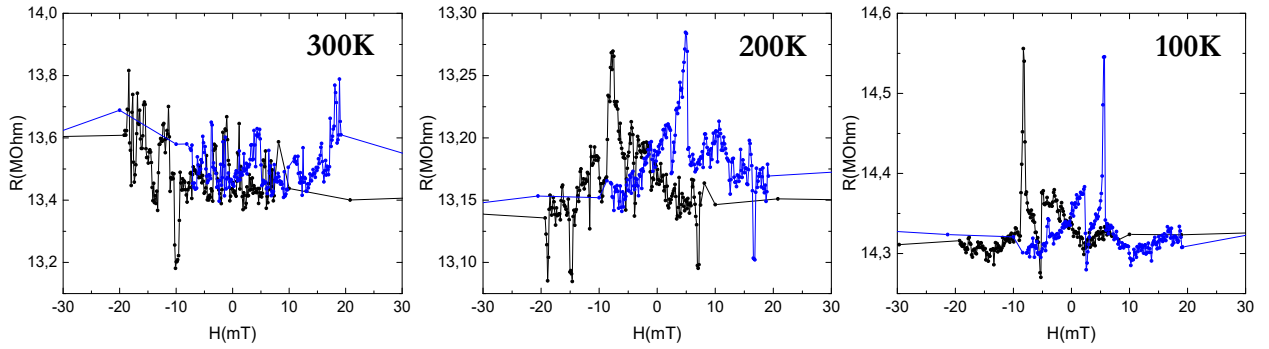


Figure 5.2 : $R(H)$ mesurées sur une jonction de TPDT à températures décroissantes, à une tension de 50mV.

Comme mentionné auparavant, aucun signal de TMR n'est observable à 300K. On voit à 200K apparaître un signal de TMR de faible amplitude ($<1\%$), qui double quasiment si on descend jusqu'à 100K. La perte du signal de TMR à température ambiante peut s'expliquer par l'existence d'un certain nombre d'effets thermiquement activés qui peuvent interagir avec le courant polarisé en spin et dégrader le signal de magnétorésistance²⁻⁴. La plupart des mesures présentées par la suite ont donc été conduites à 1,4K pour diminuer au maximum ces effets thermiquement activés. Ces premières mesures se sont toutefois avérées prometteuses, puisque nous sommes capables de mesurer de la magnétorésistance à partir d'environ 200K dans des jonctions à base d'oligophényles, ce qui à notre connaissance n'avait jamais été reporté auparavant.

5.1.2 Influence de l'orientation du champ magnétique

Nous avons évoqué dans l'introduction qu'au sein des dispositifs de spintronique inorganique aussi bien qu'organique peuvent coexister des effets de TMR et de magnétorésistance tunnel anisotrope (TAMR), dès lors qu'est présente une contribution de l'anisotropie magnétique d'une ou deux des électrodes. Dans notre cas, il est relativement simple de vérifier cette hypothèse puisque notre système de mesure permet de faire tourner l'échantillon à 360° dans le plan du champ magnétique appliqué $\vec{H}$, ce qui revient à modifier l'orientation de $\vec{H}$ dans le plan des électrodes comme représenté sur la Figure 5.3. S'il y a de la TAMR dans nos signaux de magnétorésistance, on va alors mesurer une variation de la résistance des dispositifs avec l'orientation des aimantations des électrodes.

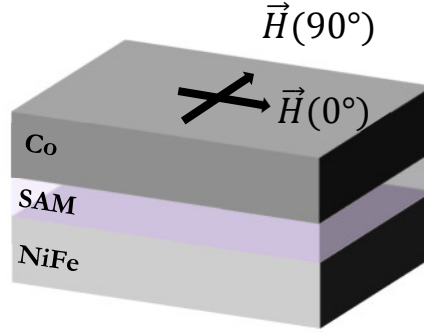


Figure 5.3 : Représentation schématique d'un de nos dispositifs pour deux orientations orthogonales dans le plan du champ magnétique $\vec{H}$, à 0 et 90°.

Avec cette méthode nous avons essayé d'observer l'influence de l'orientation du champ magnétique sur le signal de magnétorésistance, en comparant les $R(H)$ mesurées pour deux orientations orthogonales du champ magnétique appliqué. On considère que les signaux de magnétorésistance qui ne dépendent pas de l'angle sont attribuables à un signal de TMR, les autres provenant de la TAMR. Ceci est illustré sur la Figure 5.4.

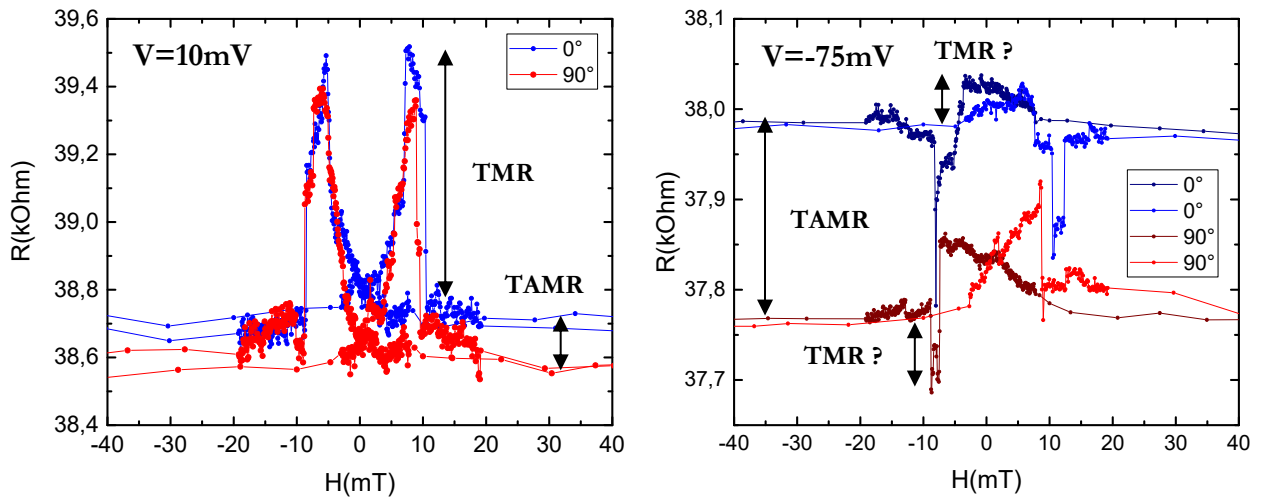


Figure 5.4 : $R(H)$ mesurées dans une jonction de BPDT à 1,4K, à 10mV (gauche) et -75mV (droite), pour deux directions du champ magnétique : 0° (bleu) et 90° (rouge). Pour le graphe de droite, les balayages aller et retour sont distingués par des nuances de la couleur associée pour plus de clarté.

Ce qui ressort de ces courbes est l'importante dépendance en tension de ces phénomènes anisotropes. A 10 mV, les $R(H)$ à 0 et 90° sont très similaires à l'exception d'un léger décalage de résistance. Elles présentent une magnétorésistance tunnel positive bien définie, avec un état antiparallèle visible entre 0 et ± 10 mT. A -75mV, on observe que l'écart de résistance à l'état parallèle s'est considérablement élargi. Pour les deux orientations du champ il y a apparition d'un nouveau pic autour de ± 10 mT, de signe négatif. Ce signal contribue à atténuer notablement le

signal de magnétorésistance positive visible dans le graphe de gauche, voire à l'annuler en fonction de l'angle. Ainsi si l'on regarde la $R(H)$ à 0° , en bleu, on peut considérer le signe de la magnétorésistance comme négatif, tandis qu'il reste positif pour un angle de 90° : il est donc dans ce cas-là difficile d'identifier clairement la valeur et le signe de la TMR, qui par définition ne dépend pas de l'angle du champ magnétique dans le plan.

Ce que l'on retire de ces considérations pour le moment, c'est en premier lieu que nous avons pu mesurer des signaux de magnétorésistance dans une gamme de température comprise entre 200 et 1,4K. En second lieu, nous avons identifié plusieurs contributions au signal de magnétorésistance, en fonction de la tension appliquée et de l'orientation du champ magnétique par rapport aux électrodes, ce qui explique l'allure de certaines de nos $R(H)$ et rend les données difficiles à interpréter. Nous allons dans la partie suivante discuter de l'origine de la contribution anisotrope et essayer de la quantifier en étudiant de manière isolée les deux interfaces métal ferromagnétique/molécules.

5.2 Etude des effets d'anisotropie

5.2.1 Origine

Nous avons présenté au cours de l'introduction l'origine communément acceptée⁵⁻⁹ de la TAMR (partie 1.1.3), ainsi qu'un bref tableau de ces effets décrits dans la littérature, dans des systèmes inorganiques aussi bien qu'organiques (partie 1.4.2.2). Ceux-ci proviendraient, pour un matériau tel qu'un métal du groupe 3d, de l'anisotropie magnéto-cristalline qui entraîne, via le couplage spin-orbite, une anisotropie de la densité d'états du matériau relativement à la direction de l'aimantation. Soulignons que ces effets d'anisotropie sont intrinsèques à certains matériaux ferromagnétiques, et que par conséquent on peut mesurer de la TAMR dans des jonctions tunnel ne comprenant qu'une seule électrode ferromagnétique.

Rappelons enfin que des travaux de *Gao et al.*⁸ sur des jonctions CoFe/MgO/CoFe et CoFe/Al₂O₃/CoFe avaient discuté de l'influence de niveaux résonants dans la barrière tunnel sur les effets d'anisotropie et leur dépendance à la tension appliquée. En adaptant cette explication à une interface métal-molécule, nous pouvons de manière analogue essayer d'expliquer pourquoi les effets de TAMR varient de manière significative avec la tension, comme vu sur la Figure 5.4 de la partie précédente. Commençons par représenter les niveaux d'énergie à une interface métal ferromagnétique/molécule.

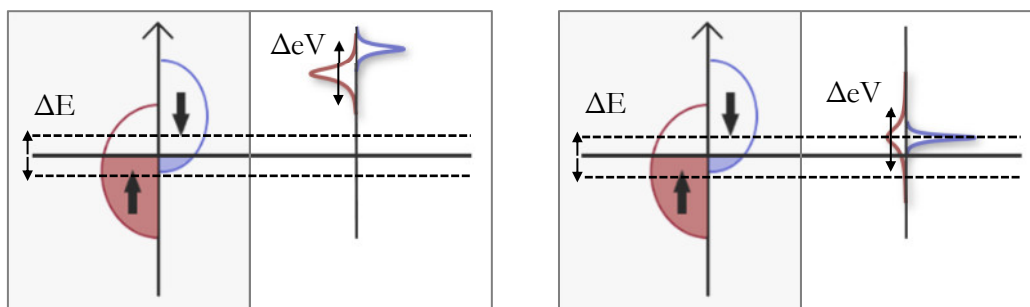


Figure 5.5 : Représentation schématique de la position d'un niveau moléculaire couplé aux densités d'états d'un métal ferromagnétique, lorsque le niveau est éloigné du niveau de Fermi (gauche) et lorsqu'il est proche (droite). ΔE (et les pointillés associés) représentent une petite modification de la densité d'états à l'interface suite à une modification de la direction de l'aimantation et ΔeV une modification de la position du niveau moléculaire par rapport au niveau de Fermi suite à l'application d'une tension.

Dans le schéma de gauche de la Figure 5.5, on voit que si le niveau moléculaire le plus proche est éloigné du niveau de Fermi, on ne s'attend en principe pas à ce qu'une modification de l'aimantation provoque une modification importante de l'injection d'électrons dans la barrière moléculaire, et ce même si la position du niveau est décalée par une différence de potentiel.

La situation est différente dans le cas représenté à droite : si un niveau peu élargi en énergie est proche du niveau de Fermi des électrodes, on constate qu'une petite modification de la densité d'états à l'interface peut avoir des effets importants sur l'alignement avec ce niveau, donc sur l'injection d'électrons depuis l'interface, et ce d'autant plus que la position du niveau peut être davantage alignée par la tension. De manière réciproque, si la position du niveau moléculaire est rapprochée du niveau de Fermi pour une gamme de tension, des modifications de la densité d'états interfaciale suite à un changement de l'aimantation peuvent entraîner des changements importants dans l'injection d'électrons depuis l'interface. On voit par conséquent pourquoi ces effets d'anisotropie sont aussi interdépendants de la tension de mesure, et on peut proposer une explication qui justifierait les effets observés dans la Figure 5.4. A certaines tensions on peut rapprocher le niveau moléculaire du niveau de Fermi d'une des électrodes, rendant le système sensible à de légères modifications de la densité d'états par l'aimantation (cas observé à -75mV). Si à l'inverse la différence de potentiel appliquée éloigne le niveau moléculaire du niveau de Fermi, l'influence de l'orientation de l'aimantation sera moindre et les effets liés à l'anisotropie faibles (cas observé à 10mV).

Comme nous l'avons souligné précédemment, les signaux de TAMR peuvent être observés dans des jonctions ne comprenant qu'une seule électrode ferromagnétique. Cet aspect est souvent mis à profit dans la littérature puisqu'il est alors possible de fabriquer des dispositifs en remplaçant une des électrodes par un métal non ferromagnétique, ce qui permet d'étudier uniquement les effets de TAMR liés à une interface donnée^{10,11}. C'est ce que nous nous proposons de faire dans les deux parties suivantes, en étudiant tour à tour les deux interfaces métal ferromagnétique/ molécules.

5.2.2 Etude de l'interface permalloy/molécules

Les jonctions décrites dans cette partie ont été réalisées en conservant l'électrode inférieure de permalloy et le processus de greffage des molécules, mais en remplaçant l'électrode de cobalt par un métal non magnétique : tous les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus sur des jonctions NiFe/BPDT/MoSi. Le MoSi est un alliage métallique déposé par pulvérisation cathodique ne présentant pas de propriétés ferromagnétiques dans nos conditions de mesure. Si l'on a utilisé ce matériau plutôt qu'un métal simple, c'est que nous avions à la base prévu d'utiliser les propriétés supraconductrices du MoSi pour des expériences que nous ne présenterons pas ici.

En premier lieu, nous pouvons présenter les résultats de transport obtenus sur deux jonctions, dont nous présentons les $I(V)$ et $G(V)$ sur la Figure 5.6. Les mesures ont été effectuées à 50K, bien au-dessus de la température critique du MoSi (environ 7K¹²), pour ne pas mesurer d'effets liés à la supraconductivité du MoSi.

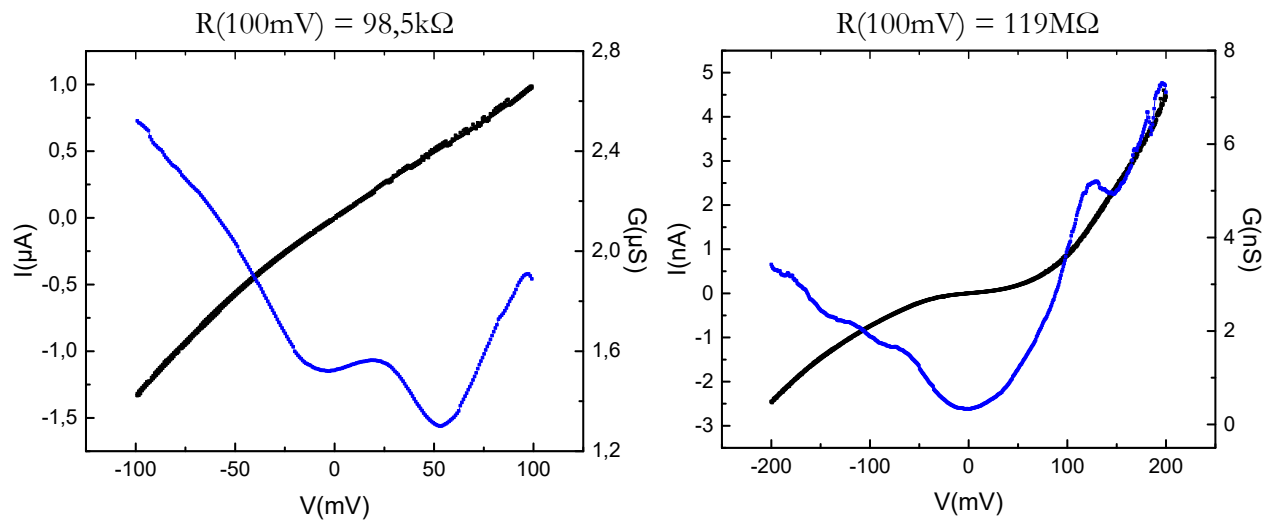


Figure 5.6 : Courbes $I(V)$ (noir) et $G(V)$ (bleu) obtenues sur deux jonctions de BPDT à 50K.

Si nous avons voulu montrer ces mesures de transport, c'est pour souligner qu'il y a encore présence de structures fines lorsque l'électrode de cobalt est remplacée par un autre matériau. Ce qu'on peut en déduire, dans l'hypothèse de la présence de niveaux résonants, c'est que les structures fines ne proviennent pas exclusivement d'un alignement des niveaux à l'interface molécules-cobalt puisqu'on peut les observer dans des systèmes dépourvus de cette interface.

En ce qui concerne la TAMR, nous n'avons pas détecté de signal de magnétorésistance dans les 4 jonctions étudiées dans la gamme 50-100K. Ceci n'est en soi pas surprenant puisque l'électrode inférieure de permalloy est, dans nos jonctions, constituée d'une couche polycristalline plane de 20nm d'épaisseur (peu d'anisotropie de forme), et que l'anisotropie magnéto-cristalline de ce matériau est très faible^{13,14}. Afin de confirmer cette absence de TAMR à l'interface permalloy/molécules, nous avons décidé de conduire des mesures à 1,4K, ce qui a malheureusement endommagé les jonctions : nous n'avons pu obtenir des $R(H)$ que sur l'une

d'entre elles, pour laquelle nous n'avons pas non plus obtenu de signal de TAMR. Cela peut être dû à un retournement rapide de l'électrode, qui passe de 0 à 180° sans passer par un état intermédiaire à 90°. Il serait cependant nécessaire, pour valider ces observations, d'une part d'effectuer des mesures à 1,4K sur plus de jonctions, et d'autre part de s'affranchir d'éventuels effets liés au caractère supraconducteur de l'électrode de MoSi, que l'on pourrait remplacer par une autre électrode non ferromagnétique telle que le cuivre. Malgré cela, ces premières mesures semblent indiquer que l'essentiel des effets de TAMR ne provient pas de l'interface permalloy/molécules : nous allons donc nous pencher sur l'autre interface dans la partie suivante.

5.2.3 Etude de l'interface molécules/cobalt

Après les expériences décrites en partie 5.2.2, la suite logique est d'appliquer la même démarche pour étudier l'interface supérieure entre les molécules et le cobalt. Nous avons donc voulu fabriquer des jonctions dans lesquelles l'électrode de permalloy serait remplacée par un métal non ferromagnétique. Le candidat parfait pour cela est l'or, de par sa résistance à l'oxydation de surface et sa capacité à former des SAMs denses avec des molécules comprenant des groupements thiol. Les résultats présentés dans cette partie ont donc été obtenus sur des jonctions Au/BPDT/Co.

De la même manière que précédemment, nous avons commencé par réaliser des $I(V)$ et $G(V)$ sur les jonctions obtenues, et nous avons pu descendre jusqu'à 1,4K pour effectuer des mesures d'IETS, qui ont confirmé que le passage du courant s'effectuait bien à travers une barrière moléculaire. Ces mesures sont présentées sur la Figure 5.7 pour une jonction représentative.

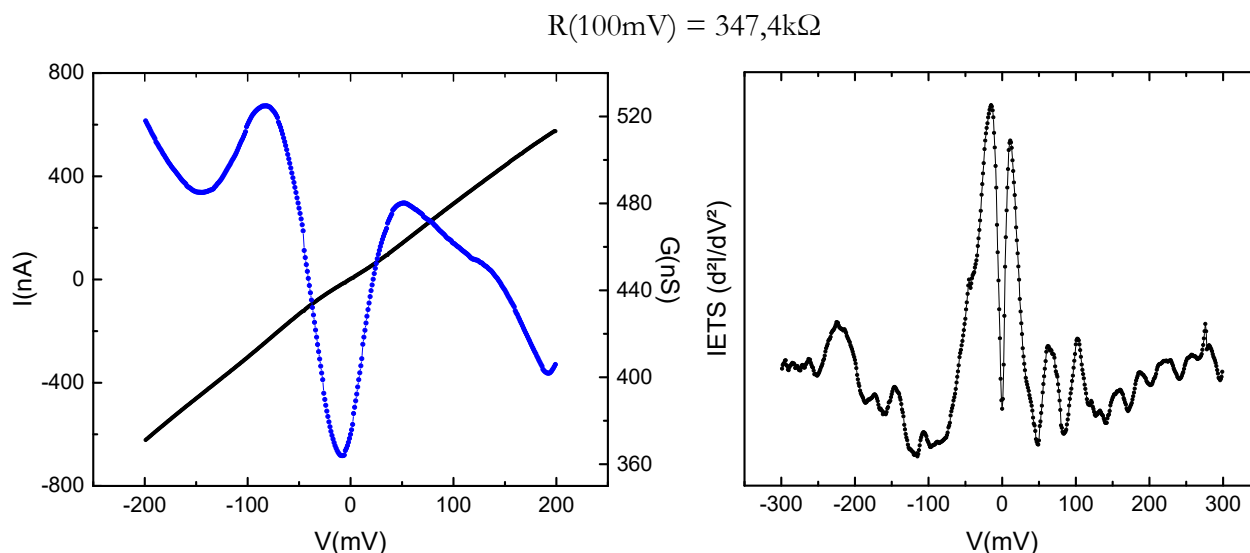


Figure 5.7 : A gauche, courbes $I(V)$ (noir) et $G(V)$ (bleu) obtenues sur une jonction de BPDT à 50K. A droite, courbe d'IETS mesurée sur cette jonction à 1,4K.

Les conclusions sont ici les mêmes que celles que nous avons tirées en partie 5.1.2 : dans l'hypothèse de la présence de niveaux résonants, les structures fines ne proviennent pas exclusivement d'un alignement des niveaux à l'interface permalloy/molécules puisqu'on peut les observer dans des systèmes dépourvus de cette interface. Il semble donc que ces structures fines soient mesurables pour tous les jeux d'électrodes que nous avons employés : NiFe-Co, NiFe-MoSi et Au-Co.

En ce qui concerne le transport dépendant du spin, les premières mesures ont été conduites dans la gamme de température 50-100K. A ces températures il est difficile de distinguer des signaux de TAMR dans la plupart des jonctions, ce qui nous porte à croire que les effets liés à l'anisotropie s'atténuent partiellement avec la température. Pour obtenir des signaux de TAMR plus faciles à mesurer, nous avons conduit des mesures à 1,4K. En imposant une tension aux jonctions (ici 100mV) et en saturant les électrodes avec un champ magnétique (1T), il est possible de réaliser une cartographie en angle de la résistance de l'échantillon $R(\Theta)$ en faisant tourner l'échantillon par rapport à la direction du champ magnétique. Cela nous permet d'identifier les angles correspondant à l'état de résistance haute et ceux correspondant à l'état de résistance basse, et de réaliser des $I(V)$, $G(V)$ et $R(H)$ à ces angles. Les données obtenues sur une jonction représentative sont reproduites sur la Figure 5.8.

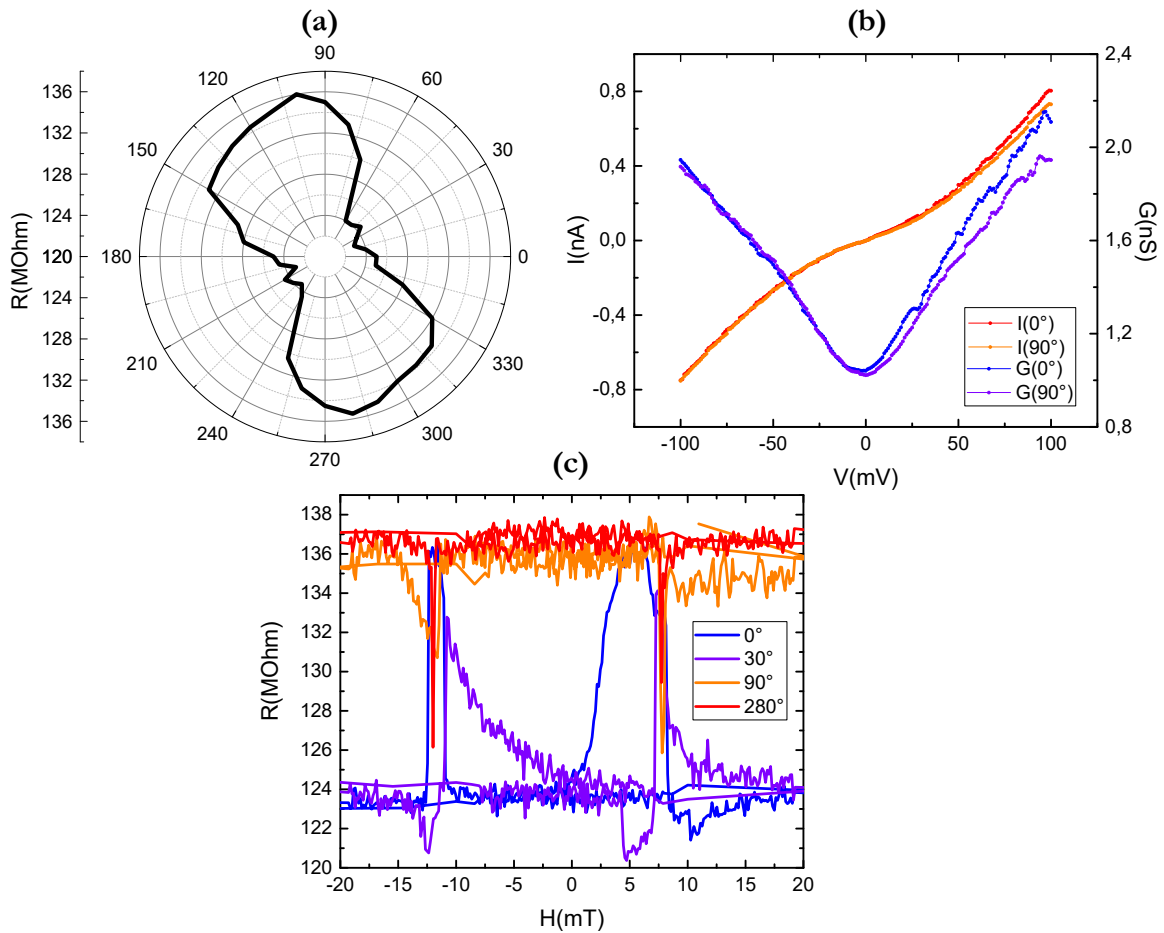


Figure 5.8 : (a) Courbe $R(\Theta)$ d'une jonction de BPDT à 1,4K à 100mV et 1T. (b) $I(V)$ et $G(V)$ mesurées à 200mT pour l'état de résistance haute (280°) et l'état de résistance basse (0°). (c) Courbes $R(H)$, à 100mV, pour deux angles associés à des résistances hautes et deux angles associés à des résistances basses.

Sur le graphe $R(\Theta)$ de la Figure 5.8(a), on peut donc voir la variation de la résistance en fonction de l'angle de l'échantillon, et constater la présence d'anisotropie uniaxiale (symétrie d'ordre 2), très similaire aux $R(\Theta)$ obtenues sur d'autres dispositifs ne comportant qu'une seule électrode ferromagnétique^{10,15,16}, que nous avons présentés dans la partie 1.3.4.2 de l'introduction. L'écart entre les deux résistances est au maximum de l'ordre de 10%. Les différences de résistance entre les deux états sont de même visibles sur la Figure 5.8(b), tant sur l' $I(V)$ que la $G(V)$. En ce qui concerne la TAMR, qu'on a tracée pour deux angles de résistance haute et deux angles de résistance basse, on peut voir sur la Figure 5.8(c) les signaux associés aux différents angles. Autour du champ coercitif du cobalt, on observe de la magnétorésistance négative à 90° et 280° , celle-ci étant particulièrement piquée et tendant à revenir à la valeur de résistance basse. Le comportement à 0° et 30° est inverse, avec de la TAMR positive revenant vers la valeur de résistance haute. L'allure des signaux n'est cependant pas similaire, avec des pics beaucoup plus élargis qui ont des allures très différentes entre 0° et 30° . Ce qui en ressort, c'est que même au sein de jonctions ne comprenant qu'une seule électrode ferromagnétique, la richesse et la complexité des signaux sont conséquentes.

Si l'on revient ensuite à la Figure 5.8(b), on peut constater que les différences entre les $I(V)$ et $G(V)$ s'atténuent à partir des tensions négatives : nous avons mesuré la courbe $R(\Theta)$ en appliquant une tension de 100mV pour identifier les angles de haute et basse résistance, mais ceux-ci sont-ils encore valables à d'autres valeurs de différence de potentiel ? Afin de vérifier cela, nous avons comparé les résistances à saturation pour deux angles à différentes valeurs de tension, ce que nous présentons en Figure 5.9.

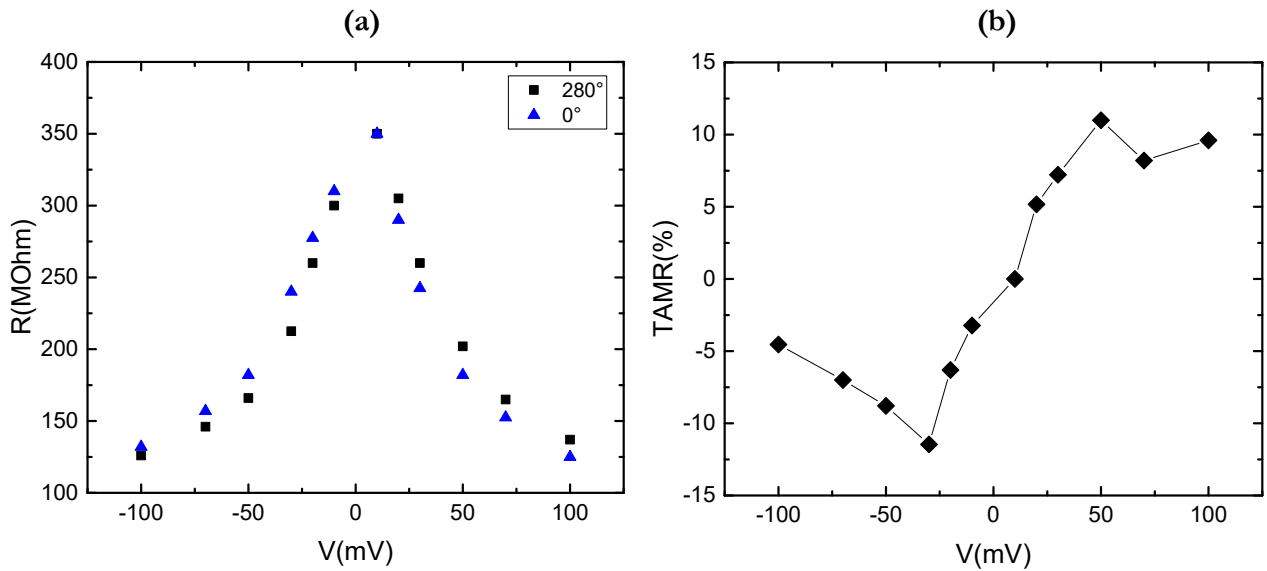


Figure 5.9 : (a) Résistances à saturation (200mT), à 280° et 0° , en fonction de la tension appliquée. (b) TAMR en fonction de la tension. Ici, la TAMR est définie comme $100 \cdot [R(280^\circ) - R(0^\circ)] / R(0^\circ)$.

Ce qu'on peut voir sur la Figure 5.9(a), c'est que la correspondance des angles à des valeurs de résistance haute et basse est valable entre 20 et 100mV. Les résistances associées aux deux angles se rejoignent autour de zéro et leur rapport s'inverse pour des tensions négatives. Ceci est mis

davantage en lumière sur la Figure 5.9(b), où nous avons tracé la TAMR, différence entre les deux valeurs : on voit bien que celle-ci s'annule vers 10mV environ, avant de s'inverser. L'allure de la courbe $R(\Theta)$ présentée en Figure 5.8(a) n'est donc valable qu'entre 20 et 100mV : la diminution de la tension semble en quelque sorte décaler les angles correspondant aux états de résistances haute et basse. Enfin, nous pouvons noter que les effets d'anisotropie s'atténuent progressivement lorsque la tension diminue vers -100mV. Ces aspects viennent illustrer ce que nous décrivions en partie 5.2.1 : les caractéristiques électroniques des jonctions sont fortement dépendantes à la fois de l'orientation en angle et de la tension.

Ce qu'on peut récapituler de cette partie portant sur l'anisotropie magnétique de nos systèmes, c'est en première approche qu'elle semble provenir majoritairement de l'électrode de cobalt puisque nous n'avons pas observé de signal de TAMR clair lors de l'étude de l'interface inférieure. A 1,4K, la TAMR peut atteindre des valeurs importantes puisque certaines jonctions affichaient des signaux de magnétorésistance de l'ordre de 20%. Autour du champ coercitif du cobalt, on mesure des signaux complexes composés de pics dont le signe, l'amplitude et la largeur dépendent grandement de l'orientation de l'échantillon par rapport à l'axe du champ magnétique appliqué. Cette orientation n'est toutefois pas la seule variable à prendre en compte puisque l'influence de la tension à laquelle on mesure est elle aussi considérable. Sans complètement disparaître, les effets d'anisotropie semblent s'atténuer avec la température : nous allons donc dans la partie suivante présenter des mesures effectuées à 1,4K, mais aussi dans une gamme de température que nous qualifions d'intermédiaire, entre 50 et 200K.

5.3 Etude en tension des phénomènes magnétorésistifs

5.3.1 Mesures de TMR à 1,4K

Afin de maximiser l'amplitude du signal de TMR mesurable, nous avons effectué un certain nombre de mesures à 1,4K, température la plus basse atteignable dans notre cryostat. Cela nous permet aussi de comparer nos résultats avec les études de la littérature sur les SAMs, qui ont été réalisées à très basse température^{17,18}. Remarquons au préalable que nous parlerons de courbes de TMR pour simplifier dans la suite mais que c'est en quelque sorte un abus de langage puisqu'il existe aussi une composante de TAMR. Nous présentons à travers la Figure 5.10 deux exemples de courbes de TMR mesurées sur nos dispositifs.

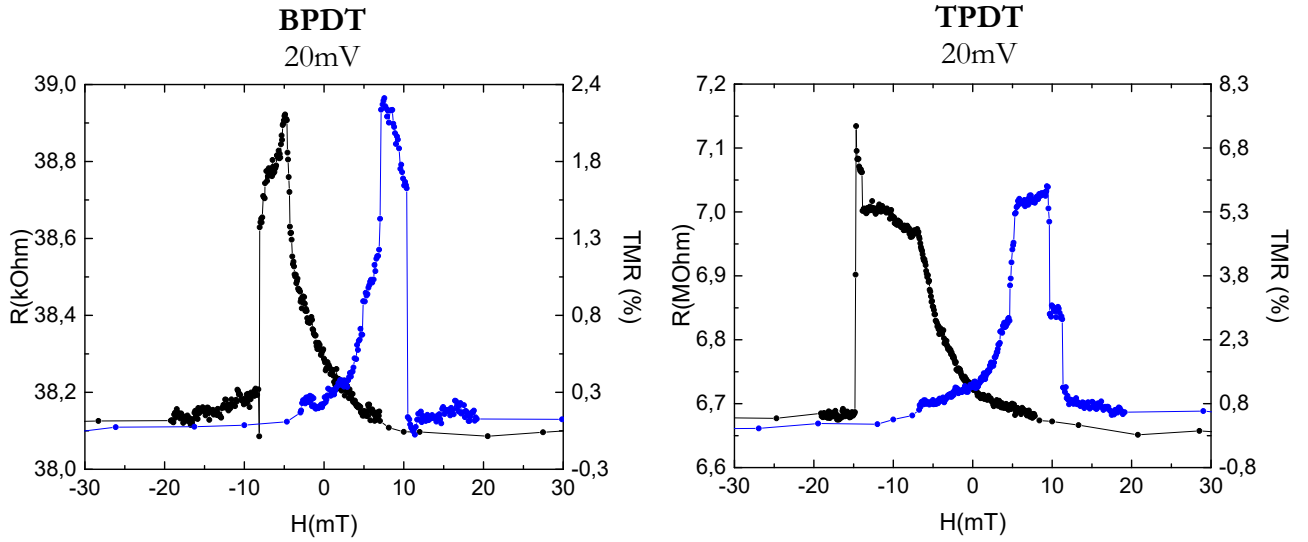


Figure 5.10 : Courbes de magnétorésistance mesurées sur des jonctions à base de BPD'T (gauche) et TPDT (droite), à 20mV et 1,4K. Les courbes noires correspondent au balayage de 200mT à -200mT et les courbes bleues au balayage inverse. À gauche des graphes est indiquée la valeur de la résistance, à droite la valeur de la TMR calculée avec l'équation (5.4).

Ces deux courbes issues d'une jonction de BPD'T et d'une jonction de TPDT ont été choisies car les états parallèle et antiparallèle y sont clairement visibles. Le premier retournement vers l'état antiparallèle est attribué à l'électrode de permalloy dont le champ coercitif est plus faible que celui du cobalt^{19,20}. Il s'effectue progressivement tandis que le retournement vers l'état parallèle de l'électrode de cobalt intervenant à plus haut champ est plus abrupt. On peut ensuite rassembler les mesures réalisées à différentes tensions sur un même graphique afin d'étudier la dépendance de la magnétorésistance à la différence de potentiel appliquée.

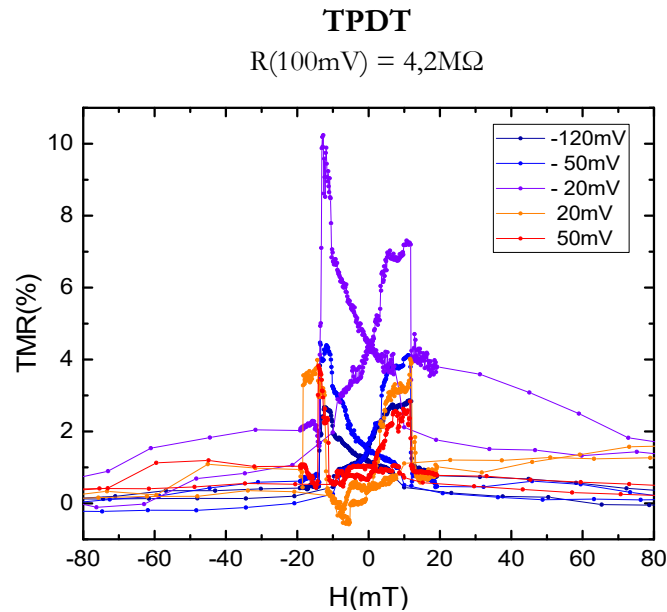


Figure 5.11 : Courbes de TMR en fonction du champ magnétique extérieur pour une jonction à base de TPDT à différentes tensions.

On voit ici que la valeur de la MR est comprise entre 2 et 10% en valeur absolue dans la gamme de tension où l'on effectue nos mesures, ce qui est commun à la plupart des jonctions présentant de la MR. Certaines rares jonctions affichent des signaux de MR qui peuvent atteindre 15%. On constate que la MR décroît rapidement avec la tension appliquée : la plupart du temps, les signaux deviennent faibles ($<2\%$) lorsque l'on applique plus de 100mV. La décroissance de la MR avec la tension est un aspect fréquemment observé dans les expériences portant sur les jonctions tunnel magnétiques, et avait déjà été constaté par M. Jullière dans ses travaux originaux sur les premières jonctions tunnel magnétiques¹. Pour l'expliquer, l'hypothèse la plus populaire est le retournement du spin électronique aux interfaces par l'émission de magnons, phénomène qui serait activé lorsque la différence de potentiel augmente^{2,3,21}. Cette dépendance a aussi été observée dans des systèmes moléculaires à base de SAMs¹⁷ ou de semi-conducteurs organiques²²⁻²⁴. S'il est difficile de comparer des barrières inorganiques et organiques, il est fort probable que les phénomènes expliquant cette dépendance soient les mêmes.

La magnétorésistance positive indique, en première approche, un cas de TMR « simple » pour laquelle les niveaux moléculaires ont peu d'influence sur le courant tunnel, et que nous pouvons représenter en Figure 5.12.

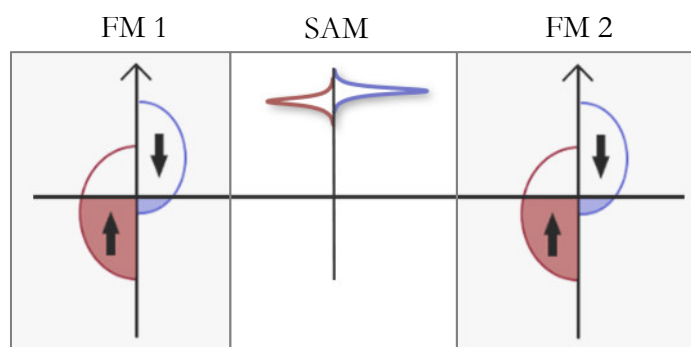


Figure 5.12 : Représentation schématique des densités d'états aux interfaces des deux électrodes ferromagnétiques et du niveau moléculaire dans la barrière.

Cet exemple n'est cependant pas représentatif de toutes les jonctions : dans certains cas on peut mesurer de la magnétorésistance à l'allure complexe et dont le signe dépend de la tension. Ceci est illustré par la Figure 5.13, où l'on a tracé dans un même graphe la MR issue de plusieurs $R(H)$ mesurées à différentes tensions pour deux jonctions.

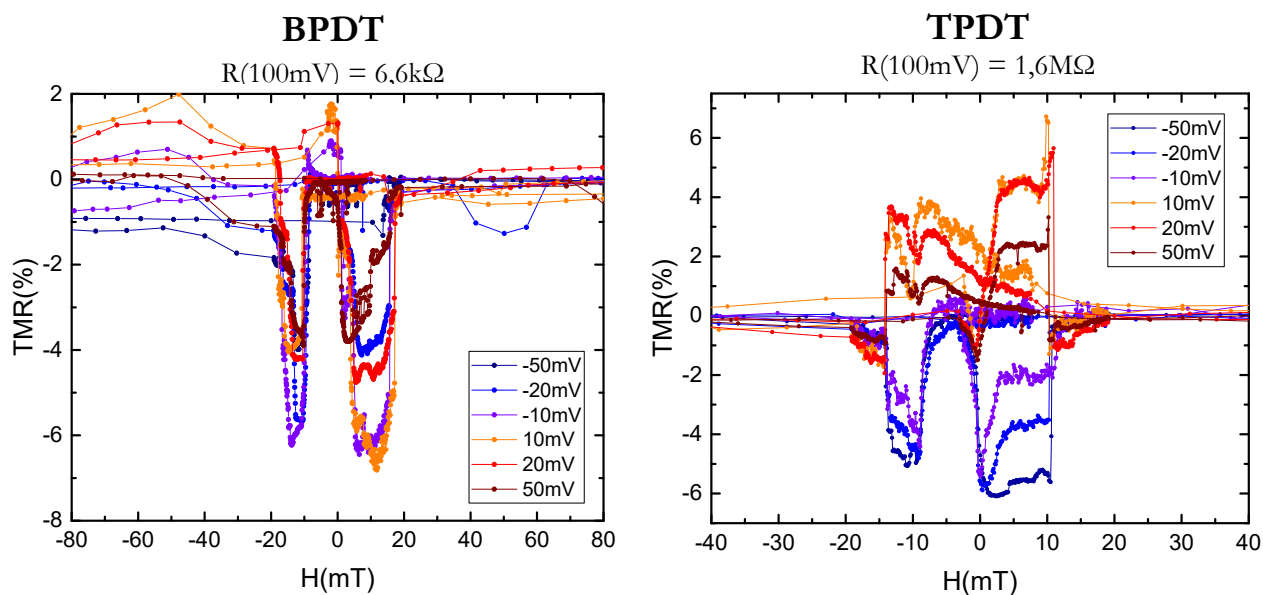


Figure 5.13 : Courbes de TMR obtenues à différentes tensions, calculées à partir des $R(H)$ correspondantes, en fonction du champ magnétique extérieur pour une jonction à base de BPD à gauche et une jonction à base de TPD à droite.

Comme on peut le constater, il y a d'une jonction à l'autre une grande variance dans les allures des courbes de MR : certaines jonctions présentent des signaux de MR positifs, négatifs ou s'inversant dans gamme de tension donnée. A cause des contributions parallèles de la TMR et de la TAMR, il est même parfois compliqué de définir strictement le signe de la magnétorésistance pour certains signaux complexes, d'autant que ceux-ci évoluent avec la tension.

Si les plateaux de résistance à l'état antiparallèle sont suffisamment larges, on peut bloquer les aimantations des électrodes dans un état parallèle ou antiparallèle, ce qui nous permet de mesurer des $I(V)$ dans ces deux configurations. Cela nous permet de tracer des courbes de $TMR(V)$ en soustrayant les $I(V)$ mesurées dans les deux états à l'aide de l'équation (5.4).

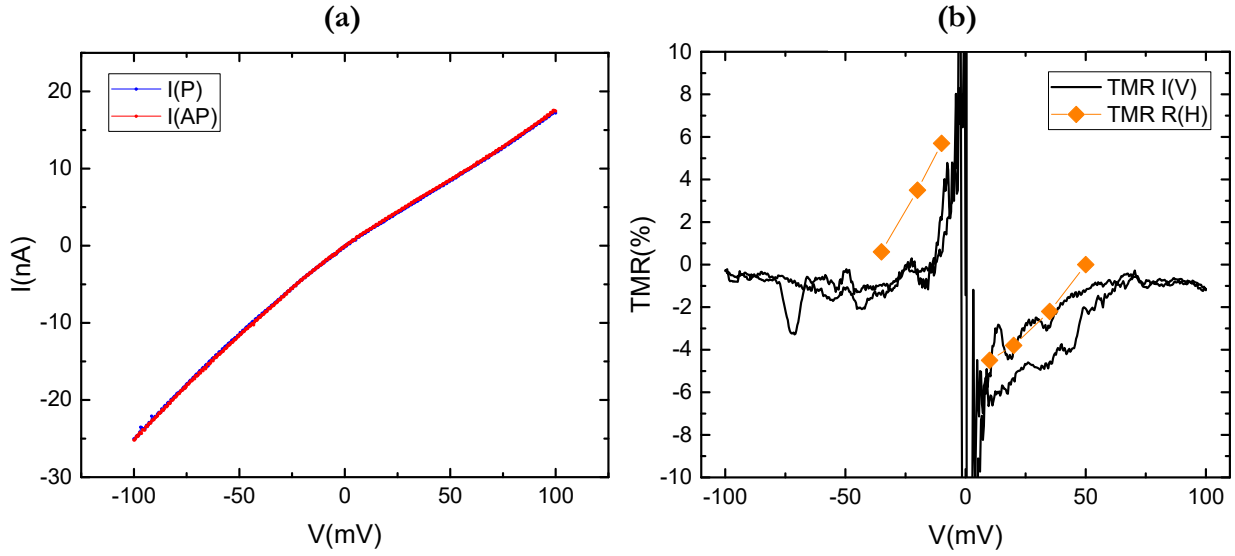


Figure 5.14 : Mesures réalisées aux états parallèle et antiparallèle sur une jonction de BPDT. (a) $I(V)$ mesurées aux états P (bleu) et AP (rouge). (b) En noir, courbe de TMR en fonction de la tension, calculée à partir de ces $I(V)$ à l'état P et AP. Les losanges orange représentent les valeurs de TMR extraites directement des courbes de $R(H)$ et servent à valider le tracé de la courbe de TMR(V) à partir des deux $I(V)$.

Les courbes de TMR(V) tracées en Figure 5.14 ont pour principal intérêt de montrer en détails l'évolution de la MR avec la tension et de relever précisément à quelle tension intervient une éventuelle inversion de la magnétorésistance. C'est ce type de courbe qui sera ajusté pour tenter de modéliser nos systèmes. On peut remarquer qu'elles divergent dans la gamme ± 10 mV de par le fait qu'elles sont calculées en divisant par une intensité (équation (5.4)) qui tend vers zéro dans cette gamme. De plus, elles peuvent être relativement bruitées puisque le bruit électronique mesuré dans les $I(V)$ y est répercuté.

En ce qui concerne l'inversion du signe de la magnétorésistance selon la tension, elle constitue un de nos résultats les plus intéressants et les plus complexes à analyser. C'est un effet qui avait déjà été observé par *Petta et al.*¹⁷ sur des MTJs à base d'alcanethiols, les auteurs ayant reporté la présence de TMR positive dans la majorité des cas et négative pour certaines jonctions, tandis que les travaux précédemment réalisés au laboratoire²⁵ ont observé de l'inversion de la TMR avec la tension dans quelques dispositifs à base d'alcanes linéaires. Si l'on souhaite proposer une première explication à ces effets d'inversion de la magnétorésistance, il faut se rappeler que celle-ci est proportionnelle aux polarisations en spin des électrodes. Si la TMR est de signe négatif, c'est donc que la polarisation en spin de l'une des électrodes s'est inversée. Nous avons décrit dans l'introduction (partie 1.3.2), pour certaines conditions de couplage entre les niveaux, la capacité d'une SAM greffée sur une électrode ferromagnétique à en inverser la polarisation en spin à l'interface^{26–28}. De la même manière qu'en Figure 5.12, représentons en Figure 5.15 notre système dans le cas où un niveau moléculaire peu élargi est proche du niveau de Fermi d'une des électrodes.

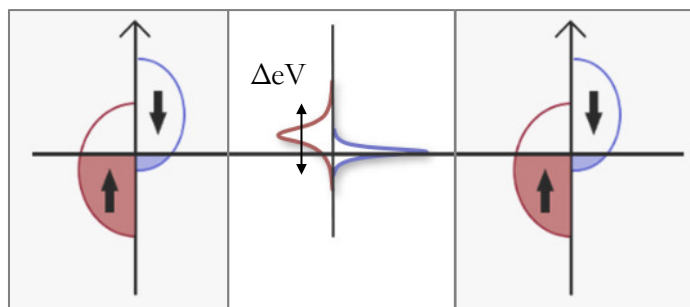


Figure 5.15 : Représentation schématisée des densités d'états aux interfaces des deux électrodes ferromagnétiques et du niveau moléculaire dans la barrière. ΔeV représente le décalage du niveau moléculaire par rapport au niveau de Fermi des électrodes par application d'une différence de potentiel.

Sur cette figure, on peut voir que si un niveau moléculaire peu élargi est couplé à une des électrodes et est proche du niveau de Fermi, on peut selon la tension appliquée s'écarter ou sonder davantage ce niveau. On pourrait alors, dans certaines gammes de tension, aligner les niveaux moléculaires (*up* et *down*) avec le niveau de Fermi des électrodes, et éventuellement les amener dans les conditions qui conduisent à une inversion de la polarisation en spin de l'électrode à l'interface, et donc à l'inversion de la magnétorésistance.

Un second aspect à retirer de la Figure 5.15 est la possibilité que les décalages en énergie du niveau considéré ne soient pas les mêmes selon la direction de spin considérée. L'énergie à fournir (à travers la tension imposée) pour s'aligner avec ce niveau ne serait donc pas nécessairement la même selon la direction de spin considérée, et donc selon l'aimantation des électrodes. Si l'on réalise des mesures à l'état parallèle et antiparallèle telles que celles qui sont présentées en Figure 5.14, en s'intéressant cette fois-ci aux courbes de conductance, on peut voir apparaître des phénomènes de décalage en tension intéressants : un exemple pour chaque type de molécule est disponible sur la Figure 5.16.

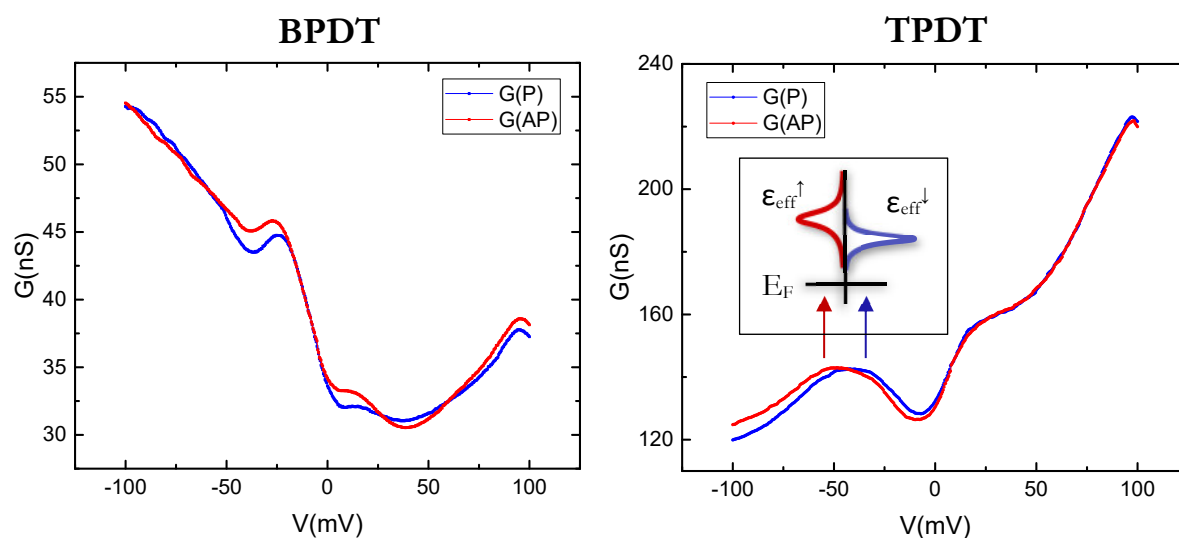


Figure 5.16 : Courbes de conductance à l'état parallèle (bleu) et antiparallèle (rouge) pour une jonction de BPDT à gauche et une jonction de TPDT à droite.

On peut voir sur ces deux graphes que si les courbes de conductances sont identiques dans la plupart des gammes de tension considérées, il existe de légères différences dans les structures fines selon que la mesure est réalisée à l'état parallèle ou antiparallèle. On peut ainsi observer des décalages en tension des maxima des bosses, généralement de l'ordre de 10mV, selon la disposition des aimantations. Or, si l'on attribue ces structures fines à des couplages avec des vibrations moléculaires, il n'y a en première approximation pas de raison que ces structures varient avec l'aimantation des électrodes : on peut donc faire l'hypothèse que les structures fines ne proviennent pas uniquement des vibrations moléculaires, ce que nous avons déjà évoqué dans le chapitre précédent. Elles pourraient ainsi provenir de niveaux proches du niveau de Fermi dont les écarts en énergie dépendent du spin, ce qui expliquerait les décalages selon la disposition des aimantations. Cette hypothèse est davantage étayée par les tensions auxquelles on observe les décalages dans les structures fines : ils interviennent la plupart du temps dans la gamme 20-70mV. Si l'on se rappelle l'attribution des structures fines à l'aide de la méthode de l'IETS, on voit que cela peut correspondre à l'énergie des vibrations métal-soufre (15-25mV), mais aussi à un large intervalle (30-70mV) pour lequel nous n'avons pas pu attribuer les signaux à des vibrations moléculaires. Ce faisceau d'indices pourrait donc constituer une preuve de l'existence de niveaux résonants proches du niveau de Fermi dans certaines de nos jonctions.

Nous avons présenté dans cette partie un certain nombre des mesures que nous avons réalisées à 1,4K, en essayant d'illustrer la diversité des signaux de MR que nous avons observés. Nous avons montré en particulier les courbes de TMR(V) qui peuvent être ajustées afin d'obtenir des informations sur les caractéristiques de la barrière, et notamment sur la position et l'élargissement des niveaux moléculaires. L'inconvénient ici est qu'il est difficile de distinguer les contributions de TMR et de TAMR. D'après nos caractérisations de l'interface molécules/cobalt, les effets d'anisotropie sont particulièrement importants à 1,4K : nous avons voulu réaliser des mesures à des températures plus élevées pour essayer de diminuer l'apport de cette contribution anisotrope.

5.3.2 Mesures de TMR entre 50 et 100K

5.3.2.1 Résultats

Nous avons vu dans la partie 5.1.1 que le signal de MR diminuait progressivement avec l'augmentation de la température : il s'agit donc de trouver une gamme de température pour laquelle la complexité des signaux est au moins partiellement atténuée, tout en conservant de la MR suffisamment intense. Dans cette optique, la gamme 50-100K semble être un bon compromis : nous présentons en Figure 5.17 deux exemples de mesures réalisées à ces températures.

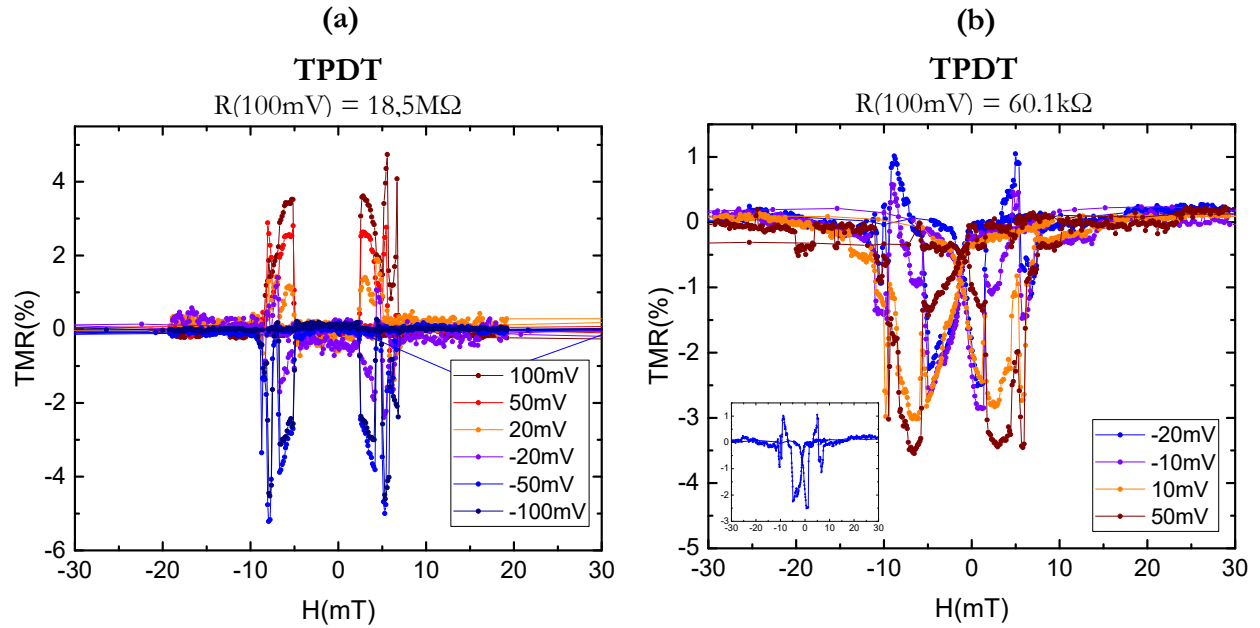


Figure 5.17 : Courbes de TMR de deux jonctions à base de TPDt. (a) Courbes mesurées à 50K sur une première jonction. (b) Courbes mesurées à 70K sur une seconde jonction. Pour plus de lisibilité est insérée en bas à gauche la $R(H)$ réalisée à -20mV.

On constate avec ces deux graphes qu'on obtient autour de 50K de la MR allant jusqu'à 5%. Tandis que la courbe en Figure 5.17(a) présente une inversion de la magnétorésistance avec le signe de la tension, la courbe en Figure 5.17(b) présente des signaux négatifs et positifs dans la gamme de tension sondée (± 50 mV). Fait intéressant, la valeur de la magnétorésistance dans les graphes de la Figure 5.17(a) ne semble pas diminuer avec les tensions croissantes et suit au contraire une tendance inverse : sa valeur augmente avec la tension jusqu'à se stabiliser autour de 100-150mV. Le signal de magnétorésistance semble donc plus stable vis-à-vis de la tension dans cette gamme de température, ce qui constitue un aspect quelque peu surprenant et pour lequel nous n'avons pas d'explication pour le moment.

On distingue cependant encore plusieurs pics dans les signaux de magnétorésistance pour la gamme de champ magnétique associée à l'état antiparallèle, à l'image des résultats obtenus à 1,4K. Si ceux-ci sont de même signe en (a), on peut apercevoir dans l'insert de (b) une succession de pics négatifs et positifs, ce qui semble indiquer que les deux contributions de TMR et TAMR continuent de coexister à ces températures. Afin de vérifier cela, nous avons repris la jonction de la Figure 5.17(a) et nous avons tracé sur la Figure 5.18 les courbes de magnétorésistance obtenues à deux angles de champ magnétique.

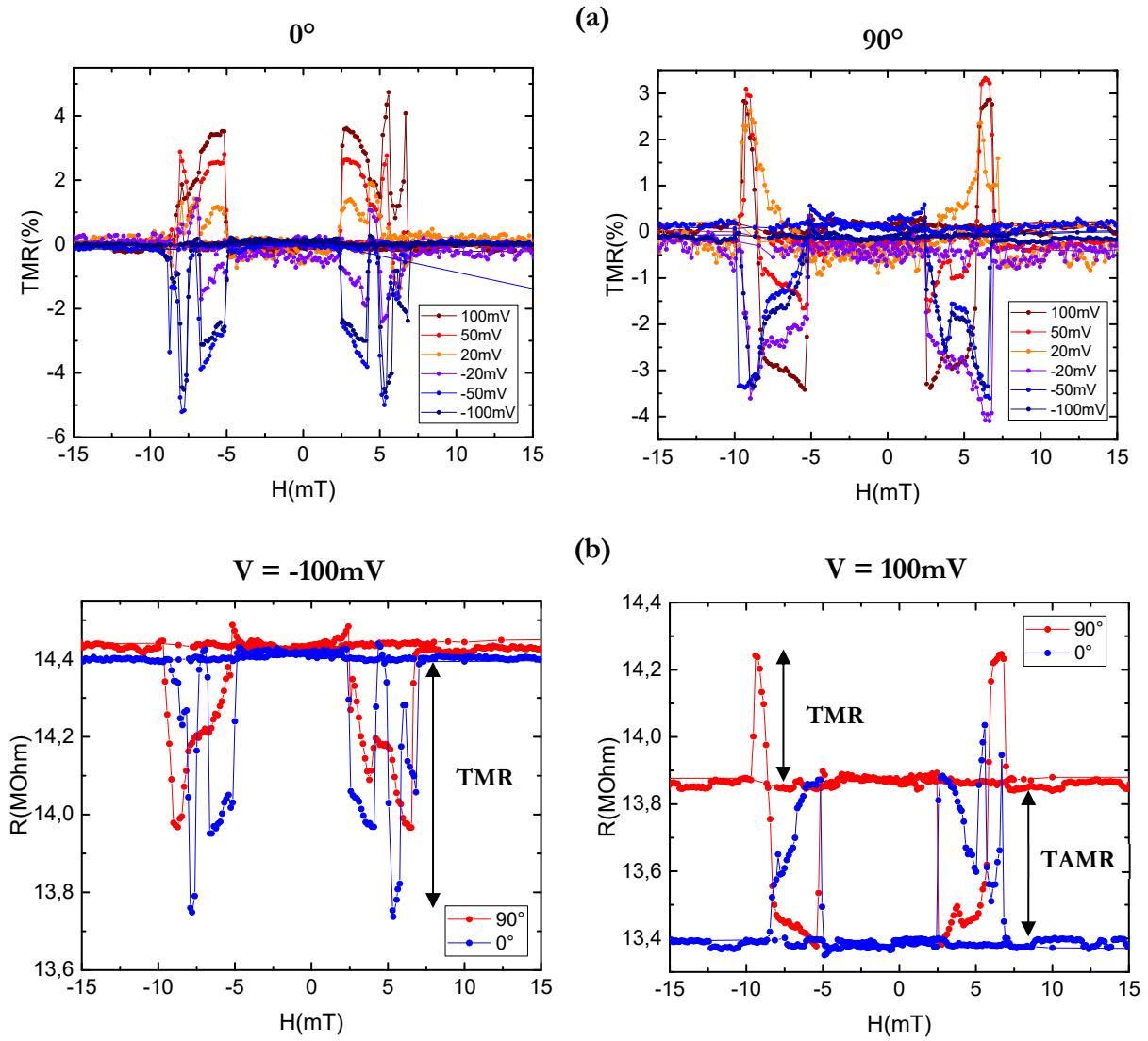


Figure 5.18 : (a) Courbes de TMR d'une jonction de TPDT à différentes tensions mesurées à 0° (gauche) et 90° (droite). (b) Courbes $R(H)$ de la même jonction à 0° et 90° pour $V = -100\text{mV}$ (gauche) et $V = 100\text{mV}$ (droite).

On peut remarquer ici que la symétrie des courbes de MR associées aux tensions positives et négatives est perdue à 90° . A cet angle, on voit que les signaux associés aux tensions négatives sont toujours négatifs, tandis que ceux associés aux tensions positives ont évolué. La MR à 20mV reste positive mais présente une alternance de pics positifs et négatifs à 50 et 100mV: il s'agit probablement là encore d'un mélange de contributions de TMR et de TAMR. La Figure 5.18(b) illustre de plus les différences de comportement à des tensions données. Nous avons tracé les $R(H)$ à 0° et 90° de la jonction à -100mV : malgré des allures quelque peu différentes, les résistances à l'état parallèle et les signaux de MR (négatifs) sont analogues, les effets d'anisotropie ne semblent donc pas prononcés. La situation est tout à fait différente à 100mV, tension à laquelle les résistances à saturation sont différentes selon l'angle, et l'on retrouve ce que l'on avait observé en partie 5.2.3 : la résistance à l'état antiparallèle mesurée à 0° est égale à la résistance à l'état parallèle à 90° , et inversement. Possiblement parce que les contributions de TMR et de TAMR diminuent de manière

analogue avec la température, on voit qu'il est là encore difficile de les isoler. C'est ce que nous allons essayer de faire dans la partie suivante.

5.3.2.2 Vers la modélisation du système

Pour faciliter la compréhension de la démarche d'analyse des résultats présentée ici, commençons par récapituler ce que nous avons conclu des parties précédentes. Dans la partie 5.2, nous avons montré l'existence de signaux de TMR et leur dépendance à la tension appliquée. Dans la partie 5.3.1, nous avons vu que le signe de la MR pouvait s'inverser pour certaines gammes de tension, et nous avons fait l'hypothèse que cette inversion peut être expliquée par une inversion de la polarisation en spin à l'interface d'une des électrodes ferromagnétiques. Ces deux effets peuvent de plus potentiellement coexister, ce que nous avons résumé sur la Figure 5.19.

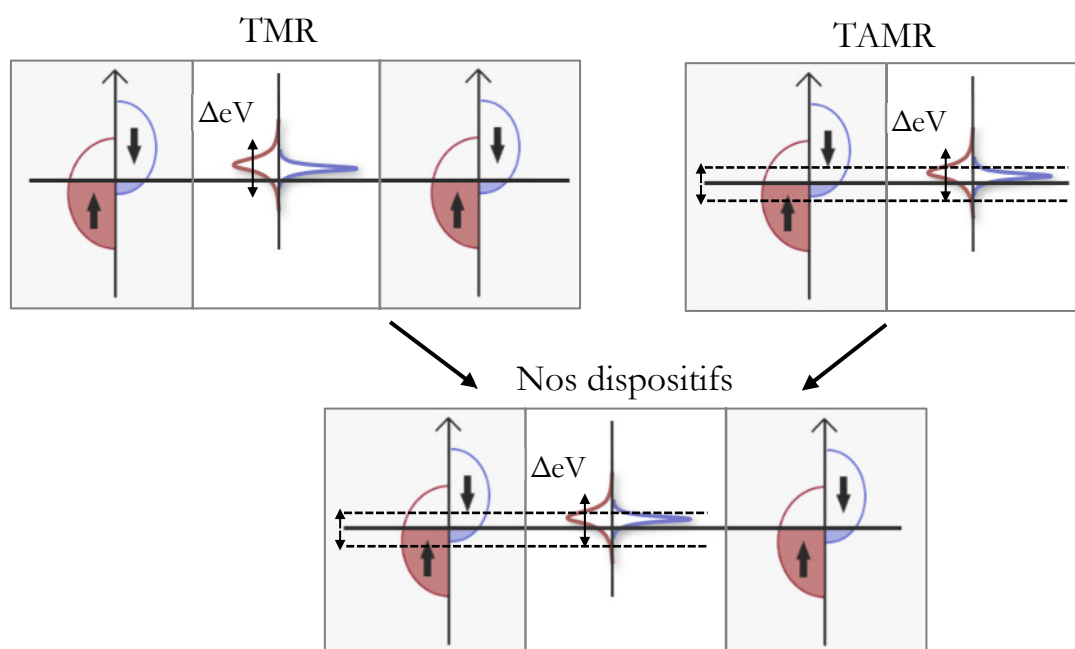


Figure 5.19 Pour un niveau moléculaire proche du niveau de Fermi d'une électrode ferromagnétique, représentation schématique des niveaux d'énergie dans une jonction présentant de la TMR (haut gauche), à une interface présentant de la TAMR (haut droite) et leur résultante dans nos jonctions (en bas). Rappelons que ΔE (et les pointillés associés) représentent une petite modification de la densité d'états à l'interface suite à une modification de la direction de l'aimantation d'une électrode.

Ici, notre démarche a été de reprendre les données présentées dans la partie précédente (Figure 5.18) et de tenter d'en retirer la contribution de TAMR. Pour ce faire, nous avons tracé la différence des résistances à saturation à 0° et 90° pour obtenir l'allure de la TAMR à différentes tensions. Nous avons ensuite soustrait ces valeurs à la courbe de magnétorésistance expérimentale pour obtenir une courbe de TMR sans contribution anisotrope. Les différents graphes associés sont reproduits sur la Figure 5.20.

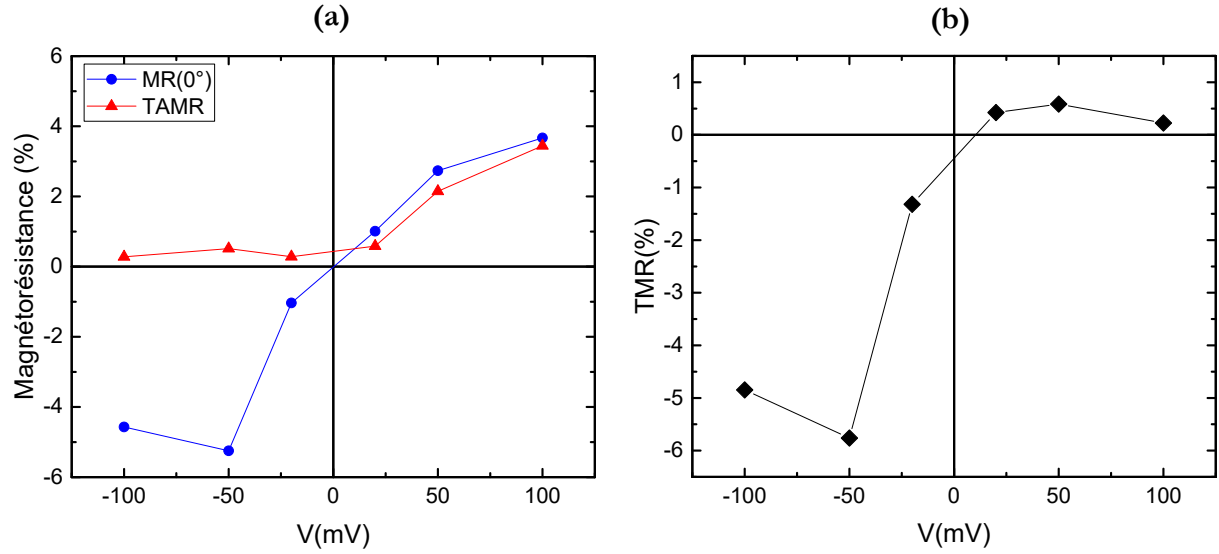


Figure 5.20 : Données obtenues sur une jonction de TPDPT à 50K. (a) Courbe de magnétorésistance à 0° en bleu et courbe de TAMR en rouge, calculée avec $R(0^\circ) - R(90^\circ) / R(0^\circ)$. (b) Courbe de TMR sans contribution anisotrope obtenue par soustraction de la TAMR au signal de MR total.

Une fois obtenue cette courbe de TMR sans contribution anisotrope, nous avons ensuite essayé de l'ajuster. Pour réaliser l'ajustement, nous avons repris l'expression du courant utilisée dans le chapitre 4 :

$$I(V) = 4G_0 \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{\Gamma_L + \Gamma_R} \left\{ \operatorname{atan} \left(\frac{\frac{V}{2} - \varepsilon_0 - \eta V}{\Gamma_L + \Gamma_R} \right) - \operatorname{atan} \left(\frac{\frac{V}{2} + \varepsilon_0 + \eta V}{\Gamma_L + \Gamma_R} \right) \right\} \quad (5.5)$$

Ici, on ne va considérer qu'un seul niveau et ses élargissements relatifs aux électrodes de gauche et de droite Γ_L et Γ_R , mais on prend en compte le fait que les décalages en énergie peuvent être différents selon les directions de spin up et down, ce qui donne les termes $\varepsilon_{0,u}$ et $\varepsilon_{0,d}$ à l'état parallèle. A l'état antiparallèle, les deux directions de spin coexistent et on considère un niveau moyen $(\varepsilon_{0,u} + \varepsilon_{0,d})/2$. Les couplages du niveau avec les électrodes sont pondérés par les polarisations en spin $P_{L(R)}$, et les termes $\Gamma_{L(R)}$ deviennent donc $\Gamma_{L(R)}(1 + P_{L(R)})/2$ lorsque la direction de spin est up et $\Gamma_{L(R)}(1 - P_{L(R)})/2$ pour une direction de spin down. En raison du nombre important de paramètres et pour que le modèle soit représentatif physiquement, nous avons fixé les deux polarisations en spin P_L et P_R à 0,3 : ces valeurs correspondent aux ordres de grandeurs des polarisations de nos électrodes à l'interface avec de l'alumine^{29,30}. Nous n'avons au cours de nos différentes tentatives d'ajustement pas vu de différences significatives dans une gamme de polarisations comprise entre 0,15 et 0,3. Enfin, notons que le paramètre η est à nouveau introduit pour rendre compte du décalage du niveau avec la tension. Ces différentes considérations nous conduisent à l'expression de quatre intensités $I_{u,u}$, $I_{d,d}$, $I_{u,d}$ et $I_{d,u}$.

$$I_{u(d),u(d)}(V) = 4 \frac{\frac{\Gamma_L(1 \pm P_L)}{2} * \frac{\Gamma_R(1 \pm P_R)}{2}}{\frac{\Gamma_L(1 \pm P_L)}{2} + \frac{\Gamma_R(1 \pm P_R)}{2}} \left\{ \text{atan} \left(\frac{V - 2\varepsilon_{0,u(d)} - 2\eta V}{\frac{\Gamma_L(1 \pm P_L)}{2} + \frac{\Gamma_R(1 \pm P_R)}{2}} \right) - \text{atan} \left(\frac{V + 2\varepsilon_{0,u(d)} + 2\eta V}{\frac{\Gamma_L(1 \pm P_L)}{2} + \frac{\Gamma_R(1 \pm P_R)}{2}} \right) \right\} \quad (5.6)$$

De l'expression de ces intensités découlent les intensités à l'état parallèle et antiparallèle I_P et I_{AP} qui sont ensuite utilisées dans l'expression finale de la TMR :

$$I_P = I_{u,u} + I_{d,d} \text{ et } I_{AP} = I_{u,d} + I_{d,u} \quad (5.7)$$

$$TMR(V) = 100 \left(\frac{I_P}{I_{AP}} - 1 \right) \quad (5.8)$$

On peut alors utiliser l'équation (5.8) pour réaliser un ajustement de la courbe présentée en Figure 5.20(b). L'ajustement et les paramètres obtenus sont présentés sur la Figure 5.21.

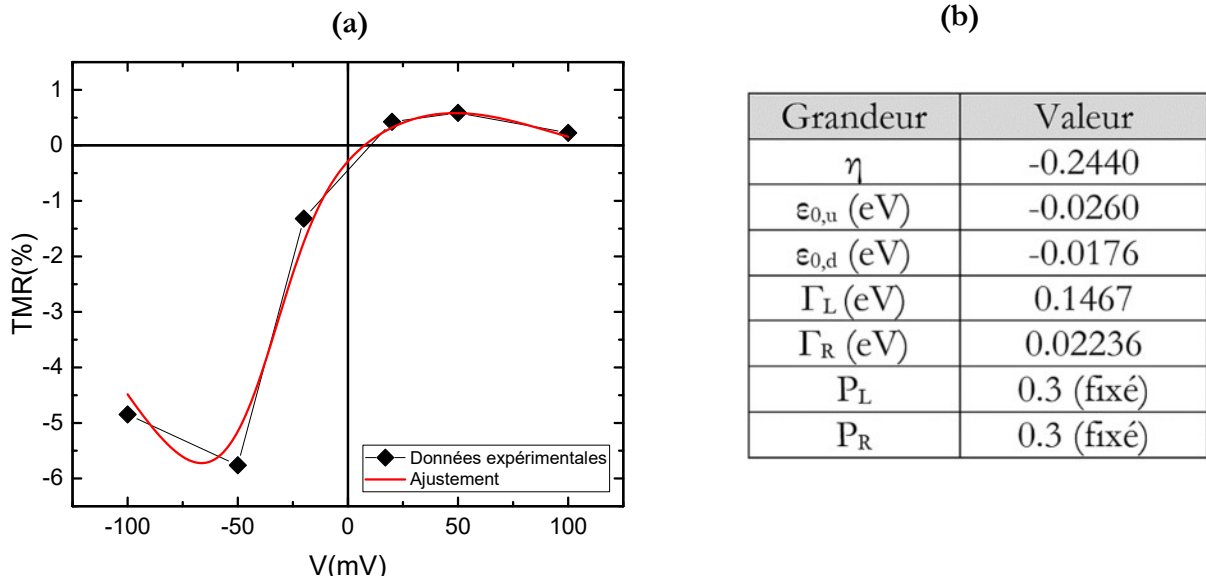


Figure 5.21 : (a) Courbe de TMR sans contribution anisotrope en noir et ajustement à l'aide de l'équation (5.8) en rouge. (b) Tableau résumant la valeur des paramètres calculés.

A travers cette figure, on voit apparaître un niveau aux caractéristiques complètement différentes du niveau considéré dans les ajustements des IV à $\pm 1V$ réalisés dans la partie 4.2.4. Premièrement, on peut voir qu'il est situé à environ 20mV du niveau de Fermi, avec un écart des décalages en énergie $\varepsilon_{0,u}$ et $\varepsilon_{0,d}$ faible, de l'ordre de 10mV. Cette valeur est intéressante puisqu'elle rejoint les décalages en tension que l'on pouvait observer sur les courbes de conductance du TPD'T de la partie 5.3.1 (Figure 5.16). Deuxièmement, on peut voir que l'élargissement Γ_L est relativement important ($\approx 150\text{mV}$) tandis que Γ_R est faible ($\approx 22\text{mV}$), ce qui se traduit physiquement par un couplage plus important avec l'électrode de permalloy qu'avec l'électrode de cobalt. Cet aspect semble en accord avec la nature des liaisons entre la SAMs et les électrodes : on s'attend en principe à un couplage fort entre le permalloy et les molécules, liés par des liaisons covalentes (chemisorption). La nature des liaisons avec le cobalt est plus difficile à prévoir, mais il est possible

que la métallisation par évaporation conduise à des interactions plus faibles (physisorption), entraînant un couplage moindre. Le niveau semble toutefois « suivre » d'avantage l'électrode de cobalt lorsqu'une tension est appliquée puisque le paramètre η est négatif.

A travers cette tentative de modélisation du système par une adaptation du modèle à un niveau, nous avons donc réalisé un ajustement qui prévoit l'existence d'un niveau relativement peu élargi et proche du niveau de Fermi des électrodes, dont les décalages en énergie dépendants du spin correspondent de plus à des observations expérimentales directes sur les courbes de conductance. Ce niveau pourrait donc être le niveau résonant responsable d'une partie des structures fines observées dans les courbes de conductance, ainsi que de l'inversion du signe de la TMR avec la tension. Bien évidemment, ce modèle est purement phénoménologique et relativement simple : il ne constitue qu'une première approche dans l'analyse et la compréhension du transport dépendant du spin dans des SAMs π -conjugués. La nature physique de ce niveau est quant à elle difficile à établir : si le niveau estimé à environ 500mV dans le chapitre 4 est la LUMO, celui-ci pourrait-il être la HOMO ? On s'attendrait en principe à une augmentation du courant beaucoup plus importante si l'une des orbitales frontières était alignée avec le niveau de Fermi. Il est peut-être plus vraisemblable qu'on ait ici affaire à une fenêtre de transmission du courant plus petite, pour laquelle beaucoup d'hypothèses peuvent être formulées : s'agit-il d'un niveau lié à la liaison métal-soufre, plus bas en énergie ? De défauts dans la barrière avec des molécules plus inclinées que les autres, de centres métalliques ? Il serait nécessaire de réaliser des simulations théoriques plus poussées, ainsi que des expériences de photoémission UV et de photoémission inverse, pour déterminer plus précisément la nature, la position et les caractéristiques de ce niveau.

5.3.3 Mesures de TMR à 200K : réduction de la taille des contacts

Dans cette partie nous souhaitons présenter les mesures réalisées sur un échantillon fabriqué par nanoindentation, puisque les signaux de MR obtenus sont sensiblement différents de ceux décrits dans la partie précédente. Cet échantillon a fourni deux jonctions présentant des signaux de magnétorésistance notables à des températures supérieures à 100K. Les principaux résultats obtenus sur l'une d'entre elles sont visibles sur la Figure 5.22.

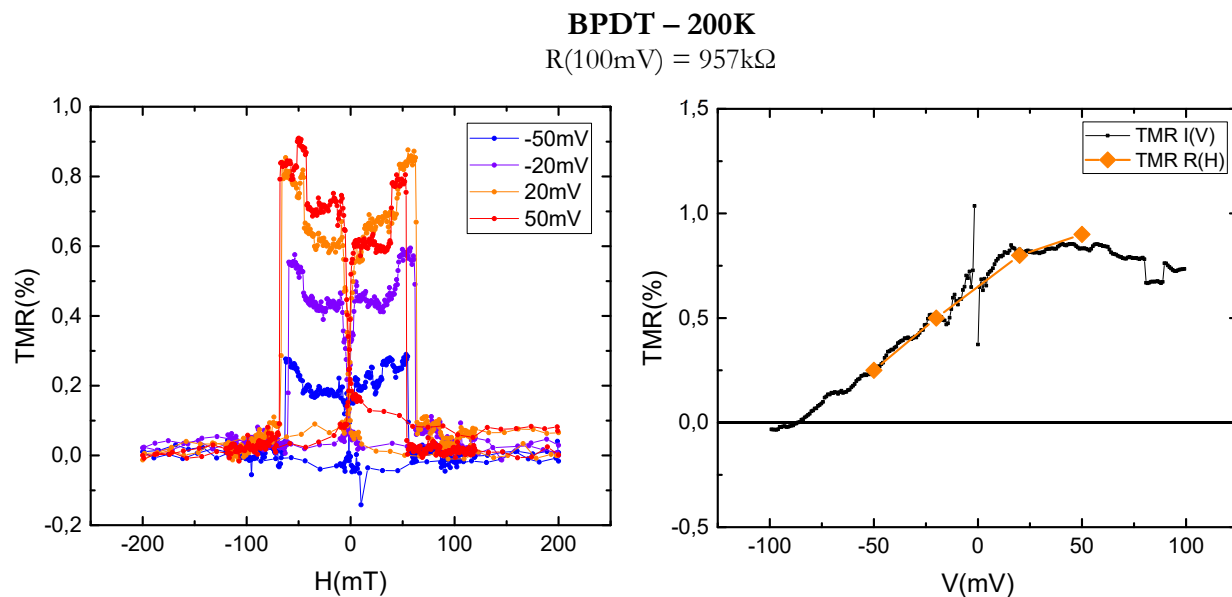


Figure 5.22 : *A gauche, courbes de MR à différentes tensions mesurées sur une jonction de BPDT issue d'un échantillon fabriqué par nanoindentation. A droite, courbe de TMR(V) calculée avec les I(V) à l'état parallèle et antiparallèle (en noir) et valeurs lues directement sur les R(H) en orange.*

Ici, on peut observer dans le graphe de gauche des signaux de MR d'allure « classique », avec une MR positive et des plateaux de résistance haute à l'état antiparallèle, bien marqués malgré la valeur de magnétorésistance inférieure à 1%. Si nous n'avons pas pu confirmer cela par des mesures en angle, on peut supposer que nous avons ici affaire à un signal où l'apport de l'anisotropie est faible, possiblement parce que la température est relativement élevée. Sur le graphe de droite, on remarque que le maximum de MR est obtenu autour de 50mV et diminue pour les tensions négatives et lorsque la tension augmente jusqu'à 100mV. La principale différence par rapport aux résultats de la partie précédente est l'augmentation importante de l'intervalle de champ magnétique associé à l'état antiparallèle. Avec les échantillons réalisés par lithographie laser, l'ensemble des signaux de magnétorésistance sont observables entre 0mT (retournement de l'aimantation de l'électrode de permalloy) et ± 15 mT environ (retournement de l'électrode de cobalt). Ici, on assiste toujours à un retournement rapide de l'électrode de permalloy mais le champ coercitif du cobalt semble avoir notablement augmenté, atteignant 65mT. De plus, cette augmentation du champ coercitif du cobalt est accompagnée d'un signal de MR moins enclin à s'atténuer complètement autour de 200K comparativement aux jonctions fabriquées par lithographie laser.

D'où peuvent provenir, entre les deux méthodes de fabrication, ces différences dans la forme de la MR et cette augmentation du champ coercitif du cobalt ? Pour expliquer cela, il faut se souvenir de l'allure des jonctions obtenues par lithographie laser et nanoindentation que nous avons décrite en Figure 5.1. D'une technique à l'autre, les interfaces entre les électrodes et la SAM n'ont a priori pas changé, et la forme de l'électrode inférieure ne varie guère que par une différence d'aire, ce qui explique pourquoi les propriétés du permalloy ne semblent pas particulièrement modifiées. A l'inverse, la forme de l'électrode supérieure varie sensiblement d'une méthode à l'autre, la nanoindentation conduisant à des profils plus abrupts dans des jonctions beaucoup plus étroites. Le cobalt étant un élément dont la forme et la cristallinité ont beaucoup d'influence sur les

propriétés magnétiques^{31,32}, il est très probable qu'une modification de la forme des nanocontacts soit à l'origine des différences importantes dans le transport dépendant du spin mesuré dans les deux types de jonctions.

Il est aussi important de noter que dans les jonctions réalisées en lithographie laser, l'aire est de l'ordre de $0.25\mu\text{m}^2$, et les propriétés électroniques et magnétiques sont moyennées sur un grand nombre de grains de l'électrode polycristalline. Dans les jonctions détaillées dans cette partie, l'aire est beaucoup plus faible (au maximum $0.01\mu\text{m}^2$) et correspond donc à des sections de quelques dizaines de nm, contre plusieurs centaines avant. Ceci a deux principaux effets : d'un côté, l'augmentation du champ coercitif de l'électrode supérieure ; d'un autre côté, on sonde un nombre beaucoup plus réduit de grains et de domaines de la SAM, ce qui réduit grandement le moyennage des différents effets physiques.

Ce qu'il faut retenir de cette partie, c'est que la structure de la barrière moléculaire et les interactions aux interfaces sont loin d'être les seuls paramètres à considérer lorsque l'on veut analyser le transport dépendant du spin dans les jonctions : la forme et l'aire des jonctions semblent aussi occuper, ici, un rôle important. Ces aspects seront soulignés plus avant par les résultats de la partie suivante, mais on peut déjà imaginer à l'avenir la possibilité de modifier la forme de l'électrode supérieure pour augmenter la valeur de la MR, que ce soit en réduisant davantage la taille de la jonction ou en changeant la géométrie.

5.4 Vers la température ambiante

Dans cette partie, nous décrivons un échantillon (barrière de B PDT) comprenant plusieurs jonctions fonctionnelles à 300K. A cette température, ces jonctions affichaient des $I(V)$ non linéaires caractéristiques d'un courant tunnel, à l'instar des jonctions décrites dans les parties précédentes. Pour trois d'entre elles, nous avons été particulièrement surpris d'observer de la magnétorésistance à température ambiante. Le signal était faible ($< 2\%$) et particulièrement bruité pour les deux premières mais il s'est avéré significatif pour la troisième, avec des valeurs de TMR atteignant 8%. Les résultats sont présentés en Figure 5.23.

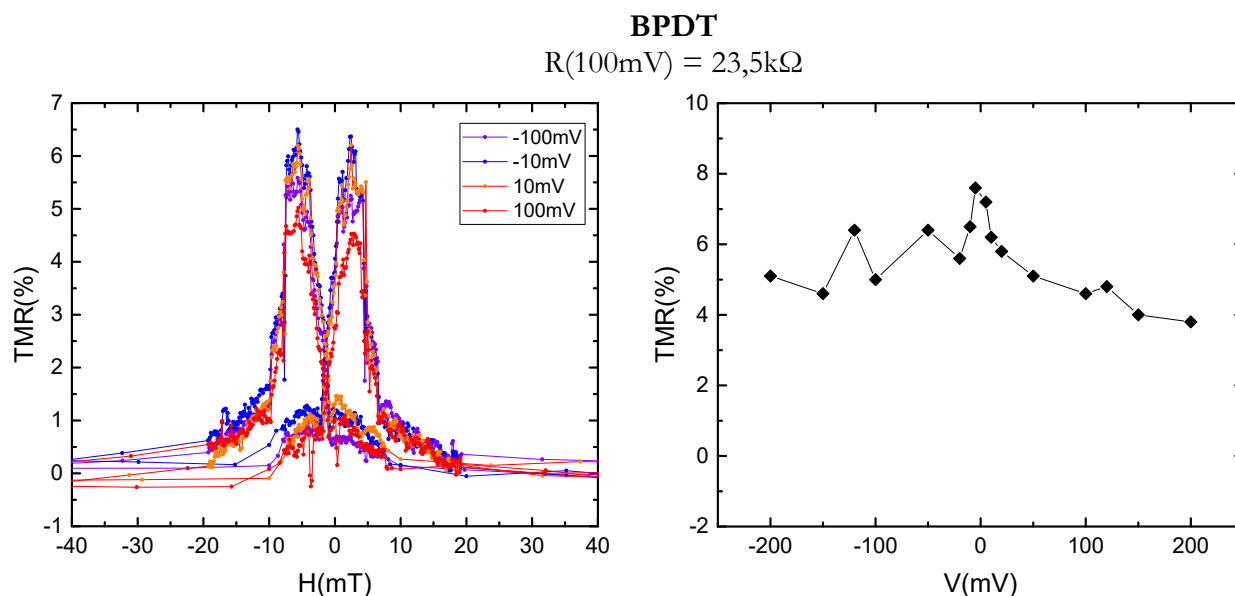


Figure 5.23 : Courbes de TMR mesurées à 300K pour un échantillon à base de B PDT à différentes tensions (gauche) et courbe de TMR(V) associée.

Comme on peut le constater, les signaux de TMR sont ici systématiquement positifs et, point notable, la décroissance du signal avec la tension est assez faible puisque la valeur de la TMR est encore de 4% à 150mV. Des sauts de résistance commencent toutefois à apparaître à des tensions élevées. Cela provient du fait que les échantillons décrits dans cette partie ont été réalisés à l'aide de la pulvérisation cathodique (toutes les autres conditions étant égales par ailleurs), et que cette méthode mène à des échantillons beaucoup plus fragiles, notamment en tension. De manière surprenante, ce sont les seules jonctions qui ont pu être fonctionnelles à température ambiante, mais il nous a été impossible de les caractériser à basse température car elles se sont rapidement court-circuitées au cours des mesures.

Pour expliquer la présence de TMR à température ambiante et la facilité des jonctions à se court-circuiter avec l'application d'une différence de potentiel, il faut se rappeler que la valeur de la magnétorésistance est proportionnelle aux polarisations en spin des interfaces, qui sont étroitement liées à la qualité de ces interfaces. Au vu des températures de Curie du permalloy et du cobalt ($>600^\circ\text{C}$)³³, l'atténuation de la magnétorésistance à température ambiante provient probablement

de défauts aux interfaces, et notamment de la rugosité de l'électrode supérieure. Il est donc possible que la métallisation par pulvérisation cathodique ait conduit à une interface molécules/cobalt mieux définie, ce qui expliquerait pourquoi on peut toujours observer de la magnétorésistance à 300K. La contrepartie provient du caractère plus énergétique des dépôts ainsi réalisés, qui pourraient davantage endommager la SAM que la métallisation par évaporation, et faciliter la formation de courts-circuits lorsque les jonctions sont soumises à une différence de potentiel, ce qui explique leur fragilité.

En résumé, si l'utilisation de la pulvérisation cathodique nous a permis d'obtenir de la magnétorésistance à température ambiante, les jonctions se sont avérées particulièrement fragiles. Pour que cette technique devienne une méthode de choix il faudrait pouvoir s'affranchir de la fragilité induite : il serait alors intéressant de combiner cette approche à de nouvelles méthodes développées récemment, notamment par *Junay et al.*³⁴, qui ont utilisé une couche tampon constituée d'un gaz lourd (du xénon) pour protéger des couches organiques lors du dépôt de l'électrode supérieure. Ces dernières mesures sont toutefois encourageantes : si de la TMR à 300K avait été précédemment obtenue avec des jonctions à base d'alcane linéaires²⁵, nous avons montré ici qu'il est possible d'obtenir des résultats analogues avec des molécules plus complexes, sous réserve de parvenir à confirmer par des mesures de conductance et d'IETS que le passage du courant s'effectue bien à travers une barrière d'oligophényles.

Au cours de cette partie portant sur le transport dépendant du spin, nous avons discuté de l'influence de plusieurs paramètres physiques sur les signaux de magnétorésistance mesurés dans nos jonctions. Nous avons étudié le rôle de la température sur l'atténuation de la MR, et nous nous sommes plus particulièrement penchés sur la contribution des effets anisotropes aux deux interfaces. Après cela, nous avons essayé de dresser un tableau représentatif de la grande variété des signaux de MR mesurés dans nos jonctions à basse température. Nous avons alors montré une tentative de séparation des contributions de TMR et de TAMR pour une jonction, ainsi que l'ajustement de la courbe de TMR(V) résultante, ce qui nous a permis d'obtenir des informations sur les caractéristiques physiques d'un éventuel niveau résonant dans nos barrières. Nous avons clos le chapitre par une discussion sur les deux méthodes de métallisation des SAMs et sur ce qui en résulte en termes de propriétés de magnétorésistance.

1. M. Julliere. Tunneling Between Ferromagnetic Films. *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975).
2. Zhang, S., Levy, P. M., Marley, A. C. & Parkin, S. S. P. Quenching of Magnetoresistance by Hot Electrons in Magnetic Tunnel Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3744–3747 (1997).
3. Jansen, R. & Moodera, J. Magnetoresistance in doped magnetic tunnel junctions: Effect of spin scattering and impurity-assisted transport. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **61**, 9047–9050 (2000).
4. Hagler, T., Kinder, R. & Bayreuther, G. Temperature dependence of tunnel magnetoresistance. *J. Appl. Phys.* **89**, 7570–7572 (2001).
5. Gould, C., Rüster, C., Jungwirth, T., Girgis, E., Schott, G. M., Giraud, R., Brunner, K., Schmidt, G. & Molenkamp, L. W. Tunneling anisotropic magnetoresistance: A spin-valve-like tunnel magnetoresistance using a single magnetic layer. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 1–4 (2004).
6. Rüster, C., Gould, C., Jungwirth, T., Sinova, J., Schott, G. M., Giraud, R., Brunner, K., Schmidt, G. & Molenkamp, L. W. Very large tunneling anisotropic magnetoresistance of a (Ga, Mn)As/GaAs/(Ga, Mn)As stack. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 1–4 (2005).
7. Moser, J., Matos-Abiague, A., Schuh, D., Wegscheider, W., Fabian, J. & Weiss, D. Tunneling anisotropic magnetoresistance and spin-orbit coupling in Fe/GaAs/Au tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 1–4 (2007).
8. Gao, L., Jiang, X., Yang, S. H., Burton, J. D., Tsymbal, E. Y. & Parkin, S. S. P. Bias voltage dependence of tunneling anisotropic magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with MgO and Al₂O₃ tunnel barriers. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 1–4 (2007).
9. Burton, J. D., Sabirianov, R. F., Velev, J. P., Mryasov, O. N. & Tsymbal, E. Y. Effect of tip resonances on tunneling anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic metal break-junctions: A first-principles study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **76**, 1–6 (2007).
10. Grünewald, M., Wahler, M., Schumann, F., Michelfeit, M., Gould, C., Schmidt, R., Würthner, F., Schmidt, G. & Molenkamp, L. W. Tunneling anisotropic magnetoresistance in organic spin valves. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 1–5 (2011).
11. Galbiati, M. Molecular Spintronics : from Organic Semiconductors to Self-Assembled Monolayers. (Université Paris-Sud, 2014).
12. Banerjee, A., Baker, L. J., Doye, A., Nord, M., Heath, R. M., Erotokritou, K., Bosworth, D., Barber, Z. H., MacLaren, I. & Hadfield, R. H. Characterisation of amorphous molybdenum silicide (MoSi) superconducting thin films and nanowires. *Supervond. Sci. Technol.* **30**, (2017).
13. Yin, L. F., Wei, D. H., Lei, N., Zhou, L. H., Tian, C. S., Dong, G. S., Jin, X. F., Guo, L. P., Jia, Q. J. & Wu, R. Q. Magnetocrystalline anisotropy in permalloy revisited. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1–4 (2006).
14. Rodrigues, D. C. M., Klautau, A. B., Edström, A., Rusz, J., Nordström, L., Pereiro, M., Hjörvarsson, B. & Eriksson, O. Magnetic anisotropy in permalloy: Hidden quantum mechanical features. *Phys. Rev. B* **97**, 1–6 (2018).
15. Galceran, R., Balcells, L., Pomar, A., Konstantinović, Z., Bagués, N., Sandiumenge, F. & Martínez, B. Tunneling anisotropic magnetoresistance in La 2/3 Sr 1/3 MnO 3 /LaAlO 3 /Pt tunnel junctions. *AIP Adv.* **6**, 1–9 (2016).
16. Kamiya, T., Miyahara, C. & Tada, H. Large tunneling anisotropic magnetoresistance in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/pentacene/Cu structures prepared on SrTiO₃ (110) substrates. *Appl. Phys. Lett.* **110**, 0–4 (2017).
17. Petta, J. R., Slater, S. K. & Ralph, D. C. Spin-dependent transport in molecular tunnel junctions.

- Phys. Rev. Lett.* **93**, 136601 (2004).
18. Wang, W. & Richter, C. A. Spin-polarized inelastic electron tunneling spectroscopy of a molecular magnetic tunnel junction. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 153105 (2006).
 19. Akhter, M. A., Mapps, D. J., Ma Tan, Y. Q., Petford-Long, A. & Doole, R. Thickness and grain-size dependence of the coercivity in permalloy thin films. *J. Appl. Phys.* **81**, 4122–4124 (1997).
 20. Luo, H., Wang, D., He, J. & Lu, Y. Magnetic cobalt nanowire thin films. *J. Phys. Chem. B* **109**, 1919–1922 (2005).
 21. Moodera, J. S., Kinder, L. R., Wong, T. M. & Meservey, R. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273–3276 (1995).
 22. Wang, F. J., Xiong, Z. H., Wu, D., Shi, J. & Vardeny, Z. V. Organic spintronics: The case of Fe/Alq₃/Co spin-valve devices. *Synth. Met.* **155**, 172–175 (2005).
 23. Xu, W., Szulczewski, G. J., Leclair, P., Navarrete, I., Schad, R., Miao, G., Guo, H. & Gupta, A. Tunneling magnetoresistance observed in La_{0.67} Sr_{0.33} Mn O₃ /organic molecule/Co junctions. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 1–4 (2007).
 24. Dediu, V. A., Hueso, L. E., Bergenti, I. & Taliani, C. Spin routes in organic semiconductors. *Nat. Mater.* **8**, 707–716 (2009).
 25. Delprat, S. Jonctions tunnel magnétiques avec des monocouches moléculaires auto-assemblées. (Université Paris-Sud, 2017).
 26. Galbiati, M., Tatay, S., Barraud, C., Dediu, A. V., Petroff, F., Mattana, R. & Seneor, P. Spinterface: Crafting spintronics at the molecular scale. *MRS Bull.* **39**, 602–607 (2014).
 27. Delprat, S., Galbiati, M., Tatay, S., Quinard, B., Barraud, C., Petroff, F., Seneor, P. & Mattana, R. Molecular spintronics: The role of spin-dependent hybridization. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 473001 (2018).
 28. Sanvito, S. Molecular spintronics: The rise of spinterface science. *Nat. Phys.* **6**, 562–564 (2010).
 29. Meservey, R. & Tedrow, P. M. Spin-polarized electron tunneling. *Phys. Rep.* **238**, 173–243 (1994).
 30. Soulen, R. J., Byers, J. M., Osofsky, M. S., Nadgorny, B., Ambrose, T., Cheng, S. F., Broussard, P. R., Tanaka, C. T., Nowak, J., Moodera, J. S., Barry, A. & Coey, J. M. D. Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting Point Contact. *Science (80-.)*. **282**, 85–88 (1998).
 31. MacCaig, M. *Permanent magnets in theory and practice*. (Pentech Press Ltd, 1977). doi:10.1109/MCOM.1985.1092543
 32. Buschow, K. H. J. & De Boer, F. R. *Physics of magnetism and magnetic materials*. (Kluwer Academic Publishers, 2004). doi:10.1192/bjp.111.479.1009-a
 33. Rumble, J. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 85th edition*. (CRC Press, 2005). doi:10.1524/zpch.1956.8.5_6.394
 34. Junay, A., Guézo, S., Turban, P., Tricot, S., Le Pottier, A., Avila, J., Ababou-Girard, S., Schieffer, P. & Solal, F. Effective Metal Top Contact on the Organic Layer via Buffer-Layer-Assisted Growth: A Multiscale Characterization of Au/Hexadecanethiol/n-GaAs(100) Junctions. *J. Phys. Chem. C* **120**, 24056–24062 (2016).

Chapitre 6 – Conclusion et perspectives

Sommaire

Chapitre 6 – Conclusion et perspectives.....	175
6.1 Résumé des travaux.....	176
6.2 Perspectives à court terme : molécules commutables.....	177
6.2.1 Cadre de l'étude.....	177
6.2.2 Choix de la molécule	179
6.2.3 Résultats préliminaires	180
6.3 Et à plus long terme. . .	181

6.1 Résumé des travaux

Ces travaux de thèse se sont inscrits dans la continuité d'une thématique de recherche poursuivie au laboratoire depuis bientôt une décennie, la réalisation de jonctions tunnel magnétiques avec des monocouches auto-assemblées de molécules. Après l'utilisation d'alcane linéaires en tant que barrière tunnel, nous avons voulu utiliser ici des molécules plus complexes, les oligophényl-dithiols, et étudier comment l'introduction de cycles aromatiques affecte le transport dépendant du spin dans nos jonctions. L'étude de l'influence des fonctionnalités π -conjuguées est passionnante en elle-même, mais elle ouvre aussi la voie vers l'utilisation de groupements chimiques actifs dont les commutations pourraient modifier *in situ* les caractéristiques des dispositifs, un des objectifs les plus ambitieux et prometteurs de la spintronique moléculaire.

Le premier chapitre nous a permis d'introduire un certain nombre de notions d'électronique organique et de spintronique nécessaires pour la compréhension de ces travaux de thèse. Dans un second temps, nous avons dressé un rapide historique de la spintronique organique avant de décrire en détails le modèle de la spinterface et les preuves expérimentales associées. Nous avons abordé par la suite la spintronique moléculaire à travers l'utilisation de monocouches auto-assemblées comme barrières dans des jonctions tunnel magnétiques. Après avoir exposé certains problèmes technologiques liés à l'intégration de SAMs dans des dispositifs de spintronique, nous en avons dressé un état de l'art. Nous avons terminé par une présentation du choix de la structure de nos jonctions et de leurs différents constituants.

Une fois le cadre du sujet délimité, les chapitres deux et trois ont eu pour sujet la fabrication de nos dispositifs. Le chapitre deux s'est penché en particulier sur les méthodes permettant d'obtenir une surface ferromagnétique dépourvue d'oxyde et fonctionnalisée par une SAM, ainsi que sur les caractérisations permettant de valider le bon déroulement de cette procédure. Le chapitre trois a porté plus généralement sur la fabrication dans son ensemble : celle-ci doit être adaptée à la relative fragilité des SAMs vis-à-vis de procédés physiques énergétiques, et optimisée pour réduire au maximum le nombre de courts-circuits formés lors de la métallisation de la SAM.

A partir des dispositifs ainsi fabriqués, nous avons réalisé des mesures de transport constituant le cœur de ces travaux de thèse, reportées dans deux chapitres distincts. Dans le quatrième chapitre ont été consignées les mesures de transport « simple », par lesquelles on a cherché à caractériser le courant tunnel pour en extraire les paramètres de la barrière. Nous avons essayé d'élucider les origines des structures fines visibles dans les courbes de conductance, à travers l'analyse de l'influence de vibrations moléculaires et d'éventuels niveaux résonants. Le chapitre cinq a été consacré au transport dépendant du spin dans nos jonctions : nous avons pu obtenir de la magnétorésistance, dont nous avons cherché à identifier les dépendances en température, en angle et en tension. S'il est parfois difficile de séparer les contributions de TMR et de TAMR, nous avons toutefois essayé d'ajuster certains de nos résultats pour extraire des informations sur les propriétés d'hybridation dépendante du spin à nos interfaces. Enfin, nous avons présenté des mesures récentes semblant indiquer qu'il est possible d'obtenir des signaux de magnétorésistance à température ambiante avec des composés aromatiques.

6.2 Perspectives à court terme : molécules commutables

Nous avons vu dans les chapitres 4 et 5 les propriétés électroniques et le transport dépendant du spin dans des jonctions dont la barrière tunnel est constituée d'une SAM d'oligophényles. Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, la prochaine étape des travaux menés au laboratoire consiste en l'utilisation de molécules « actives » dans nos jonctions, à savoir des molécules capables de commuter sous l'influence de stimuli extérieurs tels qu'une irradiation lumineuse ou l'application d'une différence de potentiel.

6.2.1 Cadre de l'étude

Ce que nous désignons ici par commutation consiste en l'isomérisation de la molécule vers une seconde forme stable, ce qui se traduit par une modification de la structure chimique et par conséquent de la structure électronique. Parmi les différentes classes de molécules susceptibles d'être employées, notre choix s'est porté sur les diaryléthènes (DAE) brièvement évoqués dans l'introduction, de par leur capacité à changer de structure électronique sans trop modifier leur géométrie, un aspect important lorsque l'on cherche à les faire commuter au sein d'une SAM comprise entre deux électrodes.

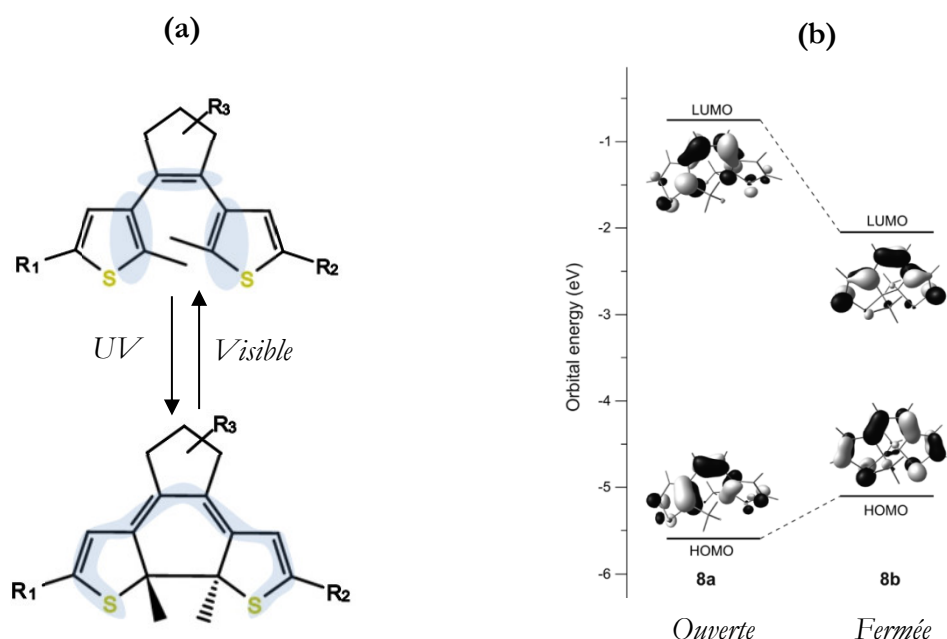


Figure 6.1 : (a) Représentation schématique générale des deux structures stables d'un diaryléthène, capables de s'isomériser par irradiation lumineuse. Les notations R_N représentant des groupements chimiques et les formes bleues représentent, qualitativement, les zones où la densité électronique est en majorité répartie. (b) Diagramme d'énergie d'un diaryléthène en forme ouverte et fermée, reproduit de ¹.

La Figure 6.1(a) montre la structure d'un diaryléthène dans le cas général. Les groupements R_N symbolisent les différents groupements chimiques pouvant fonctionnaliser le diaryléthène. La forme du haut est appelée forme ouverte. Les liaisons π , ou liaisons doubles, sont concentrées sur les groupements thiophènes (les cycles à 5 atomes comprenant un atome de soufre), les densités électroniques étant relativement localisées sur les différents groupements de la molécule. En forme fermée (en bas), les deux groupements thiophène sont liés, entraînant une répartition nouvelle de la densité électronique, plus étendue sur la molécule. Cette délocalisation supplémentaire des électrons à l'ensemble de la molécule modifie ses propriétés électroniques, entraînant notamment une diminution de la taille du *gap* de la molécule qui passe la plupart du temps dans le domaine visible (Figure 6.1(b)). La forme fermée est ainsi colorée tandis que la forme ouverte est blanche à l'état solide et transparente en solution. Une autre conséquence de cette isomérisation est le caractère plan de la forme fermée, seuls les deux méthyles liés aux thiophènes pointant vers l'avant et l'arrière du plan formé par la molécule. Des informations détaillées sur les propriétés électroniques et optiques de plusieurs types de DAE peuvent être trouvées dans des revues très complètes²⁻⁴.

Dans notre cas, ce qui nous intéresse est d'étudier l'impact qu'a cette isomérisation sur les propriétés de transport dépendant du spin d'une jonction tunnel magnétique comprenant une SAM de diaryléthènes. En effet, cette transformation a pour effet de modifier les énergies des orbitales des molécules, et donc possiblement leurs paramètres d'élargissement et de couplage aux électrodes ferromagnétiques. Ces paramètres ayant des effets, entre autres, sur la polarisation en spin des interfaces, notre objectif est de provoquer cette isomérisation *in situ* pour mesurer les modifications qu'elle entraîne sur le transport dépendant du spin. Ceci est illustré sur la Figure 6.2.

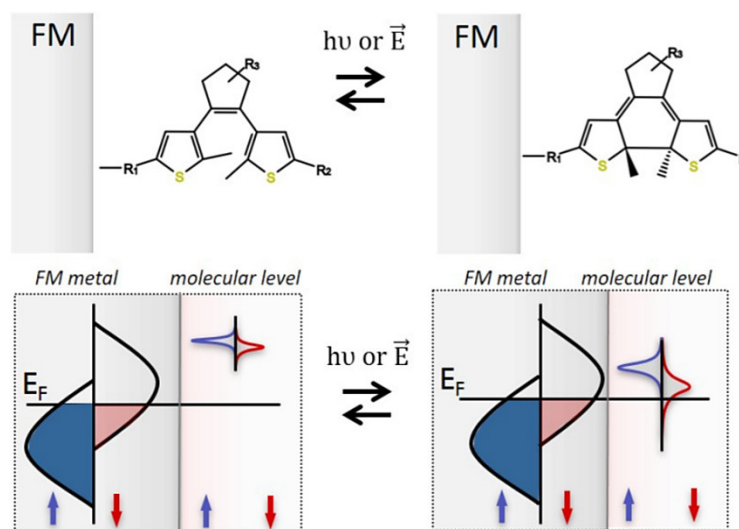


Figure 6.2 : Représentation schématique illustrant les différences entre les formes ouverte et fermée d'un diaryléthène greffé à une surface ferromagnétique, en particulier sur le niveau moléculaire le plus proche du niveau de Fermi, avec l'élargissement du niveau et la modification du couplage aux densités d'états du métal. Reproduit de ⁵.

La capacité des diaryléthènes à commuter au sein d'une jonction a déjà été théorisée⁶⁻⁹ et démontrée dans la littérature au sein de dispositifs non-magnétiques à molécule unique¹⁰⁻¹⁴, et de jonctions à base de SAMs, latérales¹⁵ ou verticales¹⁶⁻¹⁸. De manière analogue, notre premier objectif serait donc de faire commuter une SAM de diaryléthènes directement au sein de nos jonctions et de parvenir à analyser les propriétés de transport dépendant du spin des deux formes. Si nous avons montré qu'il existe un certain nombre d'exemples de commutation par des stimuli lumineux dans la littérature, il reste à établir si la lumière est le seul moyen de faire commuter ces molécules : est-il par exemple possible de provoquer une commutation à l'aide d'une différence de potentiel, et dans quelle mesure ? Si la commutation pouvait être déclenchée par l'application d'une tension, cela pourrait-il constituer un moyen supplémentaire de contrôle du transport dans le système ? Enfin, si la commutation au sein de nos jonctions s'avérait possible, l'objectif à long terme serait de réussir à concevoir des dispositifs multifonctionnels dont on peut moduler les propriétés de résistance à la fois par le contrôle du champ magnétique et l'utilisation d'irradiations lumineuses.

6.2.2 Choix de la molécule

Nous avons alors cherché à déterminer la structure d'un diaryléthène pour lequel le rapport des courants entre la forme fermée et la forme ouverte sont importants, ce qui passe par l'obtention de coefficients de transmission proches du niveau de Fermi importants pour la forme fermée et faibles pour la forme ouverte. Ceci peut être obtenu, entre autres, par une asymétrisation de la molécule et l'introduction d'hétéroatomes (azote et soufre) au sein de groupements thiazoles, tout en prenant en compte les difficultés liées à la synthèse des molécules et à leur greffage. Dans une collaboration avec nos collègues théoriciens de l'Université de Mons, chimistes de l'ICMMO et électroniciens de l'IEMN, notre choix s'est porté sur une molécule que nous appellerons PPTMTA, dont les principales caractéristiques sont réunies dans le Tableau 6.1.

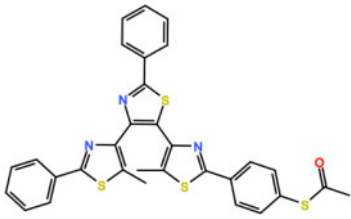
Molécule (longueur calculée)	Abréviation	Structure	Provenance
5,5'-phényl-5''-p-phénylthioacétate-2,2''-méthylterthiazole (18.55 Å)	PPTMTA		Synthèse, ICMMO

Tableau 6.1 : Nom, longueur, structure et provenance du PPTMTA. La longueur a été calculée avec le champ de force UFF et la méthode des gradients conjugués.

On pourra remarquer que le groupe d'accroche n'est pas constitué d'un thiol libre SH mais d'un groupement thioacétate S-CO-CH_3 : celui-ci agit comme un groupement protecteur dont le rôle est d'empêcher une oxydation de la fonction thiol terminale durant les étapes de synthèse organique et de manipulation à l'air libre. Cet aspect n'est à priori pas problématique puisqu'il a été montré dans la littérature que des molécules contenant un thioacétate comme groupement d'accroche pouvaient former une SAM à la surface de l'or¹⁹ et de l'argent²⁰, la réaction de déprotection du thioacétate étant déclenchée à la surface du métal, celui-ci servant en quelque sorte de catalyseur à cette réaction.

6.2.3 Résultats préliminaires

Nous avons à partir de cette molécule de PPTMTA réalisé quelques caractérisations de surface préliminaires que nous présenterons brièvement ici. Avec les premières mesures d'angle de goutte nous avons obtenu des valeurs de l'ordre de 70° pour des SAMs greffées sur de l'or et du permalloy, en bon accord avec les résultats de la littérature²¹⁻²³. La déprotection du PPTMTA en surface semble donc s'effectuer pour ces deux matériaux et la densité des couches ainsi formées est satisfaisante. De manière similaire au chapitre 2, nous avons conduit des mesures d'XPS au seuil 2p du nickel et du soufre, présentées sur la Figure 6.3.

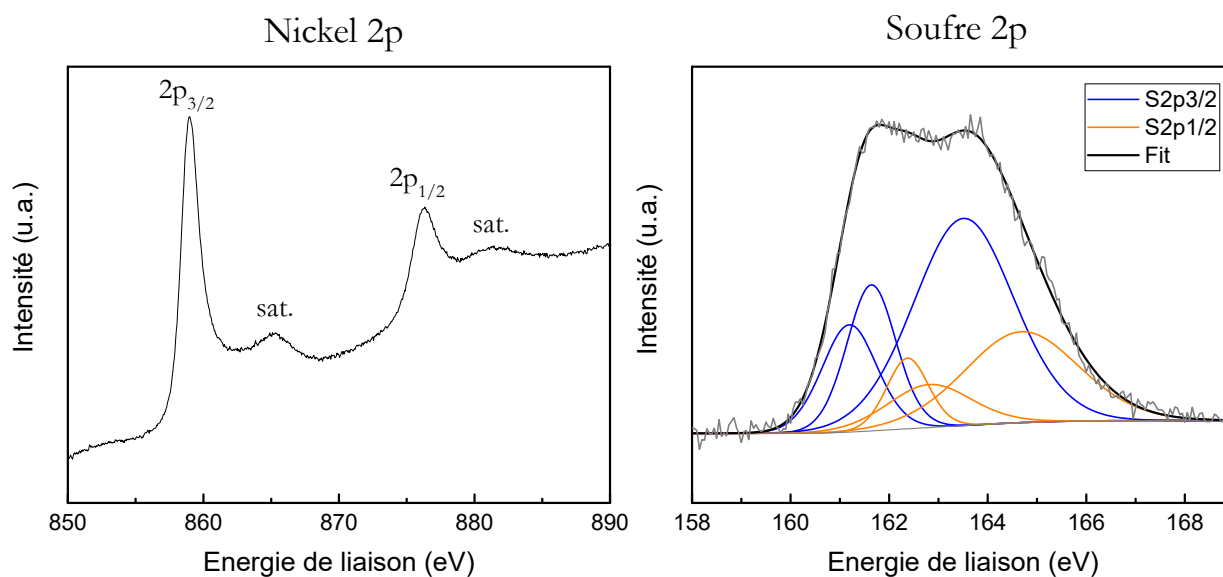


Figure 6.3 : Spectres XPS au seuil 2p pour le nickel (gauche) et le soufre (droite) d'une surface de permalloy fonctionnalisée par une SAM de PPTMTA. « sat. » désigne un pic satellite.

On a pu constater sur ces spectres l'absence de signal lié à un oxyde de surface, que ce soit au niveau du nickel ou du fer (non reproduit ici). La SAM de diaryléthènes semble donc suffisamment dense pour empêcher la réoxydation de la surface de permalloy pendant le transfert sous atmosphère inerte, de la même manière que les SAMs d'oligophényles. Le spectre du soufre est

quant à lui plus complexe que ceux des oligophényls. On peut distinguer trois contributions différentes provenant probablement des deux types d'atomes de soufre^{24,25}, ainsi que de sous-produits issus de la dégradation partielle de la SAM par les rayons X, conduisant à la formation de sulfures métalliques^{26,27}. Ces mesures d'XPS sont encourageantes puisqu'elles semblent confirmer que le greffage des diaryléthènes sur une surface de permalloy est possible. L'absence d'oxyde métallique à l'interface est un bon indicateur d'une couverture en molécules satisfaisante, ce qui nous permet d'espérer pouvoir intégrer ces SAMs à des dispositifs par la suite.

Pour concevoir des dispositifs multifonctionnels, il sera toutefois nécessaire d'être capable d'irradier les molécules directement à l'intérieur des jonctions avec de la lumière UV ou visible, et ce au sein du cryostat dans lequel les mesures de transport sont réalisées. Il faudra alors adapter la structure des dispositifs pour permettre l'irradiation, par exemple en diminuant l'épaisseur de l'électrode supérieure, ce qui soulèvera un certain nombre de points à éclaircir : quelle serait l'influence de la forme et de l'épaisseur de l'électrode de cobalt sur ses propriétés magnétiques ? Quelles devraient être la durée et la puissance de l'irradiation pour provoquer une commutation d'une majorité des molécules ? On constate ainsi que l'intégration de molécules actives et l'adaptation du dispositif à des stimuli optiques soulève un certain nombre de nouveaux obstacles technologiques, rendant la poursuite de cette thématique de recherche aussi passionnante que complexe expérimentalement.

6.3 Et à plus long terme...

Outre la réalisation de dispositifs multifonctionnels, il existe plusieurs perspectives d'amélioration de nos dispositifs qui concernent essentiellement la conception d'interfaces mieux définies, qui sont indispensables à l'obtention de signaux notables de magnétorésistance. L'interface inférieure pourrait éventuellement être améliorée en changeant de groupe d'accroche, la nature et la géométrie des liaisons soufre-métal étant des aspects encore débattus au sein de la communauté^{28,29} et qui semblent caractérisés par une certaine variabilité³⁰.

L'amélioration de l'interface supérieure peut passer soit par une optimisation des méthodes de dépôt existantes (technique du BLAG), soit par l'utilisation de nouvelles méthodes de métallisation. Dans cette optique, la technique dite d'*Atomic Layer Deposition* semble prometteuse de par sa capacité à métalliser des substrats de manière relativement douce, ce qui pourrait en principe conduire à des interfaces de rugosité très faible tout en limitant fortement le risque de former des courts-circuits.

Enfin, et nous l'avons vu tout au long de ces travaux de thèse, de nombreux obstacles proviennent de la difficulté que représente l'intégration d'une SAM à des contacts métalliques. Une approche radicalement différente pour contourner ce problème pourrait être le passage à des systèmes entièrement organiques. Ceci est rendu possible par la découverte d'un composé organique ferromagnétique, le poly-vanadium-tétracyanoéthylène $V[TCNE]_x$ ³¹. En utilisant ce matériau, *Li et al.*³² ont pu réaliser une vanne de spin comprenant une couche de rubrène entre deux électrodes de $V[TCNE]_x$. Nous avons reproduit sur la Figure 6.4 la structure de leurs dispositifs et une courbe de magnétorésistance.

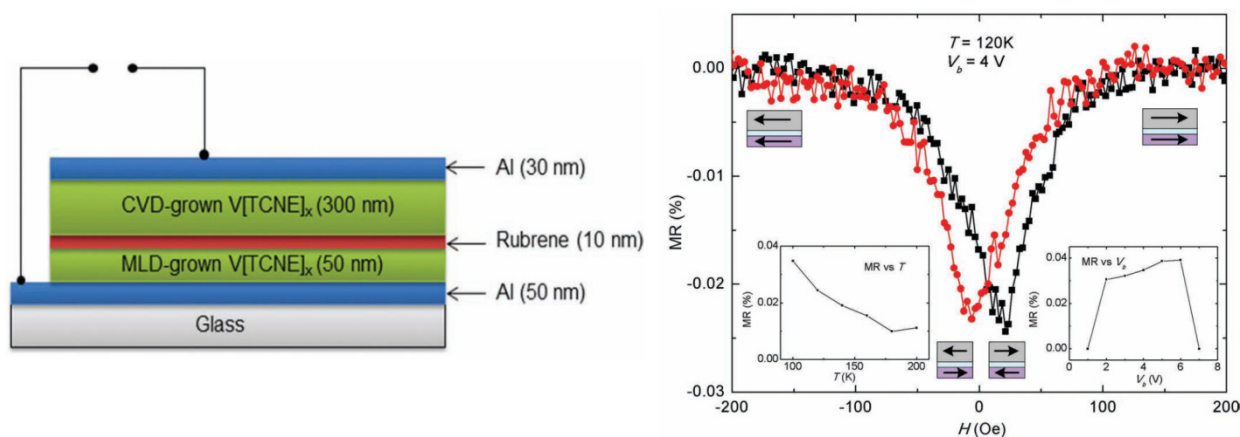


Figure 6.4 : A gauche, structure des jonctions $V[TCNE]_x$ /Rubrene/ $V[TCNE]_x$. A droite, courbes de magnétorésistance mesurées à 120K. La MR est mesurée à une tension de 4V, le $V[TCNE]_x$ étant un mauvais semi-conducteur. Reproduit de ³².

Si les performances de ce type de dispositif sont encore très faibles, la magnétorésistance ne dépassant pas -0,03%, ces résultats sont cependant extrêmement prometteurs, puisqu'en plus de toute la nouvelle physico-chimie accompagnant la découverte de ce ferromagnétique organique, il est maintenant prouvé que la fabrication de vannes de spin entièrement organiques est possible, ce qui ouvre un champ de possibilités énorme pour le développement de nouveaux dispositifs de spintronique organique et moléculaire.

1. Jakobsson, F. L. E., Marsal, P., Braun, S., Fahlman, M., Berggren, M., Cornil, J. & Crispin, X. Tuning the energy levels of photochromic diarylethene compounds for opto-electronic switch devices. *J. Phys. Chem. C* **113**, 18396–18405 (2009).
2. Irie, M., Fukaminato, T., Matsuda, K. & Kobatake, S. Photochromism of diarylethene molecules and crystals: Memories, switches, and actuators. *Chem. Rev.* **114**, 12174–12277 (2014).
3. Pu, S. Z., Sun, Q., Fan, C. Bin, Wang, R. J. & Liu, G. Recent advances in diarylethene-based multi-responsive molecular switches. *J. Mater. Chem. C* **4**, 3075–3093 (2016).
4. Fukaminato, T., Ishida, S. & Métivier, R. Photochromic fluorophores at the molecular and nanoparticle levels: fundamentals and applications of diarylethenes. *NPG Asia Mater.* **10**, 859–881 (2018).
5. Delprat, S., Galbiati, M., Tatay, S., Quinard, B., Barraud, C., Petroff, F., Seneor, P. & Mattana, R. Molecular spintronics: The role of spin-dependent hybridization. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **51**, 473001 (2018).
6. Huang, J., Li, Q., Ren, H., Su, H., Shi, Q. W. & Yang, J. Switching mechanism of photochromic diarylethene derivatives molecular junctions. *J. Chem. Phys.* **127**, 1–6 (2007).
7. Huang, J., Li, Q., Su, H. & Yang, J. Transport properties through diarylethene derivatives between carbon nanotube electrodes: A theoretical study. *Chem. Phys. Lett.* **479**, 120–124 (2009).
8. Cai, Y., Zhang, A., Ping Feng, Y. & Zhang, C. Switching and rectification of a single light-sensitive diarylethene molecule sandwiched between graphene nanoribbons. *J. Chem. Phys.* **135**, 184703 (2011).
9. Sendler, T., Luka-Guth, K., Wieser, M., Lokamani, Wolf, J., Helm, M., Gemming, S., Kerbusch, J., Scheer, E., Huhn, T. & Erbe, A. Light-Induced Switching of Tunable Single-Molecule Junctions. *Adv. Sci.* **2**, 1–7 (2015).
10. Whalley, A. C., Steigerwald, M. L., Guo, X. & Nuckolls, C. Reversible switching in molecular electronic devices. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12590–12591 (2007).
11. Briechele, B. M., Kim, Y., Ehrenreich, P., Erbe, A., Sysoiev, D., Huhn, T., Groth, U. & Scheer, E. Current-voltage characteristics of single-molecule diarylethene junctions measured with adjustable gold electrodes in solution. *Beilstein J. Nanotechnol.* **3**, 798–808 (2012).
12. Kim, Y., Hellmuth, T. J., Sysoiev, D., Pauly, F., Pietsch, T., Wolf, J., Erbe, A., Huhn, T., Groth, U., Steiner, U. E. & Scheer, E. Charge transport characteristics of diarylethene photoswitching single-molecule junctions. *Nano Lett.* **12**, 3736–3742 (2012).
13. Jia, C. *et al.* Covalently bonded single-molecule junctions with stable and reversible photoswitched conductivity. *Science* **352**, 1443–5 (2016).
14. Xin, N., Jia, C., Wang, J., Wang, S., Li, M., Gong, Y., Zhang, G., Zhu, D. & Guo, X. Thermally Activated Tunneling Transition in a Photoswitchable Single-Molecule Electrical Junction. *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 2849–2854 (2017).
15. Van Der Molen, S. J., Liao, J., Kudernac, T., Agustsson, J. S., Bernard, L., Calame, M., Van Wees, B. J., Feringa, B. L. & Schönenberger, C. Light-controlled conductance switching of ordered metal-molecule-metal devices. *Nano Lett.* **9**, 76–80 (2009).
16. Kronemeijer, A. J., Akkerman, H. B., Kudernac, T., Van Wees, B. J., Feringa, B. L., Blom, P. W. M. & De Boer, B. Reversible conductance switching in molecular devices. *Adv. Mater.* **20**, 1467–1473 (2008).
17. Uchida, K., Yamanoi, Y., Yonezawa, T. & Nishihara, H. Reversible on/off conductance switching

- of single diarylethene immobilized on a silicon surface. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 9239–9241 (2011).
18. Koo, J., Jang, Y., Martin, L., Kim, D., Jeong, H., Kang, K., Lee, W., Kim, J., Hwang, W. T., Xiang, D., Scheer, E., Kabdulov, M., Huhn, T., Pauly, F. & Lee, T. Unidirectional Real-Time Photoswitching of Diarylethene Molecular Monolayer Junctions with Multilayer Graphene Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 11645–11653 (2019).
 19. Tour, J. M., Jones, L. R., Pearson, D. L., Lamba, J. J. S., Burgin, T. P., Whitesides, G. M., Allara, D. L., Parikh, A. N. & Atre, S. V. Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols, α,ω -Dithiols, and Thioacetyl-Containing Adsorbates. Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9529–9534 (1995).
 20. Vaughan, O. P. H., Turner, M., Williams, F. J., Hille, A., Sanders, J. K. M. & Lambert, R. M. Direct observation of surface-mediated thioacetyl deprotection: Covalent tethering of a thiol-terminated porphyrin to the Ag(100) surface. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9578–9579 (2006).
 21. Patrone, L., Gadenne, V. & Desbief, S. Single and binary self-assembled monolayers of phenyl-and pentafluorophenyl-based silane species, and their phase separation with octadecyltrichlorosilane. *Langmuir* **26**, 17111–17118 (2010).
 22. Lee, S., Puck, A., Graupe, M., Colorado, R., Shon, Y. S., Lee, T. R. & Perry, S. S. Structure, wettability, and frictional properties of phenyl-terminated self-assembled monolayers on gold. *Langmuir* **17**, 7364–7370 (2001).
 23. Yam, C. M., Tong, S. S. Y. & Kakkar, A. K. Simple acid-base hydrolytic chemistry approach to molecular self-assembly: Thin films of long chain alcohols terminated with alkyl, phenyl, and acetylene groups on inorganic oxides surfaces. *Langmuir* **14**, 6941–6947 (1998).
 24. Vargo, T. G. & Gardella, J. A. Development of Ti K α x radiation for electron spectroscopy for chemical analysis of polymer surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **7**, 1733–1741 (1989).
 25. Cozza, C., Di Castro, V., Polzonetti, G. & Marabini, A. M. An X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) study of the interaction of mercapto-benzo-thiazole with cerussite. *Int. J. Miner. Process.* **34**, 23–32 (1992).
 26. Nickel, F., Bernien, M., Herder, M., Wrzalek, S., Chittas, P., Kraffert, K., Arruda, L. M., Kipgen, L., Krüger, D., Hecht, S. & Kuch, W. Light-induced photoisomerization of a diarylethene molecular switch on solid surfaces. *J. Phys. Condens. Matter* **29**, (2017).
 27. Moulder, J., Stickie, W., Sobol, P. & Bomben, K. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. (Perkin-Elmer Corporation, 1992).
 28. Vericat, C., Vela, M. E., Benitez, G., Carro, P. & Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: New challenges for a well-known system. *Chemical Society Reviews* **39**, 1805–1834 (2010).
 29. Inkpen, M. S., Liu, Z., Li, H., Campos, L. M., Neaton, J. B. & Venkataraman, L. Non-chemisorbed gold–sulfur binding prevails in self-assembled monolayers. *Nat. Chem.* **11**, 351–358 (2019).
 30. Tielens, F. & Santos, E. AuS and SH bond formation/breaking during the formation of alkanethiol SAMs on Au(111): A theoretical study. *J. Phys. Chem. C* **114**, 9444–9452 (2010).
 31. Pokhodnya, K. I., Epstein, A. J. & Miller, J. S. Thin-film V[TCNE] $_x$ magnets. *Adv. Mater.* **12**, 410–413 (2000).
 32. Li, B., Kao, C. Y., Yoo, J. W., Prigodin, V. N. & Epstein, A. J. Magnetoresistance in an all-organic-based spin valve. *Adv. Mater.* **23**, 3382–3386 (2011).

Titre : Transport dépendant du spin dans des monocouches auto-assemblées π -conjuguées

Mots clés : Spintronique, Spinterface, Jonction tunnel magnétique, Transport tunnel, Monocouches auto-assemblées, oligophényles

Résumé : Ces travaux de thèse portent sur le transport dépendant du spin dans des monocouches auto-assemblées (SAMs) π -conjuguées, à travers la fabrication de jonctions tunnel magnétiques dont la barrière tunnel est constituée d'une monocouche d'oligophényl-dithiols. L'objectif est d'étudier comment l'introduction de fonctionnalités aromatiques dans la barrière tunnel affecte le transport et les signaux de magnétorésistance dans les jonctions.

Dans ce manuscrit seront introduites les procédures de récupération d'une surface ferromagnétique oxydée, de fonctionnalisation de cette surface par une SAM d'oligophényls dithiols, ainsi que d'intégration de cette interface à un dispositif d'électronique de spin comportant

deux électrodes ferromagnétiques. Seront ensuite présentées les mesures de transport permettant la détermination des propriétés électroniques des barrières tunnel d'oligophényles, ainsi qu'une étude détaillée des phénomènes magnétorésistifs intervenant dans les dispositifs.

Enfin une ouverture sera réalisée vers l'utilisation en tant que barrière tunnel de molécules actives capables de s'isomériser sous l'influence de stimuli extérieurs, qui pourraient permettre à terme la fabrication de dispositifs multifonctionnels dont les propriétés de résistance peuvent être modulées par le champ magnétique ainsi que par la lumière.

Title: Spin-dependent transport in π -conjugated self-assembled monolayers

Keywords: Spintronics, Spinterface, Magnetic tunnel junction, tunnel transport, self-assembled monolayers, oligophenyls

Abstract: The topic of this PhD Thesis is the spin-dependent transport in π -conjugated self-assembled monolayers (SAMs), through the design of magnetic tunnel junction in which the tunnel barrier is made of a SAM of oligophenyl-dithiols. The goal is to study how the introduction of aromatic moieties in the tunnel barriers impacts the transport and the magnetoresistance signals of the junctions.

In this work will be firstly introduced the methods to recover an oxidized ferromagnetic surface, to functionalize it with a SAM of oligophenyl-dithiols, and to successfully integrate

this interface within a spintronics device made of two ferromagnetic electrodes. Afterwards the transport characterization of the devices will be presented, aiming to identify the electronic properties of the oligophenyl tunnel barrier. This will be followed by a full study of the magnetoresistive signals in the devices.

Lastly, we will discuss the integration of photoactive molecules, paving the way to the making of multifunctional devices in which the resistance can be controlled both by a magnetic field and an external energy source such as light.