



HAL
open science

Jonctions tunnel magnétiques avec des monocouches moléculaires auto-assemblées

Sophie Delprat

► **To cite this version:**

Sophie Delprat. Jonctions tunnel magnétiques avec des monocouches moléculaires auto-assemblées. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066137 . tel-01633527

HAL Id: tel-01633527

<https://theses.hal.science/tel-01633527v1>

Submitted on 13 Nov 2017

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.

École doctorale 397 : Physique et Chimie de Matériaux
UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Thèse de doctorat

préparée à l'UNITÉ MIXTE DE PHYSIQUE CNRS-THALES

Sujet :

**Jonctions tunnel magnétiques avec des monocouches
moléculaires auto-assemblées**

présentée par **Sophie Delprat**

le 30 juin 2017

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

devant le jury composé de :

Pr. Philippe LECOEUR (rapporteur)

Pr. Francine SOLAL (rapporteur)

Pr. Massimiliano MARANGOLO (examineur et président du jury)

Dr. Isabelle SEGUY (examineur)

Dr. Richard MATTANA (co-directeur de thèse)

Pr. Pierre SENEOR (directeur de thèse)

Remerciements

Merci !

D'abord à Pierre et Richard : merci pour votre encadrement, pour Ténérife, pour la biblio, pour votre patience (même quand 2 jours avant la soutenance il fallait me ré-expliquer la MTJ...);
Merci pour tout !

Frédéric et Frédéric (ou l'inverse), parce qu'on est trop bien dans votre labo,

Marta, merci de m'avoir tout appris !

Anne et Christine, merci pour votre gentillesse, votre bienveillance, ça fait du bien.

Cyrile, merci pour ces après-midi autour de la pulvé où le patois était roi,

Karim, merci pour le bad ! sans ironie (ou juste un peu) et aussi parce que tu es le seul qui comprend le concept de l'enc**lé gentil !

Sophie, parce que tu te démenes trop pour nous et merci pour ce jour où ma tenue étant particulièrement bien assortie, je suis entrée en salle café et tu as dit "Sophie, tu es magnifique!". Il détient de très loin la palme du compliment le plus spontané qu'on m'ait jamais fait !

Fayçal, merci pour ton calme, ta tolérance, ta compréhension et toutes ces discussions partagées sur le chemin de Saint-Jacques de Compostelle !

Petite mention spéciale pour Nicolas R., tu as supporté nos discussions de bureau toujours très fines : c'est trop court le short pour un mariage ou bien ? Et si je suis pas épilée c'est grave??

Merci de n'avoir jamais, jamais craqué !

Et puis tous les copains dans le désordre, d'abord parce que vous m'avez convaincue que j'étais capable d'écrire cette fichue page, et parce que ça n'aurait clairement pas la même saveur sans vous :

Bruno : "oh chaud" ! j'ai essayé de ne pas l'absorber cette expression, ça reste mon gros échec de la thèse. Pas de doute que je l'utiliserais encore à la retraite !

Maëlis : du bad, de la grimpe, des discussions shopping, des discussions tellement plus sérieuses, 2 langues de vipères parfois :)... à continuer encore des années j'espère !

Florian : t'étais pas là au début et pourtant j'ai l'impression que tu as toujours été là ! Merci pour ta bonne humeur, ta positive attitude, ton soutien aussi, parce que t'es pas qu'un clown en vrai !

Aymeric : merci d'avoir mesuré mes couches de me**e, de toujours avoir été disponible et surtout merci d'avoir configuré le nouveau PC de Karim, tu m'as évité un sacré mélodrame pendant la rédaction !

David : merci pour ton naturel, t'es top !

Benoît : le destin de la spintronique moléculaire est entre tes mains ! (ou sinon y'a des bières).

Le bureau le plus beau du labo (c'est Oussama qui l'a dit, ou il a dit un truc qui ressemble) :

Lucile : ça va être super ta thèse ! Merci pour la folie que tu amènes, pour avoir ambienté le bureau, pour ton téléphone qui décidait de mettre du Britney Spears à sa guise !

William, sans aucun plagiat : "ce que j'aime bien chez toi, c'est que tu cherches pas à te faire aimer des autres, t'es juste toi"...Change rien !

Regina : merci pour ces discussions, pour ta bonne humeur, pour ton soutien ; merci d'être toujours là pour les autres !

Et enfin, plus généralement, merci à tous pour ces (presque) quatre années, qui m'ont apporté bien plus que ce que j'aurais pû imaginer !

Table des matières

1	Introduction générale	7
1.1	Introduction générale à la spintronique et à la spintronique moléculaire	7
1.1.1	Spintronique et jonction tunnel magnétique	7
1.1.2	Intérêt des matériaux organiques en spintronique	10
1.1.3	Une spécificité des jonctions moléculaires : comportement aux interfaces	13
1.2	État de l'art des jonctions tunnel magnétiques avec une barrière moléculaire formée par des SAMs	17
1.2.1	Étude du greffage de molécules sur des métaux ferromagnétiques	17
1.2.2	État de l'art des jonctions tunnel magnétiques à base de SAMs	20
1.3	Vers de la magnétorésistance à température ambiante avec des SAMs	23
1.3.1	Choix de la structure des jonctions	24
1.3.2	Choix des électrodes	25
1.3.3	Choix des molécules de la barrière	26
1.3.4	Bilan	27
2	Greffage des molécules et caractérisations	29
2.1	Greffage des molécules	30
2.1.1	Cas particulier des substrats de NiFe et Co : gravure chimique de l'oxyde	30
2.1.2	Molécules utilisées, spécificité du groupe d'accroche	31
2.1.3	Procédé de dépôt	32
2.2	Caractérisation du greffage des alcanes-thiols sur le permalloy	33
2.2.1	Mesure d'angle de goutte	33
2.2.2	Rugosité	34
2.2.3	Analyse PEEM-XAS par rayonnement synchrotron	34
3	Fabrication des jonctions moléculaires	41
3.1	Procédé de lithographie pour obtenir des jonctions d'aires nanométriques	43
3.1.1	Enrésinement	43
3.1.2	Optimisation des paramètres d'insolation en lithographie laser	44
3.1.3	Lithographie sur un "vrai" échantillon	48
3.2	Récupération de la surface et greffage des molécules	49
3.3	Dépôt de l'électrode supérieure et câblage	50
4	Résultats de transport	53
4.1	Méthode de mesure	54
4.2	Caractérisation électrique	54
4.2.1	Résistances des jonctions	54
4.2.2	Caractéristiques Courant-Tension	60
4.3	Mesures de magnétorésistance à température ambiante : généralités	61

TABLE DES MATIÈRES

4.4	Cas principal : magnétorésistance positive	63
4.4.1	Caractérisation tunnel	63
4.4.2	Exemples de courbes de magnétorésistance obtenues	68
4.4.3	Évolution de la magnétorésistance tunnel avec la tension	70
4.5	Autres cas	71
4.6	Discussion	75
5	Vers l'utilisation de molécules plus complexes	85
5.1	Premiers pas vers l'utilisation de molécules plus complexes : cycles aromatiques .	85
5.2	Premiers résultats sur des jonctions à base de terphényldithiols	88
5.2.1	Transport dépendant du spin	89
5.2.2	Caractérisation électrique	89
5.3	Perspectives : vers l'utilisation de molécules fonctionnelles	96
5.3.1	Molécules commutables	96
5.3.2	Les diaryléthènes	98
5.3.3	Mesures préliminaires	101
	Conclusion générale	105
	Bibliographie	107

Chapitre 1

Introduction générale

Sommaire

1.1	Introduction générale à la spintronique et à la spintronique moléculaire . . .	7
1.1.1	Spintronique et jonction tunnel magnétique	7
1.1.2	Intérêt des matériaux organiques en spintronique	10
1.1.3	Une spécificité des jonctions moléculaires : comportement aux interfaces	13
1.2	État de l'art des jonctions tunnel magnétiques avec une barrière moléculaire formée par des SAMs	17
1.2.1	Étude du greffage de molécules sur des métaux ferromagnétiques . . .	17
1.2.2	État de l'art des jonctions tunnel magnétiques à base de SAMs . . .	20
1.3	Vers de la magnétorésistance à température ambiante avec des SAMs	23
1.3.1	Choix de la structure des jonctions	24
1.3.2	Choix des électrodes	25
1.3.3	Choix des molécules de la barrière	26
1.3.4	Bilan	27

1.1 Introduction générale à la spintronique et à la spintronique moléculaire

1.1.1 Spintronique et jonction tunnel magnétique

La Spintronique s'intéresse à l'étude du spin de l'électron dans les métaux et semi-conducteurs dans le but de l'utiliser en tant que vecteur de l'information. Plus précisément, il s'agit d'employer non pas l'électron lui même mais son spin pour stocker et propager des données. Afin d'exploiter les possibilités offertes par ce domaine dans des dispositifs pour les technologies de l'information, plusieurs éléments sont nécessaires : il faut avoir une source de spin, un milieu de propagation où le spin n'est pas diffusé et un moyen de le détecter.

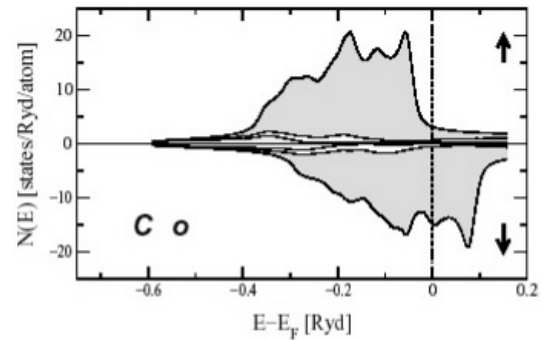
La structure la plus simple en spintronique est la vanne de spin (figure 1.1(a)), où un "espaceur" non magnétique d'épaisseur nanométrique est inséré entre deux métaux ferromagnétiques jouant le rôle d'électrodes. Lorsque cet "espaceur" est un isolant (habituellement un oxyde), cette structure est appelée une jonction tunnel magnétique. C'est ce cas là qui est l'objet de cette thèse.

De part leur structure électronique, les matériaux ferromagnétiques sont des "réservoirs de spin", la densité d'états au niveau de Fermi n'étant pas la même pour les spins *up* et pour les spins

down. À titre d'exemple, la figure 1.1(b) représente la densité d'états du cobalt. Les matériaux ferromagnétiques possèdent ainsi une polarisation en spin, généralement notée $P = \frac{N^\uparrow - N^\downarrow}{N^\uparrow + N^\downarrow}$ et exprimée en pourcentage ($N^{\uparrow(\downarrow)}$ désigne le nombre de spin *up* (*down*) au niveau de Fermi). Dans le cas d'une interface Cobalt/alumine, on a $P_{Co/Al_2O_3} \approx 45\%$ ([1]).



(a)



(b)

FIGURE 1.1: 1.1(a) : schéma d'une vanne de spin : les deux électrodes ferromagnétiques sont séparées par un matériau non magnétique. 1.1(b) : densité d'états du cobalt, matériau ferromagnétique classique.

Le transport électronique dans une jonction tunnel magnétique se fait par "effet tunnel" et sa résistance dépend de la configuration magnétique des électrodes. Lorsqu'un champ assez fort est appliqué (complètement à droite sur courbe verte du graphe de la figure 1.2(a)), les aimantations des deux électrodes ferromagnétiques sont saturées et s'alignent dans le même sens, imposé par le champ extérieur. La jonction est alors dans un état de basse résistance (dessin en haut sur la figure 1.2(b)). En diminuant le champ jusqu'à atteindre la valeur du champ coercitif de l'électrode 1, l'aimantation du matériau 1 est retournée et la résistance de la jonction augmente (configuration anti-parallèle, en bas sur la figure 1.2(b)). Ensuite, lorsque le champ magnétique atteint le champ coercitif du deuxième matériau, les deux électrodes se retrouvent à nouveau dans la configuration parallèle, de basse résistance.

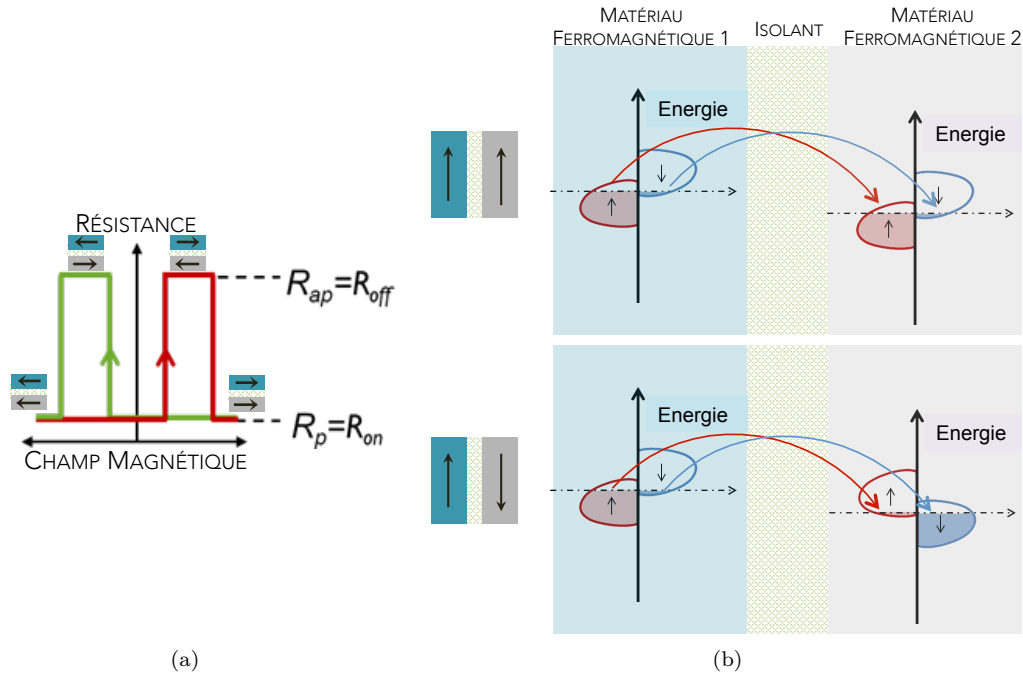


FIGURE 1.2: 1.2(a) : Courbe typique de magnétorésistance attendue sur une jonction tunnel magnétique. 1.2(b) : densité d'états dans la jonction tunnel en fonction de la configuration magnétique des électrodes.

La magnétorésistance (MR) d'une jonction tunnel magnétique est alors définie comme : $MR\% = \frac{R_{ap} - R_p}{R_p} \times 100$, et elle est proportionnelle au produit $P_1 P_2$ des polarisations des deux électrodes : $MR\% = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \times 100$ (formule initialement proposée par Jullière [2]). Ainsi, une telle jonction possède deux niveaux de résistance bien distincts, qui sont utilisés pour coder les bits 0 et 1 des mémoires magnétiques actuelles.

Une des propriétés qui font d'une jonction tunnel magnétique une "bonne" jonction pour le stockage de données est la valeur de la magnétorésistance : plus la MR est élevée, plus les deux états sont différentiables. On s'aperçoit finalement qu'il y a peu de matériaux inorganiques exploitables. Les métaux utilisés pour les électrodes sont ceux qui sont ferromagnétiques à température ambiante (Co, Ni, Fe et leurs alliages) et la barrière tunnel est en général un oxyde inorganique (Al_2O_3 ou MgO notamment). Afin de ne pas perdre la polarisation en spin, nécessaire à l'obtention d'une forte TMR, les interfaces métal/oxyde doivent être parfaites et l'oxyde très bien cristallisé. Cela nécessite des méthodes de croissance extrêmement contrôlées. L'image obtenue au microscope électronique en transmission (TEM) présentée sur la figure 1.3(a) montre la structure d'une tricouche Fe(001)/MgO(001)/Fe(001) fabriquée par Yuasa *et al.*, donnant une magnétorésistance de 180% à température ambiante ([3], figure 1.3(b)).

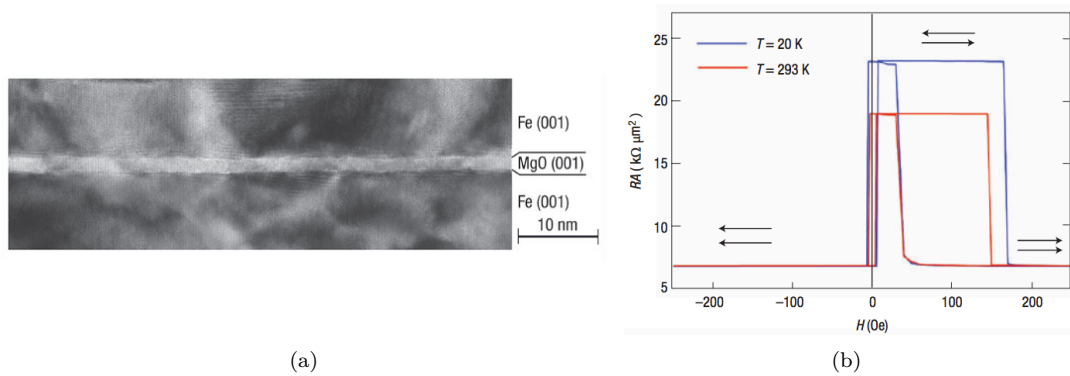


FIGURE 1.3: Image TEM d'une jonction tunnel magnétique monocristalline Fe/MgO/Fe obtenue par épitaxie (1.3(a)) où la magnétorésistance mesurée est de 180% à température ambiante (1.3(b)). Les figures sont extraites de [3].

1.1.2 Intérêt des matériaux organiques en spintronique

L'idée avec la spintronique organique, est d'apporter de la flexibilité, au sens propre comme au figuré, au domaine de la spintronique conventionnelle. Précisons ici que l'on utilise le terme *spintronique organique* pour désigner l'étude du spin dans les semi-conducteurs et polymères organiques alors que le terme de *spintronique moléculaire* désigne, à l'origine, plus spécifiquement l'utilisation de mono-couches moléculaires auto-assemblées (c'est l'objet de cette thèse) ou de molécules uniques.

Plusieurs propriétés des matériaux organiques ont un potentiel pour la spintronique (jonctions tunnel et/ou vannes de spin).

En premier lieu, et c'est vrai pour l'électronique organique en général, réaliser des dispositifs *tout organique* ouvre la voie à l'utilisation de **substrats flexibles**. Le premier exemple de vanne de spin sur substrat flexible date de 1992 : *Parkin et al.* ([4]) ont mesuré de la magnétorésistance géante sur des multicouches Co/Cu déposées sur du Kapton. Plus récemment (2010), *Barraud et al.* ([5]) ont obtenu de la magnétorésistance sur une jonction tunnel fabriquée sur un polymère (Gel-film[®] de chez Gel-Pak[®] Co).

Ensuite, l'un des premiers arguments en faveur de l'utilisation des organiques pour la spintronique à proprement parler est le **long temps de vie du spin attendu** dans ces matériaux. En effet, les molécules sont essentiellement composées d'éléments légers (carbone, oxygène, azote, soufre...) où le couplage spin-orbite est faible, offrant ainsi un milieu où la probabilité de diffusion du spin est faible ([6]). Sur la figure 1.4 le temps de vie du spin est tracé en fonction de sa longueur de diffusion pour différents matériaux (semi-conducteurs inorganiques, composés dérivés du graphène et semi-conducteurs organiques). Les composés moléculaires (en bleu sur le graphe) sont caractérisés par un long temps de vie du spin et une faible longueur de diffusion de spin, due à la faible mobilité électronique.

Pour l'instant seul le graphène et les nanotubes de carbones (en vert sur le graphe) ont montré un potentiel en tant que plateforme pour transporter le spin (longueurs de diffusion du spin plus grandes).

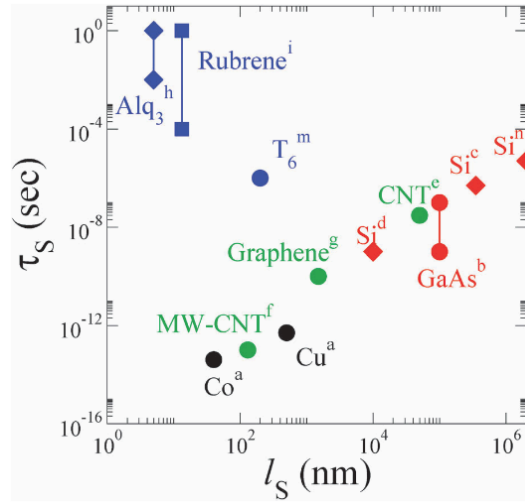


FIGURE 1.4: Temps de vie du spin en fonction de la longueur de diffusion du spin dans différents matériaux. Les composés organiques, à l'exception du graphène et des nanotubes, sont situés en haut à gauche : long temps de vie du spin mais faible longueur de diffusion. La figure est extraite de [6].

Enfin, un atout majeur des molécules est le **choix quasi-illimité** de fonctions disponibles à l'échelle d'une molécule -donc sans ingénierie particulière- qui peuvent être exploitées en spintronique. On trouve, entre autres, des molécules semi-conductrices, supra-conductrices ou encore magnétiques (figure 1.5).

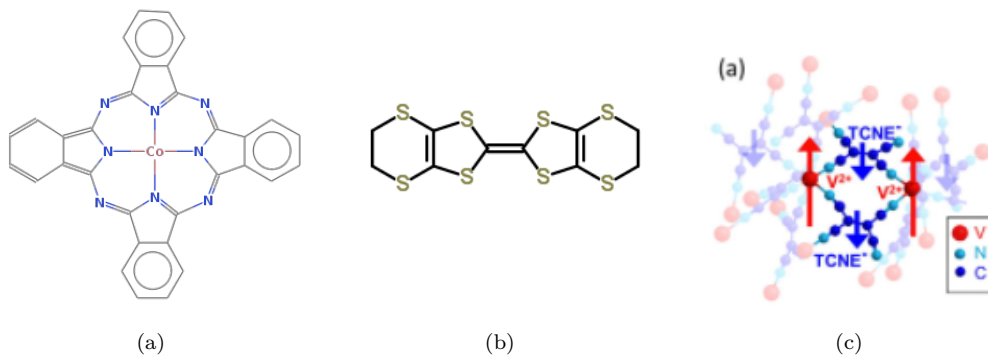


FIGURE 1.5: 1.5(a) : Phthalocyanine de cobalt (CoPc), semi-conducteur. 1.5(b) : Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (BEDT-TTF), supra-conducteur. 1.5(c) : Vanadium tetracyanoethylene (VTCNE), semi-conducteur magnétique.

Des travaux récents sur ces classes de molécules ont déjà mis en évidence leur potentiel pour la spintronique.

On peut par exemple citer les travaux de *Li et al.* en 2011 sur le VTCNE (Vanadium tetracyanoethylene). Un premier pas vers la spintronique "tout organique", ouvrant ainsi la voie à une

électronique sur substrats flexibles, a été fait puisqu'ils ont mesuré de la magnétorésistance sur une jonction VTCNE/Rubène/VTCNE (figure 1.6, [7]).

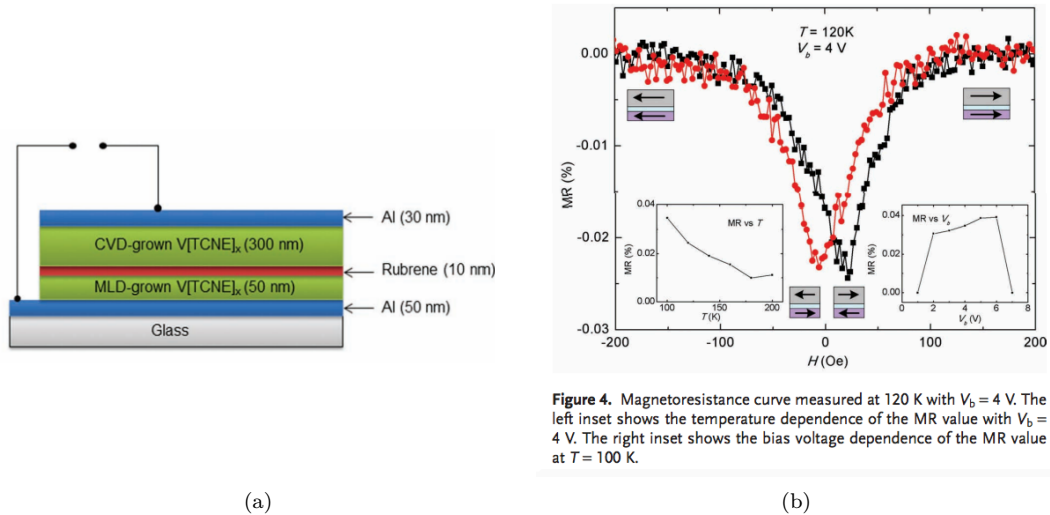


FIGURE 1.6: *Jonction tout organique VTCNE/Rubène/VTCNE et courbe de magnétorésistance obtenue. Extraits de [7].*

Ces jonctions utilisent un semi-conducteur magnétique organique en tant qu'électrodes et le rubène, un semi-conducteur non magnétique comme barrière. Il s'agit à ce jour de la première et seule réalisation de vanne de spin entièrement organique.

Au laboratoire, nous nous intéressons au cas particulier des *jonctions tunnel magnétiques*. Une façon de tirer profit des molécules organiques dans ce cas est alors de les utiliser comme barrière dans des jonctions où les électrodes sont formées par les métaux conventionnels. Cela mène à une multitude de nouveaux comportements puisque le transport est alors dépendant de la structure de la molécule (isolante, semi-conductrice) et des interactions électrode/molécules. À titre d'exemple, en 2015, *Barraud et al.* ([8]) ont étudié le transport dépendant du spin dans des phthalocyanines de cobalt (CoPc) utilisées comme barrière dans des jonctions Co/CoPc/Co. Ils ont mis en évidence un couplage anisotrope entre le cobalt et la molécule, ainsi qu'une hybridation entre la molécule et le métal, différente selon l'interface prise en compte. Au niveau de la mesure, cela se traduit par une magnétorésistance négative. La figure 1.7 montre un schéma de la jonction mesurée, ainsi que quelques courbes de magnétorésistance obtenues.

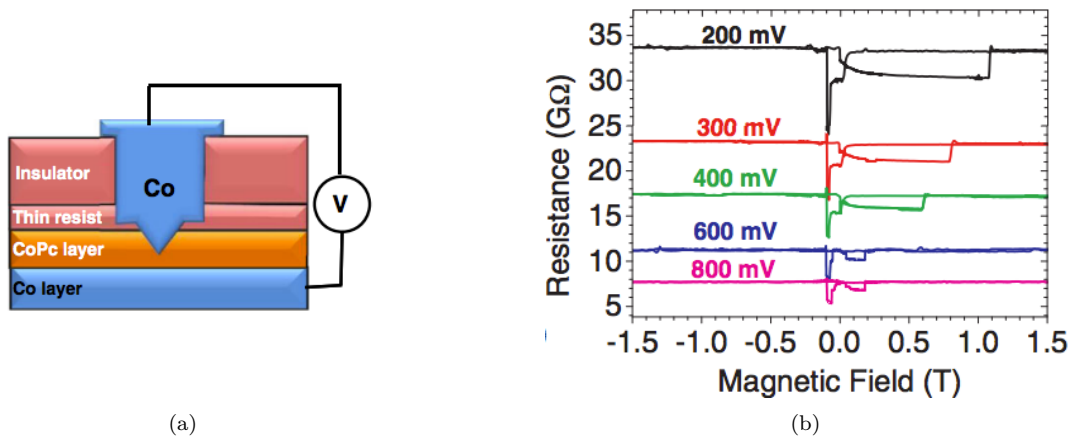


FIGURE 1.7: *Jonction tunnel magnétique Co/CoPc/Co et courbes de magnétorésistances obtenues pour différentes tensions. Figures extraites de [8].*

L'hybridation métal/molécule mise en évidence dans l'exemple ci-dessus est une des particularités de la spintronique organique puisque c'est sur ce point que l'étude des jonctions moléculaires diffère de celle de jonctions inorganiques classiques. Les particularités d'une interface molécule/métal sont présentées dans le paragraphe suivant.

1.1.3 Une spécificité des jonctions moléculaires : comportement aux interfaces

L'étude des jonctions moléculaires se distingue de celle des jonctions classiques notamment par l'importance des interfaces entre la barrière moléculaire et les électrodes métalliques. Cette partie vise donc à présenter, de façon qualitative, les comportements physiques qui définissent une interface métal ferromagnétique/molécule en spintronique. Au niveau du vocabulaire, l'interface en question est désormais nommée *spinterface*. Le modèle décrit ici a été développé au laboratoire durant la thèse de Clément Barraud ([9], [10]) ; plus de détails sont consultables dans [11].

La spécificité de l'interface métal/molécule par rapport à une interface métal/inorganique résulte de la structure électronique *discrète* des molécules organiques. Lorsqu'elle n'interagit avec aucun environnement, la position des niveaux d'énergie d'une molécule (*orbitales moléculaires*) découle de l'hybridation des orbitales des différents atomes qui la composent ; l'énergie de ces niveaux est connue et leur temps de vie infini. En guise d'exemple, les orbitales moléculaires d'une molécule de 1,4-benzène-dithiol sont présentées sur la figure 1.8(a) ([12]). L'orbitale occupée de plus haute énergie est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), celle vacante de plus basse énergie est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ce sont principalement ces deux orbitales qui interviennent dans les phénomènes électroniques et optiques. Maintenant, si la molécule est approchée d'une surface métallique, elle va interagir avec celle-ci : les électrons de la molécule peuvent être transférés vers le métal et vice-versa. Au niveau des orbitales moléculaires, cela se traduit par un décalage en énergie (ΔE) et un élargissement (Γ) des niveaux (*hybridation*), le temps de vie des niveaux moléculaires devenant désormais fini (figure 1.8(b)).

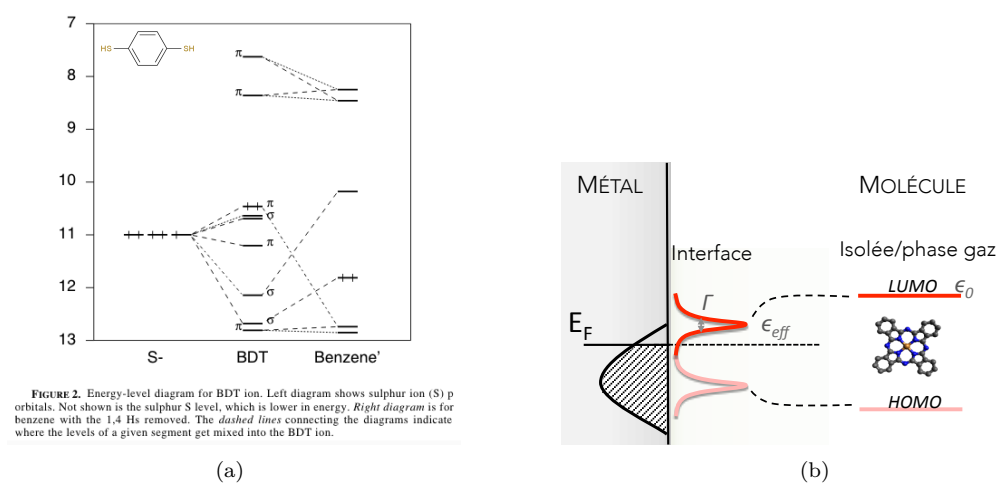


FIGURE 1.8: 1.8(a) : Orbitales moléculaires d'une molécule de 1,4-benzène-dithiol (tirées de [12]). 1.8(b) : Hybridation des niveaux moléculaires à l'interface avec le métal, se traduisant par un décalage et un élargissement des niveaux initialement discrets.

Le décalage et l'élargissement des niveaux moléculaires sont proportionnels à la densité d'états au niveau de Fermi du métal. Si le métal en question est ferromagnétique, il présente deux densités d'états différentes -une pour les spins *up* et une pour les *down*- au niveau de Fermi, ce qui entraîne une hybridation différente pour chaque population de spin sur la molécule. On a ainsi une *hybridation dépendante du spin*, dont une des conséquences est que la première couche de molécules à l'interface (celle qui subit le plus fortement l'influence du métal) est alors *polarisée en spin* (figure 1.9).

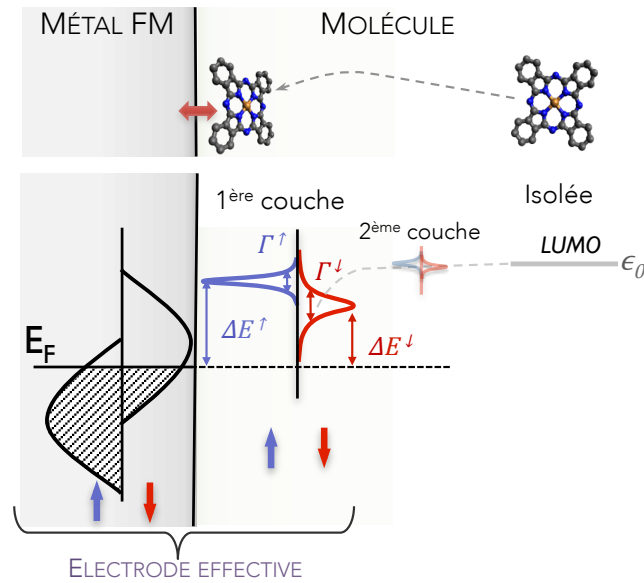


FIGURE 1.9: Hybridation dépendante du spin sur la première couche moléculaire à l'interface (ΔE et Γ sont respectivement la position en énergie et l'élargissement du niveau). L'électrode ferromagnétique initiale et cette première couche de molécules définissent à elles deux une électrode effective.

Finalement, la polarisation en spin d'une telle interface n'est plus égale à celle du métal ferromagnétique seul : il en résulte une *polarisation effective*, correspondant alors à l'*électrode effective* formée par le métal auquel s'ajoute la première couche de molécules. Le couplage de la seconde couche moléculaire avec l'électrode existe mais est plus faible et est donc négligé ici.

La polarisation en spin effective d'une telle interface dépend donc de la polarisation initiale de l'électrode et de la façon dont la molécule est couplée avec cette dernière. Concrètement, on peut identifier deux cas limites. Le premier cas est celui d'un couplage fort entre la molécule et le métal ($\Gamma \gg \Delta E$) qui conduit à un abaissement du niveau moléculaire à hauteur du niveau de Fermi de l'électrode. Cela pourrait être le cas par exemple avec une molécule présentant un cycle aromatique dont le niveau serait aligné avec celui de l'électrode. Au niveau des densités d'états, la situation est représentée à gauche sur la figure 1.10, dans le cas particulier où il y a plus de spins *down* que *up* au niveau de Fermi du métal. L'élargissement du niveau moléculaire est ainsi plus faible pour les spins *up* (puisque proportionnel à la DOS du métal), et donc la densité d'états de ces spins augmente. Il en résulte une inversion de la polarisation en spin sur l'électrode effective, en comparaison avec l'électrode initiale ([11]).

Le second cas limite se produit lorsque le couplage métal/molécule est faible ($\Gamma \ll \Delta E$, dans le cas d'une molécule physisorbée par exemple) et se traduit par un faible décalage dépendant du spin du niveau moléculaire, décalage proportionnel à la densité d'états de l'électrode. Dans le cas montré à droite sur la figure 1.10, le décalage est plus important pour les spins *down* que pour les *up*. La barrière d'énergie "vue" par les spins *down* est alors plus faible et ils sont ainsi moins filtrés à l'interface. La couche moléculaire agit comme un filtre à spin et dans ce cas, la polarisation effective est amplifiée par rapport à celle du métal seul.

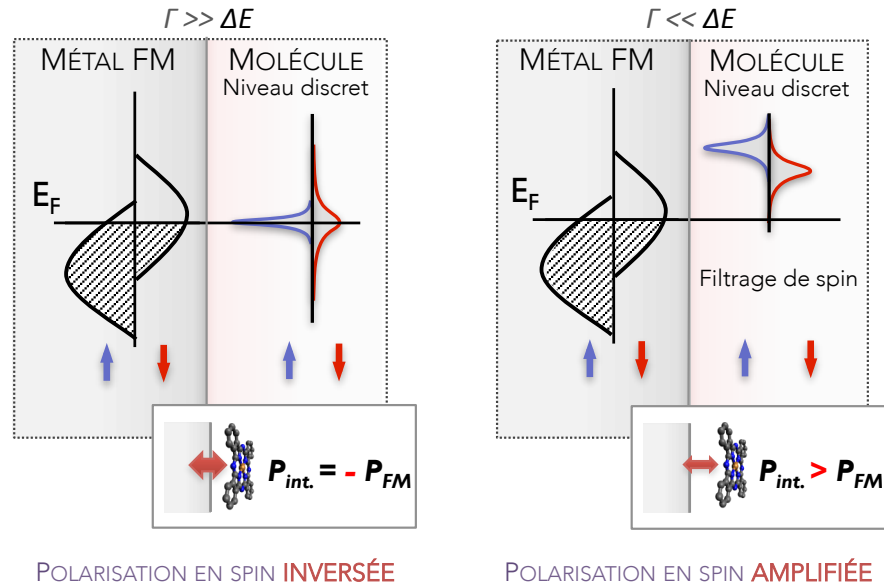


FIGURE 1.10: Cas limites au modèle présenté. À gauche, couplage métal/molécule fort : la polarisation en spin effective s'inverse par rapport à la polarisation initiale. À droite, couplage métal/molécule faible : la polarisation effective est amplifiée, la molécule joue le rôle d'un filtre à spin.

Il existe déjà des preuves expérimentales de ces deux comportements dans des jonctions tunnel magnétiques. La figure 1.11 en montre deux (tirée de [11]).

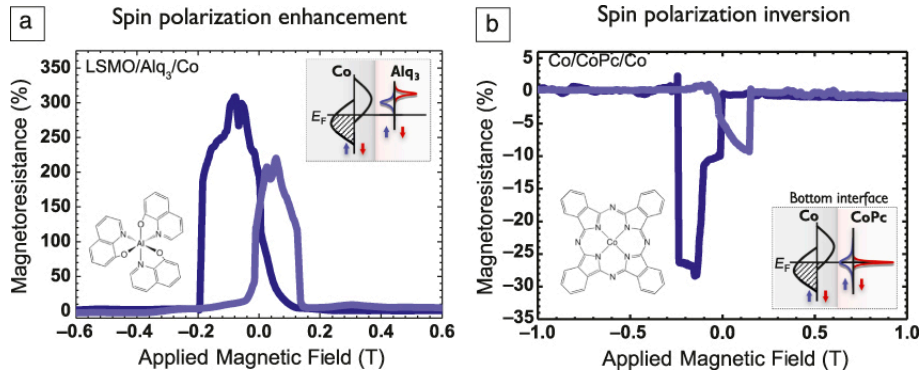


FIGURE 1.11: Magnétorésistance mesurée sur des jonctions tunnel magnétiques mettant en évidence le phénomène d'hybridation dépendante du spin. À gauche : magnétorésistance géante due à une amplification de la polarisation à l'interface Co/Alq₃. À droite : magnétorésistance négative, due à une inversion de la polarisation à l'interface Co/CoPc.

À gauche, la magnétorésistance géante mesurée incite à penser que l'interface avec le cobalt a une polarisation en spin $> 60\%$ (en maximisant $P_{LSMO} = 100\%$, on ne peut avoir $MR = 300\%$ qu'avec $P_{Co} > 60\%$), donc qu'il y a une amplification de polarisation (supérieure à $P_{Co/Al_2O_3} \approx 45\%$, [1]). À droite, la magnétorésistance négative obtenue avec deux électrodes de

cobalt suggère qu'une des deux polarisations s'inverse.

Les deux cas particuliers présentés ici laissent entrevoir plus concrètement le potentiel offert par la spintronique moléculaire. À terme, en choisissant astucieusement la molécule et son groupe d'accroche, il apparaît possible de pouvoir moduler à dessin la polarisation en spin aux interfaces d'une jonction moléculaire et donc son signal de magnétorésistance.

1.2 État de l'art des jonctions tunnel magnétiques avec une barrière moléculaire formée par des SAMs

L'approche que nous avons choisie au laboratoire est l'utilisation de couches moléculaires auto-assemblées (SAM pour Self Assembled Monolayer en anglais) comme barrière tunnel. Ces couches sont particulièrement intéressantes car formées avec des molécules dont les parties (groupe d'accroche, corps et groupe terminal) peuvent être choisies séparément, permettant ainsi de moduler indépendamment le transport électronique et les interactions aux interfaces. Le principe de leur formation est détaillé au paragraphe 2.1.2. L'état de l'art présenté dans ce paragraphe s'intéresse au greffage de molécules sur des surfaces ferromagnétiques et aux résultats de transport obtenus sur des jonctions à base de SAMs.

1.2.1 Étude du greffage de molécules sur des métaux ferromagnétiques

La première étape avant la fabrication de jonctions métal/SAM/métal est la formation de SAM sur les métaux ferromagnétiques. La formation de couches auto-assemblées a été très largement étudiée dans le cas de thiols sur or (plusieurs revues existent sur le sujet : [23], [24], [25] notamment). Les travaux sur les métaux ferromagnétiques sont moins nombreux et ont émergé bien avant la spintronique moléculaire dans l'optique d'éviter la corrosion de leur surface (cobalt, fer et nickel ont été étudiés). En spintronique aussi, l'une des principales difficultés à l'utilisation de ces métaux est leur sensibilité à l'oxydation dans les conditions ambiantes, où se forme alors une couche d'oxyde passivant la surface ([16], [17], [18], [19]). Pour avoir une interface métal/molécule non oxydée, il faut alors greffer les molécules soit sur une surface n'ayant pas eu de contact avec l'air (sous ultra-vide donc, [26], [27]), soit sur une surface où l'oxyde a été enlevé. Dans ce dernier cas, tous les travaux reportés font intervenir une première étape de réduction électrochimique de l'oxyde ([28], [29], [30], [31], [32]). Concrètement, le substrat est l'électrode de travail (E.T.) d'un montage électrochimique classique à 3 électrodes, avec une électrode de référence (E.réf.) et une contre-électrode (C.E.) (figure 1.12).

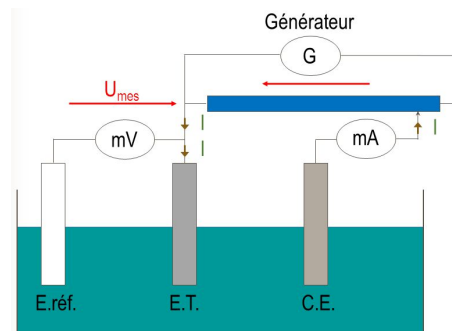


FIGURE 1.12: Schéma d'un montage électrochimique à trois électrodes, utilisé pour réduire la surface des métaux ferromagnétiques. Le métal oxydé forme ainsi l'électrode de travail (E.T. sur le schéma) du montage.

L'idée est de réduire le métal oxydé M^{n+} en "amenant" des électrons : $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$. Pour cela, une différence de potentiel est appliquée entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, correspondant à la quantité de charges nécessaire pour effectuer la réaction. La contre-électrode sert à faire circuler le courant (et le mesurer si besoin). Les trois électrodes plongent dans un électrolyte, liquide conducteur (formé par des composés ioniques) qui assure la mobilité des charges. Par exemple, *Mekhalif et al.* appliquent une différence de potentiel de $-0,7V$ pendant $20min$ pour réduire une surface de nickel polycristallin ([31]).

Le principal inconvénient des méthodes électrochimiques est qu'elles augmentent drastiquement la rugosité de la surface où a lieu la réaction : *Devilleers et al.* reportent une augmentation de la rugosité de 54% et 150% entre du cobalt non traité (rugosité de $42nm$) et du cobalt réduit, selon la nature de l'électrolyte (rugosité de $68nm$ en solution acide, $127nm$ en solution basique) ([32]). Cela rend la méthode difficilement compatible avec la réalisation de jonction tunnel, où la qualité des interfaces joue un rôle clé dans le transport dépendant du spin.

Une fois la surface débarrassée de son oxyde, des molécules peuvent être greffées dessus. Dans la plupart des publications, les molécules greffées sont des alcanes-thiols ($H_3C-[CH_2]_n-SH$). Le greffage se fait par voie liquide : le substrat est immergé quelques heures dans une solution contenant la molécule (le procédé expérimental utilisé durant la thèse est décrit plus précisément au chapitre 2). Seul les papiers de *Blobner et al.* ([26]) et de *Campiglio et al.* [27] utilisent l'évaporation sous ultra-vide pour greffer sur du nickel ([26]) ou du cobalt ([27]) fraîchement déposés, et donc non oxydés. Dans tous les cas, la couche obtenue est caractérisée par des analyses XPS (forme du soufre dans la molécule, présence d'oxyde, de liaison métal-soufre...).

Les travaux de *Mekhalif et al.* ([31]) et de *Devilleers et al.* ([32]) reportent l'influence des conditions de dépôt (solvant, concentration et temps d'immersion) sur la qualité de la couche formée sur des substrats de nickel et cobalt respectivement. Les couches obtenues sont bien organisées (angle de goutte $> 100^\circ$, comparable à ce qui est obtenu sur substrat d'or [23]) lorsque la molécule est utilisée pure ou en solution dans de l'éthanol. Chez *Devilleers et al.*, pour un greffage dans l'éthanol $10^{-1}M$ pendant $16h$ sur du cobalt préalablement réduit par électrochimie, l'angle de goutte mesuré est de 115° . La figure 1.13, tirée de [32] montre l'analyse XPS de cet échantillon.

1.2. État de l'art des jonctions tunnel magnétiques avec une barrière moléculaire formée par des SAMs

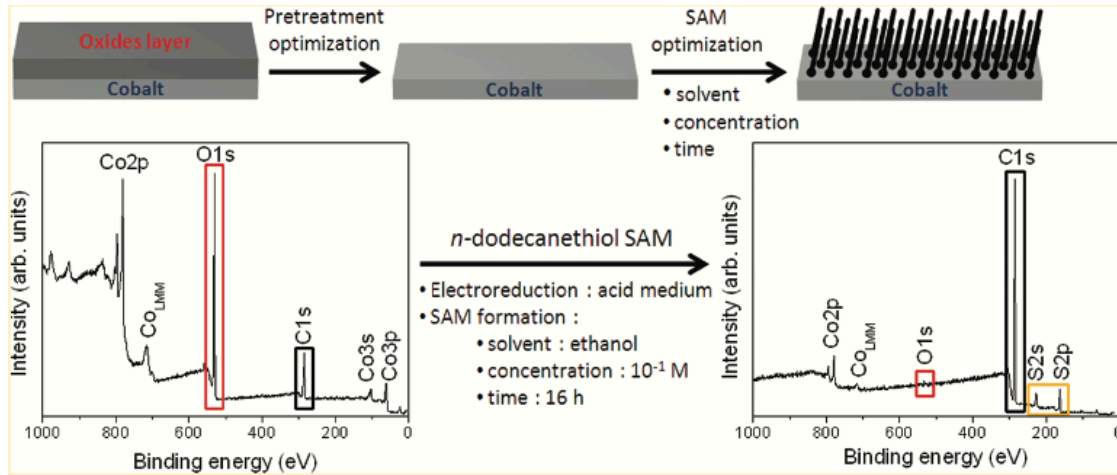


FIGURE 1.13: Spectres XPS mesurés par Devillers et al. avant et après greffage dans des conditions de réduction et de dépôt optimisées. Extrait de [32].

Les pics présents aux énergies 228 eV et 164 eV correspondent aux niveaux 2s et 2p du soufre et prouvent la présence de la molécule en surface. Le pic 1s de l'oxygène (530 eV) diminue fortement mais est toujours présent après le greffage.

Les travaux de Hoertz et al. ([33]) ont comparé le greffage d'alcane-thiols avec celui de cyanoalcanes ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CN}$) : la qualité de la couche obtenue est toujours moindre avec le groupe d'accroche $-\text{CN}$ qu'avec un $-\text{SH}$, et ce quel que soit le substrat et le traitement (réduction électrochimique ou utilisation de substrats sous UHV sans oxyde).

Cinq groupes reportent le greffage de molécules un peu plus complexes que des chaînes alcanes. Le tableau 1.1 résume les molécules utilisées.

Substrat	Molécule	Groupe
Ni	L-cystéine	Fontanesi et al. ([34])
Ni	Ferrocyanide	Lee et al. ([30])
Ni	Fluorothiophenol	Blobner et al. ([26])
Ni	Cyanothiophenol	Blobner et al. ([26])
Ni, Co, Fe	Ferrocènes	Hoertz et al. ([33])
Ni, Co, Fe	Acide benzoïque	Han et al. ([35])

TABLE 1.1: Résumé des molécules fonctionnelles greffées dans la littérature et les substrats utilisés.

Finalement, il ressort de ces différentes études de greffage que le groupement thiol (-SH) est à privilégier sur les métaux ferromagnétiques. Les monocouches obtenues avec des chaînes alcanes simples sont d'aussi bonne qualité qu'avec les substrats classiques d'or (angle de goutte $> 105^\circ$). À condition qu'elles possèdent le groupe d'accroche -SH, des molécules plus complexes peuvent être greffées ; il est cependant difficile dans ce cas de conclure quant à la qualité de la couche formée puisqu'une mesure d'angle de goutte n'est pertinente que dans le cas de groupes terminaux hydrophobes. L'analyse XPS permet de mettre en évidence la présence de la molécule et donne accès à l'état de surface du substrat, qui révèle la présence d'oxyde dans la plupart des travaux passés en revue ici.

1.2.2 État de l'art des jonctions tunnel magnétiques à base de SAMs

Il y a plusieurs méthodes possibles pour mesurer des couches moléculaires (voir la revue de Akkerman et de Boer [36] par exemple). Parmi elles, les plus utilisées sont :

- Microscopie champ proche : STM (Scanning Tunneling Microscopy) et CP-AFM (Conductive-Probe AFM). Dans les deux cas, il s'agit de mesurer le courant d'une jonction formée par le substrat, la barrière moléculaire et la pointe de l'AFM, qui joue alors le rôle de l'électrode supérieure.

1.2. État de l'art des jonctions tunnel magnétiques avec une barrière moléculaire formée par des SAMs

- Les "jonctions à cassure" ou "break junctions" : il s'agit de "casser" une électrode métallique lithographiée, en général de façon mécanique, et de mesurer les molécules insérées dans la cassure.
- Assemblage de nanoparticules entre deux contacts métalliques : les nano-particules ferromagnétiques sont fonctionnalisées avec les molécules et placées entre 2 électrodes. Dans ce cas, on mesure un réseau de jonctions.
- Goutte de mercure : il s'agit de mesurer le courant d'une jonction formée par le substrat, la barrière de molécule et une goutte de mercure en électrode supérieure.
- Nanocontacts (décrits plus en détail dans la suite)

La figure 1.14 montre un schéma des quatre premières techniques citées.

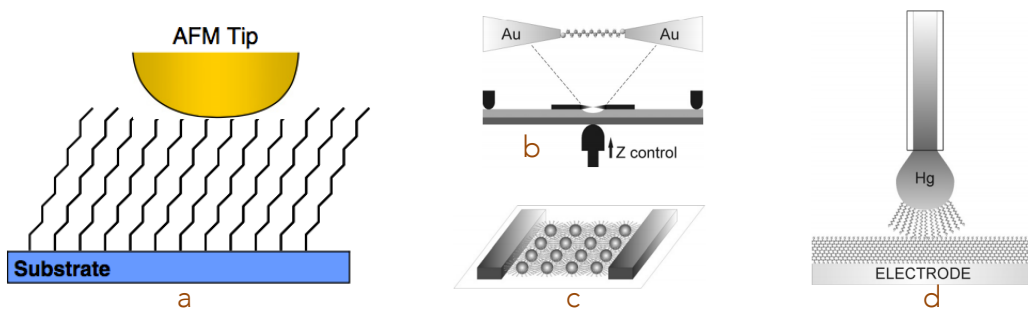


FIGURE 1.14: Illustration des méthodes de contact citées au-dessus. (a) : Mesure avec une pointe AFM conductrice. Figure extraite de [37]. (b) : "Break-junction". (c) : Réseau de nanoparticules. (d) : Goutte de mercure. Les images (b), (c), (d) sont tirées de [36].

Ces méthodes permettent de bien caractériser le système métal-molécule-métal formé mais ne sont pas compatibles avec la réalisation de dispositifs et sont difficilement transposables à l'étude du spin (le mercure n'est pas polarisé en spin, il est plus difficile de faire des "break junctions" avec du cobalt ou du nickel qu'avec de l'or à cause de l'oxydation). Finalement, pour réellement connecter une couche moléculaire, les structures verticales semblent les plus adaptées. Le point critique dans la réalisation de ces jonctions est le dépôt de l'électrode métallique par dessus la monocouche, qui mène à la formation de court-circuit du fait de la fragilité des molécules organiques. Les méthodes de dépôt de cette électrode sont celles utilisées classiquement en électronique, à savoir évaporation e-beam ou thermique ou pulvérisation.

On recense ainsi actuellement peu de travaux sur des jonctions avec des SAMs. Le premier d'entre eux est l'étude de *Petta et al.* ([38]) qui s'intéresse à des jonctions tunnel Nickel-Octanethiol-Nickel. Elles sont fabriquées par une technique de "nanopore" qui permet d'avoir des aires de jonctions de quelques dizaines de nm^2 (figure 1.15(a)). La SAM est formée par immersion du substrat dans une solution d'éthanol contenant la molécule. La surface de nickel est en contact avec l'air avant ce dépôt et ne subit pas d'étape de "désoxydation". Sur certains échantillons, les auteurs ont inséré une couche de titane à l'interface SAM/Ni pour éviter l'oxydation du nickel. L'inconvénient est que l'on perd alors l'intérêt de l'interface hybride molécule/métal ferromagnétique. La figure 1.15(b) montre les courbes de magnétorésistances obtenues sur ces derniers échantillons.

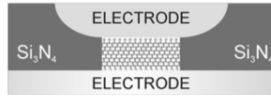


Figure 8. Schematic representation of a nanopore device. The device diameter is typically in the range of 30–60 nm, i.e., smaller than the domain size of the SAM. The nanopore is fabricated in a Si_3N_4 membrane by E -beam lithography and plasma etching. A densely packed SAM of a single domain can prevent the penetration of metal atoms through the SAM when a metal contact is evaporated.

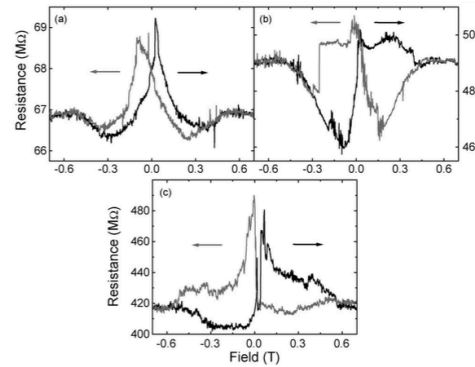


FIG. 2. R vs H for three Ni-octanethiol-Ti-Ni samples, all taken at 4.2 K. Arrows denote the directions of the magnetic-field sweeps. (a) Sample 1, biased at 10 mV; (b) Sample 2, biased at 10 mV; (c) Sample 3, biased at 5 mV.

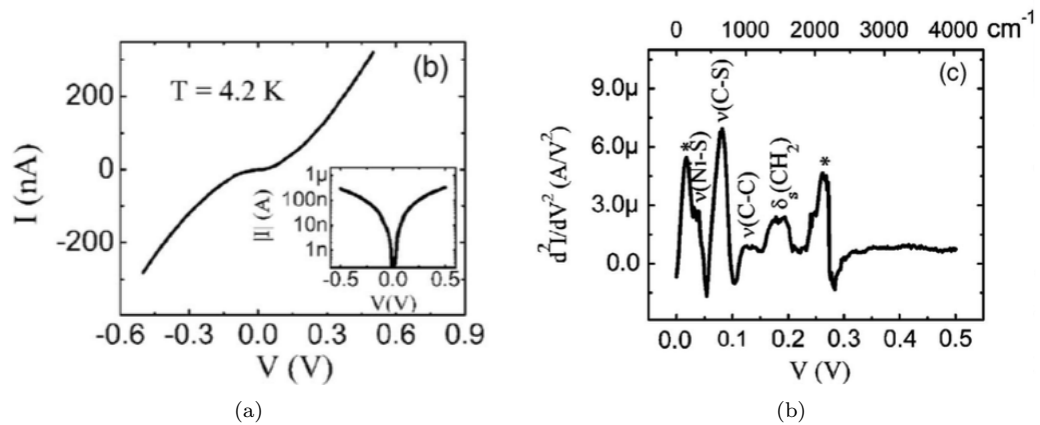
(a)

(b)

FIGURE 1.15: 1.15(a) : Structure du nanopore, extrait de [36]. 1.15(b) : Courbes de magnétorésistance mesurées par Petta et al. sur leurs jonctions Ni-Octanethiol-Ti-Ni. Figure extraite de [38].

Les auteurs observent des jonctions avec une magnétorésistance positive (courbes *a* et *c* sur la figure 1.15(b)) et d'autres donnent un signal négatif (courbe *b*). La MR obtenue va jusqu'à +16%, à 4,2K. Des mesures jusqu'à 30K sont présentées : la magnétorésistance diminue lorsque la température augmente.

La seconde étude, par Wang et al. ([39]) utilise la même structure de nanopore pour étudier cette fois des jonctions Nickel-Octanethiol-Cobalt, toujours à 4,2K. Les auteurs mesurent un signal de magnétorésistance sur leurs dispositifs et font des mesures d'IETS (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy) afin d'identifier des modes de vibration de la molécule.



(a)

(b)

FIGURE 1.16: Caractéristique IV et spectre IETS publiés par Wang et al. mesurés sur leurs jonctions Nickel-Octanethiol-Cobalt. Figures extraites de [39].

1.3. Vers de la magnétorésistance à température ambiante avec des SAMs

En comparant leurs signaux IETS avec des énergies extraites de spectres Infra-Rouge et Raman de molécules d'octanethiols, les auteurs prouvent que le transport a bien lieu au travers de la monocouche.

Au laboratoire, durant les thèses de Clément Barraud ([9]) et Marta Galbiati ([13]), une technique de nano-indentation ([14]) a été développée et utilisée pour fabriquer des jonctions verticales nanométriques (le principe est décrit dans le paragraphe 1.3.1). Les jonctions réalisées utilisent le LSMO et le cobalt comme électrodes, avec une barrière moléculaire d'alcane terminés par un groupement acide phosphonique. Il a été montré que ce groupement se greffe particulièrement bien sur des surfaces d'oxydes ([40]). Sur de telles jonctions, un signal de magnétorésistance clair a été obtenu, allant jusqu'à 35% à basse température (4K). De la magnétorésistance a pu être mesurée pour des températures allant jusqu'à 200K ([41]). La figure 1.17 présente la structure des jonctions mesurées ainsi que la magnétorésistance obtenue.

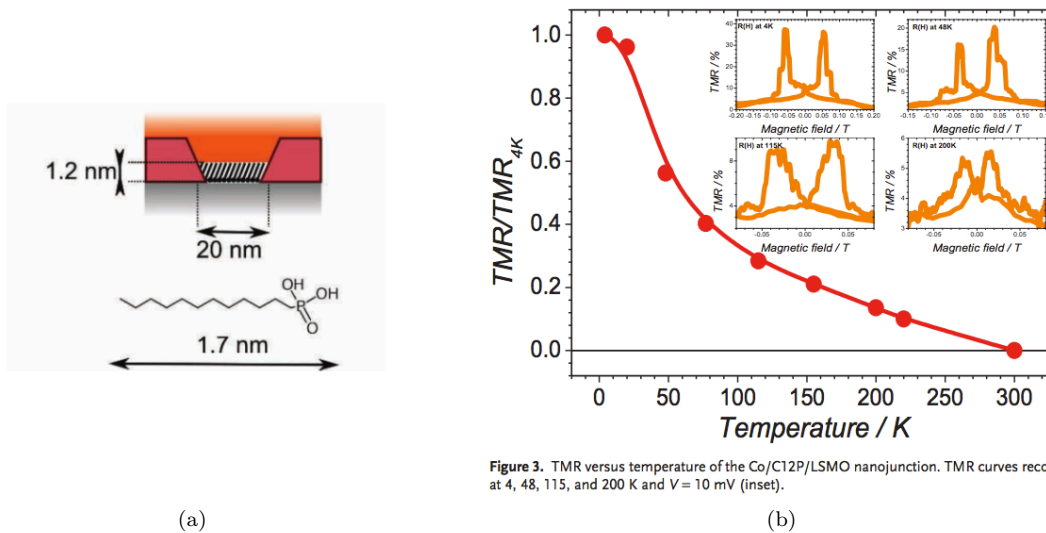


Figure 3. TMR versus temperature of the Co/C12P/LSMO nanojunction. TMR curves recorded at 4, 48, 115, and 200 K and $V = 10$ mV (inset).

FIGURE 1.17: 1.17(a) : Structure des nanojonctions LSMO/acide phosphonique/Co et molécule d'acide phosphonique à 12 carbones utilisée pour la barrière. 1.17(b) : Évolution de la magnétorésistance tunnel dans ces jonctions en fonction de la température et courbes de magnétorésistance mesurées. Figures extraites de [41].

1.3 Vers de la magnétorésistance à température ambiante avec des SAMs

Les travaux cités ci-dessus sont les premières et seules mesures de magnétorésistance avec des SAMs. Ils mettent en évidence un transport dépendant du spin à basse température ([38], [39]) et jusqu'à 200K ([41]). Maintenant, l'objectif est d'obtenir de la magnétorésistance à température ambiante. Pour y arriver, un certain nombre de choix doivent être faits (quelles électrodes ? quelles molécules ?...). Ils sont discutés ci-dessous.

1.3.1 Choix de la structure des jonctions

Le premier choix à faire pour réaliser ces jonctions est celui de la structure du dispositif. En spintronique moléculaire, encore plus qu'en spintronique classique, les interactions à l'interface entre la molécule et le métal jouent un rôle clé si l'on veut comprendre et être capable de prévoir le comportement des jonctions. Dans cette optique là, il est nécessaire de fabriquer des jonctions verticales, où chaque électrode peut être choisie indépendamment.

Il y a cependant un inconvénient à cette structure : lorsque l'électrode supérieure est déposée, la probabilité que du métal pénètre dans la couche moléculaire est très élevée, menant inévitablement à un court-circuit (figure 1.18).

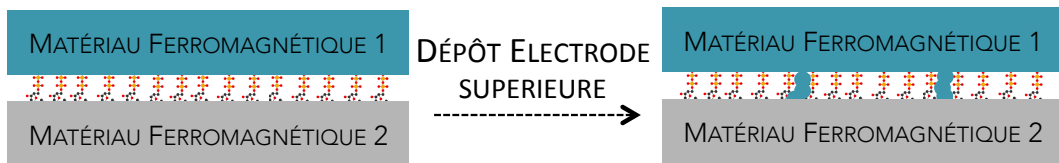


FIGURE 1.18: Schéma de la diffusion de métal lors du dépôt de l'électrode supérieure.

Le seul moyen de limiter la probabilité de court-circuit est de réduire l'aire de la jonction. Jusqu'à présent, au laboratoire, la technique de choix pour faire cela était la nanoindentation (technique décrite précisément dans la thèse de Marta Galbiati [13] et dans [14]). Sans entrer dans les détails, il s'agit de déposer une résine fine sur le substrat (conducteur) puis de venir avec une pointe AFM conductrice "indenter" dans la résine : lorsque la pointe s'enfonce dans la résine, elle forme l'électrode supérieure d'une jonction tunnel substrat/résine/pointe. Ainsi, en contrôlant la résistance de cette jonction, on contrôle la profondeur du trou créé. L'idée est alors de former un trou en ne laissant que quelques nm de résine au fond puis de finir l'ouverture avec un plasma d'oxygène (figure 1.19).

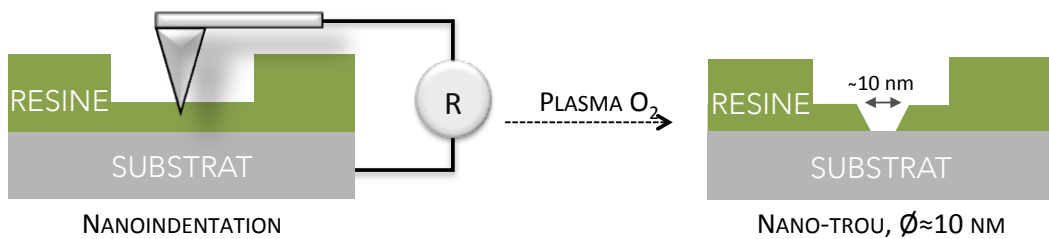


FIGURE 1.19: Schéma de la méthode de nano-indentation pour obtenir des nano-jonctions.

Cette technique est très précise, puisqu'elle permet d'obtenir de façon contrôlable des jonctions dont l'aire se situe dans la centaine de nm^2 . Elle est cependant assez longue à réaliser et implique que la résine utilisée ne soit pas fragilisée par un plasma d'oxygène, afin qu'elle puisse résister aux solvants lors de l'étape suivante de greffage des molécules. Ces contraintes nous ont poussé à développer une technique de lithographie laser, qui ne nécessite pas de plasma oxygène et est bien plus rapide. Le chapitre 3 présente le travail de développement de lithographie pour obtenir des jonctions d'aires compatibles avec la réalisation de jonctions tunnel moléculaires.

1.3.2 Choix des électrodes

Au laboratoire, durant la thèse de Marta Galbiati ([13]), il a été montré la possibilité de réaliser des jonctions verticales dont la barrière est formée par une monocouche auto-assemblée de chaînes alcanes. Les électrodes utilisées étaient alors du $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ (LSMO) et du cobalt.

Le choix de l'électrode inférieure s'est orienté vers le LSMO de part sa relative facilité de manipulation. En effet, il est ici utilisé en électrode inférieure, c'est à dire celle sur laquelle le greffage des molécules est fait. Le LSMO est un oxyde dont les propriétés sont stables dans les conditions de travail ambiantes, ce qui rend les manipulations moins complexes. Le greffage des molécules se faisant par voie liquide, le fait que le LSMO conserve ses propriétés dans les solvants utilisés en fait un autre atout en sa faveur. Cependant, bien que sa température de Curie soit de $\approx 360K$, celle de sa surface se situe en dessous de $300K$. À température ambiante la surface n'est alors plus polarisée en spin et donc il est impossible d'obtenir de la magnétorésistance. Il a été mis en évidence le transport tunnel dans ces dispositifs, et des signaux de magnétorésistance clairs ont été obtenus pour des températures allant jusqu'à $200K$ (voir en partie 1.2). Le travail présenté ici vise à aller plus loin et à obtenir de la magnétorésistance à température ambiante. Cela nécessite donc l'utilisation d'électrodes ferromagnétiques à $300K$. Les métaux usuellement utilisés en spintronique sont le cobalt, le fer, le nickel et leurs alliages. Le tableau 1.2 présente les valeurs des température de Curie de ces matériaux usuels (extraites de [15]).

Matériau	Température de Curie (K)
Co	1390
Fe	1040
Ni	630
Ni ₈₀ Fe ₂₀	650
LSMO	360

TABLE 1.2: Température de Curie des matériaux utilisés usuellement comme électrode ferromagnétique.

Pour la fabrication de nos jonctions, le choix s'est orienté vers le cobalt et le permalloy (alliage $Ni_{80}Fe_{20}$).

Le gros inconvénient des métaux ferromagnétiques est qu'ils s'oxydent rapidement au contact de l'air ambiant. Une couche d'oxyde de l'ordre de quelques nanomètres se forme alors en surface ([16], [17] pour le cobalt, [18], [19] pour le permalloy).

Ici, on va fabriquer des jonctions verticales, avec le permalloy en électrode inférieure et le cobalt en électrode supérieure. L'oxydation des métaux ferromagnétiques est donc un problème pour nous, particulièrement dans le cas de l'électrode basse (permalloy), la totalité du procédé de fabrication des jonctions ne pouvant pas se faire sans passage à l'air. Dans le cas du permalloy polycristallin, l'oxyde de surface se compose d'un mélange de NiO , $Ni(OH)_2$, FeO , Fe_2O_3 ([19]) d'une épaisseur d'environ $1nm$. Les espèces NiO , FeO , Fe_2O_3 étant anti-ferromagnétiques, la surface du permalloy n'est alors plus polarisée en spin : c'est un problème pour en faire une électrode en spintronique !

La première difficulté pour fabriquer ces jonctions est donc d'être capable de retrouver une surface de permalloy avec de bonnes propriétés magnétiques avant d'y greffer des molécules (chapitre 2).

1.3.3 Choix des molécules de la barrière

En ce qui concerne la barrière tunnel, le choix s'est d'abord orienté vers l'utilisation de molécules les plus simples possibles. En effet, le but ici est de vérifier que l'on est capable de greffer proprement pour obtenir de la magnétorésistance à température ambiante et essayer de comprendre les comportements obtenus. Les monocouches auto-assemblées ont ainsi été faites à partir d'alcane-thiols, le groupement thiolate étant spécifique des surfaces métalliques (la méthode de greffage est décrite dans la partie 2.1.3 et les caractérisations des substrats greffés dans la partie 2.2). Pour poursuivre ce travail et commencer à fonctionnaliser la barrière tunnel, quelques dispositifs avec des thiols aromatiques ont été réalisés. La figure 1.20 montre un schéma de ces deux molécules, ainsi que la forme générale de la barrière tunnel qu'elles forment.

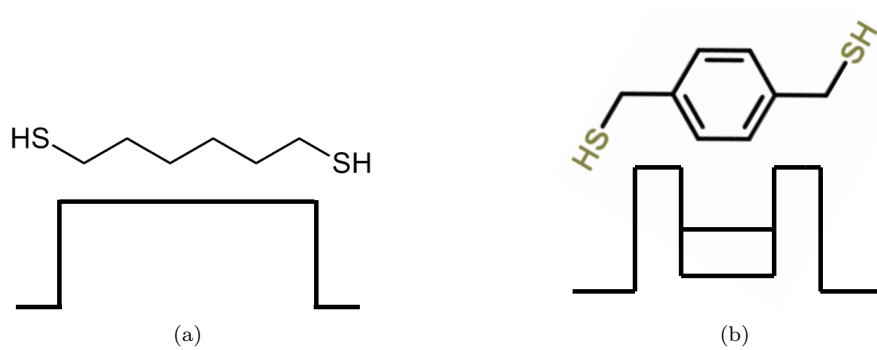

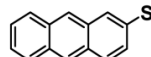


FIGURE 1.20: Représentation schématique d'une chaîne alcane 1.20(a) et d'un cycle aromatique 1.20(b), et forme de la barrière correspondante attendue.

Dans le cas de la chaîne alcane, tous les carbones sont liés par des liaisons simples. Dans une telle molécule, l'écart entre les orbitales HOMO et LUMO se situe autour de $8 - 9eV$. Si cette molécule est greffée sur un métal, la barrière formée a une hauteur située autour de $3 - 4eV$ [20]. Pour un cycle aromatique, l'écart HOMO-LUMO vaut $2 - 3eV$, et cette valeur diminue lorsque le nombre de cycles augmente ([21], [12]). L'écart entre l'orbitale HOMO du cycle et le niveau

de Fermi d'un métal est donc autour de $1,5 - 2eV$ ($2eV$ pour un benzenethiol  sur or et

$1,6eV$ pour un 2-anthracènethiol  sur or par exemple [22]). Le schéma de la figure 1.21 montre les différentes hauteurs de barrières obtenues avec des molécules différentes.

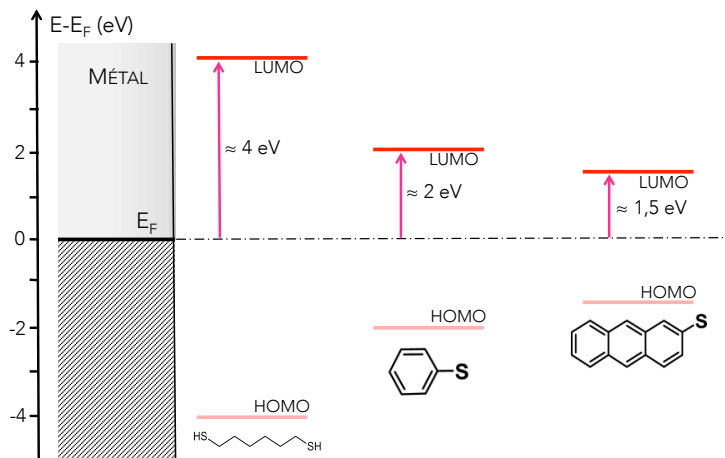


FIGURE 1.21: Représentation schématique des différentes hauteurs de barrières obtenues avec des molécules différentes.

Ainsi, en jouant sur l’alignement entre le niveau de Fermi du métal et les niveaux moléculaires, on est capable d’influencer le transport électronique dans ces jonctions. Par exemple, si l’on regarde la molécule de la figure 1.20(b), en théorie, cela revient à une barrière tunnel au milieu de laquelle il y a un état de plus basse énergie. On imagine alors qu’en appliquant une tension sur l’électrode, on va pouvoir changer l’alignement de ce niveau avec le niveau de Fermi et donc avoir une influence sur le transport dans la jonction.

1.3.4 Bilan

Les travaux présentés ici concernent donc l’étude de jonctions tunnel magnétiques où les électrodes sont des métaux ferromagnétiques à température ambiante (permalloy et cobalt) et la barrière tunnel est une monocouche moléculaire auto-assemblée de thiols (figure 1.22). Deux axes ont été étudiés : d’abord démontrer un transport dépendant du spin à l’ambiante avec des molécules simples (chaînes alcanes) avant de commencer l’étude de molécules fonctionnelles, plus complexes.

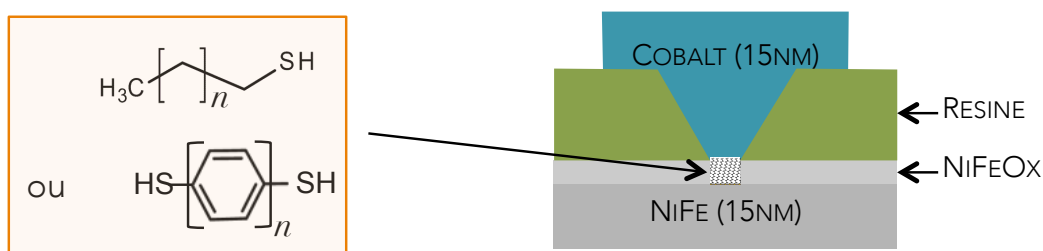


FIGURE 1.22: Structure des jonctions tunnel magnétiques verticales réalisées durant la thèse.

Les étapes expérimentales de fabrication des échantillons sont présentées dans les chapitres 2 (formation de SAMs sur un substrat de permalloy) et 3 (fabrication de jonctions de petites tailles par lithographie). Enfin, les chapitres 4 et 5 exposent les résultats obtenus sur ces jonctions.

Chapitre 2

Greffage des molécules et caractérisations

Sommaire

2.1	Greffage des molécules	30
2.1.1	Cas particulier des substrats de NiFe et Co : gravure chimique de l'oxyde	30
2.1.2	Molécules utilisées, spécificité du groupe d'accroche	31
2.1.3	Procédé de dépôt	32
2.2	Caractérisation du greffage des alcanes-thiols sur le permalloy	33
2.2.1	Mesure d'angle de goutte	33
2.2.2	Rugosité	34
2.2.3	Analyse PEEM-XAS par rayonnement synchrotron	34

On cherche à réaliser des jonctions tunnel moléculaires à base de SAMs et d'électrodes ferromagnétiques. Il y a assez peu de bibliographie sur le greffage de molécules sur des matériaux ferromagnétiques. Une partie de ce travail de thèse a donc été la mise en place d'un procédé de greffage de molécules sur les substrats intéressants pour la spintronique : permalloy et cobalt.

Les substrats de permalloy et cobalt sont obtenus par pulvérisation cathodique sur un bâti Plassys MP 9000. Le dépôt est fait sur des wafers 2 pouces de Si/SiO₂ commerciaux. Les couches, d'une épaisseur de 15nm, sont déposées sous une pression d'argon de $2,5 \times 10^{-3} mbar$. Après le dépôt sous vide, les substrats sont sortis à l'air et stockés en boîte à azote. Les couches de NiFe et Co sont donc oxydées en surface (sur une épaisseur d'environ 2 – 3nm).

La première partie de ce chapitre présente le protocole mis en place pour le greffage des molécules. Comme la lithographie se fait nécessairement à l'air, les substrats ferromagnétiques ne peuvent pas être protégés de l'oxydation lors de la réalisation des échantillons. Une méthode de gravure chimique de l'oxyde de surface a ainsi été mise en place spécifiquement pour ces substrats.

Les différentes molécules utilisées et le protocole expérimental de greffage sont ensuite présentés.

La seconde partie du chapitre présente les caractérisations réalisées sur les SAMs formées par des alcanes-thiols sur le permalloy ; cette structure ayant été la plus étudiée durant la thèse.

2.1 Greffage des molécules

Lorsque les substrats ou les molécules sont sensibles à l'oxydation, le greffage des molécules se fait en boîte à gants (boîte à gants Jacomex, $O_2 < 1ppm$, $H_2O < 1ppm$). Les solvants utilisés sont achetés anhydres et dégazés pour évacuer toute trace d'oxygène. Le dégazage est fait dans la boîte à gants en faisant buller du N_2 pendant quelques minutes.

Le principal solvant utilisé est l'éthanol. Les différentes molécules greffées, leur état physique ainsi que leur provenance sont listées dans le tableau 2.1.

Molécule	État physique	Provenance
Alcane thiol $n < 16$	Liquide	Sigma Aldrich, 99%
Alcane thiol $n \geq 16$	Solide	Sigma Aldrich, 99%
Thiol aromatique	Solide	Sigma Aldrich, 99%
Diaryléthène soufré	Solide	Synthèse

TABLE 2.1: Liste des molécules greffées.

La formation de SAM est très sensible à la présence d'impuretés, qui peuvent s'adsorber en surface de l'échantillon, et ainsi empêcher la formation et l'organisation de la monocouche moléculaire. Il est alors crucial de travailler dans les conditions les plus propres possible. La verrerie utilisée pour le greffage est donc nettoyée avec une solution de piranha (mélange H_2SO_4 : H_2O_2 en proportion 2 : 1) : la verrerie trempe dans la solution environ une nuit. Elle est rincée à l'eau distillée et laissée à l'étuve jusqu'à son utilisation pour éviter toutes traces d'eau.

2.1.1 Cas particulier des substrats de NiFe et Co : gravure chimique de l'oxyde

Les substrats sont en contact avec l'air à la sortie du bâti de pulvérisation et pendant la lithographie. Les métaux ferromagnétiques (Co et NiFe ici) forment alors un oxyde en surface (environ $2nm$ d'oxyde natif). Les différents recuits effectués pendant la lithographie participent également à la croissance de cet oxyde. La surface telle quelle n'a alors plus ses propriétés ferromagnétiques : la surface perd sa polarisation en spin, ce qui la rend fort inutile en tant qu'électrode dans une jonction tunnel magnétique

Afin de retrouver une "bonne" électrode ferromagnétique, il est donc nécessaire d'enlever l'oxyde de surface.

À partir de cette étape, les échantillons sont entrés en boîte à gants pour empêcher la réoxydation du métal.

La gravure de l'oxyde se fait à partir d'acide glycolique (figure 2.1(a)). Cette molécule, connue pour ses propriétés anti-oxydantes, est notamment présente de façon naturelle dans la betterave ou le raisin. Ici, elle sera simplement commandée anhydre chez Sigma Aldrich.

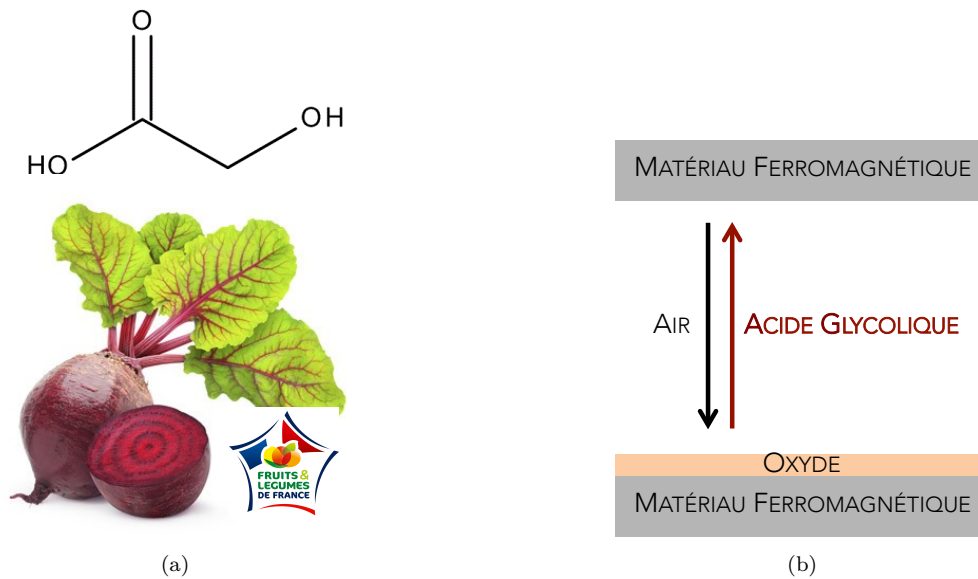


FIGURE 2.1: 2.1(a) : molécule d'acide glycolique, présente naturellement dans la betterave, 2.1(b) : processus d'oxydation et de gravure chimique de l'oxyde de cobalt

Le protocole de gravure chimique a été développé en collaboration avec l'ICMOL à València ([42]). L'acide glycolique (sous forme de poudre blanche) est mis en solution dans l'éthanol (10% massique d'acide glycolique, soit environ 200mg dans 2mL d'éthanol). Après avoir été rincé à l'éthanol, l'échantillon est plongé dans la solution pendant 5 min. L'acide glycolique dissout l'oxyde présent en surface mais n'attaque pas le métal (2.1(b)). L'échantillon est ensuite rincé à l'éthanol et séché par un jet de N_2 . La surface est alors débarrassée de son oxyde et prête à être fonctionnalisée.

2.1.2 Molécules utilisées, spécificité du groupe d'accroche

Les molécules sont déposées selon le procédé de mono-couches auto-assemblées (SAM pour Self Assembled Monolayer en anglais). L'accroche des molécules et leur organisation sur la surface se font de manière spontanée : il y a une réaction chimique entre le groupe d'accroche de la molécule et le substrat qui permet la liaison. Ensuite les interactions faibles entre deux molécules permettent leur organisation sur la surface (figure 2.2). Au niveau expérimental, la molécule à greffer est mise en solution, solution dans laquelle est plongé le substrat.

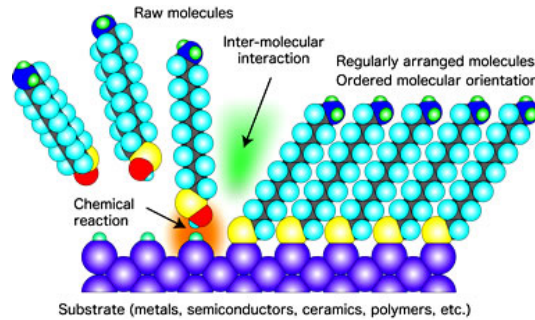


FIGURE 2.2: Auto-assemblage de molécules sur une surface.

La molécule doit ainsi posséder un groupe d'accroche spécifique au substrat utilisé : la terminaison -SH (thiol) est particulièrement adaptée pour les substrats métalliques. De nombreux groupes ont en effet étudié la formation de SAMs à partir de thiols sur l'or, l'argent, le cuivre ([43], [44]) et quelques travaux ont été faits sur du cobalt ([33], [45]) ou du nickel ([31], [46]). Dans ce cas, il y a réaction entre le soufre de la molécule et le métal en surface et formation d'une liaison covalente S-Métal, liaison de forte énergie ($\approx 50\text{kcal/mol}$ pour la liaison S-Au, [47]). Dans le cas de surfaces d'oxydes, le groupe terminal de choix serait plutôt un acide phosphonique (-PO(OH)₂).

La chaîne de la molécule amène une fonction dans la barrière. Elle n'influe pas directement le greffage chimique au substrat mais peut avoir un effet sur le temps de greffage, la qualité, la compacité de la couche. En effet l'arrangement des molécules dépend beaucoup des interactions faibles entre les chaînes. Aussi, si ces chaînes présentent un encombrement fort, la couche formée est moins compacte ([48]).

2.1.3 Procédé de dépôt

Expérimentalement, pour greffer les thiols sur les substrats ferromagnétiques, le protocole ci-dessous est réalisé. À cause de l'oxydation des substrats à l'air, la manipulation est réalisée dans la boîte à gants. Lorsque les surfaces à greffer sont des surfaces ayant été en contact avec l'air (les échantillons lithographiés par exemple), l'étape de gravure chimique de l'oxyde décrite en section 2.1.1 est effectuée juste avant.

Le procédé de greffage des molécules est décrit ici avec le NiFe en substrat, mais est le même avec le Co.

- La molécule est mise en solution dans l'éthanol anhydre dégazé. La concentration de la solution obtenue est de $10^{-3}M$.
- Environ $2mL$ de cette solution sont prélevés et filtrés puis transvasés dans un bécher préalablement lavé avec une solution de piranha et séché.
- Environ $200mg$ d'acide glycolique y sont dissous, afin d'éviter la ré-oxydation du substrat pendant le temps du greffage.
- La surface de permalloy est plongée dans la solution, et laissée à réagir durant une nuit.
- Le lendemain, l'échantillon est sorti, rincé à l'éthanol et séché par un jet de N_2 .

2.2 Caractérisation du greffage des alcanes-thiols sur le permalloy

Plusieurs moyens ont été mis en place pour valider le procédé de greffage. En particulier, il s'agit de vérifier l'état de surface du substrat après le traitement à l'acide glycolique et de confirmer la présence d'une monocouche de molécules après le greffage.

Pour cela, les échantillons pour analyses sont réalisés en "pleine plaque" (grande surface, environ $5 \times 5 \text{ mm}^2$). Les caractérisations présentées sont pour la plupart faites sur un échantillon typique de permalloy où une couche de thiols est greffée ($\text{NiFe}/\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$ ici, que l'on appellera pour simplifier $\text{NiFe}/\text{C16} - \text{S}$).

2.2.1 Mesure d'angle de goutte

La mesure d'angle de goutte est une méthode standard rapide et bien connue pour vérifier la présence d'une SAM sur une surface métallique ([43], [44]). La mesure est faite avec une goutte d'eau d'environ $10 \mu\text{L}$. Cette caractérisation est possible du fait du caractère hydrophobe de la molécule greffée : si la molécule est greffée et que la monocouche est bien organisée, l'échantillon est terminé par des groupements CH_3 (figure 2.3(a)) qui créent une surface hydrophobe. L'angle de goutte obtenu sur une telle surface est connu comme étant proche de 110° ([33], [45])

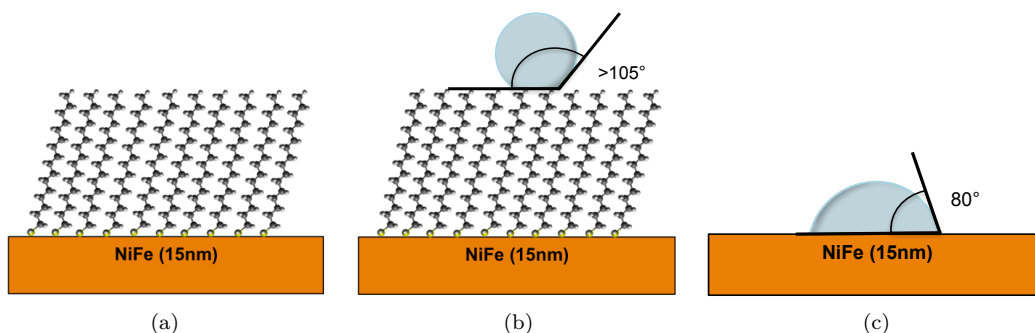


FIGURE 2.3: 2.3(a) : structure de l'échantillon après greffage : la surface est terminée par des groupements hydrophobes CH_3 . 2.3(b) : angle de goutte mesuré sur une monocouche terminée par des CH_3 . 2.3(c) : angle de goutte mesuré sur la surface de permalloy de référence.

Mesurer un angle de goutte élevé ($> 105^\circ$) sur les alcanes thiols est donc une bonne indication de la qualité de la monocouche. Sur les échantillons greffés (permalloy traité à l'acide glycolique et laissé une nuit dans la solution contenant les molécules), l'angle de goutte mesuré est d'environ 105° , quelle que soit la longueur de la chaîne (de 14 à 18 carbones). Sur un échantillon de référence (surface de permalloy, traitée à l'acide glycolique et plongée dans de l'éthanol pur), l'angle mesuré est proche de 80° .

Il faut remarquer ici que cette méthode de caractérisation ne peut être utilisée que dans le cas des groupements terminaux hydrophobes CH_3 . Lorsque les molécules greffées sont terminées par d'autres groupements (par exemple un $-\text{SH}$ dans le cas des terphényldithiols du chapitre 5), l'angle mesuré est compris entre 70° et 90° . Ces valeurs étant proches de celles obtenues sur le substrat de référence, elles ne permettent pas de conclure quant à la qualité du greffage.

2.2.2 Rugosité

Il est important d'avoir une faible rugosité de l'électrode inférieure pour fabriquer les nano-jonctions. Une interface trop rugueuse augmenterait fortement la probabilité que la jonction soit court-circuitée.

Les images AFM en mode tapping de la figure 2.4 montrent une surface de cobalt avant et après le traitement à l'acide glycolique et greffage. Sur l'image de gauche (avant le traitement), l'échantillon a été mis à l'air à la sortie du bâti de dépôt : il présente donc l'oxyde natif de cobalt. Sur l'image de droite, l'échantillon présentant l'oxyde a été traité à l'acide glycolique dans la boîte à gants puis des molécules d'alcane-thiol ont été greffées selon le procédé décrit plus haut. Les mesures AFM sont faites à l'air.

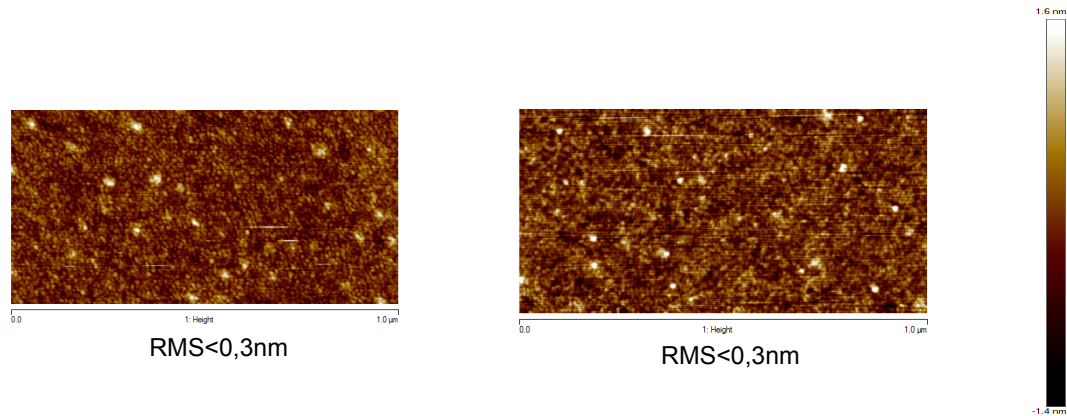


FIGURE 2.4: Images AFM de la surface de cobalt et son oxyde natif à gauche et de la surface après gravure de l'oxyde et greffage d'alcane-thiols à droite.

La topographie des deux échantillons est sensiblement la même : la rugosité RMS mesurée est inférieure à $0,3\text{nm}$ dans les deux cas pour une épaisseur de cobalt d'environ 15nm . Le traitement à l'acide glycolique n'augmente donc pas la rugosité de la surface, ce qui permet de conclure que la gravure chimique de l'oxyde se fait de manière uniforme.

De plus, sur l'échantillon de droite une couche de molécules a été greffée après que l'oxyde ait été enlevé. Le scan AFM de cette surface ne révèle pas de trous ou d'agrégats, ce qui laisse penser que la couche d'alcane recouvre uniformément le métal.

2.2.3 Analyse PEEM-XAS par rayonnement synchrotron

Des mesures au synchrotron ALBA en Espagne ont été faites sur la ligne CIRCE. Cette ligne permet d'effectuer des mesures d'absorption ou photoémission de rayons X (énergies accessibles de 100 à 2000 eV) et est couplée avec un microscope électronique à photoémission (PEEM). On a donc accès à une cartographie de l'absorption X sur l'échantillon. En utilisant un faisceau X polarisé, des informations sur les domaines magnétiques peuvent être obtenues. Un champ magnétique peut être appliqué sur les échantillons mais les mesures se font à champ nul.

L'échantillon mesuré est une surface de permalloy, traitée à l'acide glycolique, où ont été greffées des molécules d'hexadécane-thiol $C16 - S$. Il est recouvert de 2nm de cobalt et 2nm d'aluminium déposés par pulvérisation (figure 2.5) : le cobalt pour obtenir la même structure que sur les jonctions tunnel mesurées, et l'aluminium pour protéger l'empilement de l'oxydation

2.2. Caractérisation du greffage des alcanes-thiols sur le permalloy

lors du transport et du transfert dans le bâti d'analyse. Les couches de cobalt et aluminium sont choisies assez fines pour permettre de collecter un maximum de photo-électrons mais sont tout de même continues pour empêcher la diffusion d'oxygène. La taille de l'échantillon est d'environ $5 \times 5 \text{ mm}^2$.

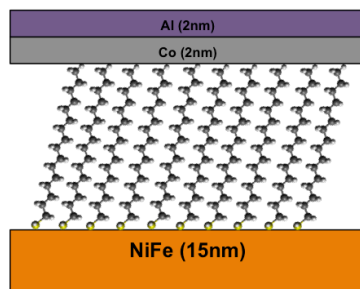


FIGURE 2.5: Structure de l'échantillon mesuré en PEEM-XAS.

Après fabrication, l'échantillon est scellé sous azote sans passage à l'air. Par précaution, il est stocké en boîte à gants et transféré dans le bâti d'analyse sous azote.

Un premier run de mesure en XMCD-PEEM permet d'étudier le couplage entre les deux électrodes ferromagnétiques. Il s'agit d'enregistrer une image d'absorption X aux seuils de l'un des atomes magnétiques (Co, Ni ou Fe) pour chacune des deux polarisations circulaires du faisceau. La différence entre les deux donne une image XMCD. On a alors une cartographie du magnétisme sur la surface. Les images ci-dessous sont obtenues après saturation des électrodes : on applique un champ sur l'échantillon de 7 mT puis on diminue ce champ doucement pour retourner une des électrodes. Après désaimantation, on observe une paroi de domaine dans le champ de vision de la caméra. Les images présentées en figure 2.6 montrent le dichroïsme mesuré aux seuils L_3 du cobalt, fer et nickel. Elles ont été enregistrées l'une après l'autre, sans variation de champs magnétique. On observe ainsi deux zones : celle où l'aimantation de l'électrode s'est retournée et celle où elle ne l'est pas encore.

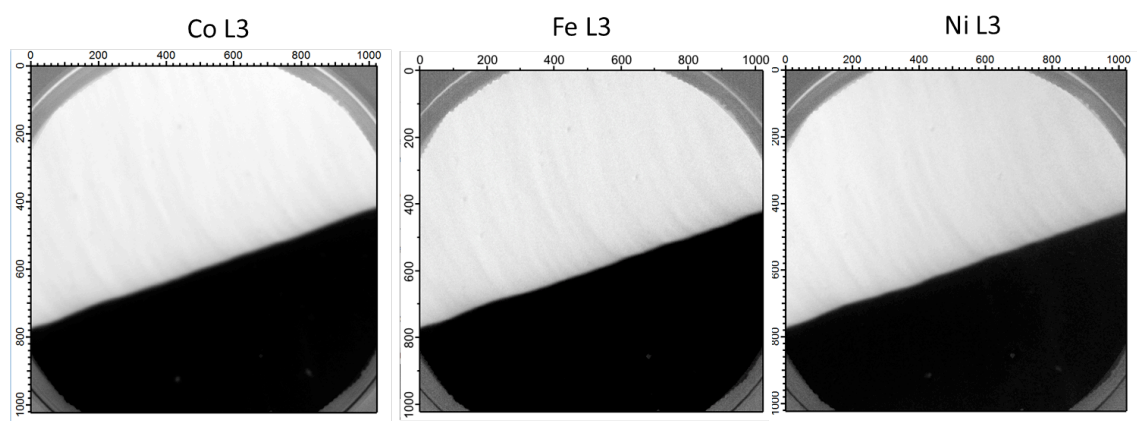


FIGURE 2.6: Images obtenues en PEEM-XMCD aux seuils L_3 du Co, Fe et Ni après saturation puis désaimantation.

Les trois images sont prises au même endroit sur l'échantillon. La position de la paroi de domaine ne change pas d'une image à l'autre : les deux électrodes semblent couplées magnétiquement et se retournent en même temps.

Ce point est confirmé par une mesure au SQUID réalisée à 30K. La figure 2.7 présente la courbe d'aimantation en fonction du champs magnétique obtenue.

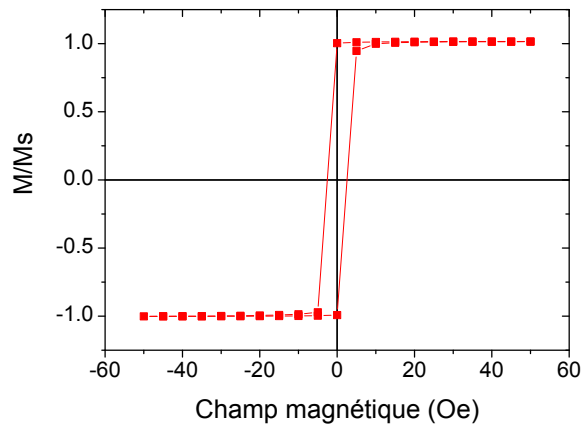


FIGURE 2.7: Cycle d'hystérèse mesuré au SQUID à 30K sur l'échantillon NiFe/C16 – S/Co/Al. La valeur du champ coercitif est inférieure à 10Oe

La courbe présente un retournement en une seule étape, autour de 10 Oe, et confirme le couplage magnétique des deux électrodes.

Cela ne semble pas aberrant étant donné qu'il s'agit d'un échantillon "pleine plaque" dont la surface est d'environ $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Sur une aire aussi grande, il est certain que du cobalt de l'électrode supérieure diffuse dans la couche de molécules jusqu'au permalloy. Ici on mesure donc un champ coercitif correspondant à une bicouche métallique *permalloy/cobalt*.

La deuxième série de mesures effectuée vise à déterminer l'influence du greffage sur la surface du permalloy. L'idée principale est la validation du procédé de nettoyage et de greffage sur la surface. En effet, il faut s'assurer de l'absence d'oxyde de permalloy à l'interface permalloy/SAM pour être sûr de mesurer une interface métal/molécule dans nos jonctions (de l'oxyde pourrait rester après l'étape de gravure à l'acide glycolique ou être reformé lors du greffage en solution ou lors des transferts entre bâtis).

Des spectres d'absorption X (XAS) ont été enregistrés aux énergies du fer et du nickel en collectant les photo-électrons issus de la surface, pour les deux polarisations circulaires du faisceau. Les conditions de mesure ont été choisies pour être le plus sensible possible à la surface du permalloy. Les photo-électrons d'énergie cinétique située autour de 50 eV sont ceux dont le libre parcours moyen est le plus faible (figure 2.8) donc ceux que l'on arrive à collecter sont ceux qui viennent des couches les moins profondes de l'échantillon.

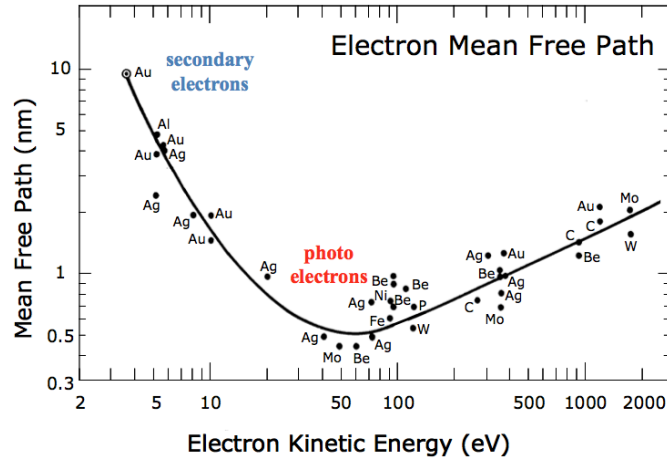


FIGURE 2.8: Libre parcours moyen des photo-électrons émis après absorption X en fonction de leur énergie cinétique.

Dans le cas présent, comme le signal à 50eV était trop faible, les spectres ont été enregistrés pour une énergie de détection de 20eV (usuellement, c'est plutôt 2eV qui est utilisée). On sonde bien ici les couches les plus superficielles de l'empilement : les photo-électrons dont l'énergie est autour de 20eV proviennent des 3 premiers nm de surface (environ 3 fois le libre parcours moyen qui vaut $\approx 1\text{nm}$ à cette énergie).

La figure 2.9 présente les spectres obtenus aux seuils du fer et du nickel à champ nul. La courbe noire est l'absorption mesurée pour la polarisation circulaire droite ; la rouge pour la circulaire gauche.

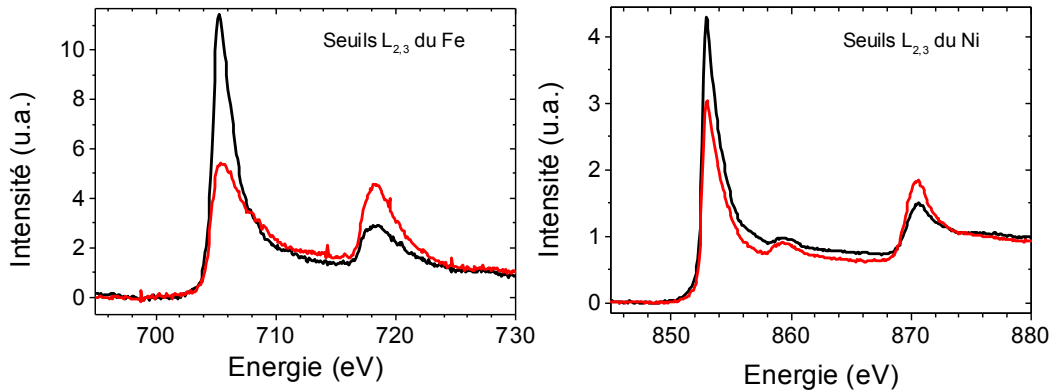


FIGURE 2.9: Spectres d'absorption X mesurés aux seuils du nickel et fer. La courbe noire (resp. rouge) est obtenue en lumière polarisée droite (resp. gauche)

En premier lieu, il faut remarquer la différence d'absorption obtenue pour les deux polarisations de la lumière (le dichroïsme), qui prouve que la surface de l'échantillon est ferromagnétique à température ambiante. Cependant, les spectres ne permettent pas de calculer avec précision les moments de spin et d'orbites des différents éléments, à cause d'un fond d'absorption différent entre les deux polarisations. Ensuite, les spectres obtenus ne présentent pas de structures fines

caractéristiques de la présence de nickel ou de fer sous forme oxydées. Notons ici que la sensibilité de l'expérience est suffisante pour détecter un oxyde à l'interface : des spectres ont été enregistrés sur un échantillon Co/SAM réalisé en boîte à gants qui n'a pas eu de contact avec l'air et l'oxyde de cobalt y est clairement visible. Le graphe de la figure 2.10 présente un spectre obtenu sur l'échantillon (courbe noire), comparé à un spectre de cobalt métallique (courbe rouge). Pour plus de clarté, c'est l'isotrope (moyenne des deux spectres obtenus avec les deux polarisations) qui est représenté.

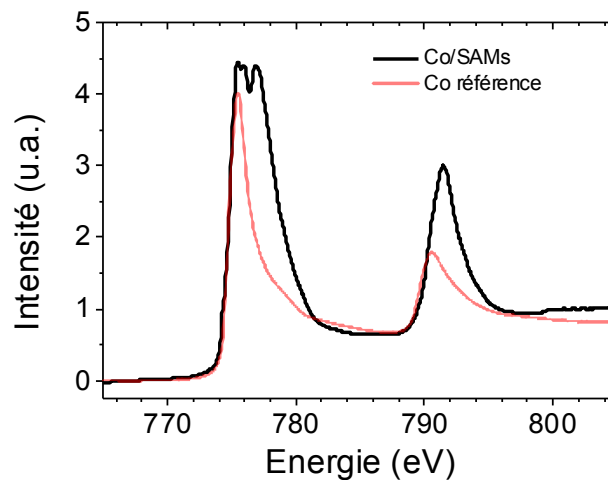


FIGURE 2.10: Spectre d'absorption X mesuré au seuil du cobalt sur un échantillon Co/SAM n'ayant pas eu de contact avec l'air. Le spectre d'un échantillon de cobalt métallique a été ajouté (courbe rouge).

Sur le spectre du cobalt de la figure 2.10, on distingue clairement des structures fines au seuil L_3 (776eV) sur l'échantillon Co/SAM (courbe noire). Le spectre de référence obtenu sur du cobalt métallique (courbe rose sur le graphe) ne présente pas cette structure fine. Ici l'échantillon n'est pas oxydé volontairement (pas de contact direct avec l'air), l'oxyde en surface est donc présent en faible quantité et est cependant bien visible sur le spectre. Il semble alors raisonnable de penser que l'expérience est assez précise pour détecter la présence d'un éventuel oxyde sur l'échantillon d'intérêt NiFe/SAM/Co/Al.

Les spectres de la figure 2.9 ont été comparés à des spectres de référence obtenus au synchrotron SOLEIL sur une couche de permalloy oxydée en surface et d'une couche de permalloy métallique (recouverte avec 3nm d'aluminium). La figure 2.11 montre les spectres obtenus aux seuils du fer et du nickel. Les spectres de notre échantillon y sont ajoutés en noir. Pour faciliter la lecture, seules les courbes isotropes sont représentées.

2.2. Caractérisation du greffage des alcanes-thiols sur le permalloy

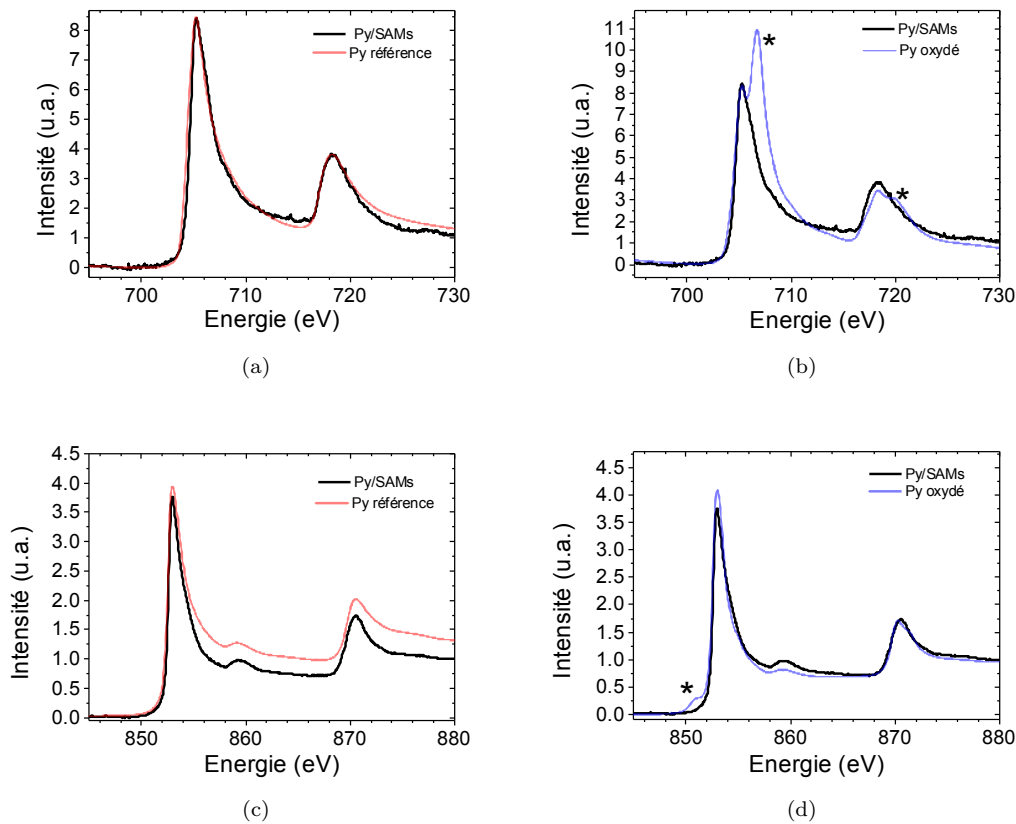


FIGURE 2.11: Spectres d'absorption X mesurés aux seuils du fer et du nickel sur la ligne DEIMOS à SOLEIL comparés aux spectres obtenus sur notre échantillon à ALBA. 2.11(a) et 2.11(c) : en rouge les spectres obtenus sur un échantillon NiFe/Al non oxydé, en noir les spectres de notre échantillon. 2.11(b) et 2.11(d) : en bleu, les spectres obtenus sur une couche NiFe oxydée en surface et en noir, les spectres de notre échantillon. Les étoiles bleues désignent les multiplets caractéristiques d'un état oxydé du fer et du nickel.

Si l'on compare la forme des spectres obtenus sur l'échantillon et sur les références, il apparaît de façon claire que le fer et le nickel détectés sont sous forme métallique et non oxydée. En effet, dans le cas d'un métal présentant un degré d'oxydation différent de 0, les pics caractéristiques se présentent sous forme de multiplets ("splitting"), visibles sur les spectres bleus des figures 2.11(b) et 2.11(d) (indiqués par une étoile).

Le procédé de gravure de l'oxyde de permalloy permet donc bien de retrouver une surface métallique ayant les bonnes propriétés magnétiques. Le greffage des molécules par voie liquide n'introduit pas de ré-oxydation du substrat. Il faut noter que la couche de cobalt jouant ici le rôle de l'électrode supérieure ne présente pas de traces d'oxyde non plus (spectre présenté en figure 2.12). En effet il aurait été possible que de l'oxyde présent à l'interface soit "pompé" par la couche de cobalt.

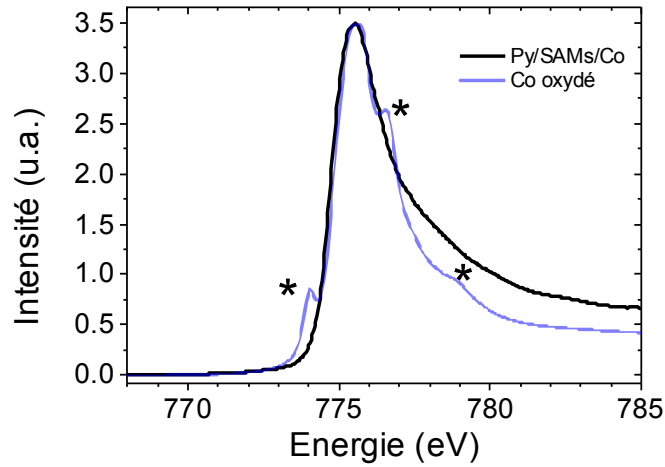


FIGURE 2.12: Isotropes des spectres d'absorption X mesurés aux seuils $L_{2,3}$ du cobalt : en noir, la mesure sur l'échantillon et en bleu, un spectre issu d'une surface de cobalt partiellement oxydée.

Pour résumer, ces caractérisations ont permis de mettre en évidence :

- la bonne organisation des molécules sur la surface
- la faible rugosité du substrat après traitement à l'acide glycolique et greffage
- le caractère ferromagnétique du permalloy après ce traitement
- l'absence d'oxyde de permalloy et de cobalt dans la jonction

Finalement, un protocole expérimental de greffage de molécules sur des métaux ferromagnétiques à température ambiante a donc été mis en place. Il permet de conserver les propriétés magnétiques en surface des métaux utilisés comme électrodes. Les différentes caractérisations effectuées confirment la qualité de la surface des électrodes et de la monocouche auto-assemblée.

Maintenant, la deuxième étape de fabrication peut être envisagée puisque afin d'obtenir un signal de magnéto-résistance avec ce système, il faut être capable de définir des jonctions. Le chapitre suivant présente le travail de lithographie développé pour obtenir des jonctions verticales dont l'aire est assez faible pour limiter le nombre d'échantillons court-circuités.

Chapitre 3

Fabrication des jonctions moléculaires

Sommaire

3.1	Procédé de lithographie pour obtenir des jonctions d'aires nanométriques . .	43
3.1.1	Enrésinement	43
3.1.2	Optimisation des paramètres d'insolation en lithographie laser	44
3.1.3	Lithographie sur un "vrai" échantillon	48
3.2	Récupération de la surface et greffage des molécules	49
3.3	Dépôt de l'électrode supérieure et câblage	50

L'objectif ici est de réaliser des vannes de spin moléculaires verticales : métal ferromagnétique /molécules /métal ferromagnétique (figure 3.1(a)).

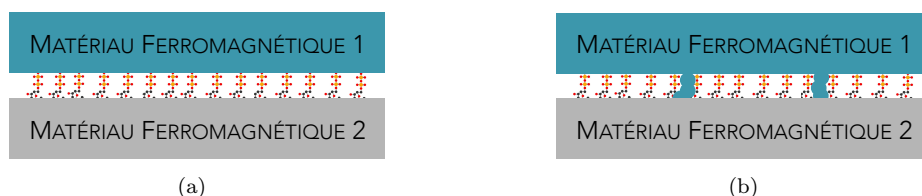


FIGURE 3.1: Schéma simplifié de la structure d'une vanne de spin avec une barrière moléculaire (3.1(a)). Vanne de spin court-circuitée (3.1(b)).

L'une des principales difficultés pour la fabrication de telles jonctions est d'éviter la présence de court-circuits au travers de la couche de molécules (figure 3.1(b)). En effet dans nos dispositifs, la barrière représente une seule monocouche moléculaire dont l'épaisseur varie de 1 nm à quelques nm. Selon la molécule utilisée, les couches obtenues sont plus ou moins compactes (très compacte dans le cas de chaîne alcanes, beaucoup moins si les molécules utilisées ont un encombrement stérique important). Le risque est alors que du métal pénètre dans la barrière lors du dépôt de l'électrode supérieure. Si le métal traverse la couche de molécule et atteint l'électrode inférieure, la jonction est court-circuitée.

Une façon de diminuer la probabilité d'avoir des court-circuits est de réduire l'aire de la jonction. La première étape de fabrication des dispositifs est donc l'ouverture de petites aires par lithographie.

Ensuite, il faut greffer les molécules au fond de ces trous, en suivant le protocole décrit en 2.1.3 en ayant, dans le cas du substrat de permalloy, préalablement enlever l'oxyde de surface (2.1.1).

Enfin, il faut déposer l'électrode supérieure de cobalt, soit par pulvérisation, soit par évaporation e-beam. L'échantillon est transféré sans passage à l'air. La toute dernière étape de fabrication consiste à masquer et graver cette électrode afin de séparer chacune des jonctions. La figure 3.2 résume les étapes de fabrication d'un dispositif. Elles sont détaillées dans ce qui suit.

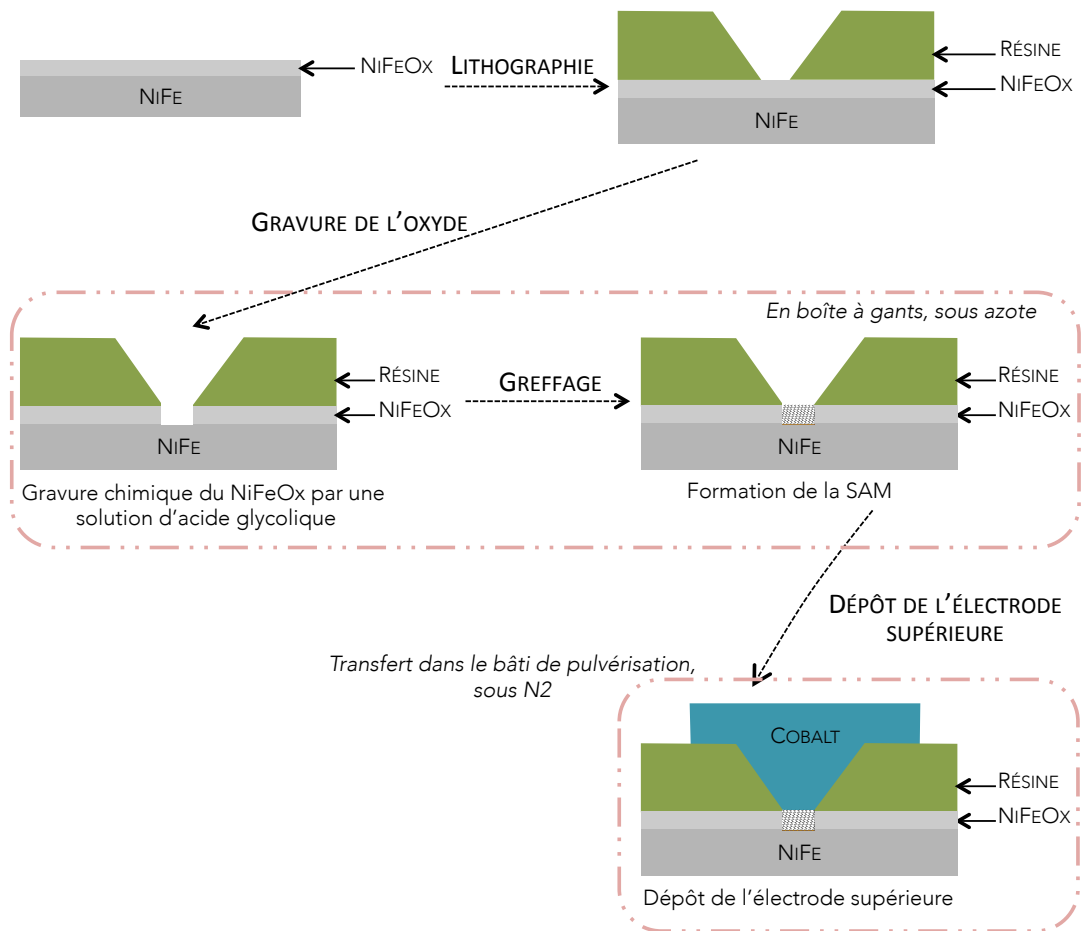


FIGURE 3.2: Résumé des étapes de fabrication des échantillons : lithographie, gravure chimique de l'oxyde et greffage des molécules (en boîte à gants), transfert sous atmosphère inerte et dépôt de l'électrode supérieure.

3.1 Procédé de lithographie pour obtenir des jonctions d'aires nanométriques

L'objectif ici est d'obtenir des ouvertures d'une aire assez petite (figure 3.3), compatible avec la réalisation de jonctions moléculaires. L'idée est donc d'obtenir la taille la plus petite possible. De plus, la lithographie doit être faite avec une résine qui ne se dissout pas dans les solvants utilisés pour greffer les molécules.

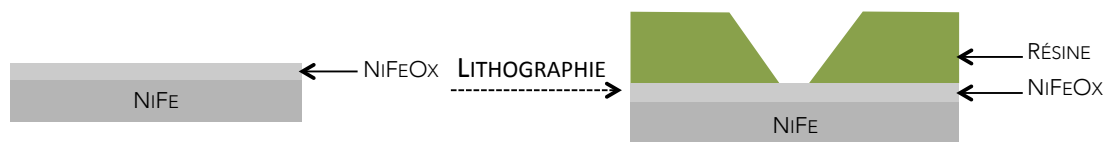


FIGURE 3.3: Vue de coupe de l'étape de lithographie.

Plusieurs équipements de lithographie sont à disposition au laboratoire : optique classique (utilisation d'un masque en dur), électronique et plus récemment optique laser (le masque est directement dessiné par le faisceau laser). La lithographie électronique offre la meilleure résolution mais les résines utilisées sont la plupart du temps solubles dans l'éthanol, qui est le principal solvant utilisé pour le greffage des molécules. La lithographie optique classique offre peu de flexibilité puisqu'elle nécessite la fabrication d'un nouveau masque à chaque changement de motif.

Comme présenté dans le paragraphe 1.3.1, les jonctions à base de SAMs précédemment fabriquées au laboratoire étaient définies par une technique de nano-indentation performante mais assez longue et compliquée. Cette difficulté de mise en oeuvre, couplée au fait que la tenue de notre résine à un plasma d'oxygène est assez aléatoire a conduit au développement d'un nouveau procédé en lithographie laser. Le modèle de l'équipement utilisé est un système Dilase 650 de chez KLOÉ, avec une source laser à 375nm .

On s'intéresse alors à chercher les paramètres d'insolation laser qui permettent d'avoir la taille de trous la plus petite possible, tout en restant reproductible.

3.1.1 Enrésinement

La lithographie est faite en salle blanche. Les substrats (NiFe et son oxyde natif, Au) sont découpés à la taille des puces de mesure (1 cm^2).

Avant enrésinement ils sont nettoyés dans des bains successifs d'acétone, isopropanol et eau dé-ionisée, avec si besoins ultrasons.

Ils sont enrésinés avec de la résine Shipley s1805. Il s'agit d'une résine positive, photosensible dans l'UV. Des travaux menés au laboratoire ont montré qu'elle était la plus adaptée pour obtenir à la fois une bonne résolution de lithographie et une bonne résistance aux solvants utilisés pour le dépôt des molécules.

La résine est spin-coatée sur le substrat puis recuite 1 min à 90°C suivi d'1 min à 130°C . Le premier recuit est le recuit classique pour évaporer le solvant. Le second à 130°C permet de commencer à durcir la résine pour la rendre moins sensible à l'insolation et donc diminuer la taille des ouvertures finales. L'échantillon est ensuite insolé (la section suivante détaille les paramètres utilisés) et développé dans un mélange MicropositConcentrate :EauDéIonisée 1 :1 pendant 2 min. Enfin, les recuits de durcissement sont réalisés : 1 min à 130°C , 1 min à 170°C et 1 dernière min à 200°C pour augmenter la tenue dans les solvants. L'épaisseur de la résine en fin de lithographie est alors d'environ 400 nm.

3.1.2 Optimisation des paramètres d'insolation en lithographie laser

L'équipement de lithographie du laboratoire possède 2 chemins optiques : l'un permet d'avoir un faisceau laser de $10\ \mu\text{m}$, l'autre de $0.5\ \mu\text{m}$. La taille visée pour les nanojonctions étant dans la centaine de nanomètres, l'optimisation se fait avec la ligne $0.5\ \mu\text{m}$.

Les paramètres clés pour optimiser l'insolation afin d'ouvrir des trous sont les suivants :

- La puissance du laser, en % de la puissance maximale ($15\ \mu\text{W}$)
- La vitesse de déplacement du laser (vitesse d'écriture)
- Le temps d'insolation (le temps pendant lequel le cache du faisceau est ouvert)

De manière concrète, le laser se déplace sur le substrat à la vitesse v , et le cache s'ouvre pendant le temps t pour insoler. Il n'y a pas d'arrêt du déplacement pour l'insolation. Le rapport $\frac{v}{t}$ est donc capital pour la forme de l'ouverture obtenue : un rapport $\frac{v}{t}$ trop faible conduit à une ouverture allongée (le déplacement effectué par le laser durant le temps où le cache est ouvert est trop grand : figure 3.4).

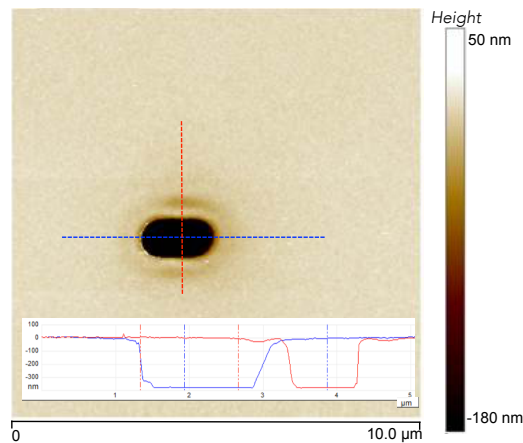


FIGURE 3.4: Ouverture laser où $\frac{v}{t}$ est trop petit (ici, $v = 1\text{mm/s}$ et $t = 1\text{s}$), le profil est obtenu par AFM.

Dans le cas des nanojonctions, il est nécessaire d'avoir des ouvertures petites, donc les temps d'insolation de la résine doivent être courts. En conséquence la vitesse d'écriture doit être faible. Afin d'avoir un compromis entre la qualité de la lithographie et le temps nécessaire à sa réalisation, la vitesse d'écriture est fixée à $v = 0.5\text{mm/s}$.

Des temps d'insolation de 0.06ms à 0.25ms ont été testés pour des puissances de 100%, 50% et 5%. La photo de la figure 3.5 prise au microscope optique montre les ouvertures après développement. À gauche les trous sont obtenus avec $P = 100\%$ et à droite pour $P = 50\%$; pour $P = 5\%$, les temps d'insolation utilisés ne suffisent pas à ouvrir la résine.

3.1. Procédé de lithographie pour obtenir des jonctions d'aires nanométriques

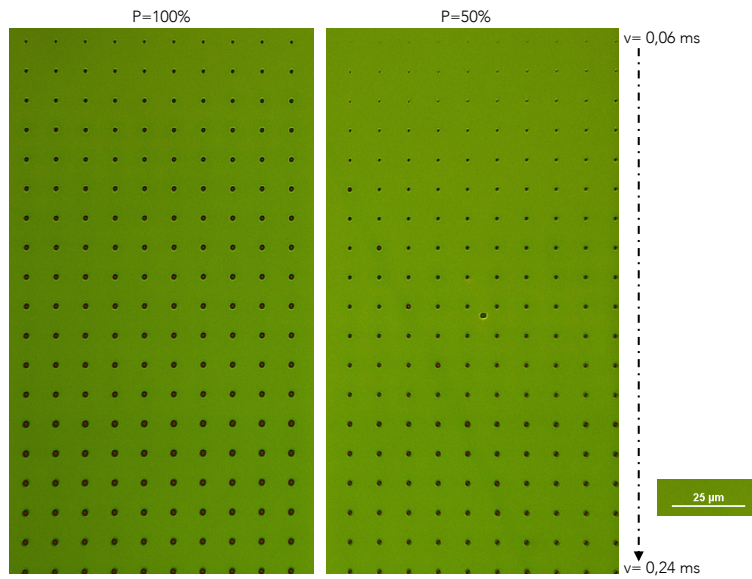


FIGURE 3.5: Photo prise au microscope optique des ouvertures après développement. A gauche pour une puissance $P = 100\%$, à droite pour $P = 50\%$. Les temps d'insolation vont de 0.06ms à 0.25ms de haut en bas.

Lors des recuits de durcissement (130°C et 170°C), la résine flue et l'aire des ouvertures diminue. C'est plutôt un avantage dans notre cas puisque cela diminue la taille des trous que l'on obtient. Après la minute à 170°C , la résine ne bouge plus et la taille des trous ne varie donc plus. La photo en figure 3.6 montre l'évolution d'une lithographie après les recuits.

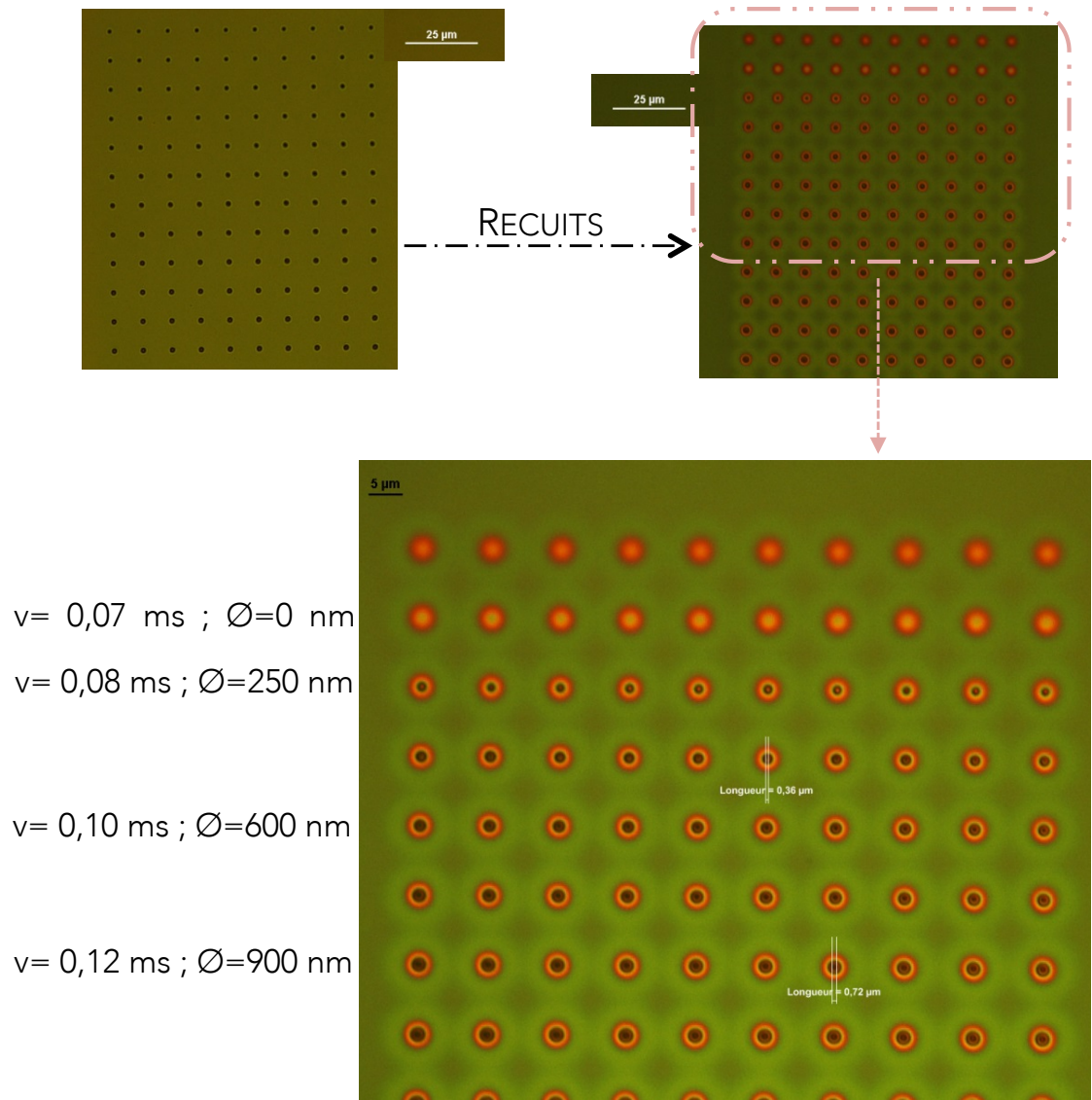


FIGURE 3.6: Photos prises au microscope optique montrant l'évolution des ouvertures dans la résine lors des recuits de durcissement. En haut à gauche, les ouvertures après le développement; elles se referment lors des recuits successifs à 130 °C et 170 °C (en haut à droite). La photo du bas est un zoom sur les plus petites ouvertures obtenues.

Les ouvertures les moins larges sont totalement rebouchées après les recuits. Lorsque la puissance du laser est de 100%, seuls les temps d'insolation très faibles ($< 0.08 \text{ ms}$) ne permettent pas d'ouvrir dans la résine. Pour $P = 50\%$, la gamme de taille obtenue est plus large, et les temps d'insolation nécessaires pour avoir des petites ouvertures ne sont pas trop faibles. En choisissant $P = 50\%$, les temps qui donnent des tailles convenables pour des jonctions moléculaires sont moins proches des limites de l'appareil et donc plus reproductibles. La taille des trous ainsi obtenus est mesurée par AFM et reportée dans le tableau 3.1.

3.1. Procédé de lithographie pour obtenir des jonctions d'aires nanométriques

Temps d'insolation (ms)	Diamètre du trou (nm)
0.17	1500
0.14	1000
0.12	900
0.10	600
0.09	400
0.08	250
0.07	0

TABLE 3.1: Diamètres des ouvertures en fin de lithographie mesurés par AFM. $P = 50\%$.

En plus de l'aire qui diminue, la forme des ouvertures change lors des recuits de durcissement. Le profil du trou, abrupt après développement (comme sur la figure 3.4) devient plus arrondi lorsque la résine flue. La figure 3.7 montre le profil d'un trou obtenu pour $P = 50\%$, $t = 0.08ms$ et $v = 0.5m/s$ mesuré en AFM après les recuits successifs. Avec ces paramètres le diamètre obtenu est d'environ 200 nm.

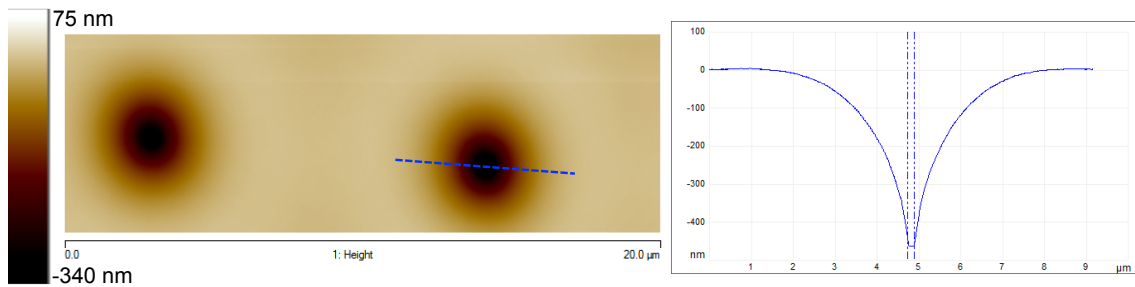


FIGURE 3.7: Image et profil obtenus par AFM d'une ouverture en fin de lithographie. $P = 50\%$, $t = 0.08ms$ et $v = 0.5m/s$. Le diamètre mesuré est d'environ 200 nm.

Un tel profil est préférable pour réaliser les nanojonctions puisqu'il réduit la probabilité de court-circuit sur les bords de la jonction lors du dépôt de l'électrode supérieure (le schéma de la figure 3.8 résume cette situation).

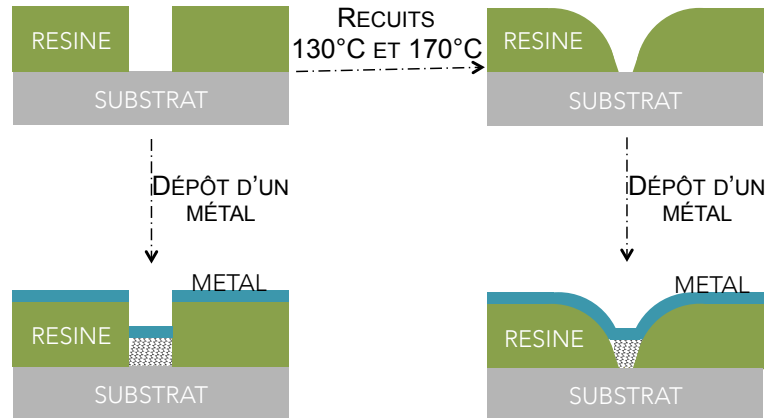


FIGURE 3.8: Schéma de l'évolution de la lithographie lors des recuits de durcissement. En haut : la résine flue et l'aire de l'ouverture diminue. Le profil du trou est "lissé". En bas : lorsqu'un métal est déposé sur le profil "lissé", il épouse plus facilement la géométrie de l'échantillon, réduisant les risques de court-circuit sur le bord de la jonction.

Finalement, la lithographie laser offre la possibilité d'obtenir des nanojonctions dont le diamètre descend jusqu'à 200 nm, impossible en lithographie optique et long en lithographie électronique. Les paramètres d'insolation ont été optimisés dans le cas de la résine Shipley s1805, résine qui est une des seules compatibles avec les solvants de greffage des molécules organiques. Le tableau 3.2 résume les bons paramètres trouvés et donc utilisés pour la fabrication des jonctions. Au niveau des temps d'insolation, ils sont variés volontairement sur l'échantillon afin d'obtenir une distribution d'aire de jonction.

Paramètre	Valeur
Résine	Shipley s1805
Recuits avant insolation	90°C 1 min, 130°C 1 min
Recuits après insolation	130°C 1 min, 170°C 1 min, 200°C 1 min
Développement	1 min dans Concentrate :EDI 1 :1
Ligne laser	0.5µm
Vitesse d'écriture	0.5mm/s
Puissance du faisceau	50%
Temps d'insolation	0.08ms à 0.17ms

TABLE 3.2: Paramètres de lithographie laser optimisés pour la fabrication des nanojonctions.

3.1.3 Lithographie sur un "vrai" échantillon

Pour plus d'aisance lors du câblage des échantillons (qui se fait essentiellement à la main), les jonctions sont ouvertes tous les 1 mm. Des marques de repérage sont aussi ouvertes : la jonction se situe au milieu de chacune de ces marques. La figure 3.9 montre un échantillon en fin de

3.2. Récupération de la surface et greffage des molécules

lithographie, ainsi qu'un zoom sur une ouverture. Il y a une quarantaine de trous utiles (sans ceux les plus au bord) par échantillon.

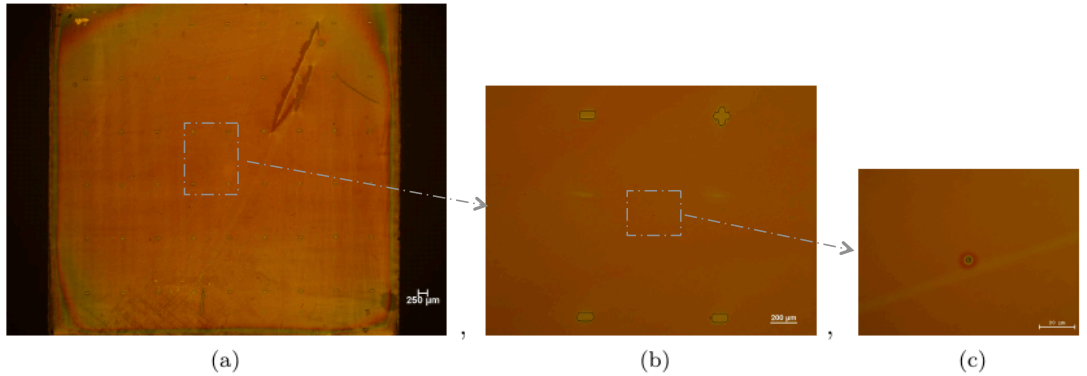


FIGURE 3.9: Photos prises au microscope optique : (a) : échantillon en fin de lithographie, (b) : ouverture pour la jonction au centre des marques, (c) : zoom sur l'ouverture.

Afin d'avoir une distribution de taille des jonctions sur un même échantillon, le temps d'insolation varie de $0.08ms$ à $0.17ms$. L'aire des jonctions obtenues est ainsi comprise entre $0.5\mu m^2$ et $1\mu m^2$.

À ce stade là, les échantillons sont stockés sous azote si besoin. Ils sont prêts pour l'étape suivante de greffage des molécules dans les trous ouverts.

3.2 Récupération de la surface et greffage des molécules

Le greffage dans les jonctions définies se fait selon le protocole détaillé au chapitre 2. Dans le cas du permalloy, il faut d'abord enlever la couche d'oxyde de la surface avec l'acide glycolique puis plonger le substrat dans la solution contenant les molécules à greffer. Ces deux étapes se font dans la boîte à gants pour éviter toute ré-oxydation de la surface. La figure 3.10 résume ces deux étapes.

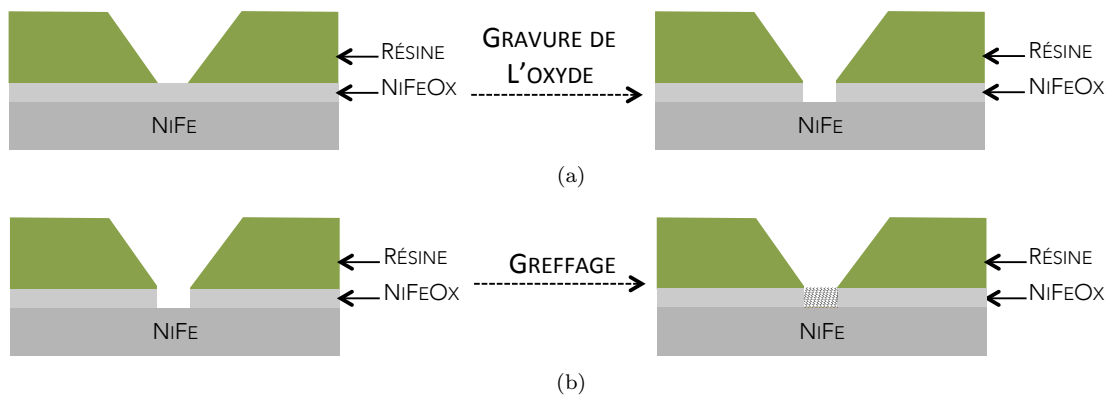


FIGURE 3.10: Résumé des étapes de gravure de l'oxyde (a) et de greffage des molécules (b) dans la jonction ouverte en lithographie laser.

Une fois greffés, les échantillons ne sont pas exposés à l'air, afin d'éviter une éventuelle diffusion d'oxygène à travers la couche de molécules. Une valise de transfert est utilisée pour les insérer dans le bâti de dépôt de l'électrode supérieure.

3.3 Dépôt de l'électrode supérieure et câblage

L'électrode supérieure consiste en 20 nm de cobalt, oxydé sur environ 2 nm. L'oxyde de cobalt est utilisé pour obtenir un couplage anti-ferromagnétique à l'interface Co/CoOx afin d'augmenter le champ coercitif de l'électrode supérieure à basse température et ainsi la découpler de l'électrode inférieure de permalloy. 80 nm d'or viennent terminer l'empilement (figure 3.11 gauche). Il faut ensuite délimiter chacune des jonctions pour les mesurer. Pour ce faire, un plot d'époxy Ag (pâte à base d'époxy qui devient conductrice lorsqu'elle sèche) est posée à la main sur les jonctions. La couche de Co/Au est ensuite gravée autour des plots par IBE (Ion Beam Etching) pour isoler chaque jonction (figure 3.11).

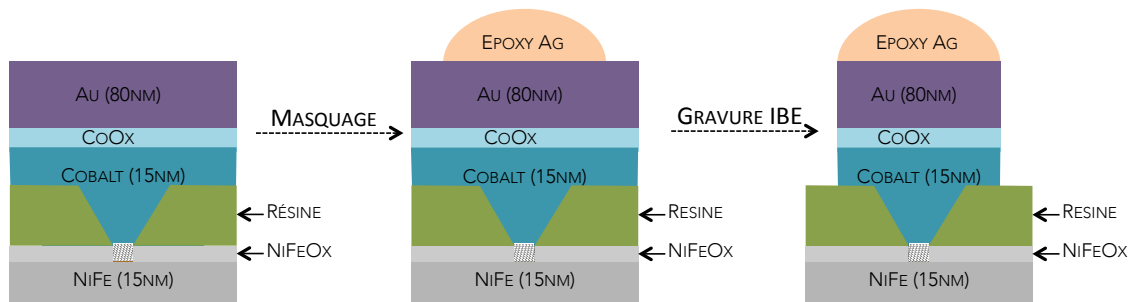


FIGURE 3.11: Schéma des étapes de masquage et gravure des jonctions. Gauche : après dépôt du Co, oxyde de Co et Au. Centre : après masquage à la main avec des plots d'époxy. Droite : à la fin, après la gravure

Enfin, l'échantillon est collé sur une puce de mesure et les jonctions y sont connectées. La figure 3.12 montre des photos prises au microscope d'un échantillon après masquage et gravure (3.12(a)) et une fois câblé (3.12(b)).

3.3. Dépôt de l'électrode supérieure et câblage

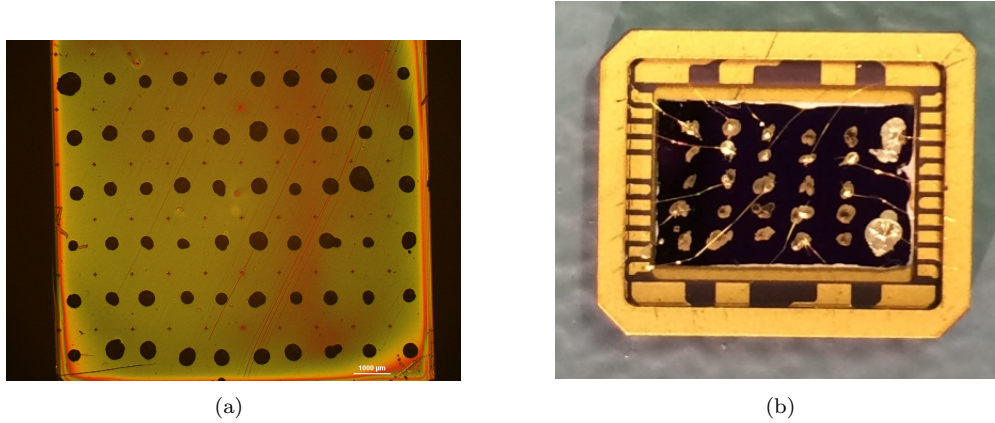


FIGURE 3.12: 3.12(a) : photo prise au microscope optique d'un échantillon après masquage à la main des jonctions et gravure IBE, 3.12(b) : échantillon collé sur une puce et câblé.

Pour résumer, le procédé de lithographie développé durant la thèse permet d'obtenir des aires de jonctions $< 1\mu m^2$. Le protocole de greffage moléculaire du chapitre 2 est compatible avec ces jonctions. L'utilisation d'une boîte à gants et les transferts entre bâtis sous atmosphère contrôlée assurent l'absence d'oxydation lors de la fabrication. Les étapes de gravure et câblage viennent terminer l'échantillon, désormais prêt pour les mesures !

Chapitre 4

Résultats de transport

Sommaire

4.1	Méthode de mesure	54
4.2	Caractérisation électrique	54
4.2.1	Résistances des jonctions	54
4.2.2	Caractéristiques Courant-Tension	60
4.3	Mesures de magnétorésistance à température ambiante : généralités	61
4.4	Cas principal : magnétorésistance positive	63
4.4.1	Caractérisation tunnel	63
4.4.2	Exemples de courbes de magnétorésistance obtenues	68
4.4.3	Évolution de la magnétorésistance tunnel avec la tension	70
4.5	Autres cas	71
4.6	Discussion	75

Les résultats de transport obtenus sur les jonctions tunnel magnétiques NiFe/Alcane-Thiol/Co sont présentés ici. Trois longueurs de chaînes d’alcane-thiols ont été greffées (chaînes de 14, 16 et 18 carbones), formant ainsi des barrières d’épaisseurs théoriques allant de 20 à 26Å (figure 4.1).

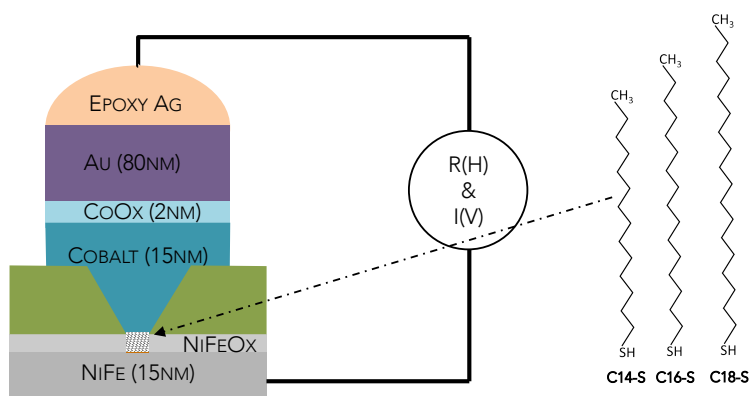


FIGURE 4.1: Schéma d'un échantillon mesuré. Trois longueurs de chaînes donnent trois épaisseurs de barrière.

4.1 Méthode de mesure

Les échantillons ont été mesurés dans un cryostat Oxford Instruments, équipé d'une bobine supraconductrice capable de fournir un champ magnétique de 7 Tesla. Ils sont alimentés en tension, appliquée sur l'électrode de permalloy (électrode inférieure, "pleine plaque"). Pour les mesures de conductance, une tension AC de pulsation ω est ajoutée à la tension DC de mesure. Le courant mesuré en sortie de l'échantillon est amplifié puis converti en tension. Les deux signaux AC et DC de sorties sont séparés et mesurés par deux nanovoltmètres. On peut donc mesurer simultanément la caractéristique $I(V)$ de l'échantillon ainsi que la $G(V)$ (si l'on applique un signal AC).

Le champ magnétique est appliqué dans le plan de l'échantillon. La figure 4.2 résume le montage expérimental de mesures électriques.

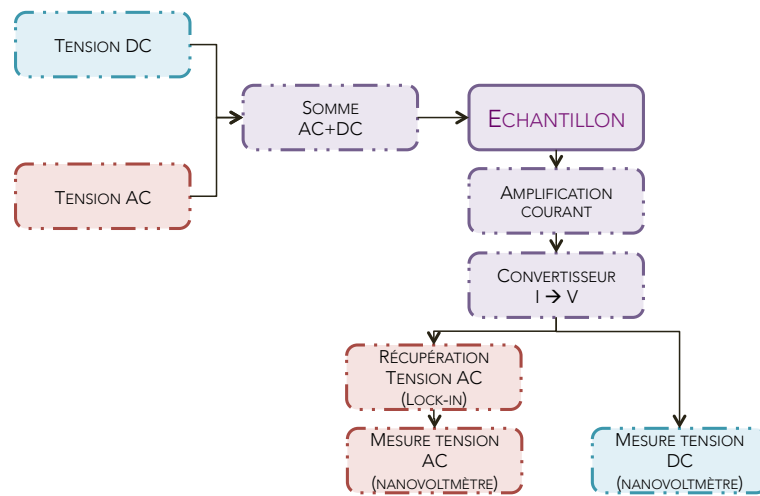


FIGURE 4.2: Schéma simplifié du montage expérimental de mesures des échantillons. La somme d'une tension AC+DC est appliquée. Après passage dans l'échantillon, le courant est amplifié, converti en tension puis les contributions AC et DC sont séparées et mesurées.

4.2 Caractérisation électrique

Plusieurs séries d'échantillons ont été fabriquées. Une série correspond à trois échantillons dont les épaisseurs de barrière sont différentes : NiFe/C14-S/Co, NiFe/C16-S/Co et NiFe/C18-S/Co. Ces trois échantillons subissent exactement le même procédé de fabrication.

Sur un échantillon, il y a une quinzaine de jonctions câblées. Les résultats présentés ici sont les mesures faites sur trois séries d'échantillons, soit environ 45 jonctions pour chaque longueur de chaîne.

Le but de ce travail est d'obtenir des jonctions moléculaires donnant de la magnétorésistance à température ambiante. La plupart des mesures ont ainsi été réalisées à 300K et quelques contacts ont pu être mesurés à basse température.

4.2.1 Résistances des jonctions

Une première caractérisation est obtenue en mesurant les résistances de toutes les jonctions fabriquées. Environ $\frac{1}{3}$ d'entre-elles sont court-circuitées : la résistance est autour de 200Ω , valeur

obtenue sur l'électrode. Quelques jonctions présentent une résistance supérieure au $G\Omega$, vraisemblablement à cause d'un défaut de lithographie. Ainsi, environ deux jonctions sur trois ne sont ni court-circuitées ni trop résistives et sont mesurables sur notre appareil.

Les résistances ont été mesurées pour chaque longueur de chaîne alcane. Le graphe de la figure 4.3 présente la résistance en fonction du nombre de carbone dans la molécule. Seules les jonctions qui ont donné un signal de magnétorésistance sont représentées. La résistance est affichée en échelle logarithmique.

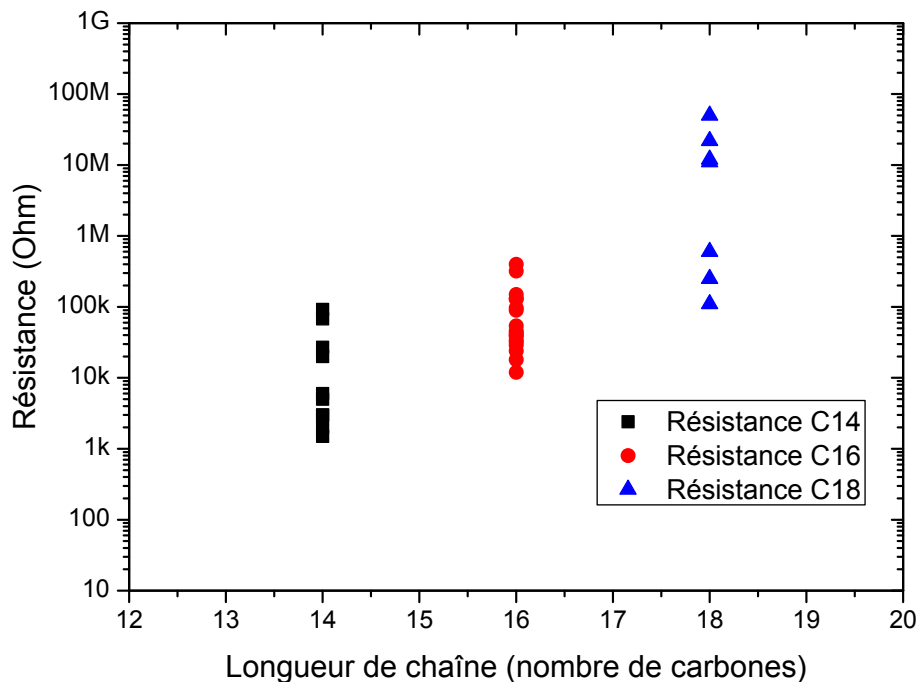


FIGURE 4.3: Résistance des contacts présentant de la MR en fonction de la longueur de la chaîne moléculaire. Les jonctions isolées et court-circuitées ne sont pas représentées.

Dispersion des mesures

Le graphe 4.3 présente la résistance mesurée directement, sans normalisation selon l'aire de la jonction.

La résistance des chaînes à 14 carbones est comprise entre $1k\Omega$ et $100k\Omega$, entre $10k\Omega$ et $1M\Omega$ pour 16 carbones et entre $100k\Omega$ et $100M\Omega$ pour 18 carbones.

Il y a plusieurs raisons qui peuvent expliquer la forte dispersion obtenue pour une même longueur de chaîne (environ un facteur 100), la réalité étant probablement leurs combinaisons ! D'abord, on peut invoquer la variation de l'aire des jonctions sur un même échantillon et d'un échantillon à l'autre. En effet, deux lithographies peuvent donner des aires d'ouverture un peu différentes, en fonction de la qualité de l'enrésinement ou du focus du laser sur l'échantillon. Sur un même échantillon, le temps d'insolation pour obtenir les ouvertures est volontairement varié pour avoir différentes tailles (voir chapitre 2). En surestimant cette variation de $0,1\mu m^2$ à $1\mu m^2$, un facteur

10 apparaît dans la dispersion des résistances des contacts.

À cela, viennent s'ajouter des variations dues à la formation de la monocouche : une monocouche mal organisée ou présentant des multicouches peut amener une variation d'épaisseur de la barrière tunnel alors formée. On peut ici citer les travaux de *Nakaya et al.* qui mesurent des octanethiols sur or par STM. Les auteurs observent un courant différent lorsque la molécule est couchée sur la surface et lorsque la monocouche est bien formée (figure 4.4(a), [49]). Enfin, des atomes de cobalt peuvent diffuser en partie dans la couche moléculaire lors du dépôt de l'électrode supérieure par pulvérisation (illustration sur la figure 4.4(b)).

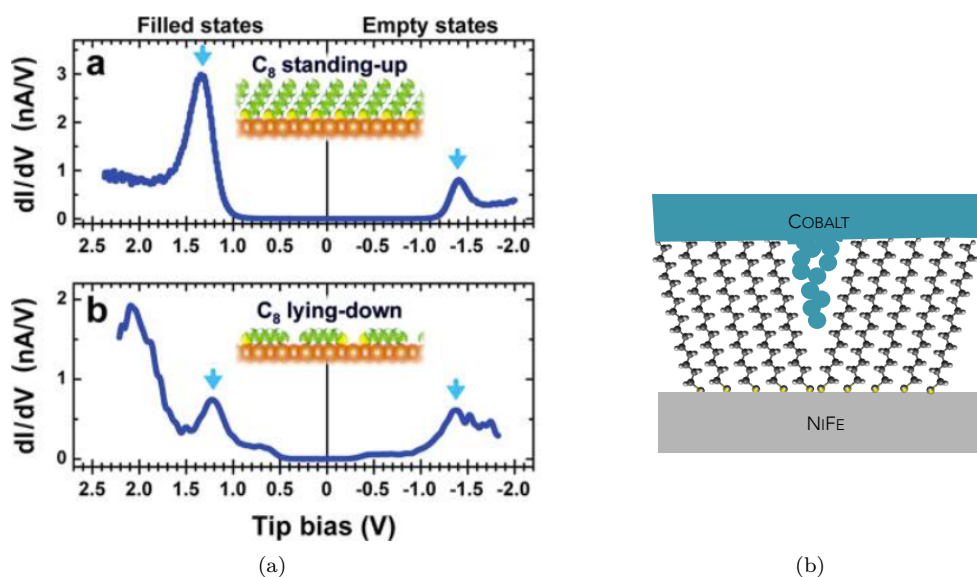


FIGURE 4.4: 4.4(a) : Différence de conductance mesurée par STM selon la configuration de la molécule sur la surface ([49]). 4.4(b) : Représentation schématique d'un défaut d'assemblage de la monocouche, conduisant à des atomes de cobalt qui pénètrent dans la barrière.

Remarquons que cette dispersion de résistance est plutôt classique dans le cas de jonctions tunnel moléculaires de petite taille. Par exemple, *Song et al.* observent également un facteur 100 dans la dispersion des résistances de leur tri-couches Au/alcanethiol/Au avec des chaînes alcanes de 8, 12 et 16 carbones ([50], [51]).

Variation en fonction du nombre de carbones

Même avec la forte dispersion des mesures, il est clairement visible sur le graphe de la figure 4.3 que la résistance des jonctions augmente de façon non linéaire avec le nombre de carbones de la barrière. On peut alors calculer le coefficient d'atténuation exponentielle β des jonctions. En effet, dans une jonction tunnel, le courant qui traverse la barrière dépend exponentiellement de son épaisseur et est donc proportionnel à $\exp -\beta d$, où d est la longueur de la molécule. d est ici exprimé en nombre de carbones et β est ainsi obtenu par carbone (C^{-1}).

Avant toute chose, il faut prendre en compte le fait que la statistique n'est pas la même pour chaque longueur de chaîne : pour les molécules à 14 et 16 carbones, une quinzaine de jonctions a donné de la magnétorésistance et est donc représenté sur le graphe. Pour les molécules à 18

4.2. Caractérisation électrique

carbones, moins d'échantillons ont été réalisés et finalement seuls 7 contacts ont donné de la MR. Ce dernier cas est plus compliqué à traiter : on voit bien sur le graphe de la figure 4.3 que les points sont répartis en 2 groupes.

Afin de limiter l'effet de la faible statistique, la moyenne géométrique (et non arithmétique) a été ajoutée pour chaque série de points (en vert sur le graphe de la figure 4.5). Elle est moins affectée par les très grandes et très petites valeurs de la série. En conséquence, on utilisera cette moyenne pour le calcul du coefficient β . Plusieurs façons de faire sont présentées sur le graphe de la figure 4.5.

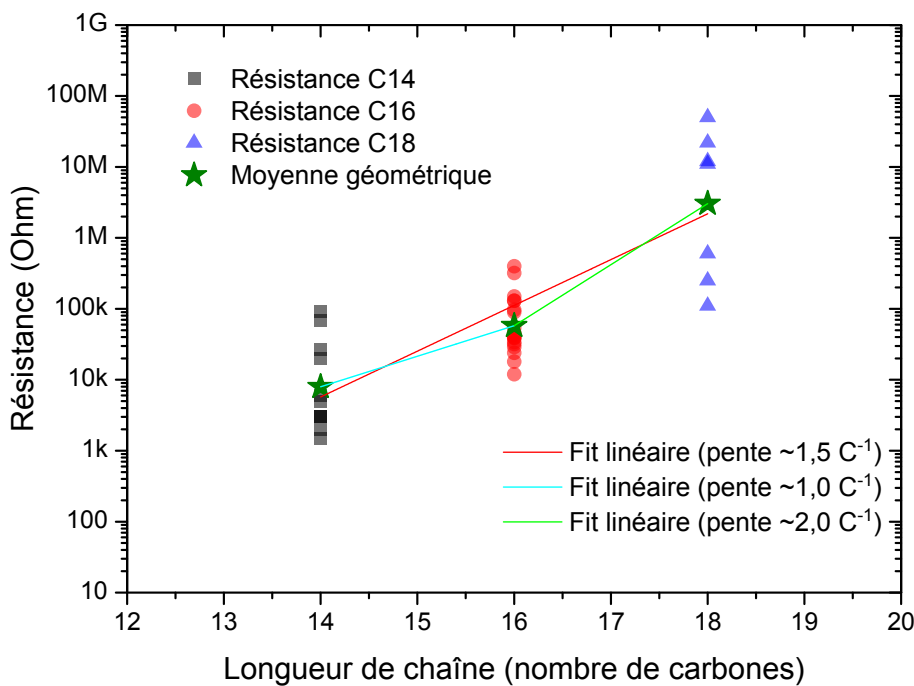


FIGURE 4.5: Extraction du paramètre β des jonctions donnant de la magnétorésistance.

Dans un premier temps, si l'on utilise la moyenne des trois séries de points, on observe qu'il y a deux pentes très différentes selon le nombre de carbones de la molécule. On peut dans ce cas extraire un $\beta_{<16} = 1,0C^{-1}$ pour un nombre de carbones inférieur à 16 (droite bleue sur le graphe) et $\beta_{>16} = 2,0C^{-1}$ pour un nombre de carbones supérieur à 16 (droite verte sur le graphe). Si l'on fait une régression linéaire sur l'ensemble des points, on trouve un $\beta_{moyen} = 1,5C^{-1}$ (droite rouge sur le graphe).

On peut comparer la valeur de $\beta_{<16}$ à celle obtenue par *Vecchiola et al.* : ils ont mesuré des SAMs de 6 à 14 carbones greffées sur or dans notre laboratoire par AFM (dans en mode contact intermittent) et ont obtenu un $\beta = 1,04C^{-1}$ (figure 4.6, [52]).

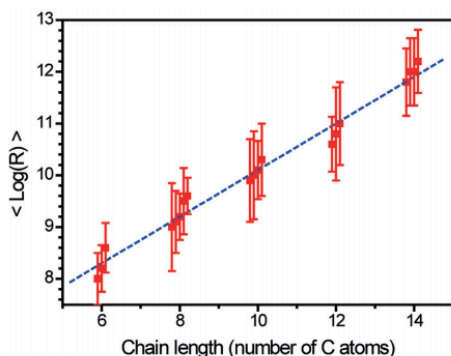


FIG. 4. Summing-up of mean $\text{Log}(R)$ values (square symbols, slightly shifted along each C number for clarity, 1 sample per C number, from 3 to 5 zones per sample) and associated standard deviation (error bars) calculated from the resistance maps obtained by PFM-Resiscope on the SAMs layers, and linear fit of the data (dotted line). The deduced attenuation factor is $\beta = 1.04/\text{C atom}$ (0.83 \AA^{-1}), in agreement with the values reported in the literature.

(a)

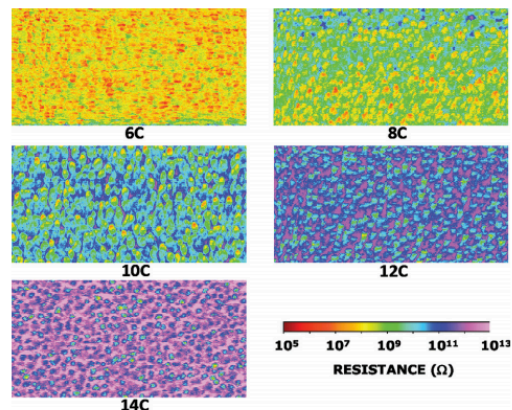


FIG. 3. Typical resistance maps ($1 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$) obtained by PFM-Resiscope with a Cr/Pt-coated tip on the series of alkanethiol SAMs with 5 different chain lengths.

(b)

FIGURE 4.6: Mesure de résistance sur des SAMs de 6 à 14 carbones greffées sur or par AFM à pointe conductrice (gauche) et cartographie de la résistance mesurée sur ces surfaces (droite). Les images sont tirées de [52].

Dans la littérature, selon la méthode de mesure et le nombre de carbones des molécules, les valeurs du β pour des alcanes thiols déposés sur un métal varient en moyenne de $0,8C^{-1}$ à $1,2C^{-1}$ ([13]). Certains travaux reportent cependant une valeur plus élevée : $\beta \approx 1,8C^{-1}$ pour des alcanes de 14 à 18 carbones sur silicium ([53]) et pour des C16 sur Au ([54]).

En ce qui concerne les résistances des contacts à 18 carbones, il est difficile d'expliquer la répartition en deux groupes. Ce comportement n'est habituellement pas observé dans les travaux publiés sur des mesures de monocouches. En effet, en général, un facteur 100 dans la distribution des résistances est observé pour les C18, comparable à celui observé pour des chaînes plus courtes ([55], [56], [51]). Ces monocouches sont toutefois greffées sur Au ou connectées à du Hg, on pourrait donc imaginer une organisation un peu différente sur notre substrat de permalloy. Lors de la formation d'une SAM, les interactions intermoléculaires sont responsables de l'arrangement compact des molécules. Plus la chaîne carbonée est longue, plus ces interactions sont importantes, conduisant ainsi à un angle entre la normale au substrat et la chaîne alcane plus faible ([57]). Cela suggère que les chaînes à 18 carbones sont potentiellement plus "droite" sur la surface que les chaînes plus courtes, avec comme conséquence une épaisseur de barrière qui augmente fortement.

Récemment, des travaux expérimentaux ([58]) et théorique ([59]) en chimie se sont intéressés à la conformation de chaînes alcanes isolées. Il a été montré que pour un nombre de carbones $n \geq 17$, les chaînes minimisent leur énergie en se repliant sur elles-mêmes. Même si ce n'est pas facilement transposable au cas de chaînes greffées, cela laisse penser que pour $n \geq 17$, l'effet des interactions de Van der Waals est encore plus important que pour les chaînes plus courtes et va dans le même sens que le point précédent (chaînes C18 plus "droite").

Enfin, Frederiksen *et al.* ([60]) ont mesuré la résistance de jonctions moléculaires en fonction de la longueur de chaîne (12, 16 et 18 carbones) et de l'angle des molécules par rapport à la

normale (30° et 50°). Le point intéressant est qu'en s'intéressant au ratio de résistance $r = \frac{R_{30^\circ}}{R_{50^\circ}}$ pour une longueur de chaîne donnée, on a $r_{C18} = 12,2$ et $r_{C16} = 7,6$. Ainsi, l'effet de l'angle de la molécule sur la résistance de la jonction est presque deux fois plus important dans le cas des alcanes à 18 carbones. Notons que cela argumente en faveur d'un mécanisme de transport inter-chaîne puisque dans le cas d'un transport intra-chaîne seul, l'angle n'a pas d'effet. Maintenant, si l'on fait le bilan de toutes ces informations, on peut imaginer que les points les plus résistifs sont le résultat de monocouches mieux organisées, dont les molécules forment un angle (très) faible avec la normale. La résistance de la jonction ainsi formée augmente d'une part parce que l'épaisseur de la barrière augmente et d'autre part parce que l'angle entre les molécules et la normale diminue.

Finalement, sur la base de ces résultats, deux points importants sont à noter : d'abord, l'augmentation de la résistance avec la longueur de chaîne est une preuve du fait que les molécules sont connectées et que le transport se fait bien à travers la monocouche. Ensuite, cette augmentation de la résistance est *non linéaire* et est donc un premier élément en faveur d'un mécanisme de transport tunnel.

Variation de la résistance avec la température

Un autre critère permettant de valider un transport tunnel au travers des molécules est l'évolution de la résistance en fonction de la température. Le graphe de la figure 4.7 présente les résistances à $300K$ (étoile pleine) et à $2K$ (croix rose-rouge) des échantillons qui ont pu être mesurés à basse température. Les résistances sont présentées en échelle logarithmique et sont regroupées par longueur de chaîne.

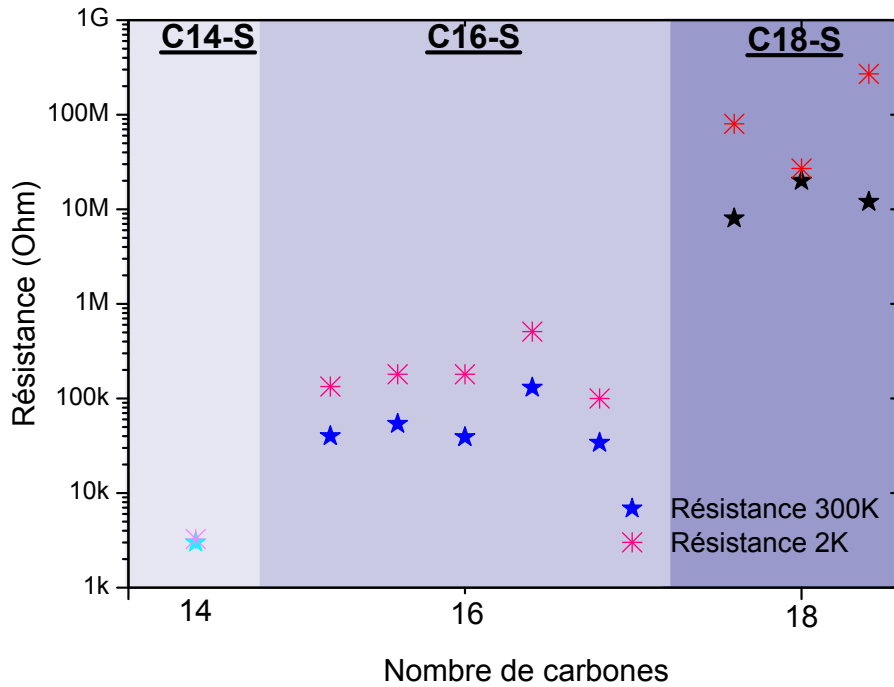


FIGURE 4.7: Résistance des échantillons à température ambiante (étoiles) et à basse température (croix), pour les trois longueurs de chaîne moléculaire.

Les résistances des contacts avec des chaînes de 14 et 16 carbones augmentent de moins d'un ordre de grandeur lorsque la température varie de $300K$ à $2K$. Dans le cas des chaînes à 18 carbones, les valeurs sont un peu plus disparates et l'augmentation de résistance peut aller jusqu'à un ordre de grandeur et demi. Cela laisse tout de même penser que l'on a plutôt à faire à un transport tunnel direct au travers de la barrière et non à un mode de transport principal activé thermiquement (comme du "hopping" par des défauts dans la monocouche par exemple, [61]).

4.2.2 Caractéristiques Courant-Tension

Des courbes $I(V)$ et $G(V)$ ont été mesurées. La courbe de conductance est bien une mesure directe et non la dérivée mathématique de $I(V)$. Les caractéristiques courant-tension ont été enregistrées pour tous les échantillons mesurés, aux différentes températures. La figure 4.8 représente une courbe courant-tension mesurée pour un échantillon de chaque longueur de chaîne. La $G(V)$ mesurée est aussi ajoutée sur les figures. Les courbes montrées ici sont obtenues à $300K$, la tension est appliquée entre $-200mV$ et $200mV$.

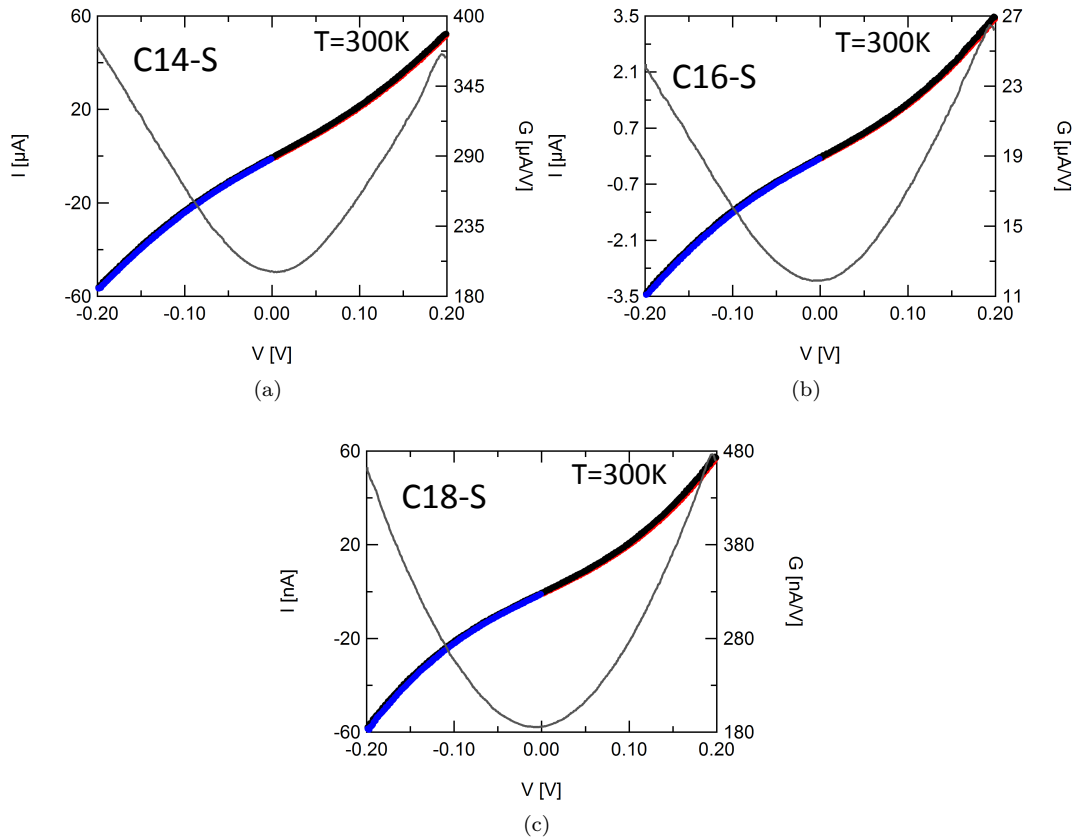


FIGURE 4.8: Caractéristiques courant-tension de trois jonctions avec des longueurs de chaînes moléculaires différentes. 4.8(a) : barrière à 14 carbones, $R(100mV) = 4,7k\Omega$. 4.8(b) : barrière à 16 carbones, $R(100mV) = 76k\Omega$. 4.8(c) : barrière à 18 carbones, $R(100mV) = 490k\Omega$.

En premier lieu, il faut remarquer la forme non linéaire de la courbe courant-tension pour les trois longueurs de chaîne. C'est un nouvel élément qui confirme un mécanisme de transport tunnel dans ces jonctions.

Les résistances des trois jonctions présentées ici (mesurées à $100mV$) sont respectivement $4,7k\Omega$ pour la chaîne de 14 carbones, $76k\Omega$ pour 16 carbones et $490k\Omega$ pour 18 carbones. L'analyse de ces courbes $I(V)$ pour extraire l'épaisseur et la hauteur de barrière est présentée au paragraphe 4.4.1.

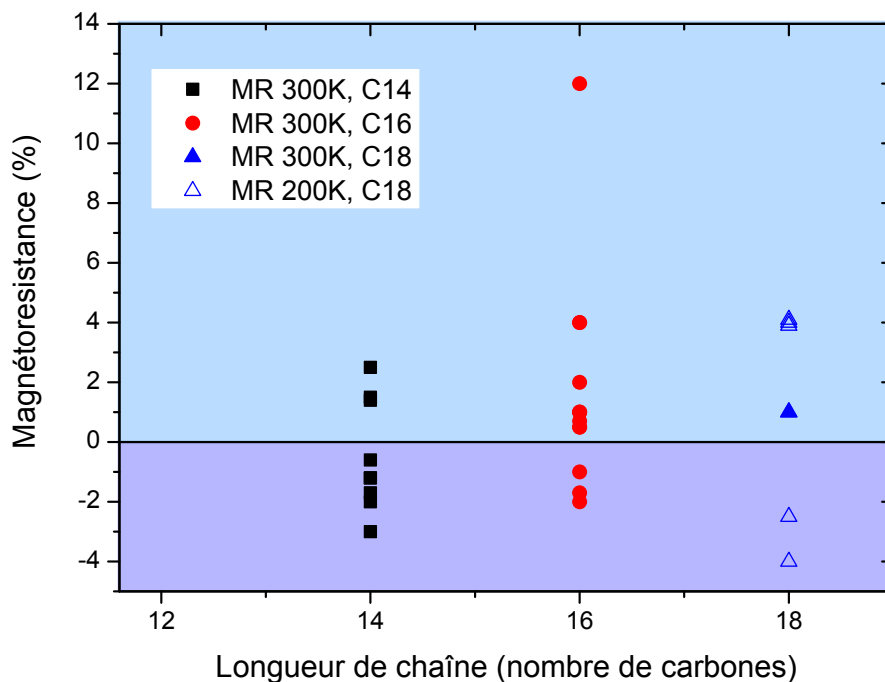
4.3 Mesures de magnétorésistance à température ambiante : généralités

Les propriétés de transport de ces jonctions ont été étudiées à température ambiante. Sur l'ensemble des jonctions mesurées, environ 30% ont donné un signal de MR. Il s'agit pour l'instant de la première observation de magnétorésistance à température ambiante sur des SAMs. La magnétorésistance est calculée selon $TMR\% = \frac{R_{ap} - R_p}{R_p} \times 100$.

Plusieurs comportements ont été identifiés :

- La majorité des jonctions donnent un signal de magnétorésistance positif, quelle que soit la tension appliquée,
- Quelques unes présentent une inversion de la magnétorésistance en tension,
- Enfin, un faible pourcentage donne une magnétorésistance toujours négative.

Le graphe de la figure 4.9 résume les valeurs de magnétorésistance obtenues. Il présente la MR mesurée à 300K sur tous les échantillons mesurés, à faible tension. Certaines jonctions, notamment celles à 18 carbones n'étaient pas stables à température ambiante (beaucoup de bruit, de "sauts" de résistance) et ont donc été plutôt caractérisées à 200K : pour augmenter la statistique, la MR à 200K a été ajoutée dans le cas des chaînes C18. Les trois cas cités plus haut sont présentés sur le graphe : les points dans la partie $MR > 0$ (en bleu ciel) correspondent aux jonctions qui donnent de la magnétorésistance positive quelle que soit la tension, ceux dans la partie $MR < 0$ (en violet) correspondent aux jonctions dont la magnétorésistance est négative ou s'inverse avec la tension.



(a)

FIGURE 4.9: Pourcentage de magnétorésistance mesuré à faible tension à 300K sur les différentes jonctions, en fonction de la longueur de chaîne. Par manque de données, la MR à 200K a été ajoutée pour les chaînes à 18 carbones (triangles au contour bleu).

En moyenne, sur tous les échantillons mesurés, la valeur absolue de la magnétorésistance est de l'ordre de 2 – 3% à température ambiante. Il est difficile de mettre en évidence une tendance en fonction du nombre de carbones de la molécule (le nombre d'échantillons mesurés étant trop faible), même s'il semble que les C14-S donnent plus souvent une MR négative. Les différents comportements observés sont discutés ci-dessous : la section 4.4 présente les caractéristiques des échantillons donnant de la magnétorésistance positive et la section 4.5, celles des échantillons donnant de la magnétorésistance négative.

4.4 Cas principal : magnétorésistance positive

Ce paragraphe présente les comportements des échantillons majoritaires (MR positive) : les caractéristiques $I(V)$ sont présentées et analysées avant de détailler les courbes de magnétorésistance.

4.4.1 Caractérisation tunnel

Le graphe de la figure 4.10 trace la résistance en fonction de la longueur de chaîne en utilisant uniquement les jonctions qui donnent de la magnétorésistance positive ($\approx 60\%$ des cas). On retrouve l'augmentation non linéaire de la résistance en fonction du nombre de carbones décrite au paragraphe 4.2.1. La droite rose de pente $\beta = 1,5C^{-1}$ est le résultat du fit précédent (figure 4.5) où tous les contacts sont pris en compte. Même s'il y a moins de points ici, leur dispersion se regroupe aussi autour de cette droite.

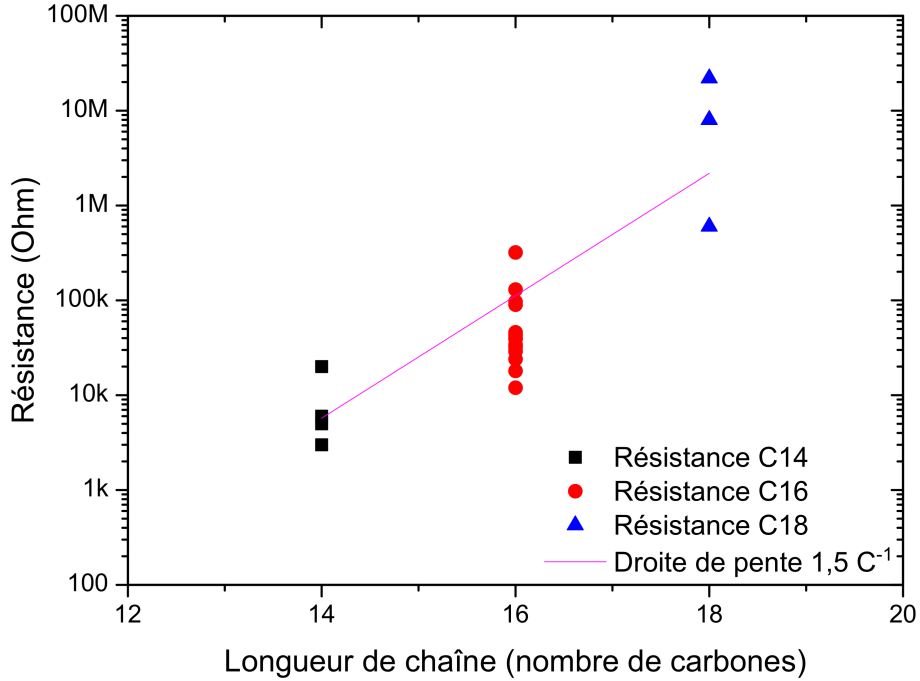


FIGURE 4.10: Résistance des échantillons donnant une magnétorésistance claire et positive. L'axe des ordonnées est présenté sur une échelle logarithmique. La droite rose est celle issue du fit linéaire de la figure 4.5 où les résistances de tous les contacts sont présentées.

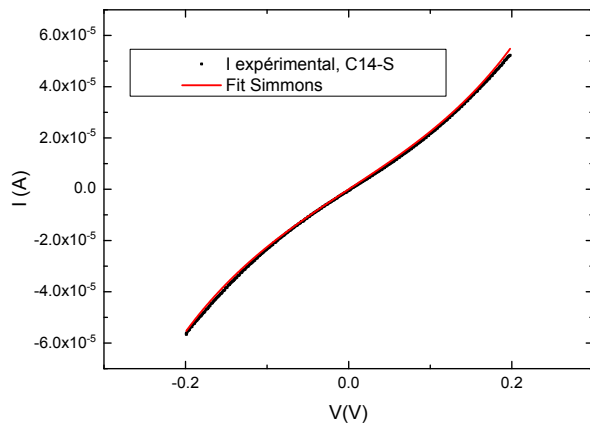
En s'intéressant aux caractéristiques $I(V)$ de ces échantillons et en utilisant un modèle pour décrire le transport au travers d'une jonction tunnel, il est possible d'extraire certains paramètres caractéristiques de la barrière. Ici, en premier lieu, le modèle de Simmons a été utilisé ([62]). Il s'agit du modèle le plus simple de transport : la barrière est approximée à une barrière rectangulaire d'épaisseur s , exprimée en Å et de hauteur φ_0 , exprimée en eV . Le modèle ne prend pas en compte le comportement aux interfaces ni le magnétisme. Ici, il s'agit d'avoir une première idée des valeurs de s et φ_0 dans nos échantillons.

Sur les courbes $I(V)$ mesurées, la tension V est variée entre $\pm 0,2V$. Dans la littérature, les valeurs de φ_0 obtenues sur des alcanes-thiols varient entre $\varphi_0 = 0,73eV$ ([63]) et $\varphi_0 = 2,2eV$ ([56]). On est donc dans la situation où $V \leq \varphi_0$. En prenant une aire de jonction approximative constante et égale à $1\mu m^2$, on obtient le courant I , en A :

$$I(V) = \frac{6,2 \times 10^2}{s^2} \times [(\varphi_0 - \frac{V}{2}) \exp(-1,025s\sqrt{\varphi_0 - \frac{V}{2}}) - (\varphi_0 + \frac{V}{2}) \exp(-1,025s\sqrt{\varphi_0 + \frac{V}{2}})]$$

La caractéristique $I(V)$ d'un échantillon de chaque longueur de chaîne a ainsi été ajustée en utilisant la formule précédente. Les échantillons choisis sont ceux présentés sur la figure 4.8. Les graphes de la figure 4.11 présentent les fits obtenus pour les trois $I(V)$. Ils ont été obtenus en laissant les deux paramètres s et φ_0 varier librement.

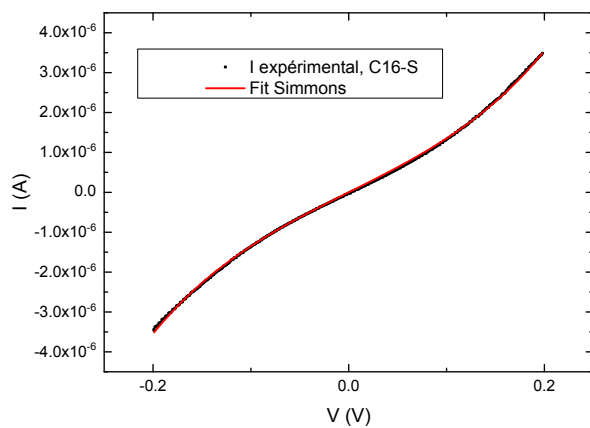
4.4. Cas principal : magnétorésistance positive



(a)

Paramètre	Valeur	Standard Error
s (Å)	17,06482	0,1028
Phi (eV)	0,37398	0,00502

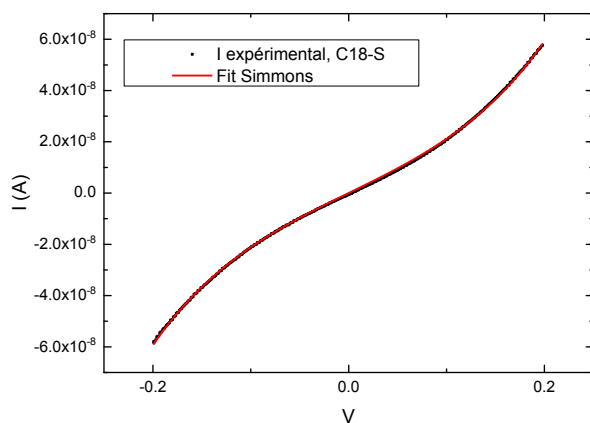
(b)



(c)

Paramètre	Valeur	Standard Error
s (Å)	20,21615	0,0497
Phi (eV)	0,42251	0,00221

(d)



(e)

Paramètre	Valeur	Standard Error
s (Å)	24,33186	0,04145
Phi (eV)	0,49727	0,00174

(f)

FIGURE 4.11: Fit d'une $I(V)$ de chaque longueur de chaîne en utilisant le modèle de Simmons. La courbe expérimentale est en noir, le fit en rouge. 4.11(a) : barrière à 14 carbones, 4.11(c) : barrière à 16 carbones, 4.11(e) : barrière à 18 carbones. Les valeurs des paramètres s et φ_0 sont indiqués en rouge dans les tableaux 4.11(b), 4.11(d) et 4.11(f).

Sur les courbes ci-dessus, la courbe noire représente l'I(V) mesurée et la rouge le résultat obtenu en utilisant le modèle de Simmons. Le tableau 4.1 résume les valeurs de s et φ_0 obtenues. La colonne "Longueur de la molécule" est une estimation, issue de la longueur du thiol libre optimisé via le logiciel Avogadro à laquelle est ajoutée la longueur de la liaison S-Au calculée par Tielens *et al.* ([64]) et qui varie de 2,5Å à 3,2Å.

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

TABLE 4.1: Paramètres obtenus en utilisant le modèle de Simmons sur les trois échantillons. La longueur de la molécule est calculée à partir de la longueur du thiol libre et de la longueur S-Au estimée à 2,5Å à 3,2Å.

Ces premiers fits ont été réalisés en laissant les paramètres varier librement. On trouve alors des épaisseurs de barrière de 17, 20 et 24 Å pour les chaînes de 14, 16 et 18 carbones. Les hauteurs de barrières correspondantes sont respectivement de 0.37, 0.42 et 0.49 eV. La condition initiale d'utilisation du modèle $V \leq \varphi_0$ est donc remplie. Ces valeurs sont plus faibles que celles reportées dans la littérature ([63], [56]) mais la tendance obtenue est la bonne : les épaisseurs et hauteurs de barrière augmentent avec le nombre de carbones.

Il faut noter ici que l'épaisseur de barrière vue par les électrons n'est pas forcément égale à la longueur de la chaîne moléculaire, la molécule formant un angle avec la surface métallique une fois greffée. Dans la littérature, deux hypothèses coexistent quant au chemin qu'empruntent les électrons dans la barrière (figure 4.12) : le long de la molécule (intramoléculaire [65], [55]) ou par saut entre chaînes (intermoléculaire [60], [66]). Les deux modes peuvent contribuer dans une même jonction même si le mécanisme intramoléculaire apparaît comme dominant.

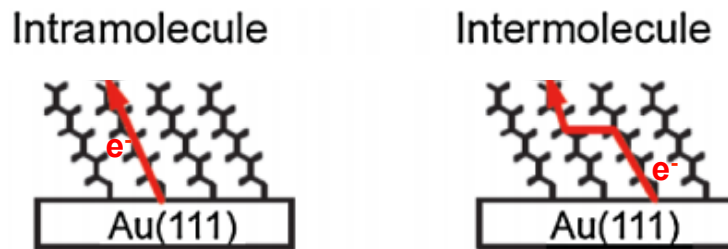


FIGURE 4.12: Transport dans une couche moléculaire : intramoléculaire à gauche et intermoléculaire à droite. La figure est adaptée de [67].

Afin de valider les premiers paramètres trouvés, quelques essais de fits ont été réalisés en forçant la valeur de l'épaisseur de barrière s autour de la valeur obtenue précédemment : pour la chaîne à 14 carbones, des fits ont été faits pour $s = 15\text{Å}$ et $s = 19\text{Å}$. Le graphe de la figure 4.13 présente les courbes I(V) et G(V) obtenues :

- en noir : l'I(V) expérimentale et sa dérivée, lissée.
- en rouge : l'I(V) issue du fit où s et φ_0 sont laissés libres et sa dérivée

4.4. Cas principal : magnétorésistance positive

- en bleu : $I(V)$ et sa dérivée obtenues pour $s = 15 \text{ \AA}$
- en vert : $I(V)$ et sa dérivée obtenues pour $s = 19 \text{ \AA}$

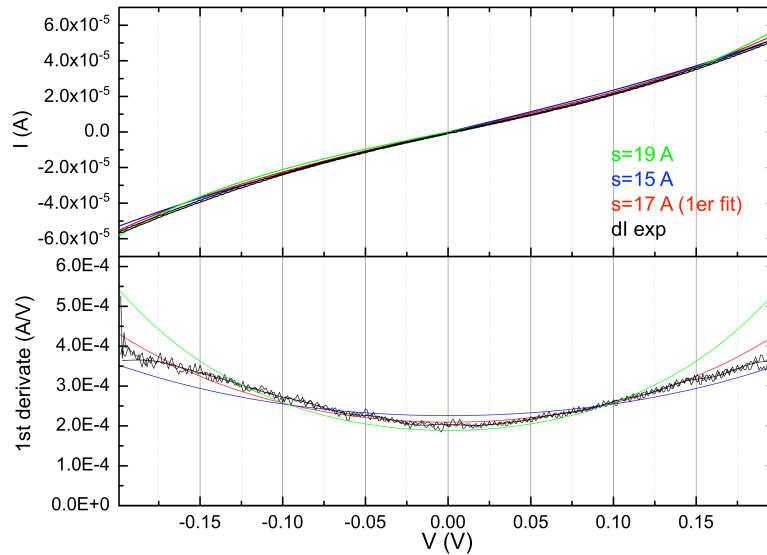


FIGURE 4.13: Courbes $I(V)$ et $G(V)$ obtenues sur l'échantillon à 14 carbones en forçant la valeur de l'épaisseur de barrière dans le modèle de Simmons.

L'accord entre la courbe expérimentale et celles obtenues avec le modèle de Simmons est plus visible en regardant les courbes dérivées. Finalement, il apparaît assez clairement que le meilleur accord est obtenu pour la courbe rouge, issue du fit où les deux paramètres sont laissés libres. En faisant la même chose pour les deux autres échantillons, la conclusion est la même : l'accord entre le modèle et la courbe expérimentale est toujours meilleur avec la valeur initiale trouvée pour s (figure 4.14).

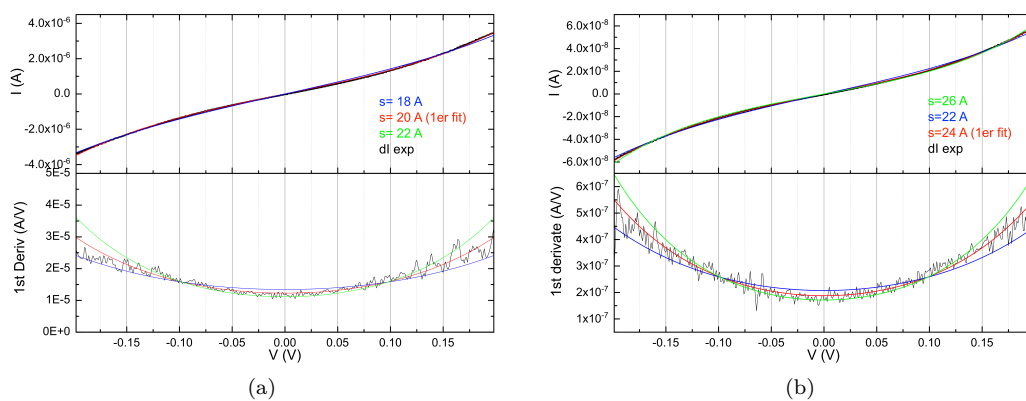


FIGURE 4.14: Courbes $I(V)$ et $G(V)$ obtenues sur les échantillons à 16 (a) et 18 (b) carbones en forçant la valeur de l'épaisseur de barrière dans le modèle de Simmons.

4.4.2 Exemples de courbes de magnétorésistance obtenues

La figure 4.15 montre trois courbes de résistance en fonction du champ magnétique obtenues sur des échantillons avec différentes longueurs de chaînes. Les courbes $I(V)$ de ces échantillons sont celles de la figure 4.8.

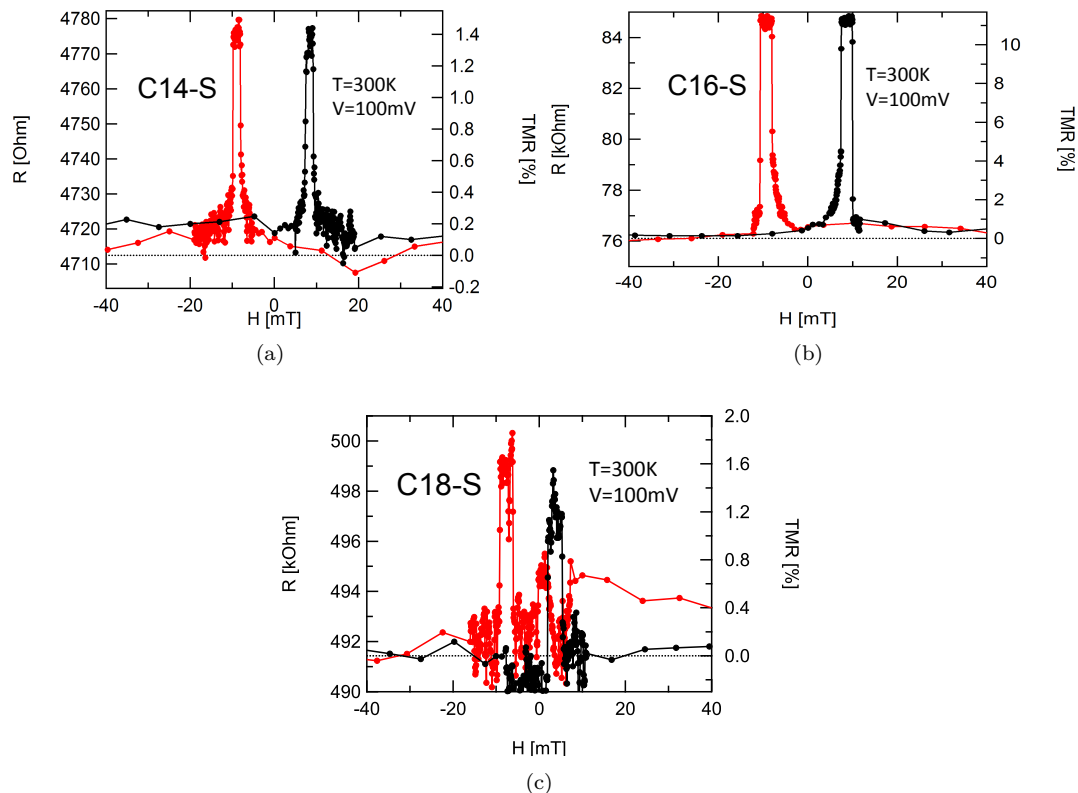


FIGURE 4.15: Courbes de magnétorésistance enregistrées à température ambiante de trois jonctions (dont les $I(V)$ sont présentées en figure 4.8) avec des longueurs de chaînes moléculaires différentes. La tension de polarisation est de $V = 100mV$.

Les courbes ci-dessus ont été enregistrées à $300K$ et pour une tension de $100mV$. Pour les trois longueurs de chaîne, on observe un signal de magnétorésistance clair avec un état anti-parallèle bien défini. Les deux retournements des électrodes se font de façon abrupte aux champs $H_{c1} \approx 5mT$ et $H_{c2} \approx 10mT$. Le permalloy étant plus doux que le cobalt, on peut attribuer le premier retournement au permalloy et le second au cobalt.

L'échantillon NiFe/C16-S/Co présenté ici a donné un pourcentage de magnétorésistance plus élevé que les autres : jusqu'à 12% ont été mesurés à $300K$ pour une tension de $10mV$. Une mesure de magnétorésistance a aussi été faite en appliquant le champ magnétique de façon perpendiculaire par rapport aux mesures précédentes (toujours dans le plan de l'échantillon). Cela permet de mettre en évidence des éventuels phénomènes d'anisotropie (Tunnel Anisotropy MagnetoResistance : TAMR, [68]). Sur la figure 4.16 sont tracées deux RH obtenues à $V = 20mV$ et $T = 300K$ pour deux directions du champ magnétique perpendiculaires.

4.4. Cas principal : magnétorésistance positive

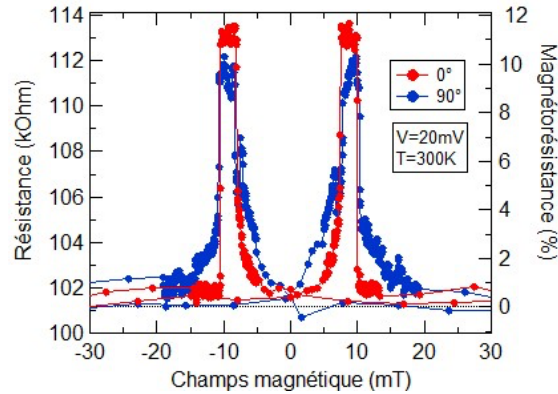


FIGURE 4.16: Courbes de magnétorésistance obtenues à 300K et pour une tension de 20mV. Les deux courbes correspondent à deux orientations perpendiculaires du champ magnétique appliqué.

Ici, la résistance mesurée en configuration parallèle est la même pour les deux orientations du champ ($R = 100k\Omega$) et le signe de la magnétorésistance est positif dans les deux cas. Il n'y a donc pas d'effet d'anisotropie qui contribue au signal.

Des mesures de MR ont été faites à $T = 178K$. On mesure alors environ 18 % de TMR aux faibles tensions (figure 4.4.2). L'échantillon ayant claqué lors de la descente en température, il ne nous a malheureusement pas laissé le temps de mesurer la magnétorésistance géante espérée à 2K (*Delprat et al.*, never gonna be published.). La figure 4.4.2 montre une courbe enregistrée à 300K et une à 178K pour une tension appliquée de 50mV.

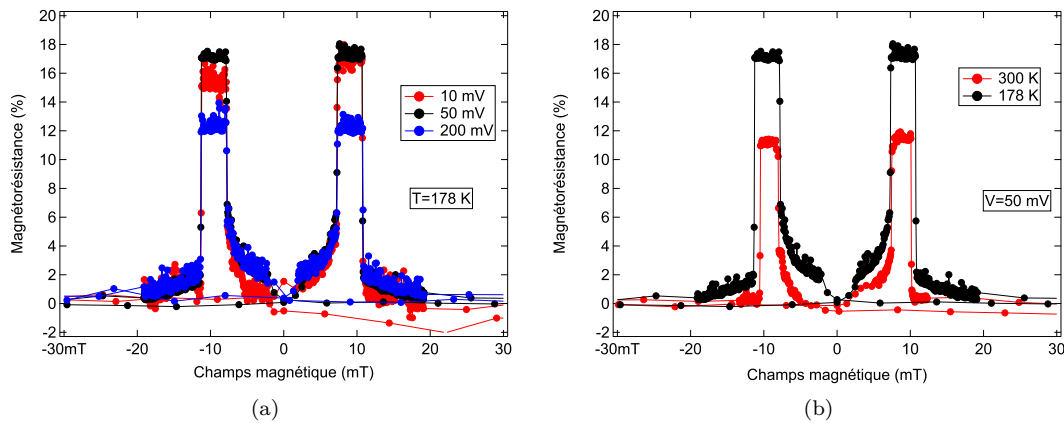


FIGURE 4.17: 4.4.2 : courbes de magnétorésistance obtenues à 178K pour différentes tensions positives. 4.4.2 : comparaison entre deux courbes de MR enregistrées à $V = 50mV$ pour $T = 300K$ (rouge) et $T = 178K$ (noire).

Ces valeurs de magnétorésistance sont très encourageantes, puisque jusqu'à présent la meilleure MR reportée à température ambiante pour des tri-couches avec une barrière organique était de 7,8%, obtenus par *Kawasugi et al.* ([69]) sur des vanes de spin $Co_2MnSi/TPD(200nm)/Co$

(le TPD est un semi-conducteur organique). Les travaux publiés avec des électrodes plus classique en spintronique reportent des MR autour de 2 – 4% à 300K : 2,2% sur des jonctions $LSMO/Alq_3(50nm)/Co$ ([70]), –4% sur des jonctions $Co/Alq_3(12nm)/Co$ ([13]). Finalement les résultats présentés ici avec des monocouches moléculaires -et notamment les 12% mesurés- sont comparables à ceux précédemment cités sur des vanes de spin.

4.4.3 Évolution de la magnétorésistance tunnel avec la tension

Les deux graphes de la figure 4.18 présentent quelques courbes de magnétorésistance mesurées sur l'échantillon donnant 12% de MR, pour différentes tensions positives (4.18(a)) et négatives (4.18(b)).

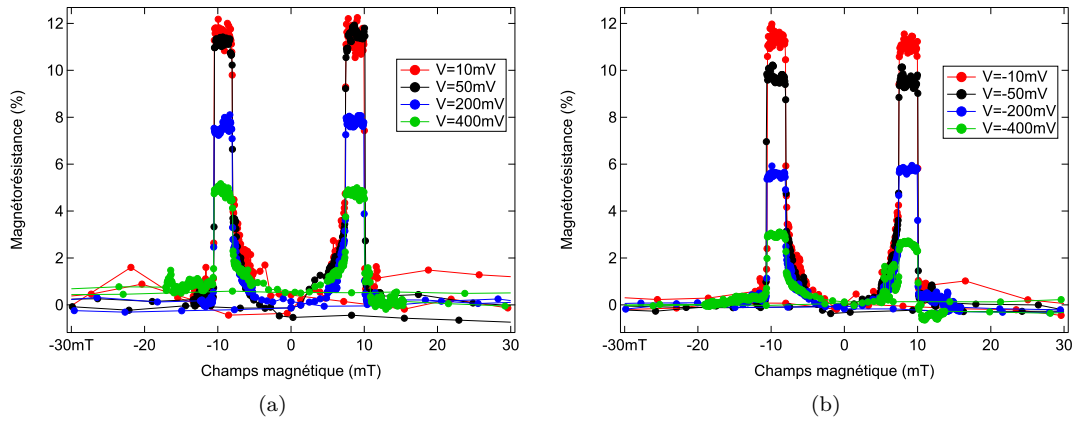


FIGURE 4.18: Courbes de magnétorésistance obtenues à 300K sur la jonction $NiFe/C16-S/Co$ donnant les meilleurs résultats de MR à température ambiante. 4.18(a) : MR obtenue pour des tensions positives (10, 50, 200 et 400mV). 4.18(b) : MR obtenue pour des tensions négatives (–10, –50, –100 et –400mV).

Des courbes RH ont été enregistrées pour des tensions allant jusqu'à $\pm 400mV$ où l'échantillon donne encore de la magnétorésistance claire. 12% sont mesurés aux faibles tensions ; on obtient 5% pour $V = 400mV$. Dans les jonctions de *Petta et al.*, la magnétorésistance s'annulait pour $V > 60mV$ ([38]), ce qui laisse penser que la qualité des interfaces dans nos jonctions est plutôt bonne (l'amplitude de la décroissance de la TMR avec la tension est, entre autre, liée à la présence de défauts à l'interface, pouvant diffuser le spin. [71], p207).

L'évolution de la magnétorésistance avec la tension a aussi été étudiée sur plusieurs jonctions puisque l'amplitude de la décroissance de la TMR(V) permet de caractériser la qualité d'une jonction tunnel magnétique. L'un des paramètres utilisé est la valeur du $V_{1/2}$, défini comme étant la tension à laquelle la magnétorésistance vaut la moitié de sa valeur maximale. Dans des jonctions classiques inorganiques avec de l'alumine amorphe comme barrière, $V_{1/2} \approx 200mV$ ([72]). Les graphes de la figure 4.19 présentent l'évolution de la TMR en fonction de la tension pour le contact donnant 12% de MR à l'ambiante (4.23(a)) et pour un contact dont la MR se situe dans la moyenne de ce qui est mesuré (4.23(b)).

4.5. Autres cas

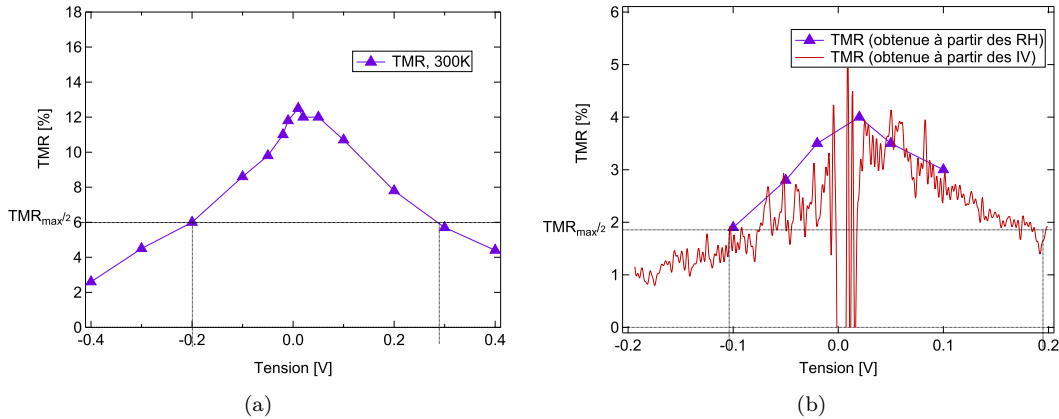


FIGURE 4.19: 4.23(a) : Évolution de la magnétorésistance en fonction de la tension sur l'échantillon donnant 12% de MR à 300K. 4.23(b) : Évolution de la magnétorésistance en fonction de la tension sur un échantillon à 18 carbones, dont la magnétorésistance est de 4% à 200K.

Sur les deux graphes de TMR(V) ci-dessus, $V_{1/2} \approx 200 - 300mV$, valeur qui est comparable à celles des jonctions avec Al_2O_3 et laisse penser que la qualité des interfaces est plutôt bonne. Les paramètres de la barrière peuvent être extraits en ajustant ces courbes de TMR(V). Cela permet de décrire la barrière tunnel avec plus de précision que le modèle de Simmons utilisé dans un premier temps (plusieurs niveaux moléculaires, dont le couplage aux électrodes et l'élargissement peuvent être choisis séparément). Le modèle utilisé et les paramètres extraits seront présentés à la fin du chapitre dans le paragraphe 4.6.

4.5 Autres cas

Parmi les jonctions réalisées, quelques unes se comportent différemment du cas présenté ci-dessus. En effet, certains échantillons ont donné de la magnétorésistance négative, ou qui s'inverse avec la tension.

Comme précédemment, la résistance de ces échantillons a été tracée en fonction du nombre de carbones de la chaîne (graphe de la figure 4.20).

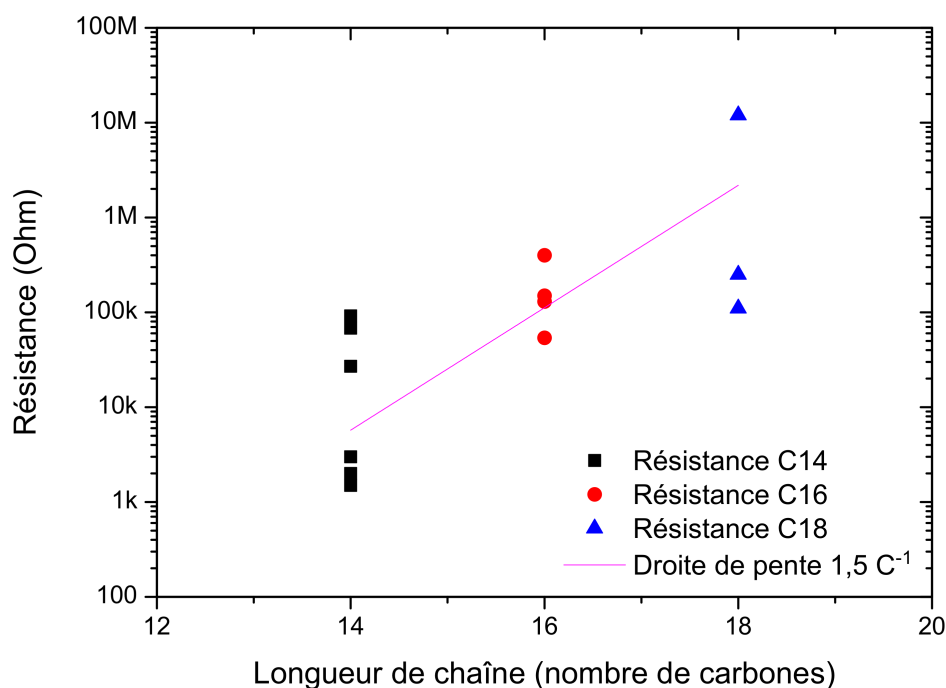


FIGURE 4.20: Résistance des échantillons donnant une magnéto-résistance négative, ou qui s'inverse en tension. L'axe des ordonnées est présenté sur une échelle logarithmique. La droite rose est celle issue du fit linéaire de la figure 4.5 où les résistances de tous les contacts sont présentés.

Même s'il y a moins de points que dans le cas de la MR positive, l'augmentation de la résistance avec la longueur de chaîne est ici aussi non linéaire. Cela exclut donc que ces contacts soient issus de court-circuits ou de défauts dans les jonctions. Il s'agit bien d'un comportement également attribuable aux molécules. Dans le paragraphe 4.6, un modèle expliquant les deux types de comportements obtenus sera présenté.

Des caractéristiques $I(V)$ et des mesures de magnéto-résistance à température ambiante ont été faites. La figure 4.21 présente une $I(V)$ ainsi qu'une courbe RH pour chaque longueur de chaîne. Sur ces trois exemples, la MR mesurée à $V = 20mV$ est négative.

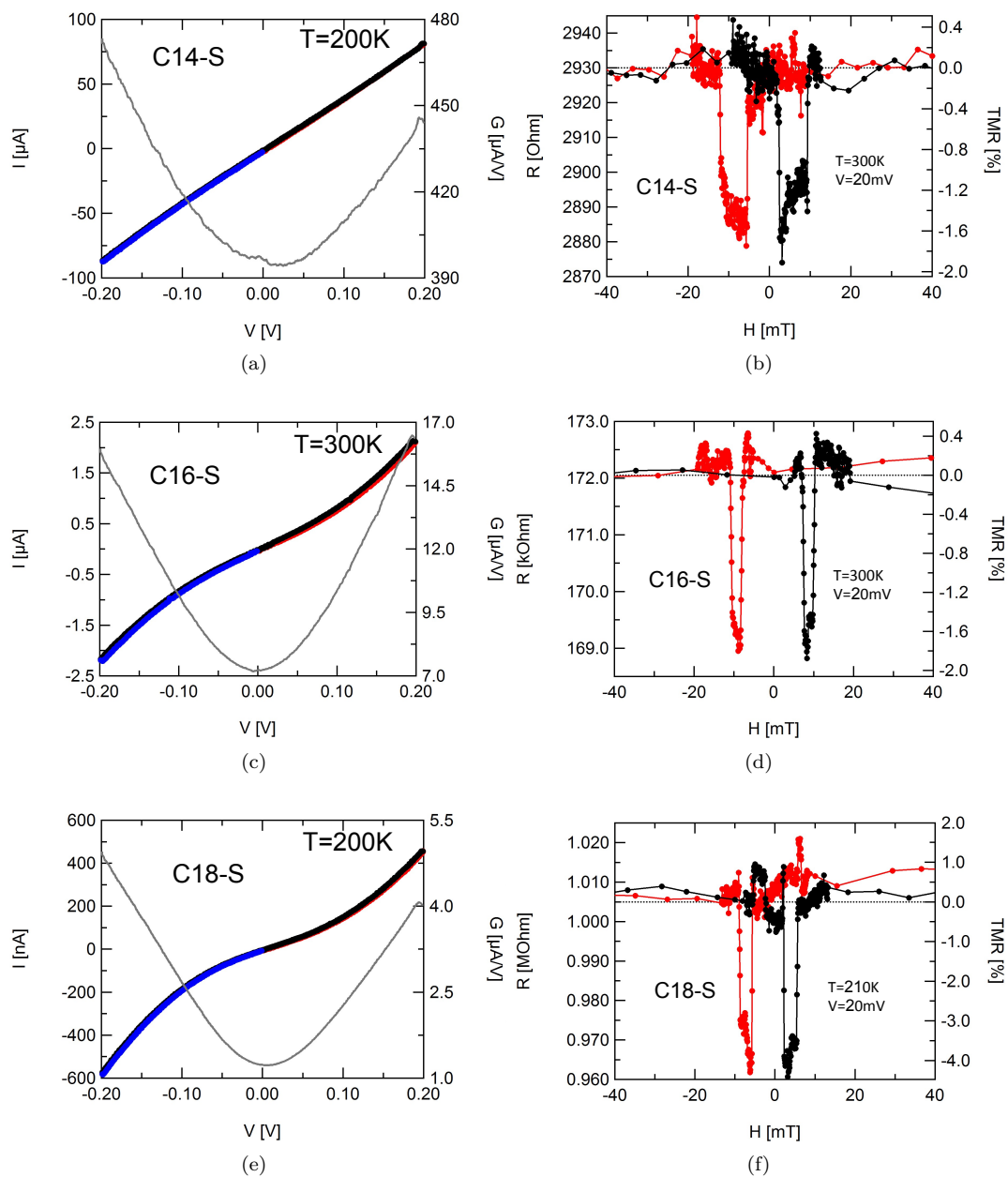


FIGURE 4.21: Caractéristiques courant-tension de trois jonctions avec des longueurs de chaînes moléculaires différentes, donnant de la magnétorésistance négative. 4.21(a) : barrière à 14 carbones, $R(20mV) = 2,9k\Omega$. 4.21(c) : barrière à 16 carbones, $R(20mV) = 172k\Omega$. 4.21(e) : barrière à 18 carbones, $R(20mV) = 1M\Omega$. Une courbe de MR de chaque échantillon est présentée en face (4.21(b), 4.21(d), 4.21(f)).

En utilisant le modèle de Simmons décrit dans le paragraphe 4.4.1, les valeurs d'épaisseur

et de hauteur de barrière des échantillons ci-dessus ont été extraites. Les épaisseurs de barrières obtenues sont de 12, 21, 22Å pour les chaînes à 14, 16, 18 carbones respectivement, avec des hauteurs de barrière de 0.78, 0.4, 0.4eV. Il est difficile de tirer une conclusion globale de ces valeurs car, au contraire des échantillons donnant de la MR positive, les comportements de ceux donnant de la MR négative sont assez disparates. Certains donnent de la MR négative quelle que soit la tension (gamme explorée dans les mesures : $|V| < 200mV$), alors que d'autres présentent une inversion du signe de la MR. Ce dernier cas nous incite à penser à la présence d'un niveau moléculaire situé autour du niveau de Fermi des électrodes. On arrive donc ici vers les limites du modèle de Simmons, puisque celui-ci ne permet d'obtenir qu'une valeur moyenne de la hauteur de barrière et n'est pas dépendant du spin.

Le signal de magnétorésistance de ces échantillons reste négatif lorsque l'on applique le champ dans la direction perpendiculaire à celle choisie pour les courbes ci-dessus. L'effet n'est donc pas dû à des phénomènes d'anisotropie. À titre d'exemple, la figure 4.22 montre une courbe RH enregistrée sur l'échantillon à 14 carbones (figures 4.21(a) et 4.21(b)) à 90°, 210K et 100mV.

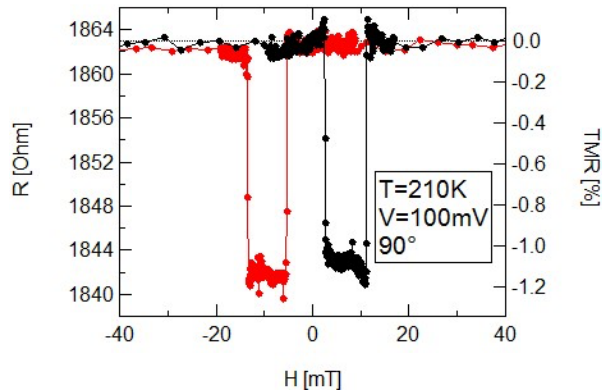


FIGURE 4.22: Magnétorésistance de l'échantillon à 14 carbones, lorsque le champs magnétique est tourné de 90° par rapport à la mesure précédente.

Les graphes de la figure 4.23 montrent deux exemples de variation de la TMR en fonction de la tension, pour deux échantillons à 18 carbones.

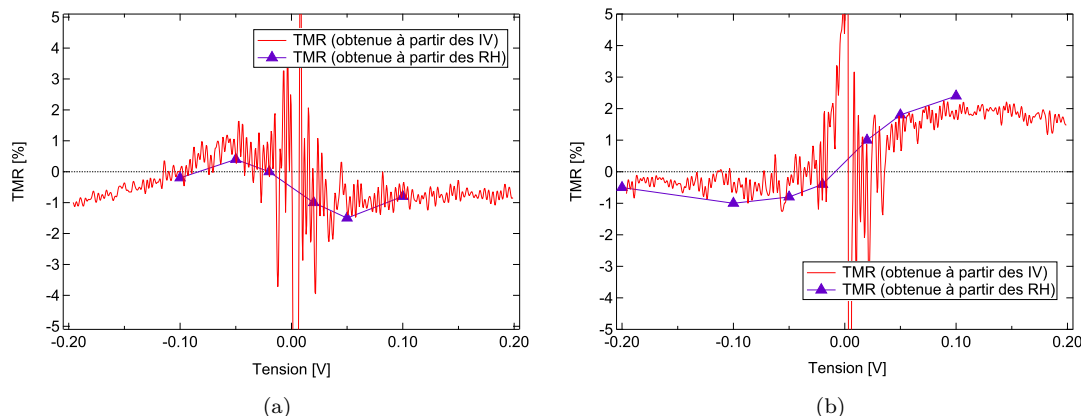


FIGURE 4.23: Évolution de la magnéto-résistance en fonction de la tension sur deux échantillons à 18 carbones. En rouge la courbe est le résultat du calcul fait avec les deux caractéristiques $I(V)$ et les points obtenus à partir des courbes RH sont en bleu.

Ces TMR(V) ont été mesurées sur deux contacts à 18 carbones situés sur la même plaquette d'échantillons et ont donc subi exactement le même procédé de fabrication. Cela illustre bien la pluralité des comportements observés. Afin de modéliser plus justement ces dispositifs, nous avons proposé une description de la barrière tunnel qui permet d'expliquer à la fois les TMR(V) ci-dessus et celles présentées au paragraphe 4.4.3. C'est l'objet du paragraphe suivant.

4.6 Discussion

Ce paragraphe vise à ouvrir une discussion quant à la compréhension des comportements de TMR obtenus. Plus particulièrement, la question qui se pose est d'expliquer à la fois la présence de MR positive et de MR qui s'inverse en tension dans des jonctions a priori identiques. Cela amène la seconde question : qu'est-ce qui peut varier d'un contact à l'autre dans les échantillons ?

Dans les travaux menés au laboratoire ([41]) sur des jonctions avec des acides phosphoniques $LSMO/(OH)_2OP - C_{n-1}H_{2n-2} - CH_3/Co$, la MR mesurée était positive quelle que soit la tension appliquée et quels que soient les contacts. Cela permet d'éliminer le rôle de l'interface CH_3/Co dans l'inversion de la MR sur nos jonctions avec des thiols $NiFe/HS - C_{n-1}H_{2n-2} - CH_3/Co$ puisqu'elle est identique à celle des travaux précédents. En ce qui concerne l'éventuelle présence d'un niveau moléculaire résonant au milieu de la barrière, c'est assez peu probable dans le cas de chaînes alcanes : il a en effet été vu au paragraphe 1.3.3 que la hauteur de barrière attendue pour des alcanes est de quelques eV . Finalement, il reste l'interface du bas, et plus précisément les interactions entre le $NiFe$ et le S .

Intuitivement, en regardant une molécule d'alcane-thiol, on arrive à imaginer que la barrière formée n'est pas complètement symétrique, de part la présence de l'atome de soufre. On peut alors essayer de décrire cette barrière par un modèle à 2 niveaux : l'un correspondant au soufre, et l'autre à la chaîne carbonée. Il reste à savoir comment se positionnent ces niveaux par rapport aux densités d'états des électrodes. Pour cela, les travaux de *Tielens et al.* ([64]) en 2010 sont un bon point de départ. Ils ont modélisé la formation d'une liaison S-Au entre un propane-

thiol et une surface d'Or (111). La première information ressortant de leurs travaux est le fait qu'il y a plusieurs configurations assez proches en énergie, qui diffèrent par le site d'adsorption sur la surface et la longueur de la liaison $S - Au$. Les auteurs ont ensuite calculé les densités d'états des SAMs ainsi formées. La figure 4.24 présente deux exemples de DOS obtenues pour deux configurations de greffage différentes. Dans le cas présenté à gauche, la molécule n'interagit qu'avec un seul atome d'or (distance $S - Au$ de $3,2\text{\AA}$, l'atome H est toujours présent) et les niveaux moléculaires restent loin du niveau de Fermi du métal (figure 4.24(a)). Dans l'exemple de droite, la liaison $S - H$ est rompue et l'atome S se rapproche de la surface, interagissant avec plusieurs atomes d'Or. Sur la densité d'états, cela se traduit par la présence d'un niveau moléculaire très proche du niveau de Fermi (figure 4.24(b)).

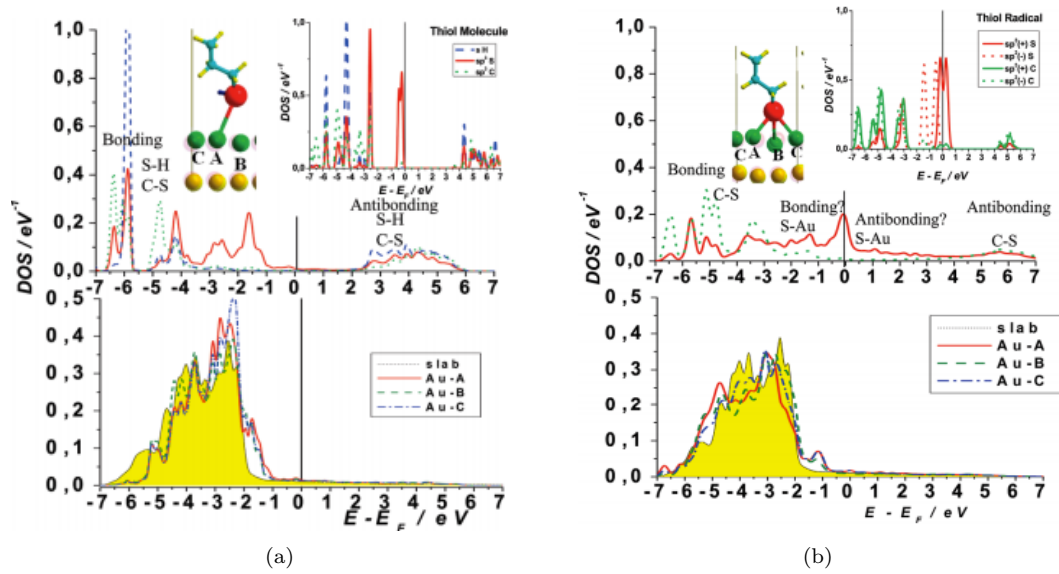


FIGURE 4.24: Densité d'états calculée d'un propane thiol sur Au, selon le caractère de la liaison $S-Au$. À gauche, dans un cas où la molécule est physisorbée; à droite, dans un cas où elle est chimisorbée. Dans ce dernier cas, on note l'apparition d'un niveau moléculaire proche du niveau de Fermi de l'Au. Les figures sont extraites de [64].

Finalement, dans l'étude présentée ci-dessus, plusieurs configurations possibles de greffage du thiol sur l'or sont observées. Elles donnent lieu à des variations importantes dans les positions des niveaux moléculaires et leur décalage par rapport au niveau de Fermi de l'Au. Dans notre système, le métal à considérer est le permalloy au lieu de l'or et le greffage s'y effectue potentiellement de façon un peu différente. En effet, les sites d'accroche ont des géométries différentes (paramètre de maille de l'Au cfc $4,08\text{\AA}$ contre $3,52\text{\AA}$ pour du Permalloy cfc [73]) et la surface n'est pas monoatomique mais composée à la fois d'atomes de Fe et d'atomes de Ni. On peut néanmoins imaginer que, de façon analogue à l'exemple du propane-thiol sur Au, il existe plusieurs configurations de greffage du soufre sur le permalloy, conduisant alors à des barrières différentes. En guise d'illustration, les calculs récents de *Zhang et al.* ([74]) de la densité d'états d'une surface de Ni(111) fonctionnalisée par une molécule de benzédithiol (BDT) montrent une possibilité de modification des niveaux à l'interface. La figure 4.25 représente les densités d'états de la surface de Ni seule puis lorsqu'elle est modifiée par la molécule (droite). On voit

alors apparaît un niveau hybridé près du niveau de Fermi du métal. Les orbitales dz du métal sont les plus modifiée par l'hybridation (courbe verte).

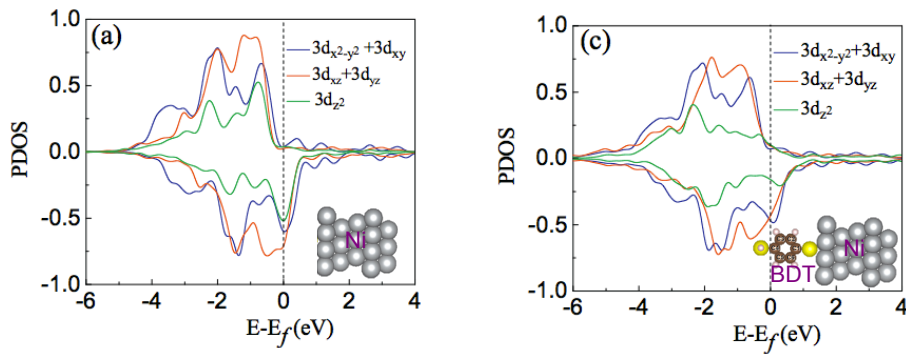


FIGURE 4.25: Calculs de densités d'états en surface du Ni(111) dans le cas de la surface seule (gauche) et lorsqu'une couche de benzènedithiol (BDT) y est greffée (droite). La figure est adaptée de [74].

Pour revenir à notre cas, si l'on veut représenter la barrière tunnel formée par une monocouche d'alcanes-thiols par une barrière à 2 niveaux, l'un correspondant au soufre et l'autre à la chaîne carbonée, plusieurs situations sont envisageables. Pour simplifier le problème, on va considérer que le niveau correspondant à la partie carbonée est fixe et loin du niveau de Fermi des électrodes. Cela est en accord avec la littérature, puisqu'en première approximation, la hauteur de barrière formée par des alcanes vaut quelques eV (paragraphe 1.3.3). De plus, on ne s'attend pas à avoir de réaction chimique entre le CH_3 terminal de la chaîne et l'électrode de Cobalt qui pourrait abaisser l'énergie de ce niveau.

En ce qui concerne le niveau du soufre, on va imaginer que sa position peut varier d'un échantillon à l'autre, en fonction de la géométrie du greffage. Les schémas de la figure 4.26 présentent deux situations possibles : la première, où le niveau est loin du niveau de Fermi, pouvant expliquer une TMR(V) positive et la seconde, où ce niveau se rapproche du niveau de Fermi et peut conduire à une inversion dans la TMR(V).

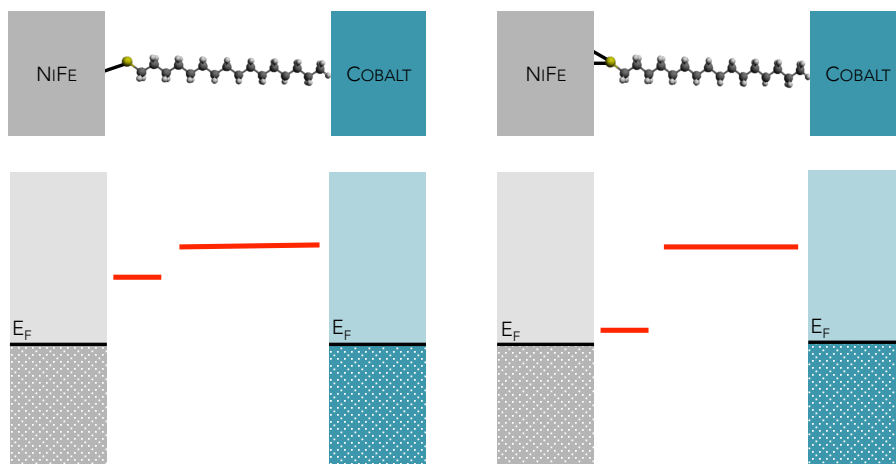


FIGURE 4.26: Barrière formée par un alcane-thiol entre des électrodes de NiFe et Co, décrite par un modèle à 2 niveaux. À gauche, le niveau du soufre est loin du niveau de Fermi de l'électrode et à droite, il est proche du niveau de Fermi.

Paramètres du modèle

De façon plus précise, on peut décrire chacun des niveaux par une Lorentzienne dont les 3 paramètres clés sont les suivants : η , ϵ_0 et γ . Pour symétriser le problème, on considère que lorsqu'on applique une tension V sur la jonction, le niveau E_F de gauche se déplace de $\frac{V}{2}$ et celui de droite de $-\frac{V}{2}$.

Pour le niveau de gauche par exemple, η_L décrit le couplage entre le niveau moléculaire et l'électrode, ie comment la tension est transmise sur le niveau. Physiquement, pour $\eta_L = 1$, le niveau se déplace de la même façon que le niveau de Fermi de l'électrode gauche (fortement couplé à gauche), pour $\eta_L = 0$, le niveau ne se déplace pas et pour $\eta_L = -1$, il suit l'électrode de droite. On peut remarquer que le cas où les deux couplages η sont négatifs n'a pas de sens physique puisqu'il correspondrait à une situation où les niveaux moléculaires bougent dans le sens « contraire » à celui de l'électrode à laquelle ils sont attachés. Cela revient à dire que le niveau de droite ne peut pas être plus couplé que le niveau de gauche avec l'électrode de gauche. La condition pour avoir un sens physique est donc : $\eta_L + \eta_R \geq 0$.

$\epsilon_{0,L}$ est la position, en énergie, du niveau par rapport à l'électrode gauche et Γ_L l'élargissement de ce niveau.

Ces paramètres sont représentés sur la figure 4.27 et leur signification est résumée dans le tableau 4.2.

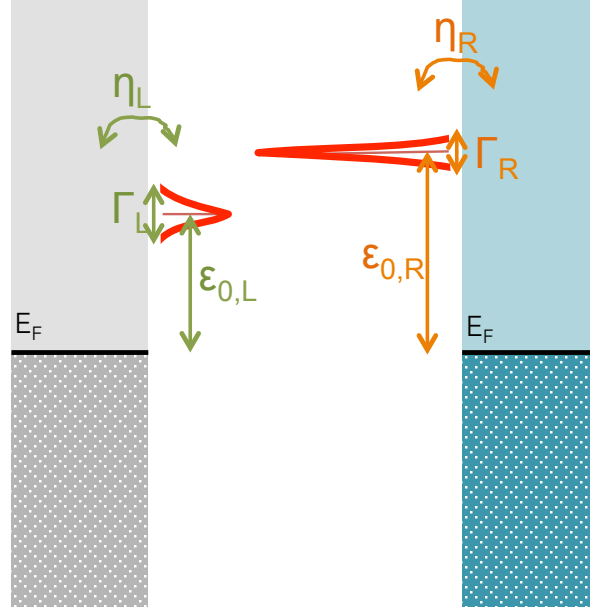


FIGURE 4.27: Paramètres utilisés pour décrire les 2 niveaux de la barrière.

Paramètre	Sens physique	Dimension
η_L	Couplage niveau gauche avec électrode gauche	Sans dimension
$\epsilon_{0,L}$	Position du niveau gauche par rapport au niveau de Fermi	Énergie
Γ_L	Élargissement du niveau gauche	Énergie
η_R	Couplage niveau droite avec électrode droite	Sans dimension
$\epsilon_{0,R}$	Position du niveau droite par rapport au niveau de Fermi	Énergie
Γ_R	Élargissement du niveau droite	Énergie

TABLE 4.2: Paramètres utilisés pour décrire la barrière à 2 niveaux.

Formule analytique pour le courant

Dans le cas plus simple d'un modèle à un seul niveau, le courant à travers la jonction est donné par la formule de Landauer ([75]) :

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE T(E, V) [f(E - \frac{eV}{2}) - f(E + \frac{eV}{2})] \quad (4.1)$$

où f est la fonction de Fermi et $T(E, V)$ est le coefficient de transmission au travers du système. Dans notre cas à deux niveaux, on va considérer un coefficient de transmission total $T(E, V)$ prenant en compte la Lorentzienne décrivant le niveau de gauche et celle décrivant le niveau de droite :

$$T(E, V) \propto \frac{4\Gamma_L}{(E - \epsilon_{0,L}(V))^2 + (\Gamma_L)^2} \times \frac{4\Gamma_R}{(E - \epsilon_{0,R}(V))^2 + (\Gamma_R)^2} \quad (4.2)$$

Le coefficient $\Gamma_{L(R)}$ représente la somme des couplages du niveau gauche (droite) avec chacun des états de l'électrode de gauche (droite).

En ce qui concerne la valeur de $\epsilon_{0,L(R)}(V)$, on utilise le paramètre $\eta_{L(R)}$ pour décrire la variation de ϵ avec la tension. Au vu de ce qui a été défini plus haut (tableau 4.2), on peut écrire $\epsilon_{0,L}(V) = \epsilon_{0,L} + e\eta_L \frac{V}{2}$ et $\epsilon_{0,R}(V) = \epsilon_{0,R} - e\eta_R \frac{V}{2}$.

Maintenant, si l'on remplace T par son expression dans l'équation 4.1, on n'a pas de formule analytique simple pour l'exprimer. Pour en obtenir une, on fait l'approximation que dans notre cas $eV \ll \epsilon_{0,R}$. On obtient alors que

$$E + e\eta_R \frac{V}{2} \leq eV \ll \epsilon_{0,R} \quad (4.3)$$

On peut alors approximer le membre de droite dans l'expression de T :

$$\frac{4\Gamma_R}{(E - \epsilon_{0,R}(V))^2 + (\Gamma_R)^2} = \frac{4\Gamma_R}{(E - (\epsilon_{0,R} - e\eta_R \frac{V}{2}))^2 + (\Gamma_R)^2} \approx \frac{4\Gamma_R}{(\epsilon_{0,R})^2 + (\Gamma_R)^2} \quad (4.4)$$

qui ne dépend donc plus de E .

On peut ainsi intégrer plus simplement l'équation 4.1 et on obtient la fonction I suivante :

$$I(V, \eta_L, \epsilon_{0,L}, \Gamma_L, \eta_R, \epsilon_{0,R}, \Gamma_R) \propto \frac{16\Gamma_R}{\Gamma_R^2 + 4\epsilon_{0,R}^2} \left[\arctan \frac{eV - 2\epsilon_{0,L} - eV\eta_L}{2\Gamma_L} + \arctan \frac{eV + 2\epsilon_{0,L} + eV\eta_L}{2\Gamma_L} \right] \quad (4.5)$$

Cette formule est une équation générale où les deux paramètres $\epsilon_{0,L(R)}$ et $\Gamma_{L(R)}$ dépendent du spin. On peut prendre en compte le spin en utilisant les polarisations P_L et P_R des électrodes. La variation de ϵ en fonction des polarisations est difficile à prévoir parce qu'on ne connaît pas le signe du décalage (vers le haut ou vers le bas). Pour simplifier encore, on va considérer que seul Γ dépend du spin et on va alors remplacer $\Gamma_{L(R)}$ par $\Gamma_{L(R)} \frac{1+P_{L(R)}}{2}$ ou $\Gamma_{L(R)} \frac{1-P_{L(R)}}{2}$ selon la configuration considérée.

On définit finalement :

$$I_{\pm,\pm}(V, \eta_L, \epsilon_{0,L}, \Gamma_L, P_L, \eta_R, \epsilon_{0,R}, \Gamma_R, P_R) = I(V, \eta_L, \epsilon_{0,L}, \Gamma_L \frac{1 \pm P_L}{2}, \eta_R, \epsilon_{0,R}, \Gamma_R \frac{1 \pm P_R}{2}) \quad (4.6)$$

pour arriver aux expressions des courants et de la TMR suivantes :

$$I_p(V, \eta_L, \epsilon_{0,L}, \Gamma_L, P_L, \eta_R, \epsilon_{0,R}, \Gamma_R, P_R) = I_{+,+}(V, \dots) + I_{-,-}(V, \dots) \quad (4.7)$$

$$I_{ap}(V, \eta_L, \epsilon_{0,L}, \Gamma_L, P_L, \eta_R, \epsilon_{0,R}, \Gamma_R, P_R) = I_{+,-}(V, \dots) + I_{-,+}(V, \dots) \quad (4.8)$$

$$TMR(V, \eta_L, \epsilon_{0,L}, \Gamma_L, P_L, \eta_R, \epsilon_{0,R}, \Gamma_R, P_R) = \frac{I_p(V, \dots) - I_{ap}(V, \dots)}{I_{ap}(V, \dots)} \quad (4.9)$$

Application à quelques calculs de TMR(V)

On l'a vu en introduction du paragraphe, on fait ici l'hypothèse que c'est le niveau moléculaire du soufre qui est responsable des variations dans la forme de la barrière. À partir du modèle ci-dessus, on va alors essayer de déterminer des paramètres pertinents pour décrire ce niveau, en considérant que le niveau de droite reste fixe d'un échantillon à l'autre, loin du niveau de Fermi et peu élargi. On pose alors $\epsilon_{0,R} = 1,4eV$ (valeur proche de celles de la littérature [76], et qui vérifie la condition $eV \ll \epsilon_{0,R}$ posée dans l'équation 4.3 puisque dans notre cas $|V| \leq 0,4V$) et $\Gamma_R = 0,1eV$ (proche des valeurs mesurées, et qui n'impacte que l'amplitude du courant donc ne change pas la forme de le TMR). Le paramètre η_R n'intervient pas dans la formule de calcul de

la TMR (voir équation 4.5). Les deux polarisations des électrodes P_L et P_R sont fixées autour de 0,25. On considère ainsi que toute la polarisation en spin des électrodes n'est pas extraite : en moyenne on mesure une polarisation de 0,30 dans nos jonctions pour une interface Co/Al_2O_3 et on considère en plus que l'on perd de la polarisation en spin à cause du couplage des orbitales d du métal avec les orbitales sp des molécules (figure 4.25).

À partir des approximations précédentes, on s'est attaché à calculer des courbes de TMR(V) en jouant sur les paramètres du niveau de gauche, afin de retrouver les comportements présents dans nos jonctions. On s'est intéressé plus particulièrement à deux cas. Pour chacun d'eux, la TMR(V) expérimentale (points rouges), la TMR(V) calculée (trait bleu) et les valeurs de η_L , $\epsilon_{0,L}$, Γ_L correspondantes sont données ci-dessous.

Cas n°1 : TMR(V) toujours positive (échantillon décrit au paragraphe 4.4.3).

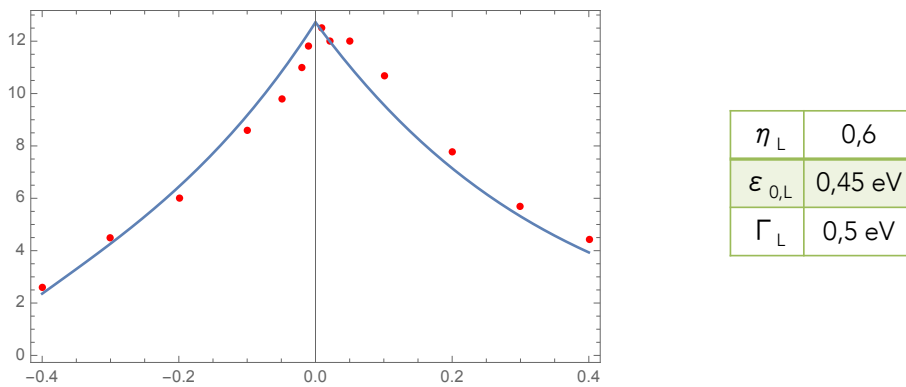


FIGURE 4.28: Sur le graphe : en bleu, une TMR(V) calculée et en rouge, les points expérimentaux obtenus sur un échantillon à 16 carbones. Le tableau résume les paramètres utilisés pour le calcul.

Cas n°2 : TMR(V) qui s'inverse (échantillon décrit au paragraphe 4.5).

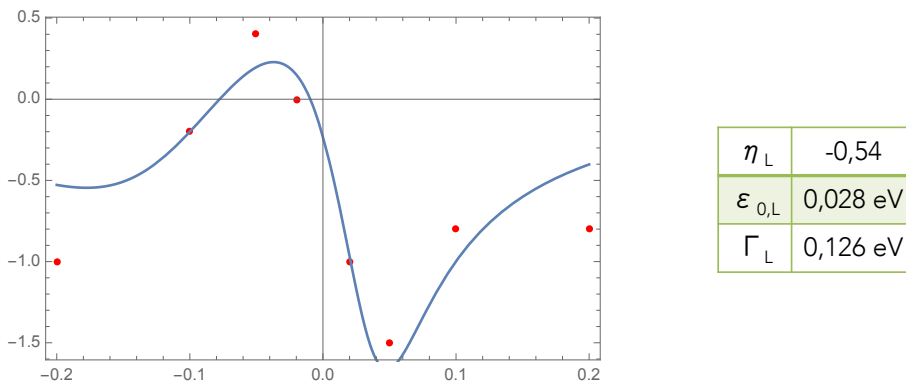


FIGURE 4.29: Sur le graphe : en bleu, une TMR(V) calculée et en rouge, les points expérimentaux obtenus sur un échantillon à 18 carbones. Le tableau résume les paramètres utilisés pour le calcul.

Bilan

Finalement, en considérant le niveau de la chaîne carbonée comme peu modifié par des interactions avec les électrodes (haut en énergie et faiblement élargi), on arrive à calculer des courbes

TMR(V) qui ressemblent à celles mesurées sur les échantillons. On s'est attaché à utiliser des paramètres les plus pertinents possible pour décrire le niveau du soufre. La figure 4.30 schématise les configurations de barrières obtenues dans chacun des cas.

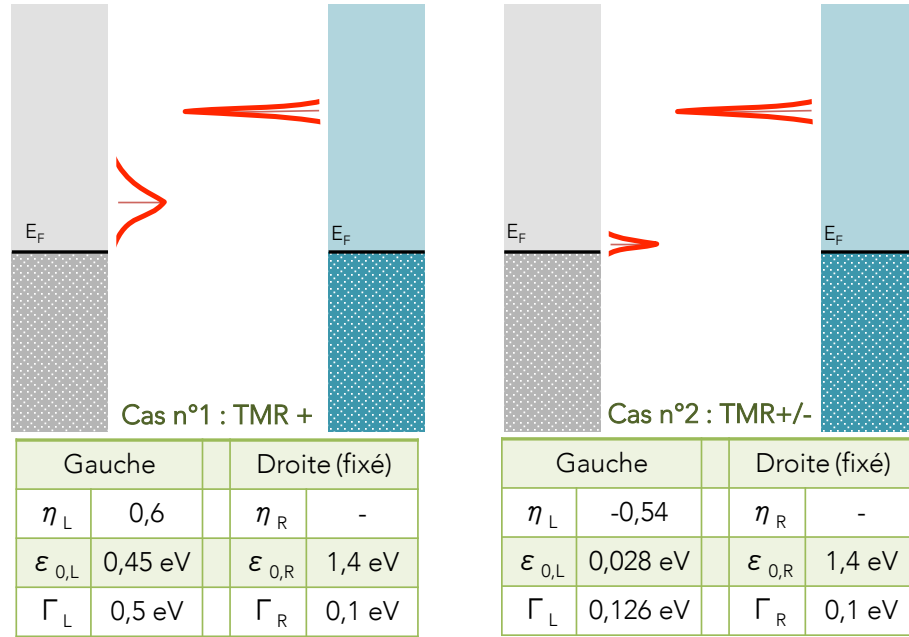


FIGURE 4.30: Schéma résumant les configurations de barrières calculées dans les deux cas ci-dessus.

On obtient deux configurations de barrières différentes. Le cas où la MR est positive se traduit par un niveau gauche loin du niveau de Fermi ($\epsilon_{0,L} = 0,45eV$), très élargi ($\Gamma_L = 0,5eV$) et fortement couplé à l'électrode gauche ($\eta_L = 0,6$). Le résultat $\epsilon_{0,L}$ grand est en accord avec le fait que la MR reste positive quelle que soit la tension. Ensuite l'association Γ_L et η_L grands paraît logique : si le niveau est très couplé à l'électrode de gauche, cela peut en effet se traduire par un fort élargissement.

Dans le cas où la MR s'inverse avec la tension, le niveau attribué au soufre est proche du niveau de Fermi ($\epsilon_{0,L} = 0,028eV$), peu élargi ($\Gamma_L = 0,126eV$) et très peu couplé à l'électrode gauche ($\eta_L < 0$). Là encore, le caractère $\epsilon_{0,L}$ proche du niveau de Fermi est en accord avec l'inversion de la MR. On retrouve d'ailleurs le même ordre de grandeur pour les trois paramètres dans le cas d'un échantillon où la MR reste toujours négative. Un exemple est présenté sur la figure 4.31.

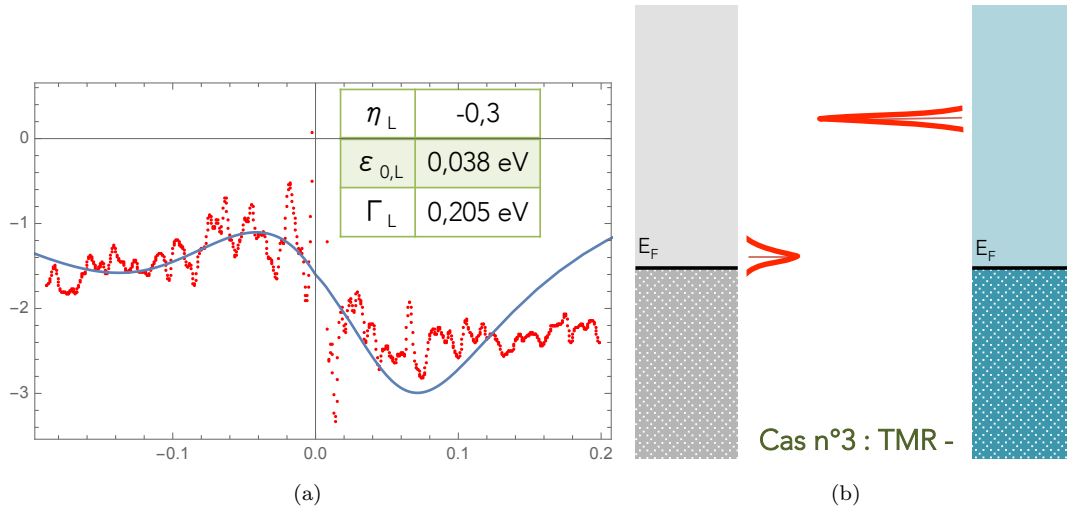


FIGURE 4.31: 4.31(a) : en bleu, une $TMR(V)$ calculée et en rouge, les points expérimentaux obtenus sur un échantillon à 14 carbones. 4.31(b) : schéma représentant la configuration de la barrière.

De la même façon, ici l'association Γ_L petit et $\eta_L < 0$ se comprend : si le couplage entre le niveau et l'électrode est faible, il est faiblement élargi.

Dans le premier cas, on obtient un niveau fortement couplé assez éloigné du niveau de Fermi alors que dans le second, l'interaction soufre-permalloy se traduit plutôt par un niveau peu couplé mais proche du niveau de Fermi. Une explication possible à cela pourrait être le fait que ce ne sont pas les mêmes orbitales moléculaires qui interviennent dans les deux cas et/ou qu'elles ne se situent pas à la même distance de la surface.

Pour résumer le chapitre, les mesures réalisées prouvent que nous avons réussi à connecter une monocouche moléculaire à deux électrodes ferromagnétiques. Plusieurs résultats argumentent en faveur d'un mécanisme de transport tunnel à travers cette couche : augmentation non linéaire de la résistance avec la longueur de la chaîne moléculaire, faible augmentation de la résistance à basse température et caractéristiques $I(V)$ non linéaires.

Un signal de magnétorésistance a été mesuré, de façon reproductible, sur un grand nombre de ces jonctions, et ce, à température ambiante. À ce jour et à notre connaissance, c'est la seule évidence de magnétorésistance à 300 K obtenue sur des monocouches de molécules. Jusqu'à 12% de MR ont été mesurés.

Plusieurs comportements dans l'évolution de la TMR avec la tension ont été mis en évidence : TMR positive ou inversion avec la tension. Afin d'expliquer cela, une possibilité de modèle pour la barrière tunnel a été présentée : il s'agit de la décrire avec deux niveaux, l'un correspondant au soufre de la molécule et l'autre à la chaîne carbonée. Dans ce modèle, c'est le niveau du soufre qui a un rôle prépondérant dans l'allure des $TMR(V)$.

Chapitre 5

Vers l'utilisation de molécules plus complexes

Sommaire

5.1	Premiers pas vers l'utilisation de molécules plus complexes : cycles aromatiques	85
5.2	Premiers résultats sur des jonctions à base de terphényldithiols	88
5.2.1	Transport dépendant du spin	89
5.2.2	Caractérisation électrique	89
5.3	Perspectives : vers l'utilisation de molécules fonctionnelles	96
5.3.1	Molécules commutables	96
5.3.2	Les diaryléthènes	98
5.3.3	Mesures préliminaires	101

5.1 Premiers pas vers l'utilisation de molécules plus complexes : cycles aromatiques

D'un point de vue électronique, les molécules aromatiques sont assez différentes des alcanes. D'abord elles possèdent un écart HOMO-LUMO plus faible (voir au paragraphe 1.3.3) et sont donc plus conductrices que des chaînes alcanes. Cela se traduit aussi, dans des jonctions, par une hauteur de barrière plus faible.

Ensuite, les orbitales π d'un cycle aromatique sont situées hors du plan du cycle (figure 5.1) et se recouvrent entre-elles. Les électrons sont ainsi délocalisés sur l'ensemble du cycle (*conjugaison*). En conséquence, lorsqu'ils sont mis en solution, les composés aromatiques interagissent entre eux par des forces de Van der Waals auxquelles viennent s'ajouter des interactions électrostatiques inter-cycles ([77]). Les forces intermoléculaires sont donc plus fortes dans le cas des composés aromatiques que dans celui des alcanes.

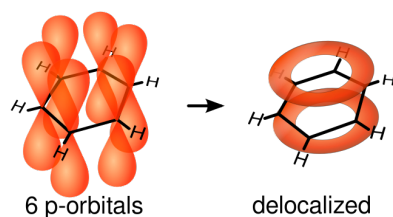


FIGURE 5.1: Orbitales π d'un cycle aromatique.

Si l'on forme une monocouche de molécules aromatiques sur une surface, on peut alors imaginer que ces interactions intermoléculaires vont jouer un rôle clé dans la formation de la couche et dans leurs propriétés de transport. *Frey et al.* ([78]) se sont intéressés à la formation de monocouches auto-assemblées de biphenylthiol et terphenylthiol (entre autres) sur des surfaces d'Ag (111) et Au (111). L'angle formé par les molécules et la normale à la surface est d'environ 20° (contre $> 30^\circ$ dans le cas de chaînes alcanes [57]). Les auteurs attribuent cela aux interactions intermoléculaires plus fortes, qui ont tendance à "coller" les molécules ensemble et donc à former des couches plus compactes.

Si l'on s'intéresse plus spécifiquement au cas d'une jonction Métal-Aromatique-Métal, il a été montré que les orbitales π sont capables de s'hybrider latéralement avec le métal ([79], [80]). Dans ce cas, la conductance de la jonction dépend de l'angle entre la molécule et le substrat. De plus, la possibilité d'un recouvrement d'orbitales π inter-moléculaires laisse supposer qu'un mécanisme de conduction inter-chaîne pourrait aussi entrer en jeu.

Les trois molécules utilisées ici sont les suivantes : 1,4-benzène diméthanethiol, biphenyldithiol et terphenyldithiol. Elles sont représentées sur la figure 5.2. À la différence des chaînes alcanes précédemment étudiées, les molécules de biphenyldithiol et terphenyldithiol ne sont pas planes car les cycles aromatiques présentent des angles entre-eux. La figure 5.2 montre aussi les structures 3D, calculées pour des molécules isolées par *Cohen et al.* (biphenyl, [21]) et *Houplin et al.* (terphenyl, [81]).

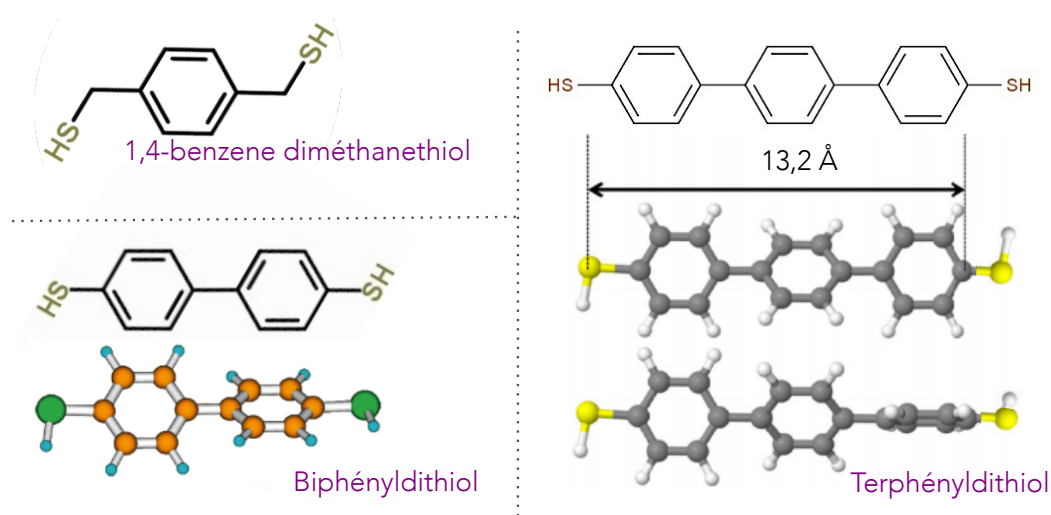


FIGURE 5.2: Les trois molécules aromatiques utilisées ici avec la conformation 3D des molécules de biphenyldithiol [21] et terphenyldithiol [81].

5.1. Premiers pas vers l'utilisation de molécules plus complexes : cycles aromatiques

Les auteurs trouvent alors que la configuration la plus stable est obtenue lorsque les cycles forment un angle d'environ 30° . La barrière énergétique à franchir pour la rotation relative des deux cycles se situe autour de $0,1eV$ pour le biphényldithiol ([82]). Pour le terphényldithiol, il y a en fait deux configurations stables d'énergies quasiment équivalentes (figure 5.2 à droite), séparées par une barrière de $0,11eV$ ([81]). Pour passer d'une de ces deux configurations à celle où les trois cycles sont dans le même plan, la barrière énergétique à franchir est d'environ $0,22eV$ ([83]).

La géométrie non plane de ces molécules a plusieurs conséquences. D'une part, lors de la formation de monocouche, un paramètre de gêne stérique peut intervenir. Une autre question est aussi de savoir si lorsqu'elles sont sur une surface les molécules gardent leur conformation d'énergie minimale ou si les interactions $\pi - \pi$ intermoléculaires tendent à les rendre planes. Dans le cas des molécules à deux cycles, les calculs DFT de *Heimel et al.* ([84]) prédisent une géométrie quasiment plane (angle de $3 - 5^\circ$ entre les 2 cycles) lorsqu'une monocouche est formée sur de l'Au(111).

D'autre part, la conductance de ces molécules dépend de l'angle entre les cycles, la structure la plus conductrice étant lorsque les cycles sont dans le même plan puisqu'à ce moment là le recouvrement des orbitales π est maximum. À titre d'exemple, *Pauly et al.* ([85]) ont calculé l'énergie et la conductance d'une molécule de biphényldithiol en fonction de l'angle entre les deux cycles (figure 5.3).

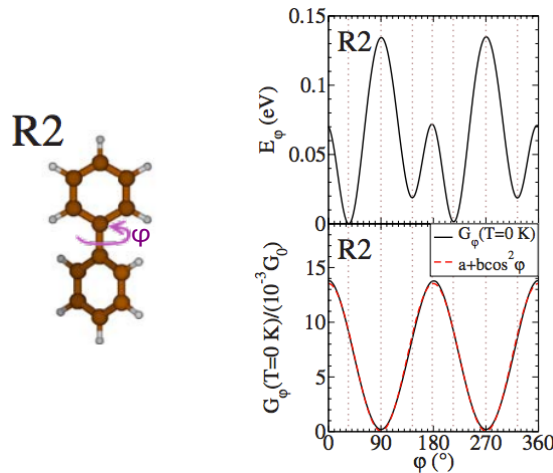
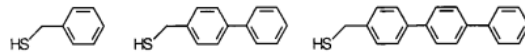


FIGURE 5.3: Énergie et conductance d'une molécule de biphényldithiol en fonction de l'angle φ formé par les deux cycles, calculées par DFT. La figure est adaptée de [85].

Quelques études sur le transport électronique dans des jonctions avec ces molécules existent déjà. En 2002, *Wold et al.* ([86]) ont mesuré la résistance de la série de molécules suivante, greffée

sur une surface d'or, par CP-AFM : . Ils en ont ainsi extrait un coefficient $\beta_{Ar} \approx 0,4\text{\AA}^{-1}$ (contre $\beta_{Alk} \approx 1\text{\AA}^{-1}$ lorsqu'ils mesurent des chaînes alcanes de la même façon). *Wang et al.* ([87]) ont mesuré et calculé la résistance de différentes molécules greffées sur des métaux (figure 5.4).

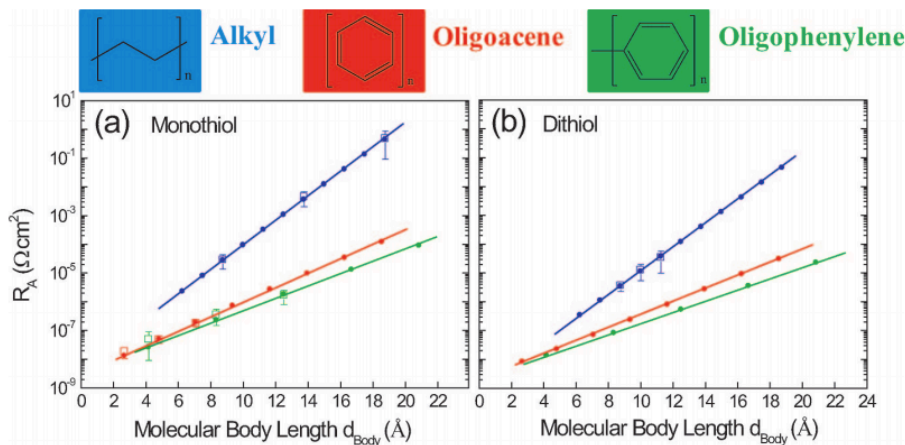


FIGURE 5.4: Produit résistance-aire de trois séries de molécules en fonction de la longueur de chaîne. La figure est extraite de [87].

Leurs travaux confirment le fait que le transport électronique est plus efficace dans les chaînes aromatiques : pour une même longueur de molécule, la résistance d'un oligoacène ou d'un oligophénylène est de 1 à 4 ordres de grandeur plus faible que pour un alcane. Cela confirme aussi le β plus faible.

Guo *et al.* ([76]) ont mené des études de TVS (Transition Voltage Spectroscopy) sur des jonctions à cassures formées par des alcanes dithiols et un biphényldithiol. La tension de transition (*transition voltage*, Vt) est proportionnelle à la hauteur de barrière formée par la couche moléculaire. Les auteurs trouvent un $Vt_{Biphenyl} \approx 0,7V$ pour le biphényldithiol, contre des valeurs allant de $Vt_{Alcanes} \approx 1,1V$ à $Vt_{Alcanes} \approx 1,4V$. La hauteur de barrière dans une jonction Métal/Aromatique/Métal est ainsi plus faible que dans une jonction Métal/Alcane/Métal.

Pour le moment, nous n'avons pas étudié la caractérisation du greffage de ces molécules sur notre substrat de permalloy. Des jonctions NiFe/Thiol-Aromatique/Co ont été réalisées, en suivant le même protocole qu'avec les chaînes alcanes. La résistance de ces jonctions est supposée plus faible que pour les chaînes alcanes simples, les premiers échantillons réalisés sont donc à base de terphényldithiols (la molécule la plus longue à notre disposition). Quelques résultats préliminaires sont présentés dans le paragraphe suivant.

5.2 Premiers résultats sur des jonctions à base de terphényldithiols

Les jonctions NiFe/Terphényldithiol/Co ont été fabriquées afin d'identifier des comportements différents de ceux observés sur les alcanes, et donc attribuables à la présence d'électrons π aromatiques. À ce stade, le nombre d'échantillons mesuré ne permet pas de faire de statistiques sur les résistances ou les valeurs/signes de TMR des contacts. Les résultats présentés ci-dessous sont issus de deux contacts.

5.2.1 Transport dépendant du spin

Pour commencer, un transport dépendant du spin a été observé dans ces jonctions. La figure 5.5 présente deux exemples de magnétorésistance obtenue. La courbe de gauche est enregistrée sur le contact dont les $G(V)$ sont sur la figure 5.6 pour une tension de $-50mV$ à $30K$. Sur ce contact, de la MR a pu être mesurée jusqu'à $110K$. La courbe de droite est issue d'un autre contact, à $2K$ pour une tension de $10mV$.

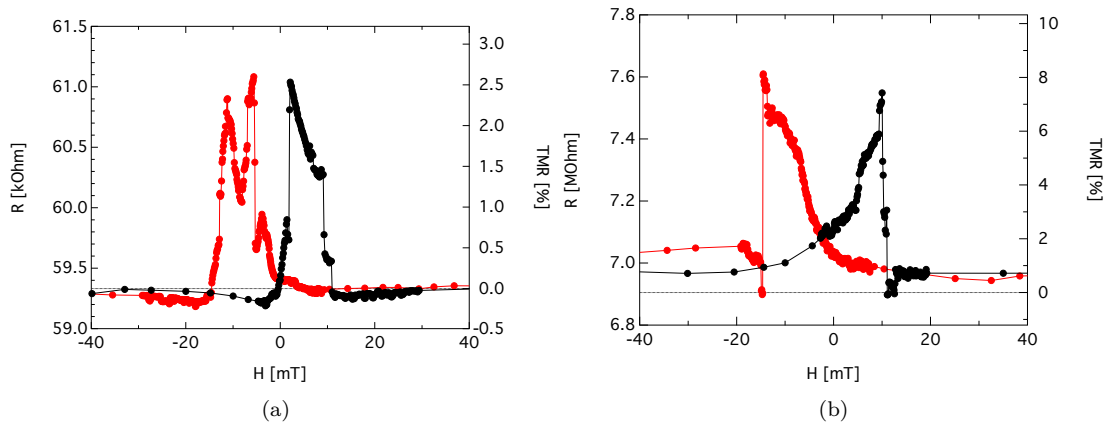


FIGURE 5.5: 5.5(a) : courbe RH mesurée à $30K$ et $-50mV$ pour le premier contact. 5.5(b) : courbe RH mesurée à $2K$ et $10mV$ sur le second contact.

Il est encore trop tôt pour extraire une tendance générale concernant l'évolution de la magnétorésistance dans ces dispositifs mais déjà l'obtention d'un signal de MR est prometteur.

5.2.2 Caractérisation électrique

La figure 5.6 représente une série de courbes de conductance mesurées sur un contact, à différentes températures (de $70K$ à $1,5K$). La résistance de ce contact vaut $70k\Omega$ à $100K$ pour une tension de $20mV$. Pour comparaison, la conductance à $2K$ d'une jonction à base d'alcanes à 16 carbones est ajoutée en inset du graphe.

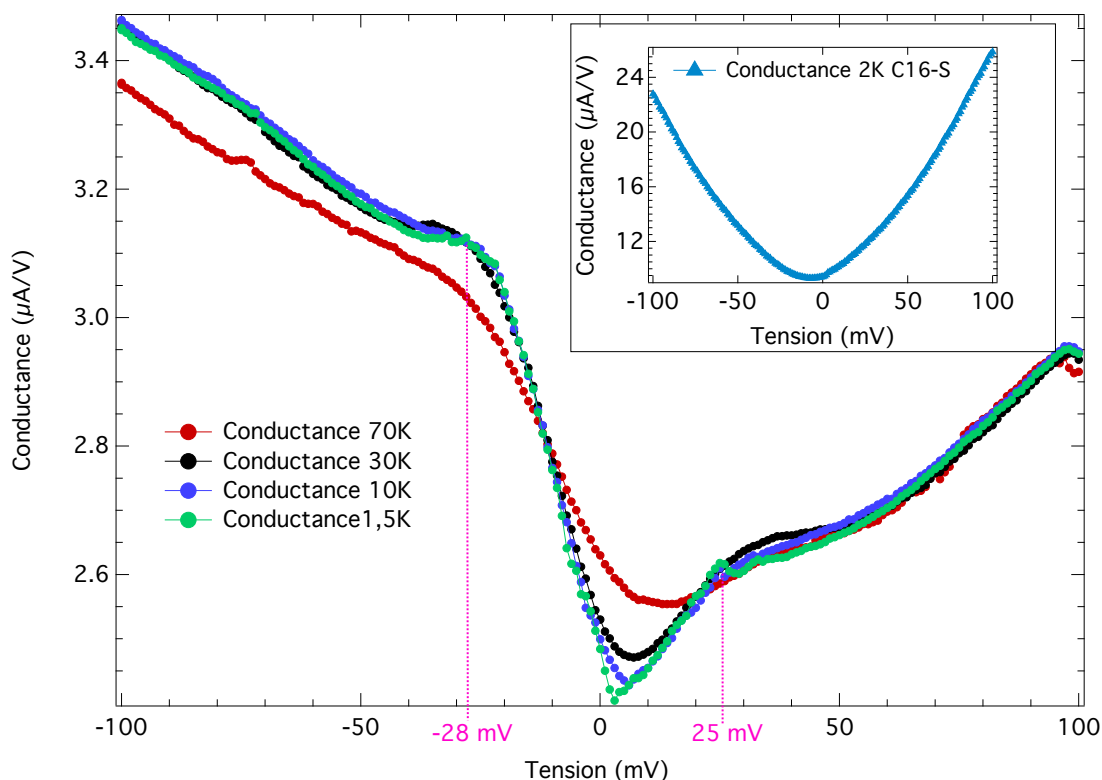


FIGURE 5.6: Courbes de conductance mesurées à différentes températures (de 70K à 1,5K) sur un échantillon NiFe/Terphényldithiol/Co.

De façon qualitative, on voit déjà apparaître plusieurs différences sur ces $G(V)$ par rapport à celles obtenues sur des alcanes, notamment :

- l'asymétrie de la courbe entre les tensions négatives et positives. Dans le cas présenté, $G(100mV) = 3\mu S$ et $G(-100mV) = 3,4\mu S$,
- la présence de "bosses" situées autour de $\pm 25mV$,

Rappelons ici que les deux principales différences entre une jonction à base d'alcane et une à base de terphényldithiol sont d'une part la structure de la chaîne moléculaire et d'autre part, le groupe terminal du haut qui "s'attache" au cobalt : un CH_3 pour l'alcane et un S pour l'aromatique (voir sur la figure 5.7). En prenant en compte ces considérations, on peut essayer d'interpréter les $G(V)$ obtenues.

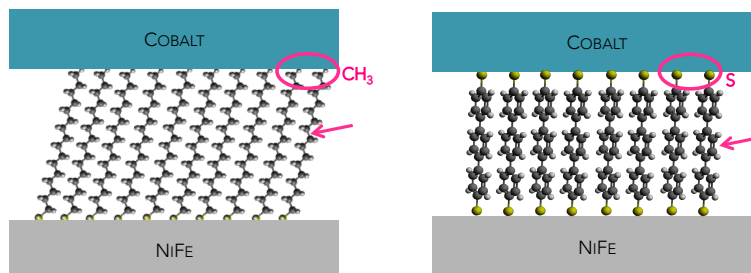


FIGURE 5.7: Schéma d'une jonction à base d'alcane et d'une jonction à base de terphényldithiol (supposé plan pour le dessin). Les principales différences de ces deux systèmes sont la structure de la chaîne moléculaire et le groupe terminal en haut.

Asymétrie de la conductance

D'abord, une hypothèse pouvant expliquer l'asymétrie de la conductance est une différence de couplage aux deux électrodes. La figure 5.8 représente de façon schématisée une telle situation. Pour simplifier l'explication, le cas limite où le couplage est très fort à l'une des deux électrodes (celle de gauche dans la figure ci-dessous) et nul à l'autre (électrode de droite) est dessiné. On entend ici par couplage très fort à gauche le fait que le niveau se décale de la même façon que le niveau E_F de l'électrode, et par couplage nul à droite le fait qu'il ne se déplace pas du tout (voir la fin du chapitre 4). La barrière est simplement schématisée par un seul niveau. Lorsque la tension $V = 0$, le système est à l'équilibre (5.8(a)) et la hauteur de barrière vue par les électrons vaut ΔE . Maintenant, si l'on applique $V > 0$ (5.8(b)), la barrière se déforme mais la position du niveau à gauche se décale de la même quantité que le niveau E_F de l'électrode (à savoir eV). La hauteur de barrière vue par les électrons vaut toujours ΔE . Si l'on applique $V = V < 0$ sur la jonction (5.8(c)), elle se déforme et le niveau E_F de l'électrode de gauche se décale de $-e|V|$. Le niveau moléculaire suit cette déformation et se décale aussi de $-e|V|$. Il en résulte alors une hauteur de barrière plus faible que dans le cas précédent.

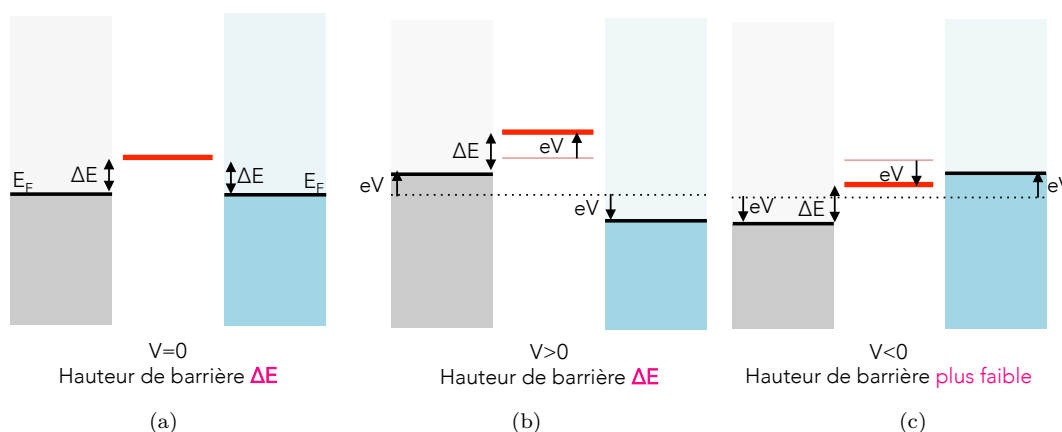


FIGURE 5.8: Schéma représentant une jonction tunnel où le couplage entre la barrière et les électrodes est très fort à gauche et nul à droite. Lorsque $V = 0$ (5.8(a)), le système est à l'équilibre. Si l'on applique $V > 0$ (5.8(b)), la hauteur de barrière vue par les électrons vaut ΔE . Elle se réduit lorsque l'on applique $V < 0$ (5.8(c)).

En conséquence, la conductance G de cette jonction est telle que $G(|V|) < G(-|V|)$, comme sur le contact présenté ici. De prime abord, il semble que la seule dissymétrie du système provienne des deux électrodes différentes (NiFe et Co). À cela on peut ajouter le mode de fabrication des jonctions. En effet, la molécule est greffée sur le permalloy en solution. On s'attend alors à ce qu'il y ait une réaction chimique entre le soufre et le substrat. Pour l'interface avec le cobalt, le métal est déposé physiquement par pulvérisation sur la couche moléculaire, terminée par des groupes $-SH$. La configuration atomique de cette interface est donc moins maîtrisée il paraît assez légitime de penser qu'elle est différente de celle avec le permalloy.

“Bosses” dans la conductance vers $\pm 25mV$

Une deuxième caractéristique des $G(V)$ présentées sur la figure 5.6 est la présence de bosses situées autour de $\pm 25mV$. Elles traduisent une rupture de pente dans les $I(V)$ correspondantes, synonyme d'un changement de mode de conduction dans la jonction. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer cela, parmi elles :

- un changement de conformation des molécules formant la barrière,
- l'ouverture d'un nouveau canal de conduction, via l'excitation d'une vibration moléculaire,
- la présence d'un niveau moléculaire proche du niveau de Fermi de l'électrode, vers $\pm 25mV$.

En ce qui concerne le premier point, on a effectivement vu au paragraphe 5.1 qu'il y a deux configurations possibles de la molécule (plane ou 3D) et que l'on pourrait passer de l'une à l'autre au sein de la jonction. Toujours selon les données présentées au paragraphe 5.1, a priori la barrière est formée par les molécules planes. Cela dit, lorsqu'elles sont en solution, elles ont plutôt tendance à minimiser leur énergie en formant des angles entre les cycles. On peut donc imaginer qu'en fournissant assez d'énergie à notre système, via l'application de la tension sur la jonction, les molécules pourraient tourner et changer de conformation, provoquant alors un changement dans la conductance. La figure 5.9 schématise les deux configurations de jonctions (pour plus de lisibilité, les valeurs des angles ne sont pas respectées) : à gauche lorsque la molécule est plane (la configuration initiale) puis à droite lorsque les cycles moléculaires forment un angle entre eux.

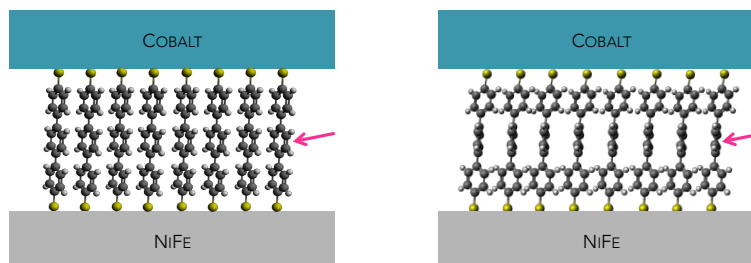


FIGURE 5.9: Schéma de la jonction $NiFe/terphényldithiol/Co$ avec deux configurations différentes de la barrière : à gauche, la configuration a priori obtenue par le greffage (molécules planes) et à droite, le cas où les molécules ont tourné.

Des calculs effectués sur une molécule de terphényldithiol ont montré qu'il fallait franchir une barrière de $0,22eV$ ([83]) pour passer d'une configuration où les cycles forment des angles entre eux à la configuration plane (angle \rightarrow plan). Cette valeur est donc bien en dessus des $0,025V$ discutés ici mais le système est différent : le changement de conformation envisagé dans le cas présent est le cas plan \rightarrow angle, avec des molécules attachées et organisées sur la surface. Si ce changement est possible, les barrières énergétiques sont potentiellement différentes.

Au sujet du second point sur l'excitation d'une vibration moléculaire, les énergies de vibra-

tions d'une SAM formée par des terphényldithiols sur de l'Au sont situées entre 55mV et 380mV ([81]). La vibration $S - Au$ se situe quant à elle autour de 20mV (observée pour des benzènedithiols sur Au : [88], [89]) et pourrait donc correspondre à ce qui est observé ici. En effet, dans le cas où un nouveau canal de conduction serait ouvert, via la liaison $S - Au$, on attend une augmentation de la conduction puisque le courant alors mesuré est la somme du courant initial ($|V| < 25\text{mV}$) plus celui propagé par la vibration.

Afin d'obtenir plus d'informations sur les éventuelles vibrations de la molécule dans la jonction, le signal de dérivée seconde d'un contact a été analysé.

La figure 5.10 présente la dérivée seconde du courant enregistrée sur un autre contact, dont la résistance vaut $7M\Omega$ à $2K$. Un pic sur ce graphe traduit un changement de pente dans la caractéristique $I(V)$ de l'échantillon. En considérant que les pics observés sont la signature de vibrations moléculaires, ce spectre peut être interprété comme un spectre IETS (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy) de la jonction. Sur la figure, la courbe rouge représente la dérivée seconde et la rose la conductance de l'échantillon.

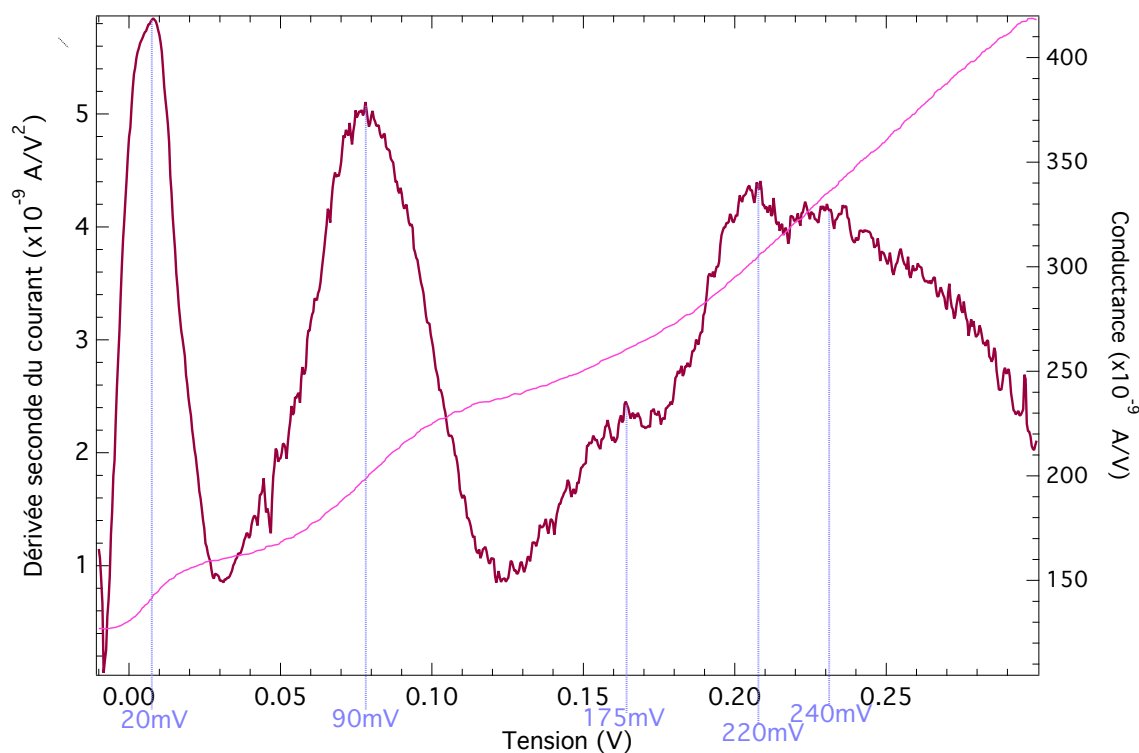


FIGURE 5.10: IETS enregistré à $2K$ sur un échantillon $NiFe/Terphényldithiol/Co$.

Un spectre IETS permet de repérer les énergies où des phénomènes inélastiques se produisent, en particulier lorsque des modes vibrationnels de la barrière sont excités. Il est alors possible de comparer ces énergies avec celles de spectres Raman ou Infra-rouge de la molécule. L'IETS peut donc en théorie permettre d'identifier une molécule. Dans le cas des jonctions tunnel, le fait d'arriver à repérer certains modes vibratoires est une preuve que le transport a réellement lieu au travers des molécules.

Sur le spectre de la figure 5.10, plusieurs pics peuvent être identifiés à environ : $20mV$, $90mV$, $175mV$, $220mV$ et $240mV$. On peut comparer ces énergies à celles obtenues par *Jang et al.* ([88]). Ils ont mesuré des jonctions à base de benzènedithiol, avec des électrodes de graphène. Leur spectre est représenté sur la figure 5.11(a).

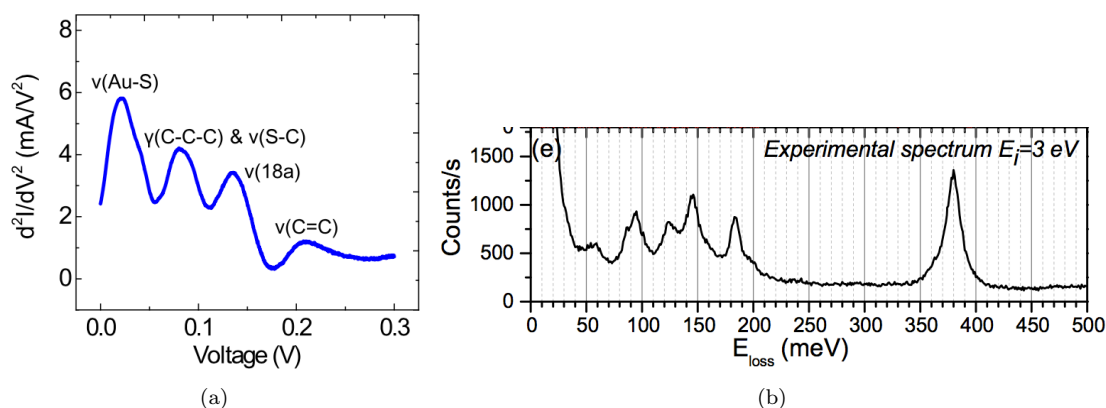


FIGURE 5.11: 5.11(a) : signal IETS enregistré par *Jang et al.* sur une jonction Graphène/Benzènedithiol/Graphène, extrait de [88]. 5.11(b) : spectre HREELS mesuré par *Houplin et al.* ([81]) sur une couche de terphényldithiol greffée sur or. La figure est extraite de [81].

Sur le spectre de la figure 5.11(a), les pics IETS sont présents aux énergies $21mV$, $82mV$, $136mV$, $209mV$ et attribués par les auteurs à des modes vibratoires des liaisons : $Au - S$, $C - C - C$ et $S - C$, $C - H$, $C = C$ (dans l'ordre).

On peut aussi comparer ces IETS au spectre HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) obtenu par *Houplin et al.* ([81]) sur une couche de terphényldithiol greffée sur or (figure 5.11(b)).

Dans ce travail, les auteurs identifient certains des pics du spectre à partir de calculs des énergies des différentes vibrations de la molécule, selon sa configuration (plane ou cycles formant des angles entre eux). L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau 5.1. La première et deuxième colonnes sont respectivement les énergies des pics des IETS expérimentaux de notre échantillon et des travaux de *Jang et al.*. La troisième colonne regroupe les énergies expérimentales et théoriques issues des travaux de *Houplin et al.*. La dernière est l'identification de ces énergies à des vibrations de la molécule.

5.2. Premiers résultats sur des jonctions à base de terphényldithiols

Énergies IETS de l'échantillon (<i>mV</i>)	IETS <i>Jang et al.</i> [88] (<i>mV</i>)	HREELS/théorie <i>Houplin et al.</i> [81] (<i>mV</i>)	Assignment <i>Houplin et al.</i> [81]
20	21	-	-
90	82	80-97	$\nu(C - S)$, $\gamma(C - H)$
175	136	150-188	$\delta(C - H)$, $\nu(C - C)$
220	209	196-203	$\nu(C = C)$
240	-	-	-

TABLE 5.1: Énergies des pics IETS et comparaison avec des données de la littérature.
 ν : vibration d'élongation, δ : déformation angulaire dans le plan, γ : déformation angulaire hors du plan.

En recoupant les données mesurées sur l'échantillon avec les valeurs trouvées dans la littérature, certains pics du spectre (de $90mV$ à $220mV$) pourraient correspondre à des vibrations de la molécule de terphényldithiol. Le pic à $20mV$ est attribué à la liaison $S - Au$ par *Jang et al.* (figure 5.11(a)) et pourraient donc être attribué dans notre cas à la liaison $S - NiFe$. Le pic à $240mV$ n'est pour l'instant pas attribuable de manière certaine à une vibration.

Enfin, en ce qui concerne le troisième point, et la présence d'un niveau moléculaire, il faut remarquer que ces "bosses" sont plus marquées dans le cas où la conductance est mesurée lorsque les deux électrodes sont saturées à $H = 1T$ (configuration parallèle, en rouge dans la figure 5.12) que lorsqu'elles sont en configuration anti-parallèle (courbe noire sur la figure 5.12).

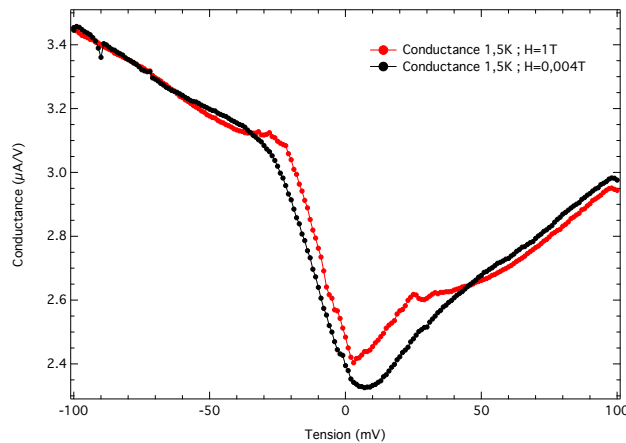


FIGURE 5.12: Conductance de la jonction $NiFe/terphényldithiol/Co$ mesurée dans les deux configurations des électrodes.

Cette dernière information argumente plutôt le fait que l'origine des "bosses" à $\pm 25mV$ serait la présence d'un niveau moléculaire dans la barrière proche du niveau de Fermi des électrodes. En effet, au premier abord, il ne semble pas évident que la configuration magnétique des électrodes

puisse influencer l'excitation de la liaison $S - NiFe$ ni le changement de conformation puisque ce ne sont a priori pas des phénomènes dépendants du spin. Par contre, si un niveau moléculaire est présent dans la barrière et qu'il est hybridé de façon dépendante du spin aux interfaces, on peut imaginer qu'il intervient différemment dans la conductance selon l'orientation des électrodes.

Récapitulatif

Le spectre IETS présenté plus haut est plutôt encourageant puisque des pics γ sont clairement visibles. De plus, certains d'entre eux semblent correspondre à des modes vibratoires de la molécule, suggérant ainsi un transport qui a bien lieu au travers des molécules aromatiques.

Cela ne permet cependant pas de conclure quant à l'origine des bosses observées sur les courbes de conductance. Elles peuvent en effet être la signature de la liaison $S - NiFe$ mais cette origine seule n'explique pas la différence observée entre les conductances dans les configurations parallèles et anti-parallèles des électrodes (figure 5.12). Ce dernier point suggère qu'un niveau moléculaire résonnant pourrait également intervenir.

Finalement, pour conclure sur ces premières mesures de molécules aromatiques, même si les mécanismes de transport ne sont pas complètement compris, les résultats sont prometteurs. L'IETS prouve que l'on a réussi à connecter et à mesurer les molécules et les courbes de magnétorésistance montrent un transport dépendant du spin. Les mesures de conductance font apparaître des phénomènes nouveaux par rapport à celles obtenues avec les alcanes, attribuables à la présence de cycles aromatiques.

5.3 Perspectives : vers l'utilisation de molécules fonctionnelles

5.3.1 Molécules commutables

La compréhension extrêmement fine et précise des jonctions présentées dans cette thèse (!) nous encourage à ajouter un peu de complexité au système. Nous voulons nous intéresser à l'utilisation de molécules fonctionnelles, qui lorsqu'elles sont soumises à un stimulus extérieur changent de configuration. Les molécules particulièrement intéressantes pour envisager leur intégration dans des jonctions tunnel magnétiques sont celles capables de changer de propriétés électroniques. Ces molécules, appelées *commutateurs* ou "*switch*" *électriques*, possèdent deux états de conductance et passent de l'un à l'autre lorsqu'elles sont soumises à une irradiation lumineuse (*photochromisme*). En voulant les utiliser en tant que barrière dans une jonction tunnel magnétique, l'idée est de faire un premier pas vers la contrôlabilité électrique de ces jonctions dans des dispositifs (électrochromisme). En effet, on imagine pouvoir changer le niveau de résistance, l'alignement des niveaux moléculaires avec les électrodes ou encore la magnétorésistance dans des dispositifs, en les soumettant à un stimulus extérieur.

Plusieurs familles de molécules pouvant commuter lorsqu'elles sont irradiées existent. Les plus courantes sont représentées sur la figure 5.13 : les azobenzènes et les spiropyranes à gauche, les furylfugides et les diaryléthènes à droite ([90]).

5.3. Perspectives : vers l'utilisation de molécules fonctionnelles

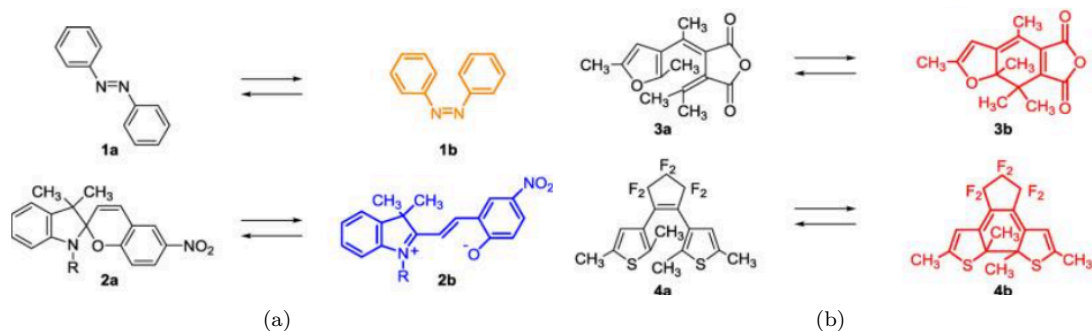


FIGURE 5.13: Exemples de familles de molécules photochromes. **1** : azobenzène, **2** : spiropyrane, **3** : furylefugide et **4** : diaryléthène. Les figures sont issues de [90].

Dans la littérature, la commutation électrique de certaines de ces molécules a déjà été mise en évidence expérimentalement.

Par exemple, *Mativetsky et al.* ([91]) ont mesuré des azobenzènes déposés sur Au par AFM à pointe conductrice. Ils ont mis en évidence le "switch" électrique réversible de leur molécule lorsqu'elle est irradiée successivement dans l'UV puis le visible. Les auteurs reportent ainsi une résistance 30 fois supérieure pour la forme *trans* que pour la forme *cis*. La structure de la molécule et de la jonction ainsi que les $I(V)$ obtenues sont présentées en figure 5.14.

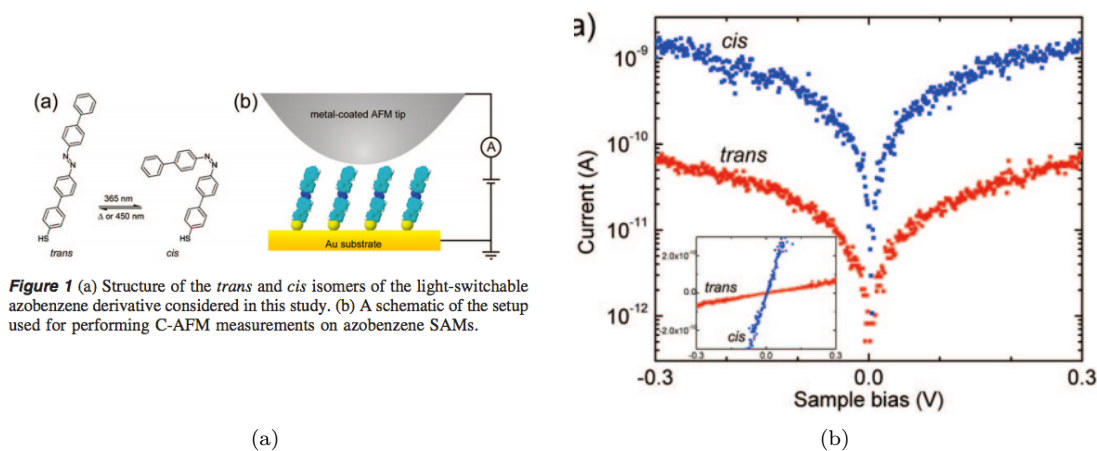


FIGURE 5.14: Dispositif mesuré par CT-AFM et courbes $I(V)$ obtenues sur les deux formes *cis* et *trans* de la molécule d'azobenzène. Extrait de [91].

On peut aussi citer les travaux de *Kumar et al.*, avec des spiropyranes cette fois. En 2016, ils ont mesuré des jonctions $EGaIn/Ga_2O_3/Spiropyran/Au$ et ont mis en évidence un facteur 10 à 20 dans la conductance lors du passage de la forme ouverte (la plus conductrice) à fermée ([92]).

5.3.2 Les diaryléthènes

Intérêt

Au laboratoire, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à la famille des diaryléthènes (DAE), dont la forme générale est présentée sur la figure 5.15(a). La molécule que nous avons utilisée est un dithienyléthène dithiol, représenté sur la figure 5.15(b). Ce travail a été mené en collaboration avec l'IEMN à Lille, qui synthétise la molécule.

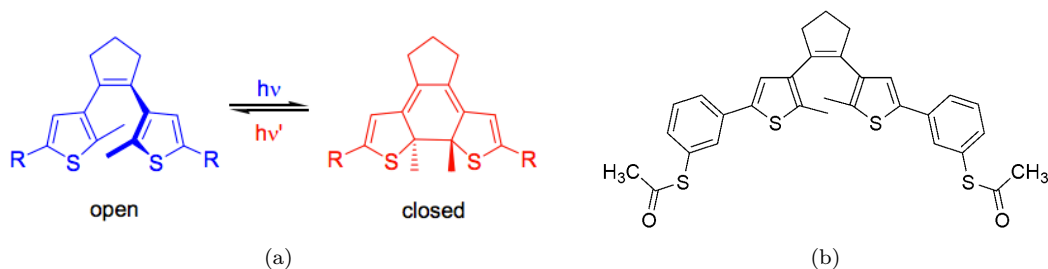


FIGURE 5.15: 5.15(a) : changement de conformation d'une molécule de diaryléthène lorsqu'elle est irradiée. Une irradiation dans l'UV conduit à la fermeture du cycle central. 5.15(b) : dithienyléthène dithiol utilisé dans ces travaux de thèse. Les deux groupements thiolates sont sous forme protégée par un groupe acide carboxylique pour éviter leur oxydation.

Un des avantages du système formé par les diaryléthènes, par rapport à d'autres molécules "photoswitchables" comme les azobenzènes ou les spiropyranes ([90], [93]) est que les deux isomères ouvert et fermé sont stables (la barrière énergétique à franchir pour passer de l'un à l'autre est grande). La réaction de "switch" ne peut donc pas avoir lieu avec la seule énergie kT à l'ambiante. La dynamique de la réaction n'est cependant pas bien comprise : Nakamura *et al.* ([94]) ont mesuré des rendements de réaction fermée \rightarrow ouverte plutôt faibles (de 0 à 0,4 selon les substituants de la molécule).

Une autre propriété des diaryléthènes particulièrement intéressante ici est le fait qu'il n'y a pas ou très peu de différence de longueur entre les deux formes ouverte et fermée ([95], [90]). Ainsi, si on l'intègre dans une jonction, on s'attend à ce que celle-ci ne soit pas géométriquement déformée lors de la réaction d'isomérisation. Dans le cas particulier de notre molécule, en théorie les longueurs sont de 2,0nm pour la forme fermée et 1,9nm pour la forme ouverte lorsque les deux groupes terminaux sont des $-SH$ ([95]).

Dans les conditions ambiantes, les diaryléthènes sont dans leur forme ouverte (à gauche sur la figure 5.15(a)). Si elles sont éclairées quelques minutes par une lumière UV, le cycle central se ferme et on obtient la forme fermée, à droite sur la figure. Après quelques dizaines de minutes à la lumière ambiante, la réaction inverse (fermée \rightarrow ouverte) se produit.

Au niveau des orbitales moléculaires, la forme fermée de la molécule possède un écart HOMO-LUMO plus faible que la forme ouverte, ce qui la rend plus conductrice et explique également la différence de couleur entre les deux formes. Une solution contenant la forme ouverte est incolore (énergie du gap dans l'UV) alors que la forme fermée apparaît colorée (gap dans le visible). La figure 5.16 montre la position des orbitales HOMO et LUMO dans le cas d'un diaryléthène soufré simple ([96]). La hauteur de barrière formée par la molécule dans sa forme fermée est plus faible que celle obtenue avec la forme ouverte.

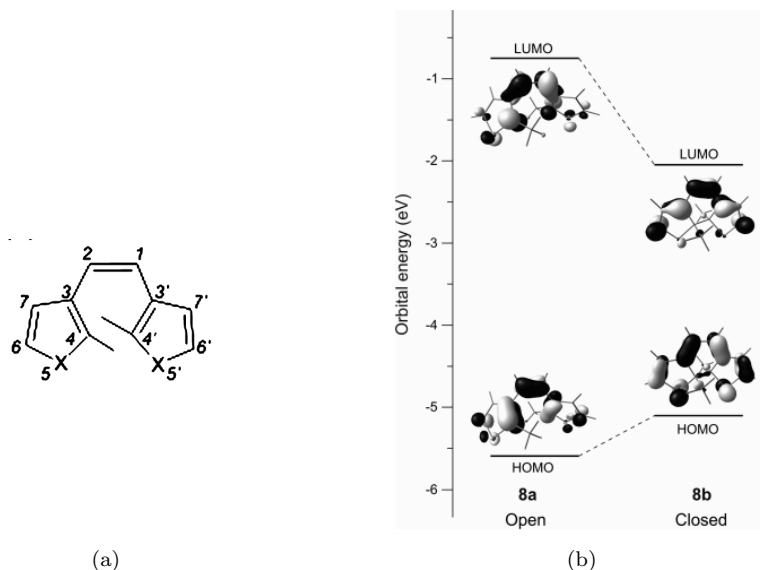


FIGURE 5.16: Calcul de l'écart entre les orbitales HOMO et LUMO dans le cas du diaryléthène de gauche avec $X=S$. Le gap de la forme ouverte vaut $\approx 6\text{eV}$, il se réduit à $\approx 3\text{eV}$ pour la forme fermée. Les figures sont issues de [96].

En utilisant ces diaryléthènes en tant que barrière tunnel, plusieurs idées viennent à l'esprit. Dans un premier temps, il faut voir si l'on est capable de repérer un changement de conduction- et donc de conformation- de la molécule déposée sur un substrat lorsqu'on l'irradie successivement dans l'UV et le visible.

Ensuite, il faut vérifier que le "switch" réversible est faisable lorsque le diaryléthène est entre deux électrodes métalliques. À ce sujet, *Dulic et al.* ([97]) n'ont pas réussi à mettre en évidence le "switch" ouvert \rightarrow fermé dans leur "break junctions" Au/DAE/Au. Les travaux théoriques de *Zhuang et al.* ([98]) attribuent cela à un fort couplage entre l'électrode et les électrons π de la molécule lorsque celle-ci est dans sa forme ouverte.

Enfin, il a été montré que la réaction ouvert \leftrightarrow fermé pouvait être induite par voie électrochimique ([99], [100]) ou électrique ([101], [102]), on peut donc imaginer être capable de faire ce changement de conformation au sein même d'une jonction sans irradiation et ce, de façon réversible.

Exemple d'utilisation dans des dispositifs

Côté dispositif, peu de travaux ont mis en évidence ce "switch" lorsque la molécule est intégrée dans une jonction solide. Jusqu'à présent, les seuls reportés utilisent les molécules de diaryléthènes.

En 2008, les premiers résultats ont été publiés par *Kronemeijer et al.* ([95]). Ils ont mesuré des jonctions Au/DAE/PEDOT-PSS (figure 5.17(a)) qu'ils ont fait commuter optiquement. Ils ont observé le changement de conductance dû à la réaction d'isomérisation de façon réversible et reproductible (figure 5.17(b), courbe noire). L'écart de conductance entre l'état OFF obtenu après irradiation Visible et la forme assemblée ouverte (courbe verte) est attribué à une réaction d'isomérisation non totale des molécules de la surface. De plus, les auteurs émettent l'hypothèse que l'écart entre l'état ON après irradiation UV et la référence (courbe rouge) est due au fait que la tension appliquée pour la mesure de l'échantillon pourrait aussi induire un "switch".

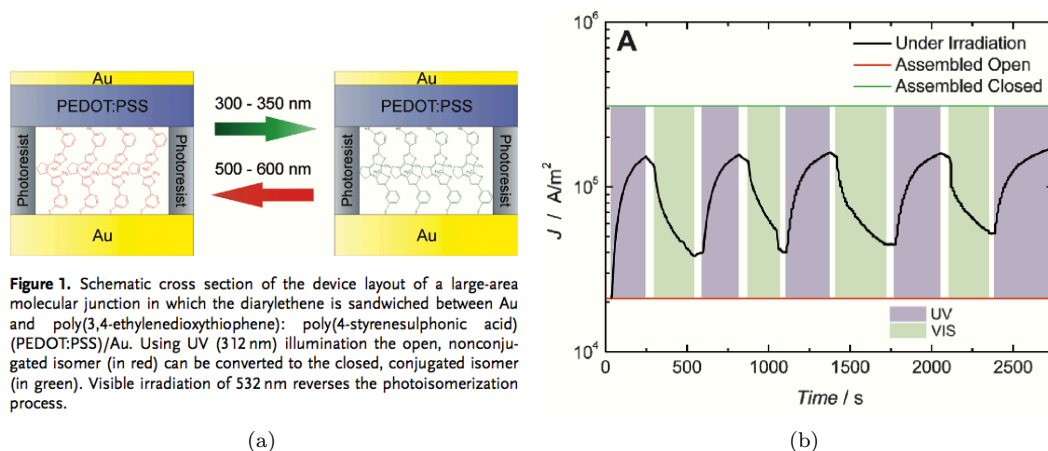


FIGURE 5.17: Jonctions Au/DAE/PEDOT-PSS mesurées par Kronemeijer et al. ([95]) et courant obtenu après irradiations successives UV puis Visible.

En 2015, *Kim et al.* ([103]) ont fabriqué des jonctions Au/DAE/Graphène sur substrat flexible. Ils ont enregistré des caractéristiques $I(V)$ sur leurs échantillons où la barrière est le DAE en forme fermée, puis après irradiation Visible (ouverture du cycle) et irradiation UV (fermeture du cycle). Ils observent environ un facteur 10 dans la conductance entre les deux formes de la molécule.

Dans les deux exemples cités ci-dessus, l'électrode supérieure est transparente aux différentes longueurs d'ondes nécessaires à la réaction d'isomérisation. La surface des jonctions est grande : diamètre 10 – 100 μm dans le cas de la réf [95] et carrés de côté 200 – 600 μm dans la réf [103]. C'est à ce jour les seuls exemples de jonctions grande surface que nous avons recensé.

Et le spin ?

Enfin, en ce qui concerne le spin, pour l'instant seules des études théoriques ont été recensées. En 2014, *Ulman et al.* ([104]) ont souligné le potentiel des diaryléthènes pour la spintronique. Ils se sont intéressés au système formé par une molécule unique connectée à deux électrodes de Ni(100). Leurs calculs prédisent une MR dépendant de la configuration de la molécule : $MR > 0$ pour la forme fermée, et qui s'inverse pour la forme ouverte. La figure 5.18 montre l'évolution de la TMR en fonction de la tension calculée pour les deux formes du diaryléthène.

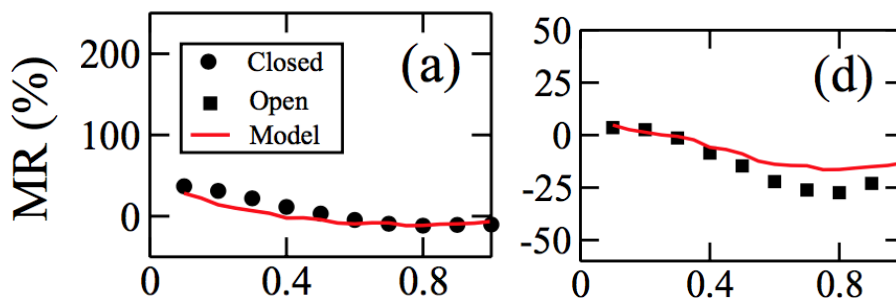


FIGURE 5.18: Magnétorésistance en fonction de la tension calculée par Ulman et al. sur leur système Ni/Diaryléthène/Ni : à gauche pour la forme fermée et à droite pour la forme ouverte. Extrait de [104].

5.3.3 Mesures préliminaires

Nous nous sommes donc intéressé au diaryléthène de la figure 5.15(b). Lorsqu'elle est mise en solution dans l'éthanol, la molécule commute en configuration fermée après quelques minutes d'irradiation UV (commutation repérable au changement de couleur de la solution, initialement incolore qui devient rose). La longueur d'onde utilisée est de 365nm , correspondant à une énergie de $3,4\text{eV}$. Après quelques heures à la lumière blanche de la pièce, le "switch" inverse se produit, la solution redevenant incolore.

Nous avons commencé l'étude de ces couches en faisant des mesures par AFM à pointe conductrice.

Les mesures ont été réalisées en mode intermittent. Il s'agit d'un mode similaire à du "tapping", avec une pointe conductrice, donc "non-contact". L'avantage est qu'il est moins destructif pour les surfaces fragiles que le mode contact (le fonctionnement est décrit avec précision dans la référence [52]).

La première idée est donc de greffer le diaryléthène dans sa forme ouverte (c'est à dire la moins conductrice) et de le mesurer en AFM puis d'irradier la surface de l'échantillon avec une lumière dans l'UV avant de refaire la même mesure. La figure 5.19 schématise le "switch" de la molécule greffée.

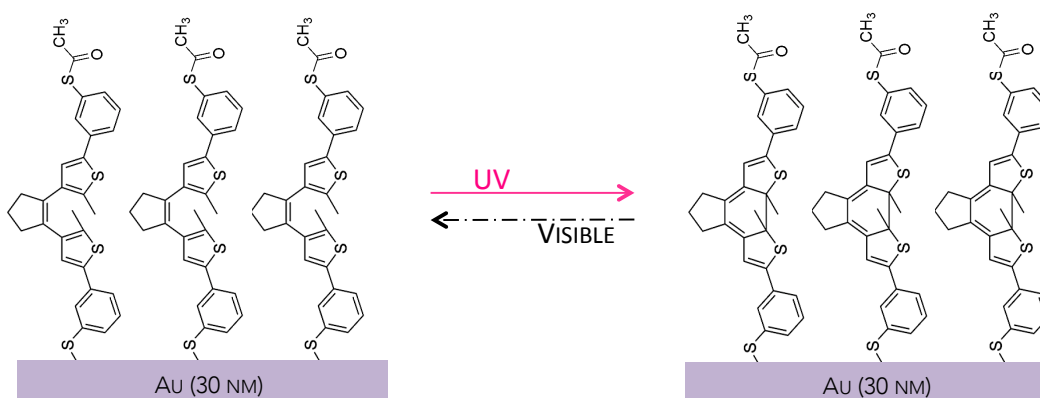


FIGURE 5.19: Molécules de dithiényléthènes dithiols greffées sur une surface d'or. La forme ouverte (gauche) se ferme (droite) lorsque la surface est irradiée dans l'UV quelques minutes.

Le courant mesuré en mode intermittent dépend de la pointe utilisée (PtIr ici) et de la force appliquée sur l'échantillon. Il n'est donc pas possible d'obtenir une valeur absolue de la conduction des deux formes, mais par contre, un changement dans la conduction est repérable.

L'échantillon est polarisé à $V_p = 0,6V$. V_p est choisi inférieur à $2eV$ afin d'éviter un éventuel "switch" électrique des molécules.

Une partie de la surface est masquée par du papier d'aluminium et l'autre est irradiée 15min avec la lampe UV 365nm. A priori, on a donc la moitié de l'échantillon en configuration "fermée" et l'autre moitié en configuration "ouverte". Les images sont faites en éteignant la lumière de l'AFM, afin de limiter le "switch" fermé → ouvert activé par la lumière visible.

La méthode de mesure consiste à trouver la force d'appui "optimale", c'est à dire qui permet de mesurer une conduction tout en n'étant pas destructive pour la surface, soit $35nN$ ici. La figure 5.20 présente deux images obtenues : celle de gauche sur la partie qui n'a pas été irradiée et celle de droite après 15min sous UV.

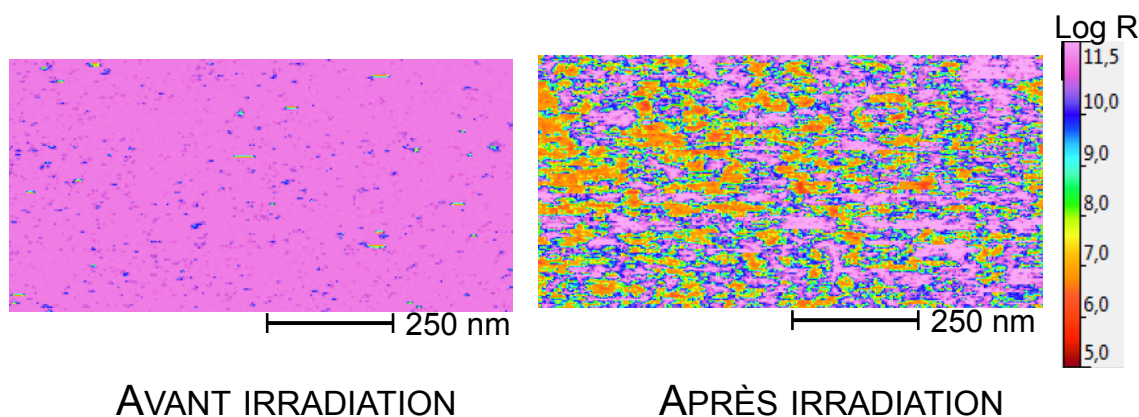


FIGURE 5.20: Images de conduction obtenues pour une force d'appui de 35 nN avant irradiation UV (gauche) puis après irradiation UV (droite). L'échantillon est polarisé à $V_p = 0,6V$.

La plage de résistance mesurable avec le "set-up" expérimental utilisé est comprise entre $10^5\Omega$ et $10^{11}\Omega$. Sur l'image obtenue avant irradiation (NI pour non irradié), la résistance de la surface est trop grande pour être mesurée : on a $R_{NI} > 10^{11}$. Notons que cela n'est pas trop surprenant : la barrière tunnel formée par la monocouche de DAE en configuration ouverte a une épaisseur autour de 2nm et Vecchiola *et al.* ([52]) ont montré que dans le cas des alcanes, les chaînes de plus de 14 carbones (soit $\approx 2nm$) n'étaient plus mesurables.

Après irradiation UV (image de droite), la résistance de la surface diminue et devient alors mesurable. La courbe rouge de la figure 5.21 montre la distribution des résistances sur cette image, la noire celle de l'image avant irradiation.

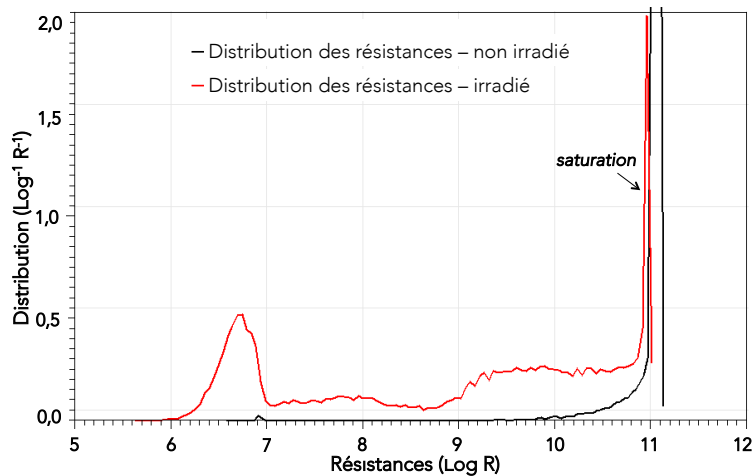


FIGURE 5.21: Distribution des résistances sur la surface Au/DAE irradiée 15 min sous UV 365nm.

La figure 5.21 fait clairement apparaître un pic de résistance autour de $R_I = 10^{6,5}\Omega$ (correspondant à la couleur rouge-orange sur l'image 2D) et un autre plus élargi autour de $R_I = 10^{9-10}\Omega$ sur l'image de l'échantillon après irradiation. Le pic à $10^{11}\Omega$ correspond à la partie rose de l'image (saturation de la mesure). Sur l'image obtenue avant irradiation seul ce dernier pic est présent. En comparant les images avant/après irradiation, la conductance de la surface de diaryléthène augmente lorsqu'elle est soumise aux UVs, d'un facteur $> 10^4$. Le résultat est plutôt encourageant puisque ce changement de résistance peut être attribué à un "switch" optique de la molécule greffée. Cela prouverait alors qu'il est possible de greffer sur or des diaryléthènes puis de les faire changer de configuration par irradiation UV.

Ce travail préliminaire est finalement assez prometteur. Il doit évidemment être reproduit mais cela motive la réalisation de jonctions à base de diaryléthènes. Avant d'atteindre cet objectif, plusieurs étapes doivent être validées :

- réaliser des jonctions avec au moins une électrode transparente dans l'UV-Visible afin de pouvoir irradier la molécule et voir si elle commute lorsqu'elle est connectée des deux côtés. Un substrat transparent qui pourrait convenir est le LSMO, déposé sur du $NdGaO_3$ (NGO) pour avoir la bonne fenêtre de transparence. Cela nécessite de remplacer le groupe $-SH$ de notre molécule par un groupement plus spécifique des surfaces d'oxyde, comme un acide phosphonique ($-PO(OH)_2$).
- Mettre en évidence une commutation de la molécule induite électriquement dans la jonction et non par une irradiation lumineuse. Il faut alors se demander comment repérer le phénomène et à quelle énergie il a lieu.
- Enfin, la dernière étape, consisterait à fabriquer des jonctions avec les électrodes ferromagnétiques de Co et NiFe, en utilisant le procédé de gravure de l'oxyde, afin d'avoir des jonctions contrôlables électriquement et donnant de la magnétorésistance à température ambiante. C'est à ce moment là que la lumière devrait apparaître au bout du tunnel.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des recherches en spintronique moléculaire du laboratoire. Les premiers résultats sur l'étude de jonctions tunnel magnétiques à base de monocouches auto-assemblées concernaient jusqu'à présent des acides phosphoniques greffés sur du LSMO. Afin de poursuivre dans cette voie, et d'étendre les résultats à température ambiante, des jonctions tunnel NiFe/Alcanes-thiols/Co ont été étudiées ici. Ensuite, pour ajouter un peu de complexité au système, les alcanes ont été remplacés par des molécules aromatiques et les premières mesures réalisées. Enfin, l'utilisation de diaryléthènes comme molécule fonctionnelle en tant que barrière tunnel a été envisagée.

Les étapes et points clés de la thèse sont résumés ci-dessous.

Validation du procédé de greffage (Chapitre 2)

La première étape nécessaire à la réalisation des jonctions tunnel étudiées ici a été l'étude du greffage des alcanes thiols sur le substrat ferromagnétique de permalloy. Un protocole de greffage permettant d'éliminer le problème de l'oxydation a été mis en place. Les analyses chimiques (angle de goutte), de surface (AFM) et magnétiques (SQUID, XMCD) ont en effet montré que l'acide glycolique permet de dissoudre l'oxyde de surface afin de permettre l'accroche de thiols sur cette dernière. La mise en place de ce protocole en boîte à gants a permis le greffage sans ré-oxydation de la surface ferromagnétique.

Le développement de ce protocole de greffage de SAMs sur un métal ferromagnétique sous atmosphère inerte a ainsi ouvert la porte à la réalisation de jonctions moléculaires pouvant donner de la magnétorésistance à température ambiante.

Optimisation d'un procédé de lithographie compatible avec des jonctions moléculaires (Chapitre 3)

Le deuxième défi expérimental de cette thèse était la réalisation des jonctions à proprement parler. L'idée était de fabriquer des jonctions d'aires assez petites pour limiter les courts-circuits et de façon assez rapide, la spintronique moléculaire nécessitant un grand nombre d'échantillons (!!). Pour cela, un procédé de lithographie laser a été développé. Il a permis de réaliser des jonctions dont le diamètre peut descendre jusqu'à $200nm$. La compatibilité de la résine de lithographie avec les solvants de greffage était également un point crucial. L'utilisation d'une valise de transport sous atmosphère inerte a assuré l'absence d'oxyde dans les dispositifs finaux.

Finalement, c'est l'ensemble de ces deux étapes (greffage et lithographie), et leur compatibilité qui a permis la fabrication des jonctions NiFe/Alcanes-Thiols/Co mesurées.

Transport dans les jonctions à base d'alcane thiol (Chapitre 4)

La plus grosse partie du travail réalisé ici s'est articulé autour de la fabrication, mesure et compréhension de jonctions à base d'alcane-thiols.

Des dispositifs avec trois longueurs de chaînes (14, 16 et 18 carbones) ont été mesurés et ont permis d'extraire un coefficient d'atténuation $\beta \approx 1,5C^{-1}$ pour ce système. Les caractéristiques $I(V)$ des échantillons, non linéaires, ont été modélisées dans un premier temps avec le modèle de Simmons. Les valeurs de hauteurs et épaisseurs de barrière obtenues suivent la tendance attendue d'une augmentation en fonction du nombre de carbones de la molécule. Ces informations ont été comparées aux données disponibles dans la littérature et sont un peu différentes (β plus grand, hauteur de barrière plus faible ici). Cependant aucune donnée avec des électrodes de permalloy ont été recensées jusqu'à présent.

Pour la première fois avec des jonctions à base de SAMs, de la magnétorésistance a été mesurée à température ambiante et dans un grand nombre d'échantillons. Jusqu'à 12% de MR ont été mesurés durant la thèse à 300K.

Les différents comportements en TMR(V) ont été analysés et un modèle de barrière avec deux niveaux a été proposé : un niveau associé au soufre dont la position peut varier d'un contact à l'autre en fonction de la liaison substrat-soufre, et un niveau, plutôt fixe correspondant à la chaîne carbonée.

Transport avec des molécules plus complexes (Chapitre 5)

Le procédé de fabrication des jonctions a été étendu à des molécules aromatiques et a permis la fabrication de jonctions mesurables. Les mesures présentées ici ont concerné des jonctions NiFe/Terphényldithiol/Co.

Les caractéristiques $I(V)$ de ces échantillons ont mis en évidence des phénomènes nouveaux par rapport aux jonctions avec les alcanes : conductance très asymétrique, présence de bosses. À ce stade de l'étude, l'origine de ces phénomènes est attribuée à la molécule aromatique.

Des courbes RH ont été enregistrées et ont montré un transport également dépendant du spin.

En parallèle de l'étude avec les aromatiques, une première étape vers l'utilisation de molécules fonctionnelles en tant que barrière tunnel a été franchie. En effet, des diaryléthènes ont été greffés sur de l'or et une première mesure de conduction par AFM a pu mettre en évidence le switch de la monocouche ainsi formée.

Et maintenant, le futur...

Afin de continuer ce chemin de la spintronique moléculaire au laboratoire et dans l'optique de comprendre un peu plus nos systèmes, on espère d'abord compléter l'étude sur les molécules aromatiques en faisant varier le nombre de cycles. Il serait intéressant de comparer ces résultats avec ceux sur les alcanes et voir si l'on peut extraire un modèle plus général pour décrire les barrières tunnel.

Ensuite l'idée serait d'aller vers des molécules fonctionnelles qui pourraient permettre un contrôle "in situ" des propriétés des jonctions tunnel ainsi formées. Les prémices de l'étude des diaryléthènes sont plutôt encourageant. Maintenant, il faut aller plus loin en les intégrant dans des jonctions tunnel pour explorer les nouvelles possibilités qu'offre la propriété de "switch".

Bibliographie

- [1] Guo-Xing Miao, Markus Münzenberg, and Jagadeesh S Moodera. Tunneling path toward spintronics. *Reports on Progress in Physics*, 74 :036501, 2011.
- [2] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54(3) :225 – 226, 1975.
- [3] Shinji Yuasa, Taro Nagahama, Akio Fukushima, Yoshishige Suzuki, and Koji Ando. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal fe/mgo/fe magnetic tunnel junctions. *Nature Materials*, 3 :868–871, 2004.
- [4] S. S. P. Parkin, K. P. Roche, and Takao Suzuki. Giant magnetoresistance in antiferromagnetic co/cu multilayers grown on kapton. *Japanese Journal of Applied Physics*, 31(Part 2, No. 9A) :L1246–L1249, 1992.
- [5] C. Barraud, C. Deranlot, P. Seneor, R. Mattana, B. Dlubak, S. Fusil, K. Bouzehouane, D. Deneuve, F. Petroff, and A. Fert. Magnetoresistance in magnetic tunnel junctions grown on flexible organic substrates. *Applied Physics Letters*, 96(7) :072502, 2010.
- [6] Stefano Sanvito. Molecular spintronics. *Chemical Society Reviews*, 40(6) :3336–3355, 2011.
- [7] Bin Li, Chi-Yueh Kao, Jung-Woo Yoo, Vladimir N. Prigodin, and Arthur J. Epstein. Magnetoresistance in an all-organic-based spin valve. *Advanced Materials*, 23(30) :3382+, AUG 9 2011.
- [8] Clement Barraud, Karim Bouzehouane, Cyrile Deranlot, Stéphane Fusil, Hashim Jabbar, Jacek Arabski, Rajib Rakshit, Dong-Jik Kim, Christophe Kieber, Samy Boukari, Martin Bowen, Eric Beaurepaire, Pierre Seneor, Richard Mattana, and Frederic Petroff. Unidirectional spin-dependent molecule-ferromagnet hybridized states anisotropy in cobalt phthalocyanine based magnetic tunnel junctions. *Physical Review Letters*, 114 :206603, 2015.
- [9] Clément Barraud. *Spintronique moléculaire : rôle des interfaces dans le transport de spin*. Phd thesis (2011).
- [10] Clement Barraud, Pierre Seneor, Richard Mattana, Stephane Fusil, Karim Bouzehouane, Cyrile Deranlot, Patrizio Graziosi, Luis Hueso, Ilaria Bergenti, Valentin Dediu, Frederic Petroff, and Albert Fert. Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors. *Nature Physics*, 6(8) :615–620, AUG 2010.
- [11] Marta Galbiati, Sergio Tatay, Clément Barraud, Alek V. Dediu, Frédéric Petroff, Richard Mattana, and Pierre Seneor. Spinterface : Crafting spintronics at the molecular scale. *MRS Bulletin*, 39 :602–607, 7 2014.
- [12] G. E. Emberly and G. Kirczenow. Theory of electrical conduction through a molecule. *Annals of the New-York Academy Of Science*, 852 :54–67, JUN 1998.
- [13] M. Galbiati. *Molecular Spintronics : from organic semiconductors to self-assembled monolayers*. Phd thesis (2016).

- [14] K. Bouzheouane, S. Fusil, M. Bibes, J. Carrey, T. Blon, M. Le Du, P. Seneor, V. Cros, and L. Vila. Nanolithography based on real-time electrically controlled indentation with an atomic force microscope for nanocontact elaboration. *Nano Letters*, 3(11) :1599–1602, 2003.
- [15] CRC Press, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 85th edition, 2005.
- [16] C.R. Brundle, T.J. Chuang, and D.W. Rice. X-ray photoemission study of the interaction of oxygen and air with clean cobalt surfaces. *Surface Science*, 60 :286–300, 1976.
- [17] H.G Tompkins and Augis J.A. The oxidation of cobalt in air from room temperature to 467°c. *Oxidation of Metals*, 16(5/6) :355–369, 1981.
- [18] M.R. Fitzsimmons, T.J Silva, and T.M. Crawford. Surface oxidation of permalloy thin films. *Physical Review B*, 73 :14420, 2006.
- [19] M. Salou, B. Lescop, S. Rioual, A. Lebon, J. Ben Youssef, and B. Rouvellou. Initial oxidation of polycrystalline permalloy surface. *Surface Science*, 602 :2901–2906, 2008.
- [20] C. Boulas, J.V. Davidovits, F. Rondelez, and D. Vuillaume. Suppression of charge carrier tunneling through organic self-assembled monolayers. *Physical Review Letters*, 76(25) :4797–4800, JUN 1996.
- [21] R. Cohen, K. Stokbro, J. M. L. Martin, and M. A. Ratner. Charge transport in conjugated aromatic molecular junctions : molecular conjugation and molecule-electrode coupling. *Journal of physical chemistry C*, 111(40) :14893–14902, JUN 2007.
- [22] B. Kim, J.M. Beebe, Y. Jun, X.-Y. Zhu, and C.D. Frisbie. Correlation between homo alignment and contact resistance in molecular junctions : aromatic thiols versus aromatic isocyanides. *Journal of American Chemical Society*, 128(15) :4970–4971, 2006.
- [23] Christopher J. Love, Lara A. Estroff, Jennah K. Kriebel, Ralph G. Nuzzo, and George M. Whitesides. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4) :1103–1169, 2005.
- [24] Frank Schreiber. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in surface science*, 65 :151–256, 2000.
- [25] C. Vericat, M.E. Vela, G.A. Benitez, J.A. Martin Gago, X. Torrelles, and R.C. Salvarezza. Surface characterization of sulfur and alkanethiol self-assembled monolayers on au(111). *Journal of Physics : Condensed Matter*, pages 867–900, 2006.
- [26] F. Blobner, P.N. Abufager, J. Bauer, D.A. Duncan, R.J. Maurer, K. Reuter, P. Feulner, and F. Allegretti. Thiolate-bonded self-assembled monolayers on ni(111) : bonding strength, structure, and stability. *The Journal of Physical Chemistry*, 119 :15455–15468, 2015.
- [27] Paolo Campiglio, Romain Breitwieser, Vincent Repain, Solène Guitteny, Cyril Chacon, Amandine Bellec, Jérôme Lagoute, Yann Girard, Sylvie Rousset, Adele Sassella, Mighfar Imam, and Shobhana Narasimhan. Change of cobalt magnetic anisotropy and spin polarization with alkanethiolates self-assembled monolayers. *New Journal of Physics*, 17, 2015.
- [28] C. Pirlot, J. Delhalle, J.J. Pireaux, and Z. Mekhalif. Surface modification of polycrystalline iron surfaces by n-dodecanethiol : an xps investigation. *Surface and Coatings Technology*, 138 :166–172, 2001.
- [29] Z. Mekhalif, J. Riga, J.-J. Pireaux, and J. Delhalle. Self-assembled monolayers of n-dodecanethiol on electrochemically modified polycrystalline nickel surfaces. *Langmuir*, 13(8) :2285–2290, 1997.
- [30] YG Lee, GM Morales, and LP Yu. Self-assembled monolayers of isocyanides on nickel electrodes. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(27) :4228–4231, 2005.

- [31] Z. Mekhalif, F. Laffineur, N. Couturier, and J. Delhalle. Elaboration of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on nickel polycrystalline substrates : Time, concentration and solvent effects. *Langmuir*, 19(3) :637–645, 2003.
- [32] Sébastien Devillers, Alexandre Hennart, Joseph Delhalle, and Zined Mekhalif. 1-dodecanethiol self-assembled monolayers on cobalt. *Langmuir*, 27(2) :14849–14860, 2011.
- [33] Paul G. Hoertz, Jeremy R. Niskala, Peng Dai, Hayden T. Black, and Wei You. Comprehensive investigation of self-assembled monolayer formation on ferromagnetic thin film surfaces. *Journal of American Chemical Society*, 130(30) :9763–9772, 2008.
- [34] Claudio Fontanesi, Francesco Tassinari, Francesca Parenti, Hagai Cohen, Prakash Chandra Mondal, Vankayala Kiran, Angelo Giglia, Luca Pasquali, and Ron Naaman. New one-step thiol functionalization procedure for ni by self-assembled monolayers. *Langmuir*, 31 :3546–3552, 2015.
- [35] R. Han, F. Blobner, J. Bauer, D.A. Duncan, J.V. Barth, P. Feulner, and F Allegretti. Toward interfacing organic semiconductors with ferromagnetic transition metal substrates : enhanced stability via carboxylate anchoring. *Chemical Communications*, 52 :9805–9808, 2016.
- [36] Hylke B Akkerman and Bert de Boer. Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(1) :013001, 2008.
- [37] H. Haick and D. Cahen. Making contact : Connecting molecules electrically to the macroscopic world. *Progress in surface science*, 83 :217–261, 2008.
- [38] J. R. Petta, S. K. Slater, and D. C. Ralph. Spin-dependent transport in molecular tunnel junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :136601, Sep 2004.
- [39] Wenyong Wang and Curt A. Richter. Spin-polarized inelastic electron tunneling spectroscopy of a molecular magnetic tunnel junction. *Applied Physics Letters*, 89(15) :153105, 2006.
- [40] Sergio Tatay, Clement Barraud, Marta Galbiati, Pierre Seneor, Richard Mattana, Karim Bouzehouane, Cyrile Deranlot, Eric Jacquet, Alicia Forment-Aliaga, Pascale Jegou, Albert Fert, and Frederic Petroff. Self-assembled monolayer-functionalized half-metallic manganese for molecular spintronics. *ACS Nano*, 6(10) :8753–8757, OCT 2012.
- [41] Marta Galbiati, Clement Barraud, Sergio Tatay, Karim Bouzehouane, Cyrile Deranlot, Eric Jacquet, Albert Fert, Pierre Seneor, Richard Mattana, and Frederic Petroff. Unveiling self-assembled monolayers’ potential for molecular spintronics : Spin transport at high voltage. *Advanced Materials*, 24(48) :6429–6432, DEC 18 2012.
- [42] Marta Galbiati, Sophie Delprat, Michele Mattera, Samuel Mañas-Valero, Alicia Forment-Aliaga, Sergio Tatay, Cyrile Deranlot, Pierre Seneor, Richard Mattana, and Frédéric Petroff. Recovering ferromagnetic metal surfaces to fully exploit chemistry in molecular spintronics. *AIP Advances*, 5(5) :057131, 2015.
- [43] Abraham Ulman. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical Reviews*, 96(4) :1533–1554, 1996.
- [44] Paul E. Laibinis, George M. Whitesides, David L. Allara, Yu-Thai Tao, Atul N. Parikh, and Ralph G. Nuzzo. Comparison of the structure and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, cu, ag, au. *Journal of American Chemical Society*, 113(19) :7152–7167, 1991.
- [45] Sébastien Devillers, Alexandre Hennart, Joseph Delhalle, and Zined Mekhalif. *Langmuir*, 27 :14849–14950, 2011.

- [46] Sundar Rajalingam, Sébastien Devilliers, Joseph Dehalle, and Zineb Mekhalif. A two step process to form organothiol self-assembled monolayers on nickel surfaces. *Thin Solid Films*, 522 :247–253, 2012.
- [47] J. Christopher Love, Lara A. Estroff, Jennah K. Kriebel, Ralph G. Nuzzo, and George M. Whitesides. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, 105(4) :1103–1169, 2005.
- [48] Shelley A. Claridge, Wei-Ssu Liao, John C. Thomas, Yuxi Zhao, Huan H. Cao, Sarawut Cheunkar, Andrew C. Serino, Anne M. Andrews, and Paul S. Weiss. From the bottom up : dimensional control and characterization in molecular monolayers. *Chemical Society Reviews*, 42 :2725–2745, 2013.
- [49] M. Nakaya, M. Shikishima, Shibuta M., Hirata N., Eguchi T., and Nakajima A. Molecular-scale and wide-energy-range tunneling spectroscopy on self-assembled monolayers of alkanethiol molecules. *ACS Nano*, 6(10) :8728, SEPT 2012.
- [50] H. Song, T. Lee, Choi N-J, and T. Lee. A statistical method for determining intrinsic electronic transport properties of self-assembled alkanethiol monolayer devices. *Applied Physics Letter*, 91 :253116, 2007.
- [51] H. Song, T. Lee, Choi N-J, and T. Lee. Statistical representation of intrinsic electronic tunneling characteristics through alkyl self-assembled monolayers in nanowell device structures. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 26 :904, 2008.
- [52] A. Vacchiola, P. Chrétien, S. Delprat, K. Bouzehouane, O. Schneegans, P. Seneor, R. Matana, S. Tatay, B. Geffroy, Y. Bonnassieux, D. Mencaraglia, and Houzé F. Wide range local resistance imaging on fragile materials by conducting probe atomic force microscopy in intermittent contact mode. *Applied Physics Letters*, 108 :243101, 2016.
- [53] Jianwei Zhao and Kohei Uosaki. Electron transfer through organic monolayers directly bonded to silicon probed by current sensing atomic force microscopy : Effect of chain length and applied force. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(44) :17129–17135, 2004.
- [54] Fu-Ren F. Fan, Jiping Yang, Lintao Cai, David W. Price Jr., Shawn M. Dirk, Dmitry V. Kosynkin, Yuxing Yao, Adam M. Rawlett, James M. Tour, and Allen J. Bard. Charge transport through self-assembled monolayers of compounds of interest in molecular electronics. *Journal of American Chemical Society*, 124(19) :5550–5560, 2002.
- [55] K. Slowinski, R. V. Chamberlain, C. J. Miller, R. V. June, V. Re, M. Recci, and V. September. Through bond and chain-to-chain coupling. two pathways in electron tunneling through liquid alkanethiol monolayers on mercury electrodes. *Journal of American Chemical Society*, 7863(17) :11910–11919, 1997.
- [56] D. J. Wold and C. D. Frisbie. Fabrication and characterization of metal-molecule-metal junctions by conducting probe atomic force microscopy. *Journal of American Chemical Society*, 123 :5549–5556, JUN 2001.
- [57] Stefan Franzen. Density functional calculation of a potential energy surface for alkane thiols on au(111) as a function of alkane chain length. *Chemical Physics Letters*, 381 :315–321, 2003.
- [58] Nils O. B. Lüttschwager, Tobias N. Wassermann, Ricardo A. Mata, and Martin A. Suhm. The last globally stable extended alkane. *Angewandte Chemie International Edition*, 52 :463–466, 2013.
- [59] Jason N. Byrd, Rodney J. Bartlett, and John A. Montgomery Jr. At what chain length do unbranched alkanes prefer folded conformations? *The Journal of Physical Chemistry A*, 118 :1706–1712, 2014.

- [60] T. Frederiksen, C. Munuera, C. Ocal, M Brandbyge, M. Paulsson, D. Sanchez-Portal, and A. Arnau. Exploring the tilt angle dependence of electron tunneling across molecular junctions of self-assembled alkanethiols. *ACS Nano*, 3 :2073–2080, AUG 2009.
- [61] S. Karthaus. Control of molecule-based transport for future molecular devices. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 23 :013001, 2010.
- [62] John G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics*, 34(6) :1793–1803, JUNE 1963.
- [63] VB Engelkes, JM Beebe, and CD Frisbie. Length-dependent transport in molecular junctions based on sams of alkanethiols and alkanedithiols : effect of metal work function and applied bias on tunneling efficiency and contact resistance. *Journal of the American Chemical Society*, 2004.
- [64] Frederik Tielens and Elizabeth Santos. Aus and sh bond formation/breaking during the formation of alkanethiol sams on au(111) : A theoretical study. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 :9444–9452, 2010.
- [65] K. Slowinski, R. V. C. Ii, R. Bilewicz, and M. Majda. Evidence for inefficient chain-to-chain coupling in electron tunneling through liquid alkanethiol monolayer films on mercury. *Journal of American Chemical Society*, 7863(26) :4709–4710, 1996.
- [66] H. Song, H. Lee, and T. Lee. Intermolecular chain-to-chain tunneling in metal-alkanethiol-metal junctions. *Journal of American Chemical Society*, 129 :3806–3807, 2007.
- [67] Norio Okabayashi, Magnus Palsson, Hiromu Ueba, Youhei Konda, and Tadahiro Komeda. Inelastic tunneling spectroscopy of alkanethiol molecules : High-resolution spectroscopy and theoretical simulations. *Physical Review Letters*, 104 :077801, 2010.
- [68] C. Gould, C. Rüster, T. Jungwirth, E. Girgis, G. M. Schott, R. Giraud, K. Brunner, G. Schmidt, and L. W. Molenkamp. Tunneling anisotropic magnetoresistance : A spin-valve-like tunnel magnetoresistance using a single magnetic layer. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :117203, Sep 2004.
- [69] Yoshitaka Kawasaki, Tomohiro Ujino, and Hirokazu Tada. Room-temperature magnetoresistance in organic spin-valves based on a co2mnsi heusler alloy. *Organic Electronics*, 14(12) :3186–3189, DEC 2013.
- [70] B. B. Chen, Y. Zhou, S. Wang, Y. J. Shi, H. F. Ding, and D. Wu. Giant magnetoresistance enhancement at room-temperature in organic spin valves based on la0.67sr0.33mno3 electrodes. *Applied Physics Letters*, 103(7) :072402, AUG 12 2013.
- [71] E. Y. Tsybal and I. Zutic. *Handbook of Spin Transport and Magnetism*.
- [72] F. Montaigne, J. Nassar, A. Vaures, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, A. Schuhl, and A. Fert. Enhanced tunnel magnetoresistance at high bias voltage in double-barrier planar junctions. *Applied Physics Letters*, 73(19) :2829, SEPT 1998 1998.
- [73] X. W. Zhou and H. N. G. Wadley. Misfit dislocations in gold/permalloy multilayers. *Philosophical Magazine*, 84(2) :193–212, 2004.
- [74] Zhao Zhang, Shuai Qiu, Yuan-yuan Miao, Jun-feng Ren, Chuan-kui Wang, and Gui-chao Hu. Spin selection at organic spinterface by anchoring group. *Applied Surface Science*, 409 :60–64, 2017.
- [75] R Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal*, pages 223–231, 1957.

- [76] Shaoyin Guo, Joshua Hihath, Ismael Diez-Perez, and Nongjian Tao. Measurement and statistical analysis of single-molecule current-voltage characteristics, transition voltage spectroscopy, and tunneling barrier height. *Journal of the American Chemical Society*, 113 :19189, OCT 2011.
- [77] Jenn-Huei Lii and Norman L. Allinger. Molecular mechanics. mm3 force field for hydrocarbons. 3. the van der waals' potentials and crystal data for aliphatic and aromatic hydrocarbons. *Journal of American Chemical Society*, 111, 1989.
- [78] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, and A. Terfort. Structure of thioaromatic self-assembled monolayers on gold and silver. *Langmuir*, 17 :2408–2415, FEB 2001.
- [79] Ismael Diez-Perez, Joshua Hihath, Thomas Hines, Zhong-Sheng Wang, Gang Zhou, Klaus Müllen, and Nongjian Tao. Controlling single-molecule conductance through lateral coupling of π orbitals. *Nature Nanotechnology*, 6 :226, 2011.
- [80] Li Wang, Lei Liu, Wei Chen, Yuanping Feng, and Andrew T.S. Wee. Configuration-dependent interface charge transfer at a mmolecule-metal junction. *Journal of American Chemical Society*, 128(24) :8003–8007, 2006.
- [81] Justine Houplin, Lionel Amiaud, Thomas Sedzik, Céline Dablemont, Dominique Teillet-Billy, Rougeau Nathalie, and Anne Lafosse. A combined dft/hreels study of the vibrational modes of terphenylthiol sams. *The European Physical Journal D*, 69(217), 2015.
- [82] Latha Venkataraman, Jennifer E. Klare, Colin Nuckolls, Mark S. Hybertsen, and Michael L. Steigerwald. Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation. *Nature*, 442(24) :904, Aug 2006.
- [83] Touichiro Goto, Hiroshi Inokawa, Yukinori Ono, Akira Fujiwara, and Keiichi Torimitsu. Electrical characterization of terphenyl-based molecular devices. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50 :071603, 2011.
- [84] Georg Heimel, Lorenz Romaner, Jean-Luc Brédas, and Egbert Zojer. Organic/metal interfaces in self-assembled monolayers of conjugated thiols : A first-principles benchmark study. *Surface Science*, 600 :4548–4562, May 2006.
- [85] F Pauly, J. K. Viljas, J. C. Cuevas, and Schön G. Density-functional study of tilt-angle and temperature-dependent conductance in biphenyl dithiol single-molecule junctions. *Physical Review B*, 77 :155312, 2008.
- [86] Haag Rainer Wold, D. J. and, Maria Anita Rampî, and C. D. Frisbie. Distance dependence of electron tunneling through self-assembled monolayers measused by conductive probe atomic force microscopy : Unsaturated versus saturated molecular junctions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(11) :2813, MARCH 2002.
- [87] Gunuk Wang, Tae-Wook Kim, Yun Hee Jang, and Takhee Lee. Effects of metal-molecule contact and molecular structure on molecular electronic conduction in nonresonant tunneling regime : Alkyl versus conjugated molecules. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(33) :13010, JUNE 2008.
- [88] Yeonsik Jang, Hyunhak Jeong, Dongku Kim, Wang-Taek Hwang, Jun-Woo Kim, Inho Jeong, Hyunwook Song, Jiyoung Yoon, Gyu-Chul Yi, Heejun Jeong, and Takhee Lee. Electrical characterization of benzenedithiolate molecular electronic devices with graphene electrodes on rigid and flexible substrates. *Nanotechnology*, 27 :145301, 2016.
- [89] Hyunwook Song, Youngsang Kim, Yun Hee Jang, Heejun Jeong, Mark A. Reed, and Takhee Lee. Observation of molecular gating. *Nature*, 462 :1039–1043, 2009.

- [90] Masahiro Irie, Tuyoshi Fukaminato, Kenji Matsuda, and Seiya Kobatake. Photochromism of diarylethene molecules and crystals : memories, switches, and actuators. *Chemical Reviews*, 114 :12174–12277, 2014.
- [91] Jeffrey M. Mativetsky, Giuseppina Pace, Mark Elbing, Maria A. Rampi, Marcel Mayor, and Paolo Samori. Azobenzenes as light-controlled molecular electronic switches in nanoscale metal-molecule-metal junctions. *Journal of American Chemical Society*, 130(29) :9192–9193, 2008.
- [92] Sumit Kumar, Jochem T. van Herpt, Régis Y. N. Gengler, Ben L. Feringa, Petra Rudolf, and Ryan C. Chiechi. Mixed monolayers of spiropyrans maximize tunneling conductance switching by photoisomerization at the molecule-electrode interface in egain junctions. *Journal of the American Chemical Society*, 138 :12519–12526, 2016.
- [93] Jetsuda Arreephong. *Dithienylethene Optical Switches : Multicomponent Molecular Systems*. 2009.
- [94] Shinichiro Nakamura, Kingo Uchida, and Makoto Hatakeyama. Potential energy surfaces and quantum yields for photochromic diarylethene reactions. *Molecules*, 18 :5091, 2013.
- [95] Auke J. Kronemeijer, Hylke B. Akkerman, Tibor Kudernac, Bart J. van Wees, Ben L. Feringa, Paul W. M. Blom, and Bert de Boer. Reversible conductance switching in molecular devices. *Advanced Materials*, 20 :1467–1473, 2008.
- [96] L.E. Fredrik Jakobsson, Philippe Marsal, Slawomir Braun, Mats Fahlman, Magnus Berggren, Jérôme Cornil, and Xavier Crispin. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(42) :18396–18405, SEPT 2009.
- [97] Diana Dulic, S. J. van der Molen, T. Kudernac, H. T. Jonkman, J. J. D. de Jong, T. N. Bowden, J. van Esch, B. L. Feringa, and B. J. van Wees. One-way optoelectronic switching of photochromic molecules on gold. *Nano Letters*, 91(20) :207402, 2003.
- [98] Min Zhuang and Matthias Ernzerhof. Mechanism of a molecular electronic photoswitch. *Physical Review B*, 72 :073104, 2005.
- [99] Hella Logtenberg, Jasper H.M. van der Velde, Paula de Mendoza, Jetsuda Areephong, Johan Hjelm, Ben L. Feringa, and Wesley R. Browne. Electrochemical switching of conductance with diarylethene-based redox-active polymers. *The journal of physical chemistry C*, 116 :24136–24142, 2012.
- [100] Wesley R. Browne, Jaap J.D. de Jong, Tibor Kudernac, Martin Walko, Linda N. Lucas, Kingo Uchida, Jan H. van Esch, and Ben L. Feringa. Oxidative electrochemical switching in dithienylcyclopentenes, part 1 : Effect of electronic perturbation on the efficiency and direction of molecular switching. *Chemistry : A European Journal*, 11 :6414–6429, 2005.
- [101] Tsuyoshi Tsujioka, Toshiyuki Sasa, and Yasuhiro Kakihara. Nonvolatile organic memory based on isomerization of diarylethene molecules by electrical carrier injection. *Organic Electronics*, 13 :681–686, 2012.
- [102] Sergii V. Snegir, Pei Yu, François Maurel, Oleksiy L. Kapitanchuk, Alexandr A. Marchenko, and Emmanuelle Lacaze. Switching at the nanoscale : Light- and stm-tip-induced switch of a thiolated diarylethene self-assembly on au(111). *Langmuir*, 30 :13556–13563, 2014.
- [103] D. Kim, H. Jeong, W-T. Hwang, Y. Jang, D. Sysoiev, E. Scheer, T. Huhn, M. Min, H. Lee, and T. Lee. Reversible switching phenomenon in diarylethene molecular devices with reduced graphene oxide electrodes on flexible substrates. *Advanced Functional Materials*, 2015.
- [104] Kanchan Ulman, Shobhana Narasimhan, and Anna Delin. Tuning spin transport properties and molecular magnetoresistance through contact geometry. *The Journal of Chemical Physics*, 140 :044716, 2014.

