



HAL
open science

Spintronique avec des matériaux 2D Manipulation des Interfaces

Victor Zatko

► **To cite this version:**

Victor Zatko. Spintronique avec des matériaux 2D Manipulation des Interfaces. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASP038 . tel-03847778

HAL Id: tel-03847778

<https://theses.hal.science/tel-03847778>

Submitted on 10 Nov 2022

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.

Spintronique avec des Matériaux 2Ds : Manipulation des Interfaces

Spintronics with 2D Materials : Interfaces Manipulation

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 564, physique en Île de France (PIF)

Spécialité de doctorat : Physique

Graduate School : Physique. Référent : Faculté des Sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Unité mixte de physique CNRS/Thales (Université Paris-Saclay, CNRS, Thales)**, sous la direction de **Pierre SENEOR**, professeur, le co-encadrement de **Bruno DLUBAK**, chercheur CNRS, et la co-encadrement de **Marie-Blandine MARTIN**, chercheuse Thales.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 1^{er} Avril 2022, par

Victor ZATKO

Composition du Jury

Massimiliano MARANGOLO Professeur, Sorbonne Université	Président
Matthieu JAMET Cadre Scientifique des EPIC, HDR, CEA Grenoble	Rapporteur & Examinateur
Nathalie VIART Professeur, Université de Strasbourg	Examinatrice
Amandine ANDRIEUX Cadre scientifique des EPIC, ONERA, Paris-Saclay	Examinatrice
Bruno DLUBAK Chargé de recherche, CNRS	Co-encadrant de thèse
Pierre SENEOR Professeur, Université Paris-Saclay	Directeur de thèse
Marie-Blandine MARTIN Cadre Scientifique, Thales	Invitée

Titre : Spintronique avec des Matériaux 2Ds : Manipulation des Interfaces.....

Mots clés : Spintronique, Graphène, Nanotechnologie, Magnétisme, Microélectronique

Résumé : Le magnétisme a joué un rôle clé dans la récente révolution du stockage des données. La quantité d'information stockée a été multipliée par 10000 au cours des 20 dernières années. Derrière les centres de données massifs et les nouvelles mémoires magnétiques ultra-rapides et à faible consommation (MRAMs), on retrouve le même concept physique : la spintronique. En spintronique, l'information n'est plus seulement portée par la charge de l'électron comme dans les technologies basées sur les transistors CMOS, mais aussi par son spin. En parallèle, le domaine des matériaux 2D a explosé, avec des résultats expérimentaux mettant en évidence des propriétés uniques pouvant convenir à des applications. L'introduction de matériaux 2D atomiquement minces dans les dispositifs de spintronique semble être théoriquement très prometteuse mais expérimentalement difficile. En effet, par exemple, on s'attend à ce que le graphène soit un excellent filtre en spin une fois associé à certains ferromagnétiques dans des jonctions tunnel magnétiques. Cependant, les preuves expérimentales de tels phénomènes commencent seulement à être dévoilées. L'intégration difficile du graphène et d'autres matériaux 2D dans des dispositifs spintroniques constitue un défi important pour la préservation et le contrôle des signaux de spin.

Dans cette thèse, nous montrons d'abord comment intégrer le graphène et le semi-conducteur 2D WS_2 dans des jonctions tunnel magnétiques fonctionnelles tout en préservant des interfaces de haute qualité. Cela nous permet d'étudier les propriétés de filtrage de spin liées à la structure de bande du graphène et du WS_2 , et de discuter de la façon dont ces effets évoluent avec l'empilement des couches pour finalement identifier de nouveaux mécanismes. Les signaux de spin mesurés sont bien supérieurs à l'état de l'art dans les deux cas,

atteignant un filtrage en spin quasi-parfait pour le graphène multicouche. Nous montrons en outre que les 2D développent également une polarisation en spin qui dépend fortement du couplage et de l'hybridation avec une électrode ferromagnétique métallique. À partir de ce résultat, nous montrons enfin qu'il est même possible de créer une jonction tunnel magnétique basée sur une électrode artificielle de graphène polarisée en spin en induisant une polarisation en spin par des effets de proximité avec un isolant ferromagnétique. Ces différentes études soulignent que le filtrage en spin des structures de bande des matériaux 2D et les effets de proximité sont des outils puissants pour manipuler les courants de spin. Un processus in-situ polyvalent à grande échelle est maintenant nécessaire pour adapter précisément les hétérostructures 2D afin d'exploiter pleinement ces mécanismes fondamentaux. Dans cette direction, le dépôt par ablation laser pulsé (PLD) est démontré comme étant une plateforme permettant de faire croître des matériaux 2D et des hétérostructures de van der Waals en modifiant leur structure de bande et en définissant un puits quantique de référence. Ce travail représente la première démonstration de l'ingénierie de bande de barrière tunnel pour les jonctions tunnel magnétiques grâce à des hétérostructures de semi-conducteurs 2D à grande échelle.

Dans l'ensemble, ce travail met en évidence les mécanismes de filtrage en spin qui découlent des propriétés uniques des matériaux 2D, ouvrant ainsi la voie au développement de dispositifs spintroniques entièrement basés sur les 2Ds d'une grande polyvalence.

Title : Spintronics with 2D Materials : Interfaces Manipulation

Keywords : Spintronics, Graphene, Nanotechnology, Magnetism, Microelectronics

Abstract : Magnetism played a key role in the recent data storage revolution. The amount of stored information has been multiplied by 10000 over the last 20 years. Behind the massive data centers and new ultra-fast and low-power magnetic memories (MRAMS), one can find the same physical concept: spintronics. In spintronics, the information is no longer carried solely by the charge of the electron as in CMOS-based technologies, but also by its spin. In parallel, the field of 2D materials as exploded, with experimental results highlighting unique properties foreseen to be suitable for applications. The recent introduction of atomically thin 2D materials in spintronics devices seem to be theoretically very promising but experimentally challenging. Indeed, for example, graphene is expected to be an excellent spin filter once associated to some ferromagnets in Magnetic Tunnel Junctions (MTJs). However, experimental evidences of such phenomena are only starting to be unveiled. The difficult integration of graphene and other 2D materials in spintronics devices set a strong challenge toward the preservation and control of spin signals.

In this thesis, we first show how to integrate graphene and the 2D semiconductor WS_2 in functional MTJs while preserving high quality interfaces. This allows us to study band structure related spin-filtering properties of graphene and WS_2 , and discuss how these effects evolve with the layer stacking eventually identifying novel mechanisms. Measured spin signals are well above state

of the art in both cases, reaching almost perfect spin filtering for multilayer graphene. We further show that 2Ds also develop a spin polarization strongly depending on the coupling and hybridization with a transition metal ferromagnetic electrode. Building from this result, we finally show that it is even possible to create an MTJ based on an artificial spin polarized graphene electrode by inducing a spin polarization through proximity effects with a ferromagnetic insulator. These different studies highlight that 2D materials band structures spin filtering and proximity effects are powerful tools to manipulate spin currents. A large-scale versatile in-situ process is now required to precisely tailor 2D heterostructures in order to fully exploit these fundamental mechanisms. In this direction, Pulsed Laser Deposition (PLD) is demonstrated as a platform to grow 2D materials and van der Waals heterostructures by engineering their bandgap landscape and define a reference quantum well. This work represents the first demonstration of tunnelling barrier band-gap engineering for MTJs thanks to large-scale 2D semiconductors heterostructures.

Overall, this work unravels spin filtering mechanisms arising thanks to the unique properties of 2D materials paving the way to develop fully 2D based spintronic devices with a huge versatility.

Remerciements

Ce manuscrit aurait pu s'écrire en deux volumes, dont la première partie aurait été dédiée aux remerciements. Par conformisme, je me restreindrai à ces quelques lignes bien insuffisantes mais nécessaires pour remercier les gens coupables d'avoir accentué mon addiction au milieu de la recherche.

J'aimerais commencer par remercier Pierre et Bruno (attention à ne pas inverser le P et B), les grands gourous du graphène et encadrants au rôle central de ces travaux de thèse. C'est peu de dire que c'était un plaisir de travailler sous votre direction. J'ai une admiration particulière pour votre volonté permanente à mettre en avant les étudiants, mais surtout pour votre passion communicative sur nos sujets de recherche. C'est pour ces raisons et bien d'autres que je garde des souvenirs incroyables avec vous, des kebabs de Grèce aux onsen du Japon, en passant par des semaines entières de mesures ponctuellement perturbées par le grognement d'un Karim exaspéré par sa pointe AFM. Donc merci Pierre de prendre tout ce temps pour nous, et de toujours veiller à notre bien-être. Et merci Bruno de m'avoir appris que les fous rires étaient compatibles avec la fabrication de MTJs.

On retrouve également une singularité dans notre équipe. Certains l'appellent Florian mais je me complais à l'appeler Taz, quel bonhomme. C'est le couteau suisse du labo, il sait tout faire sauf diluer son ricard. On a partagé des conférences, des rires, des bières, des lithographies et d'autres bières. C'est une de ces rares personnes qui sait être présente dans toutes les situations y compris les pires et c'est la raison pour laquelle son entourage tolère encore qu'il porte une doudoune sur ses chemises de bûcheron.

L'équipe a la chance d'avoir MB à son bord, c'est notre Kate Middlton à nous. En plus de ses skills sans limite sur les matériaux 2Ds, elle incarne toute la bienveillance du laboratoire. Après une discussion avec MB on est forcément heureux, et après 4 ans de thèse avec MB on est définitivement heureux.

Au cours de cette thèse, Julian, ceinture noire cinquième dan de graphène, a rejoint nos troupes. Un des principaux initiateurs de la bon humeur et des avancées scientifiques du groupe. On n'avait pas l'impression de travailler avec lui, et pourtant on sortait systématiquement après la fermeture du laboratoire, mes excuses aux gardiens de Thales que l'on aura beaucoup trop sollicité pour éviter de rester coincés la nuit au labo à dormir entre deux flacons de PMMA.

Les matériaux 2Ds ont de beaux jours devant eux avec les deux nouvelles recrues Hao et Frederic. Hao, 享受你的论文岁月! Frederic, Genieße deine Jahre als Doktorand. Et je pèse mes mots.

Je me dois de remercier les membres de mon bureau, le très réputé « Tubydome Supertronique ». Si les gens confondent parfois notre bureau avec la machine à café, c'est qu'il contient des personnes qui donnent envie d'y rester. Je pense d'abord à Hugo qui s'est exilé en contrées germaniques bien trop tôt et qui nous manque tous les jours. Remplacé par Aya qui brille par sa présence et ses travaux. Puis nous avons Pauline et Diane qui ont fait vivre

la vie sociale du labo, et sont responsables de la baisse de productivité mensuelle des vendredi matins. Pauline, je te lègue mon titre de bureau le moins rangé du Tubydome, du fond du cœur bravo. Diane, je te donne de la force pour résister aux assauts intempestifs de Floflo et Vincent dans le bureau, vraiment courage. Force à Erwann, digne successeur du bureau. Le Tubydome, c'était un bonheur de se lever le matin pour te retrouver.

Merci à ceux qui, étaient là pour m'accueillir quand je suis arrivé en stage. Maëlis dont j'ai pris la suite et qui a pris le temps de m'initier à la salle blanche. Mention spéciale à Lisa avec qui nous avons appris à dompter le graphène sous l'œil attentif de Régina qui nous a transmis des projets en or et ses recettes secrètes de lithographie avec une bonne humeur et une joie communicative. Merci à David P pour son soutien sans limite, qui s'est montré être un véritable ami au cours de ces quelques années. Merci à Marta avec qui c'était un plaisir de travailler et de faire du ski nocturne avec des skis en graphène (oui, le graphène est vraiment applicable partout). Alice, ma première co-bureau, merci pour ton coaching pour apprenti thésard. Bien sûr le grand William, c'était un plaisir d'échanger avec toi, merci pour ton consulting précieux sur les choix de post-doc.

Cette thèse a été parsemée de belles fréquentations quoique hasardeuses. Je pense notamment à Benoît. Il a été, entre autre, mon sophrologue pour ces séances de mesures de magnéto-transport. Merci aussi à Quentin qui a bien contribué aux moments festifs, Toulouse s'en souviendra toujours. Une pensée à notre Dédé, qui s'est tourné vers un domaine beaucoup plus fondamental que la science, la restauration, bravo chef.

La génération de thésards suivants annonce de belles choses. Je vous ai connu vous étiez hauts comme ça (j'ai toujours rêvé de le dire), et maintenant vous vous apprêtez à commencer la rédaction de votre thèse, le temps passe. Laurette, Yanis, Kevin, Enzo, Matthieu, Marie et Julien vous nous régalez au quotidien, et je sais que vos soutenance seront des master class, j'espère bien être invité !

J'aimerais féliciter Padawan qui a compris que les invectives de Karim n'étaient autres qu'une expression de son amour sincère. Merci à vous deux pour votre aide. Bravo Karim de montrer qu'il est possible d'arpenter le dancefloor jusqu'à 6h du matin même après (bien après) avoir un poste permanent.

Henri ! Merci pour ces belles discussions sur la physique et notre bien-aimé sud-ouest. Je te propose de faire une extension du labo à Bergerac, Paris-Saclay n'a qu'à bien se tenir.

Merci à Paolo et Vincent, aux manettes du laboratoire, qui pérennisent l'enthousiasme des troupes et le rayonnement du laboratoire à l'international dans la lignée de leurs prédécesseurs Frédéric et Frédéric que je remercie également pour avoir pris le temps d'échanger scientifiquement ou personnellement.

Bravo à Anne qui veille en permanence (littéralement jour et nuit) à ce que le laboratoire continue de tourner. Mais aussi Simon qui, fraîchement recruté, a brillamment remporté le concours i-lunch.

L'Umphy excelle autant scientifiquement qu'humainement et en voici certains protagonistes. Fayçal qui est un exemple de life-style et d'humanité. Nous retrouvons également Eva qu'on aurait voulu garder au laboratoire plus longtemps pour profiter de ses good vibes. Sachin, animé d'une gentillesse profonde et d'un altruisme biblique. Merci à Cécile de partager toutes ces connaissances sur la PLD et ces quelques pauses piscine. Parrain Romain, merci d'avoir veillé à ma santé mentale pendant cette épopée. Merci Richard pour ces fabuleux moments passés de Toulon à Toulouse. Isabella, merci pour toute cette bonne humeur, on attend toujours de connaître ton surnom qui a l'air si compromettant. Merci Santiago et Sarah, mes fournisseurs d'hélium principaux devant air liquide et messer réunis. Merci Madjid et Jean-Marie pour vos scuds bienveillants et votre science infini que vous partagez. Merci Nicholas F, pour ces discussions et toute cette bienveillance. Vincent H, merci pour ton aide et ton implication à nous faire rire. Merci à Pierre B pour son soutien et sa motivation communicative pour la manipulation de matériaux 2Ds. Merci Javier B pour toutes ces conversations, je vais essayer d'exporter ton style « blouse-blanche » à Barcelone, quelle classe. Bravo Éric de redorer la réputation vestimentaire des chercheurs. Last mais vraiment pas least, Sophie, merci d'avoir été là même quand les palettes tombaient dans la pulvé le vendredi soir à 19h, heureusement que Damso nous motivait.

C'est envahi de l'angoisse terrible d'avoir oublié de remercier quelqu'un du labo que je passe à mes très chers proches qui ne comprennent pas cet engouement autour des matériaux 2Ds et qui pourtant font tant pour me soutenir.

D'abord mes parents pour qui je déborde d'admiration et de gratitude pour toutes les valeurs qu'ils me communiquent. Merci pour ce soutien sans faille qui est moteur dans absolument tous mes projets. Ma sœur, mon exemple de positivité, qui démarre le plus beau projet de sa vie. On est chanceux de t'avoir, et c'est maintenant à la magnifique Charlie d'en profiter.

Merci au Clan, somptueux mélange de famille et d'amis. On aura grandi, vieilli, appris à travers, par exemple, ces journées passées au large à attendre la vague de l'année pour finalement ne pas la prendre parce qu'elle ne « cassait pas bien », heureusement que les chocolaines nous attendaient sur la plage. Tout n'est pas dicible ici mais j'espère que le Clan se rend compte de tout ce qu'il a fait pour moi.

Je remercie mes amis, que dis-je ma famille de magiciens, les PROXIMACT. Pierre mon frère from another mother, et Manon ma sœur from another other mother, qui sont une des raisons principales de mon mal du pays. Merci d'être toujours là alors que vous êtes si loin. Jordan, génie des cartes et des soirées, merci pour ton investissement dans mes projets, vivement les prochains. Johan, el patron, le businessman le plus humain de cette planète, merci de tous nous rassembler à travers tous ces événements.

Merci à la Team Andrest, les copains de toujours. Elles sont loin les sérénades endiablées pour préparer les fêtes. Chacun a pris son chemin et pourtant on a l'impression de ne jamais s'être quitté à chaque retrouvaille. La décence m'interdit de partager nos épopées, mais je me souviens de tout, c'était grandiose.

Merci aux amis magistériens. En particulier Léo avec qui nous avons bâti la Bricolloc et qui a activement contribué au déroulement idyllique de ces quelques années. Merci à Juva pour

tous ces moments et ces divergences farfelues sur la physique ou les petites coopératives. Merci à Clémence entre autre pour ces descriptions passionnantes des plats typiques camerounais. Merci à Chris de nous avoir notamment fait découvrir son beau pays, et ses dragons. Djémé, Djémé : grand joueur d'échec et contributeur principal au bon déroulement de nos activités extra-physique, merci pour tout. Merci Hugo, pour tous ces rires dont on taira l'origine.

Et bien sûr, merci Brendan, partenaire de sport et ami depuis les premiers TDs du magistère.

Enfin je veux dire merci à celle qui m'accompagne et qui rend tout plus simple et plus beau. Merci Justyna de soutenir absolument tout ce que j'entreprends. J'ai hâte d'écrire la suite avec toi.

Table des matières

Introduction générale.....	10
Partie A : État de l'Art.....	12
Chapitre 1 : Introduction à la spintronique.....	14
1.1 Des courants de spin à la magnéto-résistance géante.....	14
1.2 Les jonctions tunnel magnétiques.....	17
1.2.1 La magnéto-résistance tunnel.....	17
1.2.2 Au-delà du modèle de Jullière.....	20
Chapitre 2 : Les matériaux 2Ds.....	24
2.1 L'émergence des 2Ds : du graphène au h-BN.....	24
2.1.1 Le graphène comme point de départ.....	24
2.1.2 Au-delà du graphène : l'exemple de h-BN.....	27
2.1.3 Obtention des 2Ds.....	28
2.2 Les dichalcogénures de métaux de transitions.....	32
2.2.1 Définition générale des TMDs.....	32
2.2.2 Propriétés des TMDs.....	34
2.2.3 Obtention des TMDs.....	38
Chapitre 3 : Les matériaux 2Ds dans les MTJs.....	46
3.1 Intégration du graphène dans des jonctions tunnel magnétiques.....	46
3.1.1 Premiers travaux d'intégration du graphène dans des vannes de spin : l'importance des interfaces.....	46
3.1.2 Limiter l'oxydation des ferromagnétiques pour améliorer le signal de spin.....	48
3.1.3 Croissance directe du graphène sur le FM pour une interface optimale.....	51
3.2 L'intégration du h-BN dans des MTJs.....	55
3.2.1 Premières vannes de spin à base de h-BN.....	55
3.2.2 Transitions isolant-métal du h-BN : vers des effets de proximité pour contrôler sa polarisation en spin.....	57
3.3 Vers l'intégration des TMDs dans des MTJs.....	61
3.3.1 Premières intégrations des TMDs dans des vannes de spin.....	61
3.3.2 Problématique du transport dans les MTJs à base de TMDs.....	66
Partie B : Résultats.....	74
Chapitre 4 : Fabrication.....	76
4.1 Vue d'ensemble des dispositifs étudiés.....	76
4.2 Définition de l'électrode inférieure.....	77
4.3 Dépôt de la barrière tunnel.....	78
4.4 Source de matériaux 2Ds.....	80
4.4.1 Transfert.....	80
4.4.2 CVD directe.....	81
4.5 Electrode supérieure.....	82
4.5.1 Films 2D discontinus : un contact sur-mesure.....	82

4.5.2	Films 2D continus : lithographie grande surface.....	83
4.5.3	Définition des jonctions par nano-indentation.....	85
Chapitre 5	Filtrage en spin par la structure de bande.....	88
5.1	Comment analyser la polarisation en spin d'une interface dans une MTJs ?.....	88
5.2	Les jonctions Ni(111)/Gr/Al ₂ O ₃ /Co.....	80
5.2.1	Filtrage en spin de l'interface Ni(111)/1L-Gr.....	90
5.2.2	Filtrage en spin extrême de l'interface Ni(111)/ML-Gr.....	91
5.3	Les jonctions Co/Al ₂ O ₃ /WS ₂ /Co.....	94
5.3.1	Caractérisation du WS ₂	94
5.3.2	Signal de spin de la jonction Co/Al ₂ O ₃ /1L-WS ₂ /Co.....	96
5.3.3	Polarisation en spin pour différentes épaisseurs de WS ₂	97
5.3.4	Développement du modèle de filtrage K-Q.....	98
Chapitre 6	Hybridation pour contrôler la polarisation en spin du graphène.....	104
6.1	Les spinterfaces FM/Gr.....	104
6.1.1	Magnéto-transport de la jonction Ni(111)/1L-Gr/Co.....	104
6.1.2	Modification de la polarisation en spin du graphène par effet de proximité...106	
6.2	Polarisation en spin du graphène par effet de proximité avec un ferromagnétique isolant.....	109
6.2.1	Magnéto-transport de la jonction LCoMO/Gr/Oxyde/Co.....	109
6.2.2	Modélisation du magnéto-transport d'une électrode de graphène polarisée en spin dans une MTJ.....	111
6.2.3	Vers un contrôle de la polarisation en spin par une grille.....	113
Chapitre 7	Vers des hétérostructures de van der Waals grandes surfaces pour le contrôle des structures de bandes.....	120
7.1	Croissance de WS ₂ par PLD.....	121
7.2	Croissance d'hétérostructures par PLD.....	123
7.3	Transport tunnel à travers WS ₂ vs hétérostructure.....	126
Conclusions		130
Liste des publications de thèse.....		134
Annexes.....		136
Annexe A : Montage expérimental de magnéto-transport.....		138
Annexe B : Vers l'utilisation d'une nouvelle électrode à aimantation perpendiculaire.....		140
Annexe C : La technique du Pick-Up.....		142
Annexe D : Passivation.....		144

Introduction générale

La quantité d'information stockée a été multipliée par 10000 ces 20 dernières années. Derrière les immenses *data centers* du *Cloud* et les nouvelles mémoires magnétiques ultra-rapides à faible coût énergétique (les MRAMs), on trouve le même concept physique, celui de la spintronique. L'information n'est alors plus portée par la charge électronique comme pour les technologies basées sur le silicium, mais par le spin de l'électron. Le codage d'information binaire est donc possible par la mesure du spin de l'électron. Au-delà de ses applications triomphantes, notamment avec les disques durs distribués par millions chaque année, la spintronique propose de nouvelles alternatives technologiques potentiellement propices au calcul neuromorphique et stochastique qui pourraient être une alternative au calcul quantique. Qu'il s'agisse de technologies existantes ou à venir, la spintronique requière le contrôle de courants électroniques polarisés en spin.

Parallèlement, la discipline des matériaux 2Ds a émergé, dévoilant expérimentalement leurs propriétés uniques. En particulier, ces matériaux d'épaisseur atomique ont déjà montré des résultats encourageants en faveur de la spintronique. Les premiers travaux sur le sujet ont montré que le graphène, le matériau 2D le plus étudié, était très favorable au transport de spin puisqu'il possède des temps de vie de spin particulièrement longs. Plus récemment, les matériaux 2Ds se sont avérés être un atout lorsqu'ils sont intégrés dans des jonctions tunnel magnétiques, une des briques de base des dispositifs spintroniques. En effet, une monocouche de ces matériaux associée à certains matériaux ferromagnétiques peut donner lieu à des changements radicaux du transport de spin. Le contrôle de ces courants de spin passe par le contrôle des propriétés électroniques des matériaux utilisés. Or l'immensité de la famille des matériaux 2Ds met à notre disposition de nombreux matériaux aux structures de bandes différentes qui permettent d'envisager de maîtriser ces courants de spin. De plus, la nature bidimensionnelle de ces matériaux offre la possibilité de modifier leur propriétés électroniques. En effet leur mise en proximité avec des matériaux extérieurs fonctionnels modifie leur environnement électronique et donc leur propriétés intrinsèques. Par cette méthode il est alors possible d'imaginer une infinité de configurations différentes faisant émerger autant de nouvelles propriétés dans les matériaux 2Ds. La grande variété et le caractère intrinsèquement modulable des matériaux 2Ds en font des candidats de choix pour le contrôle des courants de spin.

Cette thèse s'articule autour de la question de l'intérêt des matériaux 2Ds pour la spintronique lorsqu'ils sont intégrés dans des jonctions tunnel magnétiques. Les Chapitres 1,2 et 3 constituent un aperçu de l'état de l'art et proposent respectivement une introduction générale à la spintronique, au matériaux 2Ds et aux travaux liés à leur intégration dans des jonctions magnétiques. Le Chapitre 4 décrit les méthodes employées pour fabriquer les jonctions tunnel magnétiques à base de différents matériaux 2Ds étudiés pendant ces travaux de thèse. Enfin les Chapitres 5, 6 et 7 rassemblent les résultats obtenus pendant le doctorat et portent respectivement sur : l'étude de l'influence de la structure des matériaux 2Ds sur le transport de spin dans des jonctions tunnel magnétiques, la modification des propriétés spintroniques des matériaux 2Ds par la mise en proximité de matériaux fonctionnels et la mise en place d'une nouvelle plateforme pour le développement et l'utilisation d'hétérostructures 2Ds dans des jonctions tunnel.

Partie A : État de l'Art

Chapitre 1 : Introduction à la spintronique

1.1 Des courants de spin à la Magnéto-Résistance Géante

Bien que le spin d'un électron n'ait pas d'équivalent classique, il engendre un moment magnétique qui classiquement peut être assimilé à un aimant avec deux orientations magnétiques possibles : « up » et « down ». Ainsi l'aimantation d'un matériau correspond à la somme des moments magnétiques des spins individuels des électrons : d'un phénomène purement quantique émerge une quantité classique observable. Si un matériau contient autant de spin up que de spin down, son aimantation globale est donc nulle, il ne sera magnétique que si une direction de spin est dominante. Dans cette partie, nous allons voir que l'utilisation de métaux de transition ferromagnétiques (FMs) dans des dispositifs spintroniques permet l'exploitation de la binarité du spin via leur aimantation ouvrant notamment la possibilité de s'en servir pour le stockage d'information binaire.

Les électrons de valence des métaux de transition FMs appartiennent aux bandes $3d$ et $4s$. Les bandes d (ayant une densité d'état généralement supérieure à celle des bandes s), sont celles qui participent majoritairement à l'aimantation : il y a plus d'états d occupés, donc plus de moment magnétiques issus du spin des états électroniques occupés de cette même bande. En dessous d'une certaine température dite de Curie (T_c), un ordre magnétique s'installe: l'énergie d'échange de ces matériaux, lève la dégénérescence de la bande $3d$ en deux bandes $3d^\uparrow$ et $3d^\downarrow$ distinctes, ce qui crée une différence de population entre les deux directions de spin et donc une aimantation globale non-nulle comme montré en [Figure 1-1](#).

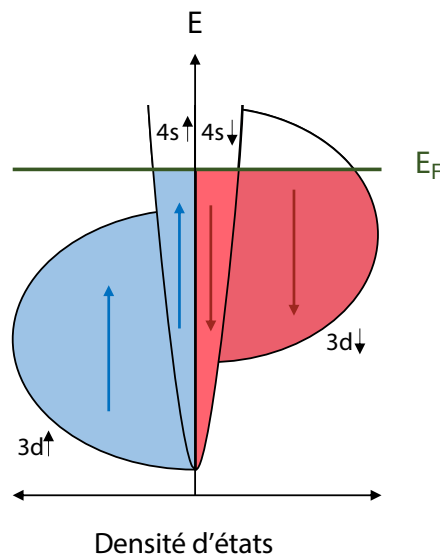


Figure 1-1 : Schéma de la densité d'états résolue en spin d'un métal de transition FM. La densité d'états des spin up (resp. down) est représentée en bleu (reps. rouge). Les contributions des bandes $4s$ et $3d$ sont distinguées. Sous le niveau de Fermi le nombre d'états occupés n'est pas équivalent pour les deux directions de spin, ce qui donne lieu à une aimantation. Au niveau de Fermi, le nombre d'états up et down est également différent, ce qui permet l'émergence d'un courant de spin.

Les électrons participant à la conduction qui sont délocalisés sur le réseau, appartiennent à la couche s . Les électrons de la couche d , ayant une mobilité bien plus faible, agissent comme site de diffusion sur les électrons de conduction. Ces interactions peuvent engendrer la conversion d'électrons s vers des électrons d et la densité d'états n'étant pas équivalente pour les bandes $3d^\uparrow$ et $3d^\downarrow$ alors les électrons $4s^\uparrow$ et $4s^\downarrow$ ne vont pas diffuser de la même façon. Deux canaux de conduction parallèles J^\uparrow et J^\downarrow coexistent alors, associés aux directions de spin up et down respectivement. D'abord théorisé par Mott dès 1936 [1][2], la conduction à deux courants a été révélée expérimentalement par les travaux de Fert et Campbell en 1968 [3][4]. Pour avoir une intuition de cette double conduction dans le cadre simplement classique on prend le modèle de Drude. On considère un système à n électrons de charge $-e$ et de masse m . La diffusion des électrons est régie par le taux de diffusion τ et la conductivité σ peut s'exprimer par:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1)$$

La diffusion des électrons étant directement proportionnelle à la densité d'états N (plus la densité d'électrons est grande, plus la diffusion est importante), alors $\tau^{-1} \propto N$. Or les densités d'états des électrons de spin up et down n'étant pas équivalentes, σ^\uparrow la conductivité du courant J^\uparrow est différente de σ^\downarrow la conductivité du courant J^\downarrow . La résistivité étant définie comme $1/\sigma$, $\rho^\uparrow \propto 1/\tau^\uparrow \propto N^\uparrow$ et $\rho^\downarrow \propto 1/\tau^\downarrow \propto N^\downarrow$ avec ρ^\uparrow et ρ^\downarrow les résistivités des canaux de spin up et down de taux de diffusion τ^\uparrow et τ^\downarrow respectivement. On comprend alors pourquoi, dans un FM, les électrons d'une direction de spin vont plus diffuser que ceux de spin opposé favorisant la conduction d'un des deux canaux (Figure 1-2 b). Par analogie avec l'optique, le FM agit comme un polariseur en spin et va favoriser le passage d'électrons d'une direction de spin donnée comme illustré en Figure 1-2 a.

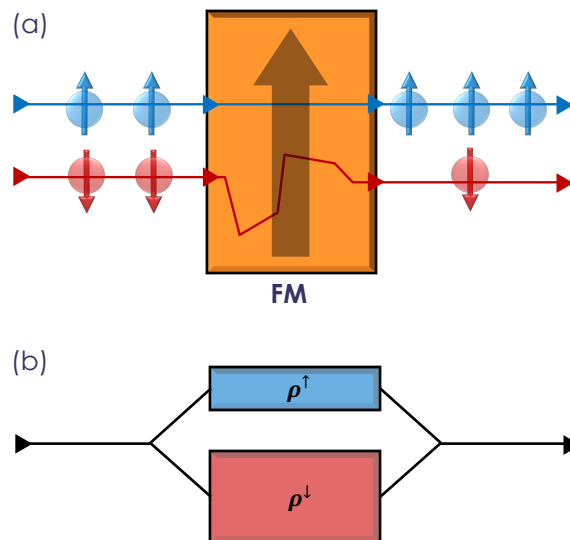


Figure 1-2 : Diffusion des électrons dépendant du spin dans un FM. (a) Illustration de la diffusion dans un FM. Les électrons de conduction diffusent différemment en fonction de la direction de leur spin. (b) Illustration des résistances en parallèle des deux canaux de conduction dépendant du spin.

L'utilisation pratique de ce phénomène sera rendu possible par la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) [5][6]. On l'observe dans des dispositifs de type *vanne de*

spin : deux FM sont séparés par un métal non-magnétique. La résistance du courant traversant la jonction dépend de l'orientation relative des aimantations des deux FM. Deux configurations sont alors envisageables :

- (a) Les aimantations des deux matériaux FM sont parallèles : un courant initialement non-polarisé en spin se polarise selon une direction dans le premier FM et, le second FM étant aligné au premier, transmet favorablement ces mêmes électrons polarisés et la jonction a une résistance $\rho_{parallèle}$ (Figure 1-3 a et c).
- (b) Les aimantations des deux matériaux FM sont anti-parallèles : le premier FM polarise le courant selon une direction de spin, et le second FM étant anti-aligné au premier, transmet favorablement les électrons de polarisations opposées et la jonction a une résistance $\rho_{anti-parallèle} > \rho_{parallèle}$ (Figure 1-3 b et d).

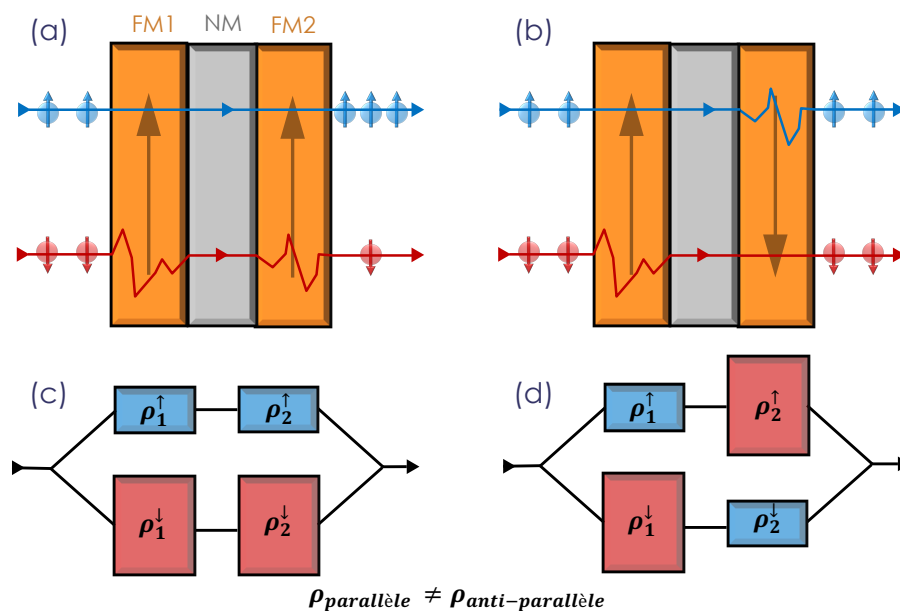


Figure 1-3 : Illustration du phénomène de Magnéto-Résistance Géante. (a)(b) Diffusion des électrons en fonction de leur spin dans une vanne de spin lorsque les aimantations des FM sont parallèles et anti-parallèles respectivement. (c)(d) Schéma des résistances des canaux de conduction dépendant du spin pour les configurations parallèles et anti-parallèles respectivement.

On remarque que le passage d'une configuration à l'autre nécessite une source extérieure (ici un champ magnétique), mais que la conservation de l'état parallèle ou antiparallèle des aimantations ne requiert aucun champ magnétique extérieur : l'information se conserve sans apport d'énergie. Les vanes de spin ont contribué au développement du magnétisme dans le traitement et le stockage de l'information. En effet, les travaux des groupes d'Albert Fert et de Peter Grünberg pendant les années 1990 sur la GMR, ont mené à son application dans la tête de lecture des disques durs, permettant de réduire considérablement leur coût et leur taille puis d'être démocratisés par leur intégration dans tous les ordinateurs personnels, au-delà du traditionnel lecteur de disquettes. Ce succès applicatif de la GMR a ouvert la voie aux technologies spintroniques au service du stockage de l'information non-volatile, comme la technologie MRAM (Magnetic Random Access Memory). Ce nouveau type de mémoire

magnétique combinerait les grandes vitesses d'accès à l'information et coûts des meilleurs mémoires du marché pour des puissances records. Les récents progrès fondamentaux et ses premières retombées sur le marché des mémoires en font un sujet de recherche très actifs autant du côté académique qu'industriel.

1.2 Les Jonctions Tunnel Magnétiques (MTJs)

En 1975, les travaux pionniers de Michel Jullière dévoilent l'effet des courants polarisés dans le cadre de transport tunnel en découvrant la Jonction Tunnel Magnétique (MTJ) qui deviendra une des briques de base de la spintronique moderne, et qui constitue notamment les MRAMs [7]. Sa géométrie est basée sur celle de la vanne de spin décrite en Figure 1-3, mais le matériau séparant les FMs est un fin isolant (de l'ordre du nanomètre). La structure d'une MTJ classique est montrée en Figure 1-4 a et b. Le transport à travers le matériau non-magnétique n'est pas diffusif comme dans le cas de la GMR mais tunnel. En Figure 1-4 c, on montre l'illustration d'une mesure typique réalisée sur des MTJs. Il s'agit de mesures de résistance en fonction d'un champ magnétique extérieur ($R(H)$). Le tracé violet correspond au balayage du champ magnétique dans un sens, le tracé noir correspond au balayage du champ magnétique dans l'autre sens : la résistance du courant traversant la jonction dépend de la configuration parallèle ou antiparallèle des aimantations des matériaux FMs. C'est effet est appelé la Magnéto-Résistance Tunnel (TMR).

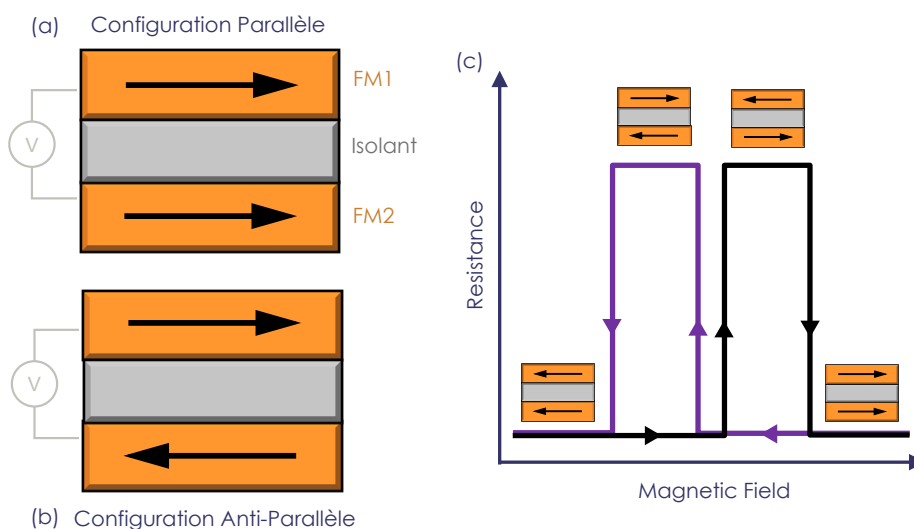


Figure 1-4 : Jonction Tunnel Magnétique et Magnéto-Résistance Tunnel. (a)(b) Schéma d'une MTJ dans les configurations parallèles et anti-parallèles respectivement. Les FMs sont séparés par une barrière tunnel. (c) Résistance en fonction du champ magnétique d'une MTJ. Deux états de résistance sont possibles en fonction de l'orientation relative des aimantations des FMs de la jonction.

1.2.1 La Magnéto-Résistance Tunnel (TMR)

Pour comprendre comment l'orientation relative des aimantations des FMs agit sur le courant traversant une MTJ, on commence par utiliser le modèle de Jullière. On part du constat que pour que des électrons d'un courant traversent une MTJ, il faut qu'ils passent à travers une barrière isolante par effet tunnel. Le modèle de Jullière se base sur l'hypothèse que la

conductance tunnel, pour les deux configurations parallèle et anti-parallèle, dépend de la densité d'états électroniques des deux FM. On part alors de la définition de la conductance :

$$G = \frac{I}{V} \quad (1)$$

On appelle $N_{1,2}^\sigma$ la densité d'état des électrons de spin σ au niveau de Fermi du FM 1 ou 2 d'après la convention de la [Figure 1-4](#). On peut exprimer les conductances parallèle G_P et anti-parallèle G_{AP} :

$$\begin{cases} G_P \propto N_1^\uparrow N_2^\uparrow + N_1^\downarrow N_2^\downarrow \\ G_{AP} \propto N_1^\uparrow N_2^\downarrow + N_1^\downarrow N_2^\uparrow \end{cases} \quad (3)$$

N.B : On note que les dénominations spin up et down, aimantation positive et négative, sont purement conventionnelles. Ici up fait référence à la densité d'états majoritaires sous le niveau de Fermi, down désigne les états de spin minoritaires. La référence de spin est calquée sur l'aimantation du matériau.

Dans ce modèle, on considère que l'état de spin d'un électron est conservé lors de son passage d'un FM à l'autre, par conséquent, un électron de spin donné ne peut traverser la barrière que si des états de spin identiques se trouvent de l'autre côté. On distingue alors deux canaux de conduction : un canal de conduction parallèle et un canal de conduction antiparallèle. Comme décrit dans l'Éq(3), ces deux canaux de conduction présentent des conductances (donc des résistances) différentes. En prenant l'exemple extrême d'un demi-métal avec seulement des états de spin down au niveau de Fermi comme illustré en [Figure 1-5](#), les contributions des densités d'états de spin up sont nulles et les conductances parallèle et antiparallèle deviennent :

$$\begin{cases} G_P^{DM} \propto N_1^\downarrow N_2^\downarrow \\ G_{AP}^{DM} = 0 \end{cases} \quad (4)$$

Par conséquent, dans la configuration parallèle, un courant d'électrons de spin down peut traverser la barrière tunnel ([Figure 1-5 gauche](#)), alors qu'aucun courant ne passe dans la configuration antiparallèle ([Figure 1-5 droite](#)).

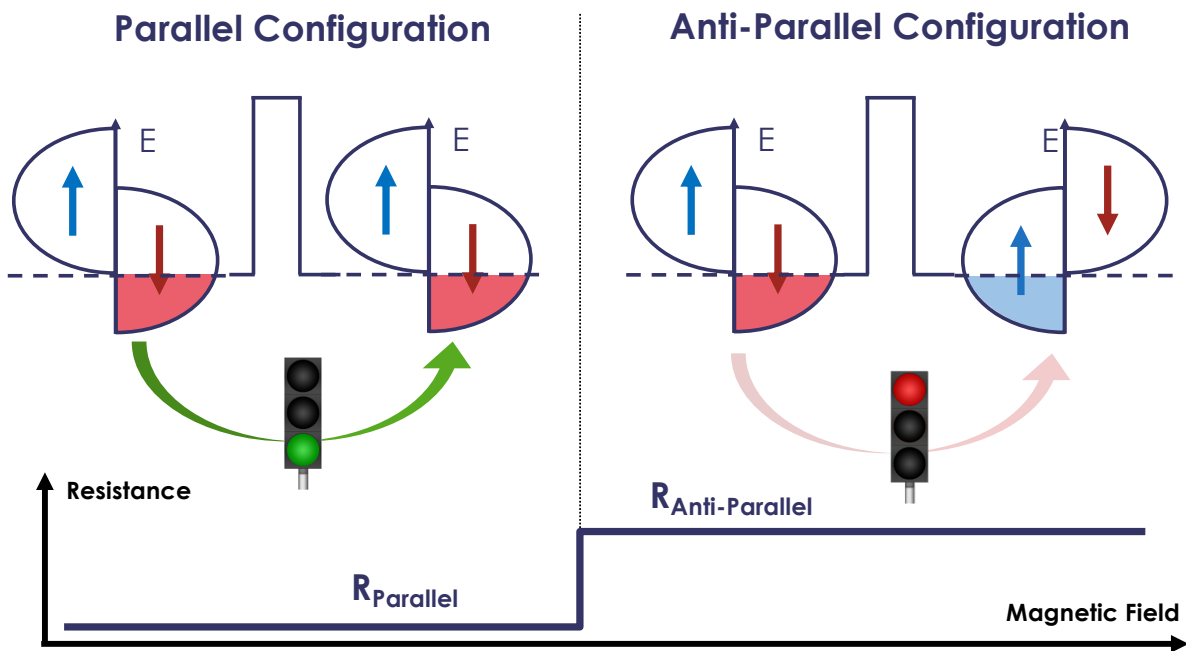


Figure 1-5 : Illustration du modèle de Jullière. Pour deux FM idéaux identiques constituant une MTJ, le courant passe dans la configuration parallèle puisqu'il existe des états électroniques de même spin des deux côtés de la barrière tunnel. Dans la configuration anti-parallèle les états disponibles de part et d'autre de la barrière sont de spin opposé et le courant ne passe pas. Il est possible de passer d'une configuration à l'autre en utilisant, par exemple, un champ magnétique.

N.B : même si quelques matériaux s'en approchent, l'exemple du demi-métal reste un cas idéal à visée pédagogique. Dans le cas des FM utilisés dans ces travaux, les densités d'états up et down n'étant pas nulles, un courant non-nul passe dans les deux configurations, mais les conductances de ces dernières restent bien différentes.

Finalement, on définit la Magnéto-Résistance Tunnel (TMR) comme étant la variation relative de la conductance des configurations parallèle et antiparallèle, c'est-à-dire comme l'amplitude du signal de la [Figure 1-4 c](#) :

$$TMR = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (5)$$

Avec P_1 et P_2 la polarisation en spin des FM 1 et 2 respectivement que l'on définit par :

$$P_{1,2} = \frac{N_{1,2}^{\uparrow} - N_{1,2}^{\downarrow}}{N_{1,2}^{\uparrow} + N_{1,2}^{\downarrow}} \quad (6)$$

La polarisation en spin représente le déséquilibre des densités d'états $N_{1,2}^{\uparrow}$ et $N_{1,2}^{\downarrow}$ correspondant respectivement aux densités d'états de spin up et down des FM au niveau de Fermi. On constate que (comme présenté dans notre exemple des demi-métaux en [Figure 1-5](#)) si au niveau de Fermi, la densité d'état d'une des directions de spin est nulle au niveau de Fermi (demi-métaux), la polarisation en spin est de $\pm 100\%$: le matériau est complètement polarisé selon une direction de spin. Au contraire si les densités d'états au niveau de Fermi

des deux directions de spin sont égales (métaux non-FMs), la polarisation en spin est de 0% ce qui signifie que le matériau ne présente aucune direction privilégiée de spin: il n'est pas polarisé en spin.

NB : Différence aimantation/polarisation en spin : contrairement à l'aimantation qui dépend de l'orientation de tous les spins du matériau, le courant de spin et la notion de polarisation en spin dépendent uniquement des électrons au niveau de Fermi participant à la conduction.

Le modèle de Jullière est une notion clef que nous utiliserons au cours de ce manuscrit puisqu'il permet d'extraire des propriétés de polarisation en spin par la mesure expérimentale du phénomène de TMR. Nous avons vu comment l'aimantation relative des FMs d'une MTJ donne lieu à deux états distincts de résistance, et comment le spin d'origine quantique engendre un phénomène observable : la TMR.

1.2.2 Au-delà du modèle de Jullière

Le modèle de Jullière nous permet d'extraire des informations sur les polarisations en spin des FMs d'une MTJ à partir de la mesure de sa TMR. Si on prend l'exemple de la densité d'états du cobalt montrée en Figure 1-6, on voit qu'au niveau de Fermi il y a plus d'états de spin down que d'états de spin up, ce qui, d'après la définition donnée ci-dessus, devrait nous donner une polarisation en spin négative. Dans leur article de 1973, Meservy et Tedrow mesurent une polarisation positive du cobalt, opposée aux attentes théoriques liées à sa structure de bande [8]. Si on s'attarde sur la densité d'états du cobalt, et qu'on distingue les contributions des bandes électroniques *s* et *d*, on s'aperçoit qu'au niveau de Fermi, il y a plus d'états up que down dans le cas de la bande *s* et plus d'états down que up dans le cas de la bande *d*.

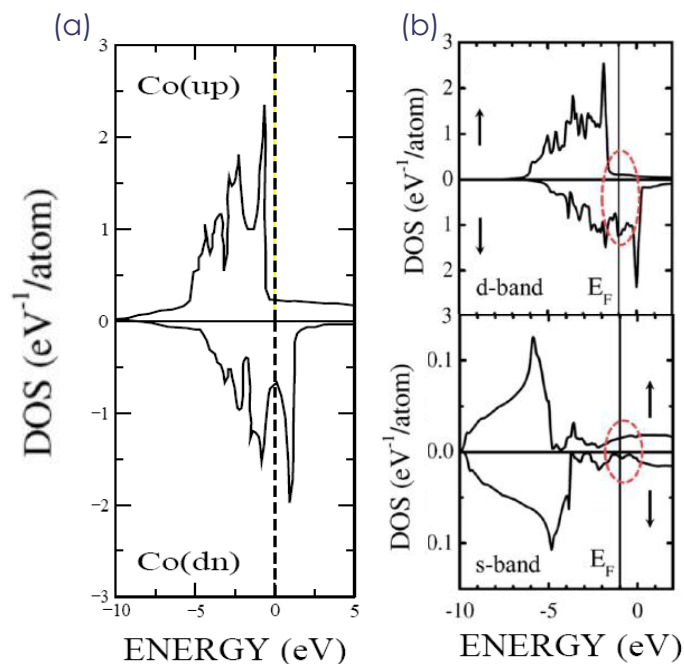


Figure 1-6 : Densité d'états résolue en spin du cobalt. (a) DOS totale résolue en spin : au niveau de Fermi il y a plus d'états downs que ups. (b) DOS résolue en spin pour les bandes *d* et *s*. Pour les bandes *d* (reps. *s*), il y a

plus d'états down (resp. up). On remarque que les échelles montrent une densité d'états d plus de dix fois supérieure à celle des états s [9].

Suite à ce constat, il a été proposé que la transmission tunnel dépendait de la nature des électrons (s ou d) [10]. D'autres travaux théoriques suggèrent que la structure de bande du cobalt s'hybride avec celle de la barrière tunnel. Par conséquent le choix de l'isolant serait crucial et les travaux expérimentaux de De Teresa *et al.* en témoignent [11]. Ils réalisent des MTJs LSMO/barrière tunnel/Co et utilisent quatre types de barrière : STO (SrTiO₃), CLO (Ce_{0.69}La_{0.3}O_{1.845}), ALO (Al₂O₃) ainsi qu'un empilement ALO/STO. Ils mesurent la résistance en fonction du champ magnétique de chacune des jonctions et obtiennent les signaux de TMR exposés en Figure 1-7. Le premier constat flagrant est l'inversion du signe de la TMR alors que les électrodes FM sont identiques. La barrière tunnel semble donc jouer un rôle crucial dans le transport de spin. Dans le cas de la jonction Co/ALO/LSMO le matériau utilisé pour la barrière tunnel est identique à celui de l'étude de Meservey et Tedrow, et l'interface Co/ALO présente également une polarisation en spin positive représentative des états de spin de la bande s . Par ailleurs, les interfaces Co/STO et Co/CLO montrent des polarisations en spin négatives cette fois en accord avec le modèle de Jullière. Cette étude va dans le sens de la thèse selon laquelle l'hybridation entre le Co et ALO favoriserait la transmission des électrons s sur celle des électrons d .

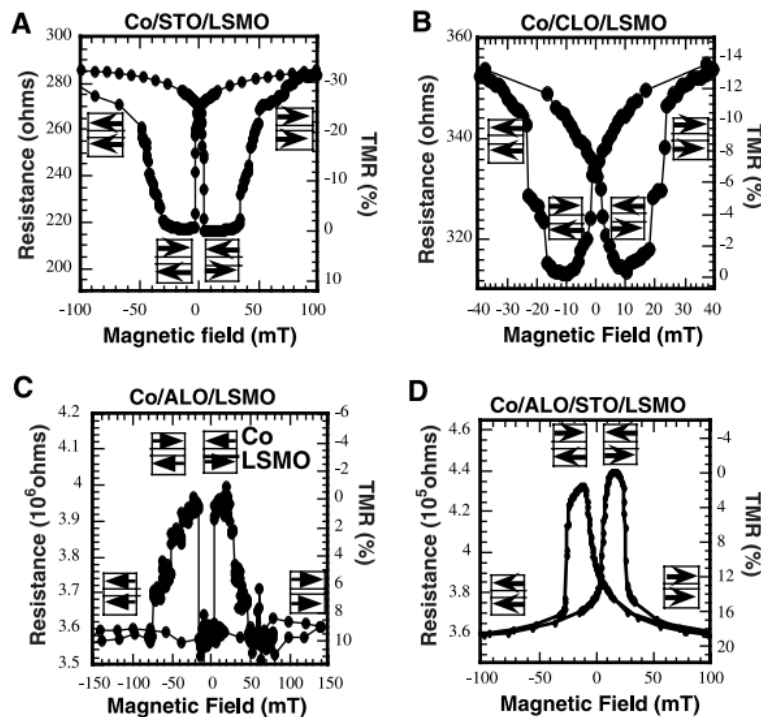


Figure 1-7 : TMRs de MTJs avec différentes barrières tunnel. MTJ dont la barrière est (a) STO, (b) CLO, (c) ALO et (d) ALO/STO [11]. Les FMs étant toujours identiques, le signe de la TMR dépend de la barrière tunnel.

Le rôle de la barrière tunnel a donc un rôle aussi important que les électrodes FM dans le transport de spin d'une MTJ. En témoigne les résultats de TMR exceptionnels obtenus avec une barrière tunnel d'oxyde de manganèse (MgO) cristallin. L'isolant agit comme un véritable filtre en spin [12][13]. Les premiers résultats expérimentaux obtenus l'ont été avec des jonctions Fe/MgO/Fe donnant, à température ambiante, des larges signaux de TMR [14][15] jusqu'à excéder les 500% [16][17].

Finalement, l'extraction de polarisation en spin par le modèle de Jullière doit donc se faire avec précaution. Certains résultats rapportent des polarisations en spins opposées à celles théoriquement attendues et la barrière tunnel joue un rôle qui n'apparaît pas dans la formulation du modèle initial. Il semblerait que ce modèle nous apporte plus d'informations sur la polarisation en spin du système FM/isolant que sur celle du FM lui-même comme d'abord évoqué. En ce sens, il est toujours valide mais ne se limite pas à la description de la structure de bande du FM. Les interfaces apparaissant déterminante au transport de spin, nous allons voir comment en tirer avantage à travers l'utilisation de matériaux bidimensionnels.

Références du Chapitre 1 :

- [1] N. F. M. Ott and H. H. Wills, "The electrical conductivity of transition metals," *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.*, vol. 153, no. 880, pp. 699–717, Feb. 1936.
- [2] "The Resistance and Thermoelectric Properties of the Transition Metals," *Proc. Roy. Soc.*, 1935.
- [3] A. Fert and I. A. Campbell, "Two-Current Conduction in Nickel," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, no. 16, p. 1190, Oct. 1968.
- [4] A. Fert and I. A. Campbell, "Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron based alloys," *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 6, no. 5, p. 849, May 1976.
- [5] M. N. Baibich *et al.*, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 21, p. 2472, Nov. 1988.
- [6] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, and D. -5170 Julichw, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange," *Phys. Rev. B*, vol. 39.
- [7] M. Julliere, "Tunneling between ferromagnetic films," *Phys. Lett. A*, vol. 54, pp. 225–226, Sep. 1975.
- [8] P. M. Tedrow and R. Meservey, "Spin Polarization of Electrons Tunneling from Films of Fe, Co, Ni, and Gd," *Phys. Rev. B*, vol. 7, no. 1, p. 318, Jan. 1973.
- [9] J. Mathon, "Phenomenological Theory of Giant Magnetoresistance," *Spin Electron.*, pp. 71–88, Jun. 2001.
- [10] J. A. Hertz and K. Aoi, "Spin-Dependent Tunneling from Transition-Metal Ferromagnets," *Phys. Rev. B*, vol. 8, no. 7, p. 3252, Oct. 1973.
- [11] J. M. De Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne, and P. Seneor, "Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions," *Science (80-.)*, vol. 286, no. 5439, pp. 507–509, Oct. 1999.
- [12] A. V. Khvalkovskiy *et al.*, "Basic principles of STT-MRAM cell operation in memory arrays," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 8, p. 074001, Feb. 2013.
- [13] J. Mathon and A. Umerski, "Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe(001) junction," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 22, p. 220403, May 2001.
- [14] S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando, and Y. Suzuki, "High Tunnel Magnetoresistance at Room Temperature in Fully Epitaxial Fe/MgO/Fe Tunnel Junctions due to Coherent Spin-Polarized Tunneling," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 4B, p. L588, Apr. 2004.
- [15] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, "Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions," *Nat. Mater.* 2004 312, vol. 3, no. 12, pp. 868–871, Oct. 2004.
- [16] S. Yuasa and D. D. Djayaprawira, "Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline MgO(001) barrier," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 21, p. R337, Oct. 2007.
- [17] S. Ikeda *et al.*, "Tunnel magnetoresistance of 604% at 300K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 8, p. 082508, Aug. 2008.

Chapitre 2 : Les matériaux 2Ds

Les matériaux 2Ds appartiennent à la famille des matériaux de van der Waals. Il s'agit de matériaux présentant des liaisons essentiellement covalentes dans le plan, et des liaisons van der Waals hors du plan. La force des liaisons hors du plan étant bien plus faibles que celles dans le plan, ces matériaux peuvent être isolés jusqu'à la monocouche : on parle alors de matériaux 2Ds. Le caractère bidimensionnel intrinsèque de ces matériaux leur confère des propriétés physiques que l'on ne retrouve pas dans les matériaux massifs. Des centaines d'entre eux sont attendus stables et leurs propriétés sont extrêmement variées (métaux, semi-conducteurs, isolant, ferromagnétiques, supraconducteurs, isolants topologiques, ferroélectriques...) [1]. Les matériaux 2Ds constituent une nouvelle plateforme modulable pour la recherche fondamentale et ouvrent de nouvelles possibilités technologiques par leur propriétés exotiques que nous discuterons au cours de ce manuscrit. À travers ce chapitre, nous proposons d'introduire différents matériaux 2Ds, et nous verrons en quoi ils présentent un fort potentiel pour la spintronique dans les chapitres suivants.

2.1 L'émergence des 2Ds : du graphène au h-BN

2.1.1 Le graphène comme point de départ

Le premier matériau 2D à avoir été découvert et aujourd'hui le plus étudié [2][3] est le graphène. Les premiers travaux sur celui-ci datent de 1947 et sont signés Philip Russell Wallace. Dans sa publication *The Band Theory of Graphite* [4], l'auteur propose de déterminer la relation de dispersion théorique du matériau carboné. Pour cela il fait l'approximation que les plans atomiques du graphite n'interagissent pas entre eux. Le graphite est alors considéré comme un empilement de couches bidimensionnelles de carbone dont la conduction a lieu parallèlement à leur plan. À travers cette description approximative du graphite, il propose une description exacte de la structure de bande du graphène qui correspond à une monocouche isolée du graphite dont les propriétés électroniques sont décrites dans cette partie.

Le graphène est composé d'atomes de carbone organisés en structure hexagonale (Figure 2-1 a et b). Les 6 électrons du carbone lui confèrent une configuration électronique $[\text{He}]2s^22p^2$. Dans le cas du graphène, trois des quatre électrons de valence du carbone occupent trois orbitales sp^2 , qui sont le résultat d'une hybridation entre les bandes s et p du carbone isolé (Figure 2-1 c). Ces orbitales sont coplanaires et ont un angle de 120° les unes par rapport aux autres. Elles forment des liaisons σ avec les atomes voisins et donnent la structure hexagonale au graphène. Perpendiculairement au plan défini par les orbitales sp^2 , le dernier électron de valence occupe une orbitale p_z . Cette orbitale va s'hybrider avec les autres orbitales p_z du réseau d'atomes de carbone pour former des liaisons π dont les électrons sont à l'origine de la conduction du graphène.

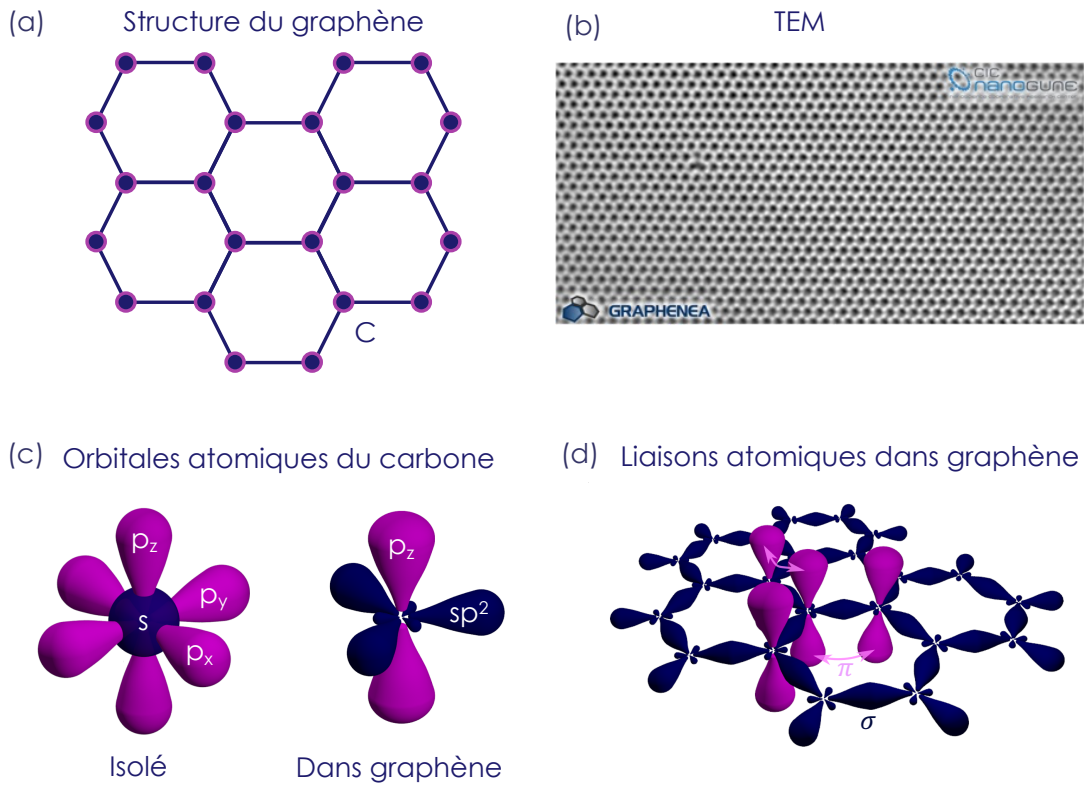


Figure 2-1 : Structure atomique du graphène. (a) Schéma de la structure hexagonale des atomes de carbone du graphène. (b) Image de Microscopie Electronique en Transmission (TEM) de graphène [5]. (c) Orbitales atomiques d'un atome de carbone isolé (gauche) et d'un atome de carbone du graphène [6]. (d) Liaisons atomiques formées par les atomes de carbone dans une couche de graphène [6].

Pour retrouver la relation de dispersion correspondant aux bandes π et π^* à l'origine de la conduction, à la manière de P-R Wallace et en s'appuyant sur la référence [7], on utilise le modèle des liaisons fortes en considérant uniquement l'interaction entre premiers voisins, ce qui nous donne l'expression de l'énergie suivante :

$$E(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{ak_x}{2}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{ak_x}{2}\right)} \quad (1)$$

Avec t le terme de saut d'un atome vers ses premiers voisins, a le paramètre de maille du graphène et $\vec{k} = (k_x, k_y)$ le vecteur d'onde des électrons dans le graphène. On retrouve bien la présence de deux bandes π . La relation de dispersion (E, k_x, k_y) est tracée en [Figure 2-2 a](#) et une coupe selon $\Gamma\text{KM}\Gamma$ visant à montrer la contribution des bandes π est montrée en [Figure 2-2 b](#).

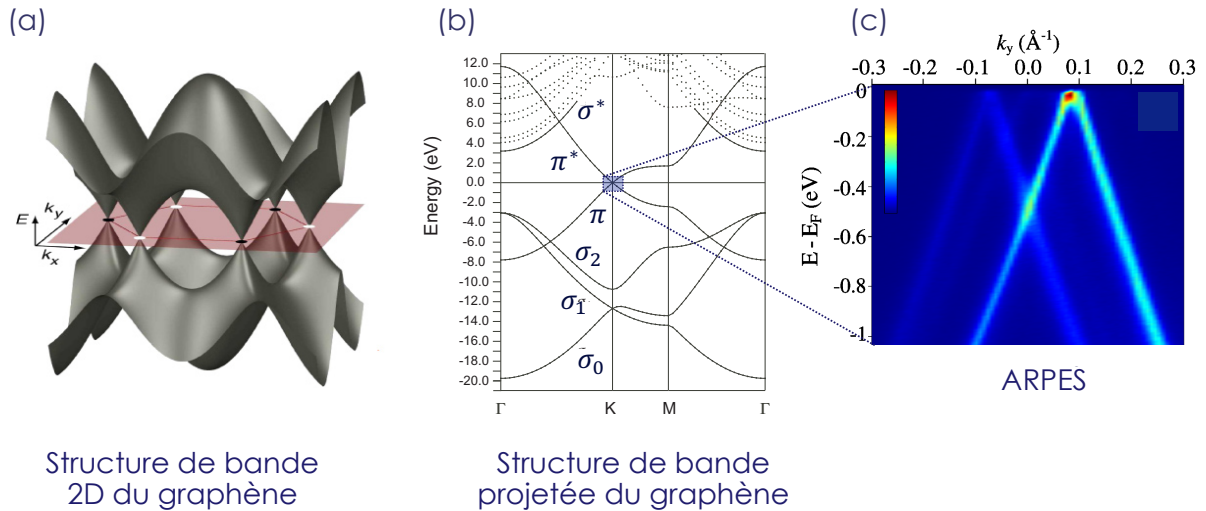


Figure 2-2 : Relation de dispersion du graphène. (a) Structure de bande bidimensionnelle du graphène. Le niveau de Fermi est illustré par le plan rouge. On voit qu'il coupe la relation de dispersion aux 6 points où les bandes de conduction et de valence du graphène se touchent [8]. (b) Projection de la structure de bande du graphène selon la direction (Γ KM Γ). Les noms des liaisons chimiques correspondant aux bandes sont précisées [7]. (c) Mesure expérimentale de graphène par ARPES sur SiC. Une relation de dispersion linéaire attendue pour une couche de graphène isolée est observée [9].

Les bandes se croisent à 6 points :

$$\begin{cases} K_1 = (k, 0) \\ K'_1 = \left(\frac{k}{2}, k\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \\ K_2 = \left(-\frac{k}{2}, k\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \end{cases} \quad \begin{cases} K'_2 = (-k, 0) \\ K_3 = \left(-\frac{k}{2}, -k\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \\ K'_3 = \left(\frac{k}{2}, -k\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \end{cases}$$

Ces points formant un hexagone dans l'espace réciproque sont appelés les points K et constituent les états électroniques de la surface de Fermi du graphène. On s'intéresse alors au comportement des électrons en considérant les états de faible énergie proches des points K . Après un développement à l'ordre 1 on obtient :

$$E(\vec{k}) = \pm \frac{3ta}{2} |\vec{k}| = \pm \hbar v_f |\vec{k}| \quad (2)$$

Dans ces conditions, l'énergie des électrons du graphène est linéaire avec la norme de leur vecteur d'onde comme montré en [Figure 2-2 c](#). Le facteur de proportionnalité v_f est la vitesse de Fermi (environ $10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) et fait écho à la vitesse de la lumière dans la relation de dispersion des photons. Ces électrons « sans-masse » sont qualifiés ainsi puisque leur masse ne fait pas explicitement partie de leur relation de dispersion contrairement notamment à la relation parabolique des électrons libres qui en dépend : $\frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m}$. On note qu'ils peuvent être décrits par l'équation de Dirac, ce qui a valu le nom de cônes de Dirac aux bandes localisées autour des

points K. Nous verrons dans les Chapitres 5 et 6 que la relation de dispersion très particulière du graphène peut être utilisée en faveur de la spintronique.

2.1.2 Au-delà du graphène : l'exemple du h-BN

Nous venons de voir que le graphène était un métal aux propriétés uniques. Dans cette section nous allons voir qu'il existe un autre matériau structuralement proche du graphène mais aux propriétés électriques strictement différentes. Il s'agit du nitrure de bore hexagonal ou h-BN qui s'avère être un 2D à grand gap (6 eV). Comme le graphène il est organisé en structure hexagonale dans le plan, et son réseau est constitué d'une alternance d'atomes d'azote et de bore (Figure 2-3). Ces derniers étant voisins du carbone dans le tableau périodique, leurs électrons de valence appartiennent également aux couches 2s et 2p et s'hybrident dans le plan pour former des orbitales sp^2 .

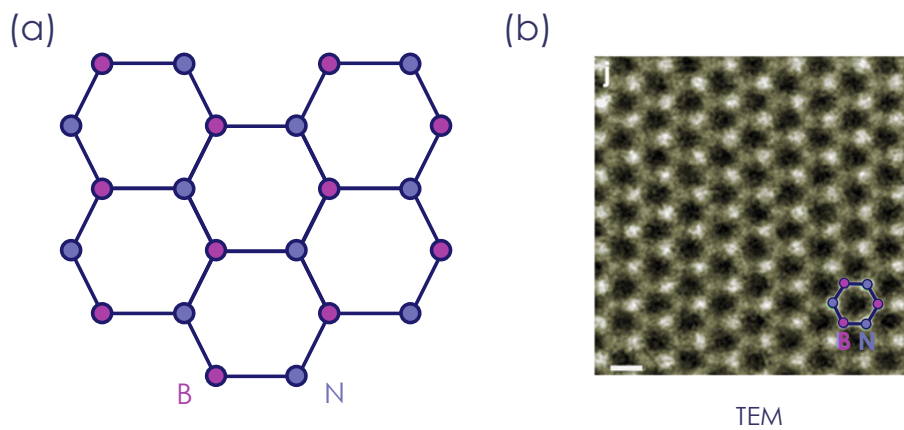


Figure 2-3: Structure atomique du h-BN. (a) Schéma de la structure hexagonale des atomes de bore et d'azote du h-BN. (b) Image de Microscopie Électronique en Transmission (TEM) de h-BN [10].

Le réseau étant très proche de celui du graphène, le modèle des liaisons fortes se développe presque de la même façon sauf que les atomes B et N n'étant pas identiques, des termes apparaissent dans la relation de dispersion finale. En suivant le développement proposé dans la référence [11] on obtient :

$$E(\vec{k}) = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_g^2 + 4|f|^2}$$

Avec $E_g = \epsilon_B - \epsilon_N$ où ϵ_B et ϵ_N correspondent aux énergies sur les sites de bore et d'azote respectivement et $E_0 = \frac{\epsilon_B + \epsilon_N}{2}$. Enfin $f = e^{-\frac{iak_x}{\sqrt{3}}} + 2e^{\frac{iak_x}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right)$ où a est le paramètre de maille du h-BN et $\vec{k} = (k_x, k_y)$ le vecteur d'onde des électrons dans le h-BN. La différence majeure avec la relation de dispersion obtenue dans le cas du graphène est la présence d'un grand gap d'énergie $E_g \approx 6\text{eV}$ qui rend le h-BN isolant puisque ce terme empêche les bandes de se croiser. Sa structure de bande calculée et expérimentale sont montrées en Figure 2-4.

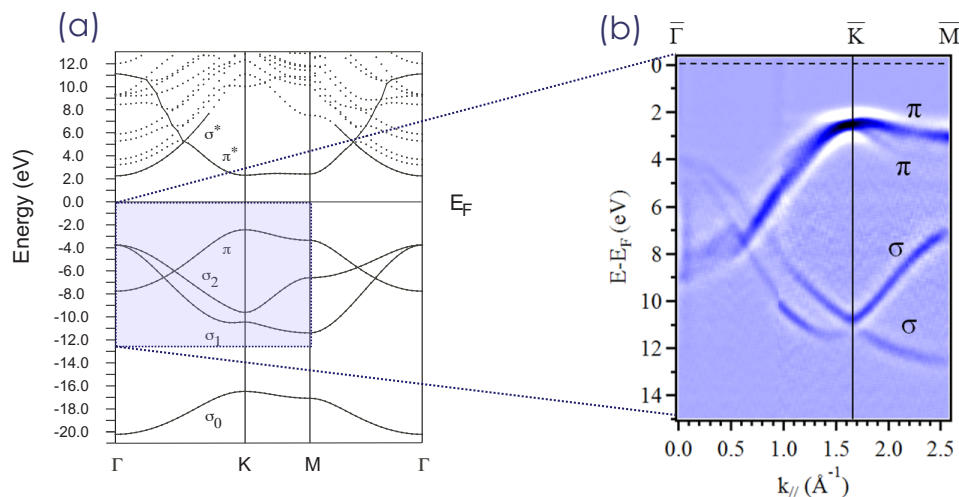


Figure 2-4 : Relation de dispersion du h-BN. (a) Projection de la structure de bande du h-BN selon la direction Γ KM Γ . Les noms des liaisons chimiques correspondant aux bandes sont précisées [7]. (b) Mesure expérimentale de h-BN massif par ARPES [12]

La présence d'un gap dans la relation de dispersion du h-BN provient de l'alternance d'atomes non-équivalent (B et N) dans son pavage atomique. Son caractère isolant accroît les possibilités accessibles par les matériaux 2Ds, et permet d'envisager notamment de les utiliser dans des dispositifs type transistors requérant des matériaux à gap ou encore comme matériau isolant pour, entre autre, jouer le rôle de barrière isolante dans des dispositifs.

2.1.3 Obtention des 2Ds

i) Exfoliation

Le graphène étant composé d'empilement de couches de graphène interagissant faiblement les unes avec les autres, elles sont naturellement promptes à se séparer. Par exemple, le trait fait par une mine crayon (habituellement à base de graphite) est le résultat d'un empilement successif de couches de graphène. En 2004, Andre Geim et Konstantin Novoselov de l'Université de Manchester isolent et identifient des couches atomiquement fines de graphite dont du graphène et se verront attribuer le prix Nobel en 2010 [13]. Pour réaliser cet exploit, ils développent une technique d'exfoliation qui aujourd'hui est largement utilisée dans les laboratoires puisqu'elle est très simple et peu coûteuse. Je montre les différentes étapes de cette méthode photographiées dans notre laboratoire au cours d'une séance de travaux pratiques en [Figure 2-5](#). Il suffit d'un papier adhésif que l'on colle sur un morceau de graphite puis que l'on retire, emportant sur l'adhésif des morceaux de graphite d'épaisseurs différentes. L'adhésif est ensuite collé sur un substrat (dans notre exemple Si/SiO₂) puis retiré. Certains fragments de graphite vont se lier au substrat par des interactions de van der Waals et se détacher des morceaux de graphites qui restent collés à l'adhésif. De façon aléatoire, il est alors possible d'avoir des couches de différentes épaisseurs, dont des monocouches.

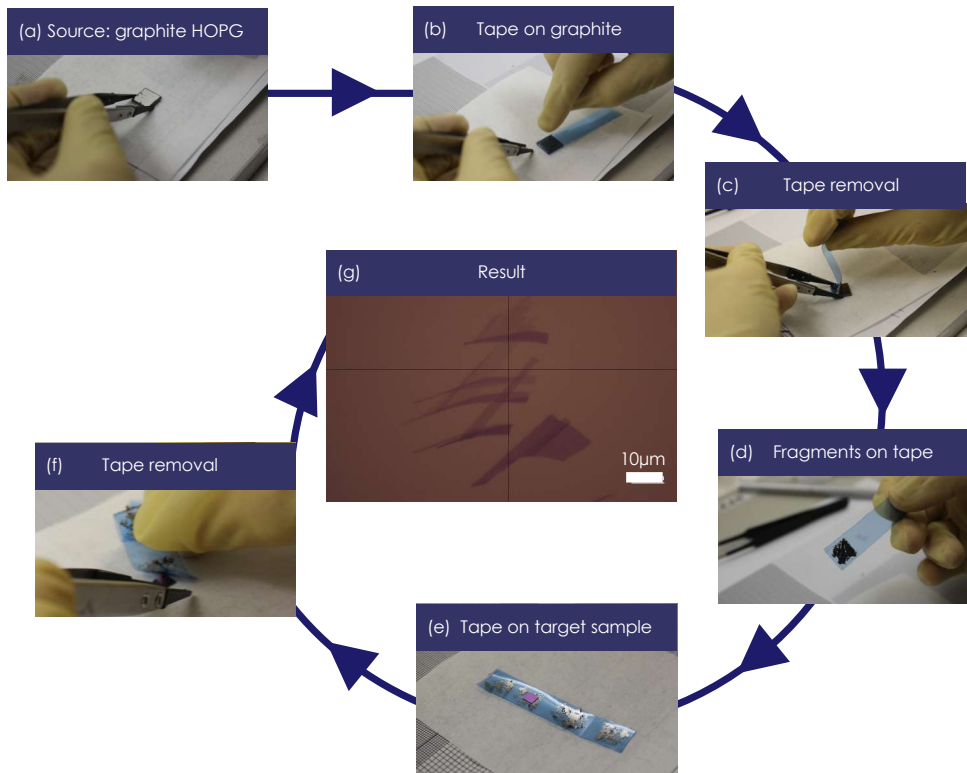


Figure 2-5 : Exfoliation du graphène. (a) Le cristal source qui est du graphite HOPG (graphite pyrolytique hautement orienté). (b) Un film adhésif est placé sur le cristal source, (c) puis retiré délicatement. (d) L'adhésif contient des morceaux de graphite de différentes dimensions. (e) Le substrat sur lequel on veut transférer le graphite est placé en contact avec l'adhésif et certaines parties du graphite (dont du graphène) vont adhérer au substrat. (f) L'adhésif est retiré du substrat d'intérêt et (g) des feuillets de graphite/graphène restent sur sa surface. (g) Image au microscope optique de feuillets après exfoliation sur du SiO_2/Si . Les feuillets avec le plus faible contraste correspondent à du graphène.

L'exfoliation s'applique pour tous les matériaux de van der Waals dont il est possible de se procurer un cristal massif (bulk). Il est alors possible d'isoler du h-BN monocouche par cette méthode et, nous le verrons dans la partie suivante, de nombreux autres matériaux 2Ds.

On remarque qu'il est possible d'observer des matériaux 2Ds jusqu'à leur monocouche (Figure 2-6 a) avec un simple microscope optique. C'est le substrat sur lequel le matériau 2D est déposé qui permet son observation. Communément, on utilise des substrats de Si/SiO_2 pour maximiser la visibilité de ces matériaux. Après exfoliation on a un substrat avec des zones contenant des feuillets de matériaux 2Ds (donc un empilement $2\text{D}/\text{SiO}_2/\text{Si}$) et d'autres zones dépourvues de 2Ds (donc un empilement SiO_2/Si). À la manière d'un dispositif Fabry-Pérot utilisé en optique, la lumière visible va pénétrer le substrat et subir de multiples réflexions dans le système $\text{Si}/\text{SiO}_2/2\text{D}$ dans un cas, et $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{air}$ dans l'autre cas (Figure 2-6 c et d). L'intensité de la lumière sortant du substrat dépend des indices optiques des milieux impliqués dans le processus de réflexion/propagation, de la longueur d'onde de la lumière ainsi que de l'épaisseur du SiO_2 [14]. En fonction de ces paramètres, la lumière se propageant dans le système peut interagir constructivement ou destructivement. Les indices optiques et la longueur d'onde étant fixes, seul l'épaisseur du SiO_2 peut être modifiée pour modifier l'intensité de la lumière sortante. La Figure 2-6 b montre le contraste optique du graphène sur un substrat de Si/SiO_2 en fonction de la longueur d'onde de la lumière et de l'épaisseur du SiO_2 . Les épaisseurs de SiO_2 typiques utilisées dans les substrats de Si/SiO_2 pour observer les

matériaux 2Ds sont de 90 et 280 nm. En effet, en suivant le graphique de la [Figure 2-6 b](#) on comprend qu'il s'agit d'épaisseurs favorisant le contraste optique pour des longueurs d'ondes dans le visible.

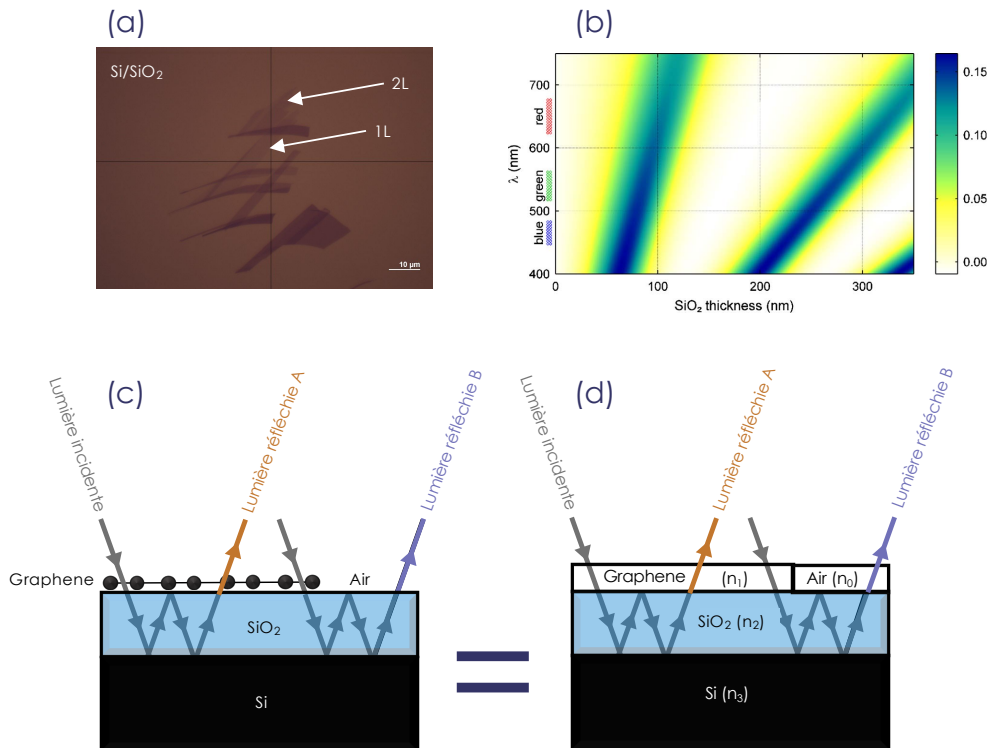


Figure 2-6 : Visibilité du graphène sur Si/SiO₂ : (a) Image optique de feuillets de graphène d'une à plusieurs couches d'épaisseur exfoliées sur un substrat de Si/SiO₂(90nm). Les feuillets fins jusqu'à la monocouche restent visibles. (b) Contraste du graphène sur Si/SiO₂ en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de SiO₂. Pour de la lumière visible, le contraste est maximal pour une épaisseur d'oxyde autour de 90 et 280nm. (c) Schéma montrant le trajet de la lumière dans l'empilement Si/SiO₂/graphène et Si/SiO₂/air. La lumière ressortant de l'empilement par l'interface SiO₂/graphène n'a pas la même intensité que celle ressortant de l'interface SiO₂/air. (d) Schéma du trajet de la lumière sans la structure Si/SiO₂/graphène, dont chaque élément est représenté sous forme de rectangle d'indice de réfraction précis. On précise $n_0=1$, $n_1 \approx 2.6-1.3i$ (indépendants de la longueur d'onde) puis par exemple $n_2(400nm) \approx 1.47$ et $n_3(400nm) = 5.6-0.4i$.

ii) Obtention de 2Ds sur des grandes surfaces

La méthode de l'exfoliation a l'avantage d'être très peu coûteuse et facile à réaliser mais s'avère être aléatoire dans la position, l'épaisseur et la taille (généralement petite) des feuillets obtenus. D'autres méthodes ont alors été développées pour synthétiser des couches de matériaux 2Ds. Notamment le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (pour Chemical Vapor Deposition) qui permet de s'affranchir de certaines limitations inhérentes à l'exfoliation. Les premières études sur la croissance de graphène et de h-BN sont bien antérieures au développement de la fameuse technique d'exfoliation et datent des années 90 [15][16]. Pour faire croître ces matériaux par CVD on utilise un catalyseur (comme Cu, Ni, Ru, Co...) qui est placé dans une chambre sous vide ([Figure 2-7 a](#)), un gaz précurseur (par exemple méthane: CH₄ pour le graphène et borazine B₃N₃H₆ pour le h-BN) est introduit dans la chambre et se décompose à la surface du matériau catalytique libérant les atomes d'intérêt

qui vont diffuser dans le catalyseur et à sa surface, puis en se cristallisant vont former une monocouche du matériau désiré à la surface du substrat catalyseur. Cette méthode permet d'obtenir des monocouches à la taille du substrat [17][18][19][20]. Il est également possible d'obtenir des rouleaux de 2Ds de plusieurs mètres de long (Samsung LG, graphenea...), le record étant détenu par Sony qui a produit un film de graphène de 100 mètres de long pour 21 cm de large [21]. On montre un exemple de croissance très grande échelle avec un rouleau de graphène sur un film de cuivre produit par la société LG d'une dizaine de mètres de longueur pour 40cm de largeur, en [Figure 2-7 b](#). La CVD est donc une approche de croissance qui permet de s'affranchir des problèmes de feuillets aux faibles dimensions propres à la technique d'exfoliation [22][23].

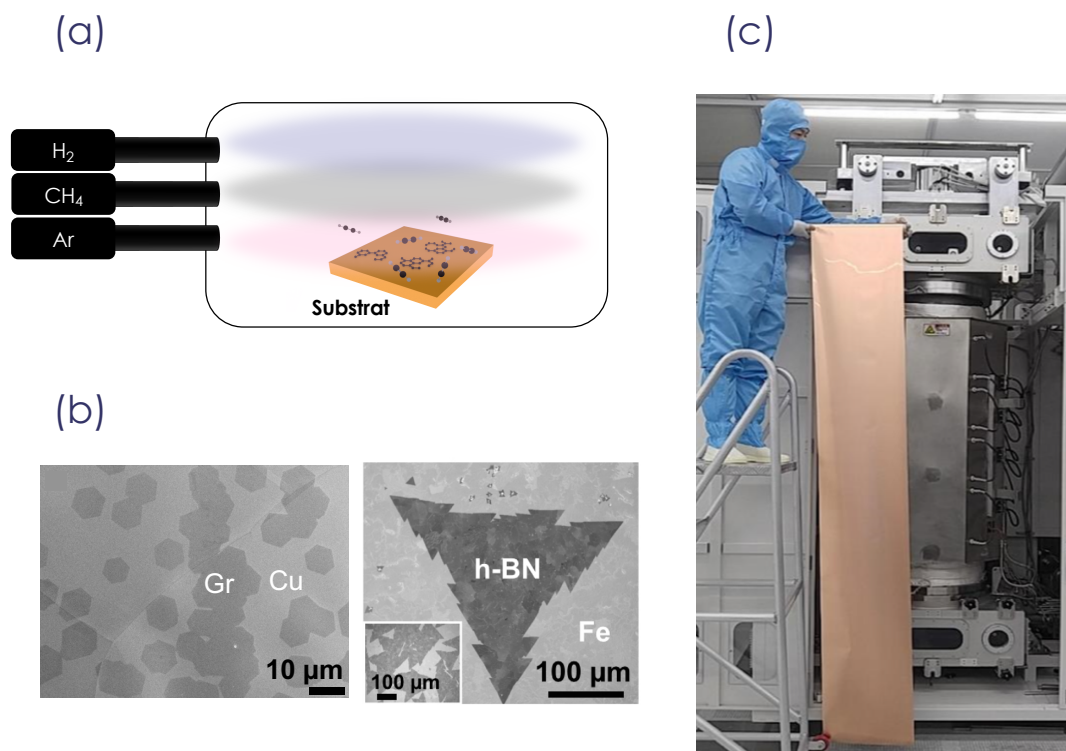


Figure 2-7 : Croissance CVD. (a) Schéma du principe de croissance CVD du graphène : le précurseur carboné vient se décomposer et former du graphène à la surface du substrat qui joue le rôle de catalyseur. (b) Image de microscope électronique à balayage de feuillets de graphène et de h-BN obtenus par CVD sur du cuivre et du fer respectivement [24][18]. (c) Photographie d'un rouleau de cuivre de plusieurs mètres de long sur lequel une croissance de graphène a été réalisée par la compagnie LG.

Après le rapide succès de la croissance CVD de graphène [19], ont suivi les progrès de croissance du h-BN [25][26][27] permettant à de nombreux laboratoires de s'en procurer. Dû à un excellent accord de maille entre le graphène et le h-BN (1.8% de différence) les hétérostructures Gr/h-BN ont été largement étudiées dans la littérature et ont notamment permis d'obtenir des mobilités records dans du graphène encapsulé par du h-BN [28].

La découverte du graphène puis du h-BN et les progrès liés à leur croissance, ont initié la ferveur autour des matériaux 2Ds permettant de nombreuses études sur le sujet et ce couple reste aujourd'hui un système de référence dans l'univers des matériaux 2Ds.

2.2 Les Dichalcogénures de Métaux de Transition (TMDs)

Bien que le graphène possède d'excellentes propriétés de conduction, l'absence de gap dans sa structure de bande ne permet pas son utilisation dans les dispositifs électroniques usuels s'appuyant sur des semi-conducteurs (transistors...). Par ailleurs, le h-BN possède intrinsèquement un gap, mais celui-ci étant trop grand (6 eV) il compromet son utilisation comme semi-conducteur. Il existe cependant une classe de matériaux 2Ds possédant des gaps à tailles variables permettant de passer quasiment continument du cas du graphène métallique au cas du h-BN isolant et élargissant les possibilités offertes par les matériaux bi-dimensionnels [Figure 2-8](#). Il s'agit des dichalcogénures de métaux de transitions (TMDs). MoS₂ est le TMD le plus étudié de par ses propriétés uniques et la facilité de sa synthèse. Les premiers travaux portant sur l'exploration de sa structure remontent à 1923 et sont réalisés sur un cristal [29]. La structure lamellaire des TMDs est rapidement identifiée et du papier adhésif est utilisé pour obtenir de fines couches de MoS₂ en 1963, 40 ans avant l'expérience mythique de l'exfoliation du graphène [30]. Puis, en 1986 Per Joensen *et al.* isolent pour la première fois du MoS₂ monocouche dans une solution [31]. Suite aux progrès réalisés sur l'isolation de matériaux 2D initiés en 2004 avec le graphène, de nombreux travaux concernant les TMDs se sont succédés révélant peu à peu leur propriétés.

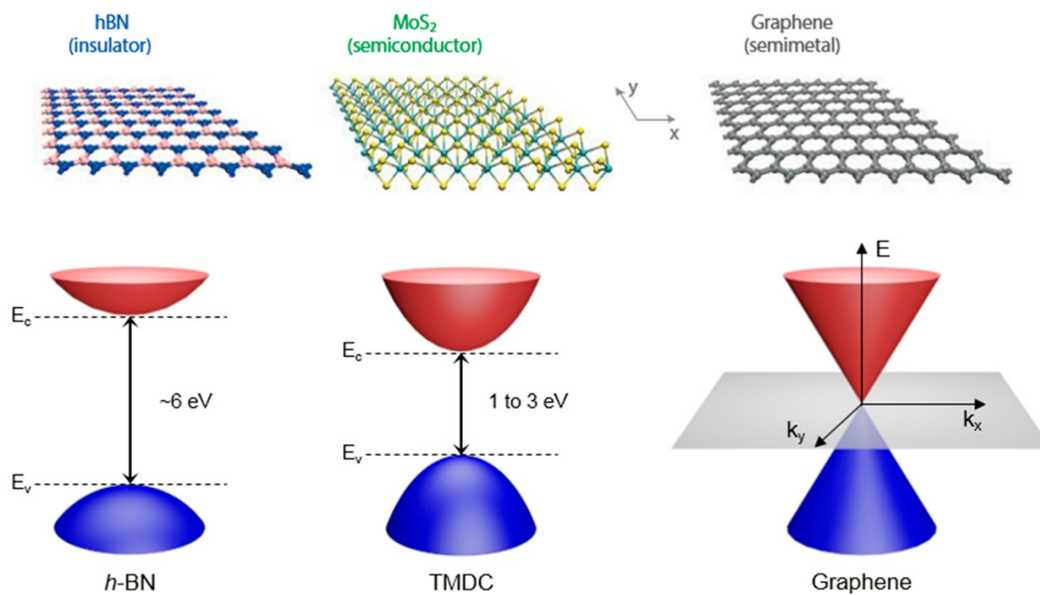


Figure 2-8 : Structure de bande des 2D, de métallique à isolant. Structure de bandes du h-BN, des TMDCs et du graphène [32].

2.2.1 Définition générale des TMDs

Par définition, les TMDs sont des matériaux de formule chimique MX₂, avec M un métal de transition et X un chalcogène ([Figure 2-9 a](#)). Parmi eux, certains sont des métaux (TaS₂,

NbSe₂,...), des semi-métaux (WTe₂, TiSe₂,...) mais aussi, des semi-conducteurs (WS₂, MoS₂...). La plupart sont également polyphasiques : par exemple une grande partie ont des phases cristallines métalliques 1T et 1T' et une phase semi-conductrice 2H comme illustré en Figure 2-9 b. Les phases 2H (prismatique trigonale) et 1T (octaédrique) sont les phases les plus communément étudiées des TMDs. La différence principale entre ces deux phases réside dans la position des chalcogènes. Dans la phase 2H, les chalcogènes sont tous alignés selon la direction z. Alors que pour la phase 1T, les chalcogènes de la partie supérieure d'une couche ne sont pas alignés avec ceux de la partie inférieure. Une distortion de la phase 1T peut entraîner la réduction de la périodicité de la structure en dimérisant les atomes de métal de transition (en particulier dans le cas de ceux appartenant au groupe VI) jusqu'à créer des liaisons métalliques ce qui forme la phase 1T'. Certains TMDs montrent des phases topologiques (MoTe₂, WTe₂) [33] ou encore supraconductrices (comme TaS₂) [34]. Je propose un résumé non exhaustif des différentes propriétés des TMDs usuels à partir du tableau périodique des éléments en Figure 2-9 a.

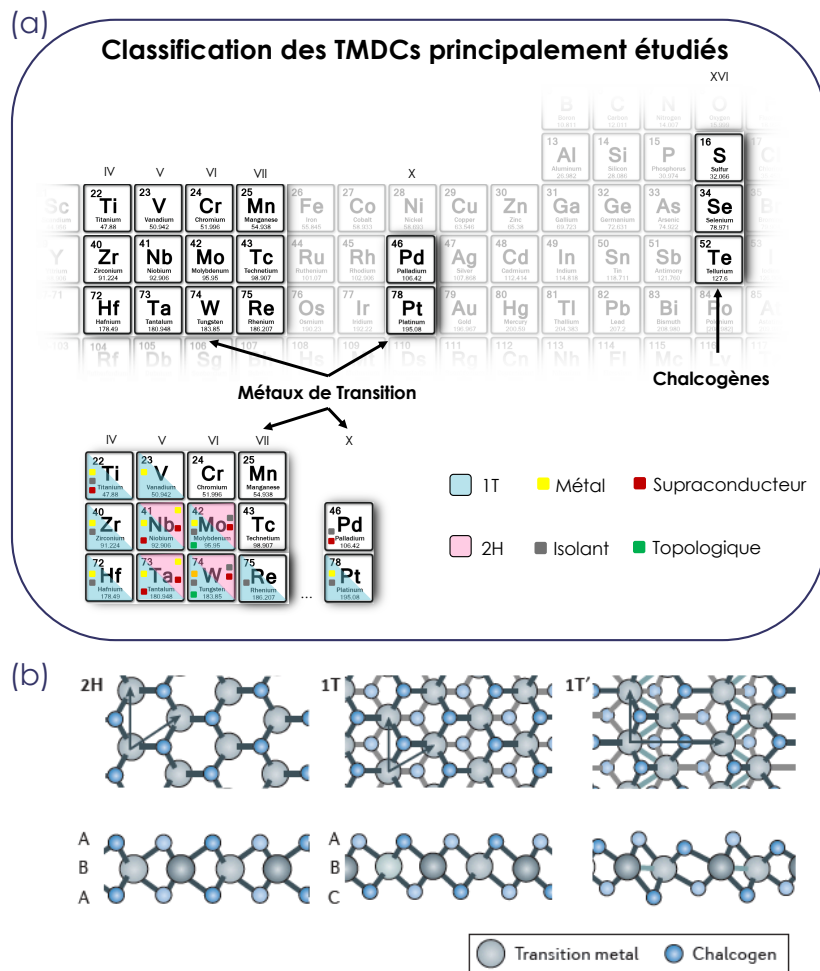


Figure 2-9 : Propriétés générales et structures des TMDs usuels. (a) Métaux de transitions et chalcogènes à l'origine des TMDs usuels. Les phases et les propriétés notables des TMDs formés par ces atomes sont précisées par des couleurs et des symboles. (b) Schéma des structures atomiques les plus usuelles des TMDs.

2.2.2 Propriétés des TMDs

La famille des TMDs nous met à disposition des semi-conducteurs à gaps intermédiaires entre le cas extrême du graphène métallique et du h-BN isolant. Ceux-ci sont particulièrement intéressants pour l'électronique appliquée et fondamentale. En effet, contrairement au graphène, la présence d'un gap dans leur structure de bande permet entre autre de les utiliser dans des systèmes électroniques usuels (comme barrière tunnel, dans des transistors...) et d'atteindre des épaisseurs ultimement fines. La diversité des TMDs permet une grande modulabilité pour leur utilisation dans ces systèmes. En effet chacun possède une structure de bande et donc un gap différent comme montré en [Figure 2-10](#). Ceci permet d'investiguer les propriétés semi-conductrices, optiques, optoélectroniques dans la limite bidimensionnelle et d'envisager de nouveaux concepts technologiques.

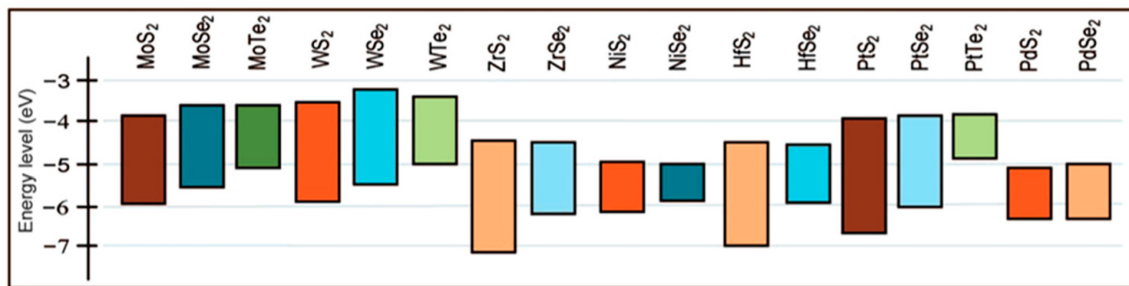


Figure 2-10 : Variation de la taille du gap des TMDs en fonction du matériau [32].

Outre l'immense variété de propriétés qui existent d'un matériau à l'autre, celles-ci peuvent évoluer au sein d'un même TMD. On illustre ce phénomène avec l'exemple frappant du MoS₂ dont les calculs de structure de bandes pour différentes épaisseurs sont reportés en [Figure 2-11 a,b et c](#). Le matériau massif présente un gap indirect entre le point Γ et le point K . Ce gap augmente à mesure que son épaisseur diminue et, dans le cas de la monocouche, devient direct au point K . La [Figure 2-11 d](#) montre que la taille du gap décroît de manière monotone de 1.8 eV à 0.86 eV quand le nombre de couches de MoS₂ augmente de 1 à 20 (et c'est identiquement vrai jusqu'à un nombre infini de couches).

Pour comprendre l'origine de ce phénomène, on s'intéresse maintenant à l'évolution artificielle de la structure de bande de deux couches de MoS₂ en fonction de leur distance ([Figure 2-11 e, f et g](#)). Plus elles sont éloignées, plus on se rapproche du cas de la monocouche isolée puisque l'interaction inter-couche disparaît: au-delà de 4.5 Å, le gap est identique à celui de la monocouche. Au contraire, quand les couches sont plus proches, le gap devient indirect et diminue. La [Figure 2-11 h](#), montre la variation de la taille du gap pour deux couches de MoS₂ en fonction de leur distance. Plus elles sont éloignées, plus le gap est grand. La réduction de l'épaisseur du MoS₂ a un effet comparable à l'augmentation de la distance inter-couches sur sa structure de bande.

En analysant les structures de bandes montrées en [Figure 2-11](#), on constate que la modification du gap se produit essentiellement au niveau de la bande de valence du MoS₂ et particulièrement au point Γ dont la position en énergie chute pour de faibles épaisseurs de

MoS₂ ou de faibles interactions entre couches. Les états électroniques autour du point Γ sont le fruit d'une hybridation entre les orbitales p_z associées aux atomes de soufre et les orbitales d_z^2 des atomes de molybdène, qui forment des états anti-liants [35]. Modifier les interactions entre couches (par leur distance ou leur empilement), modifie l'écart des états anti-liants au point Γ . Augmenter (resp. diminuer) la distance inter-couches ou diminuer (resp. augmenter) le nombre de couches, revient à diminuer (resp. augmenter) les interactions entre couches et donc à diminuer (resp. augmenter) la position des états anti-liants. D'autre part, les états autour des points K proviennent essentiellement d'orbitales localisées dans le plan (xy) et sont quasiment insensibles aux variations selon la direction z.

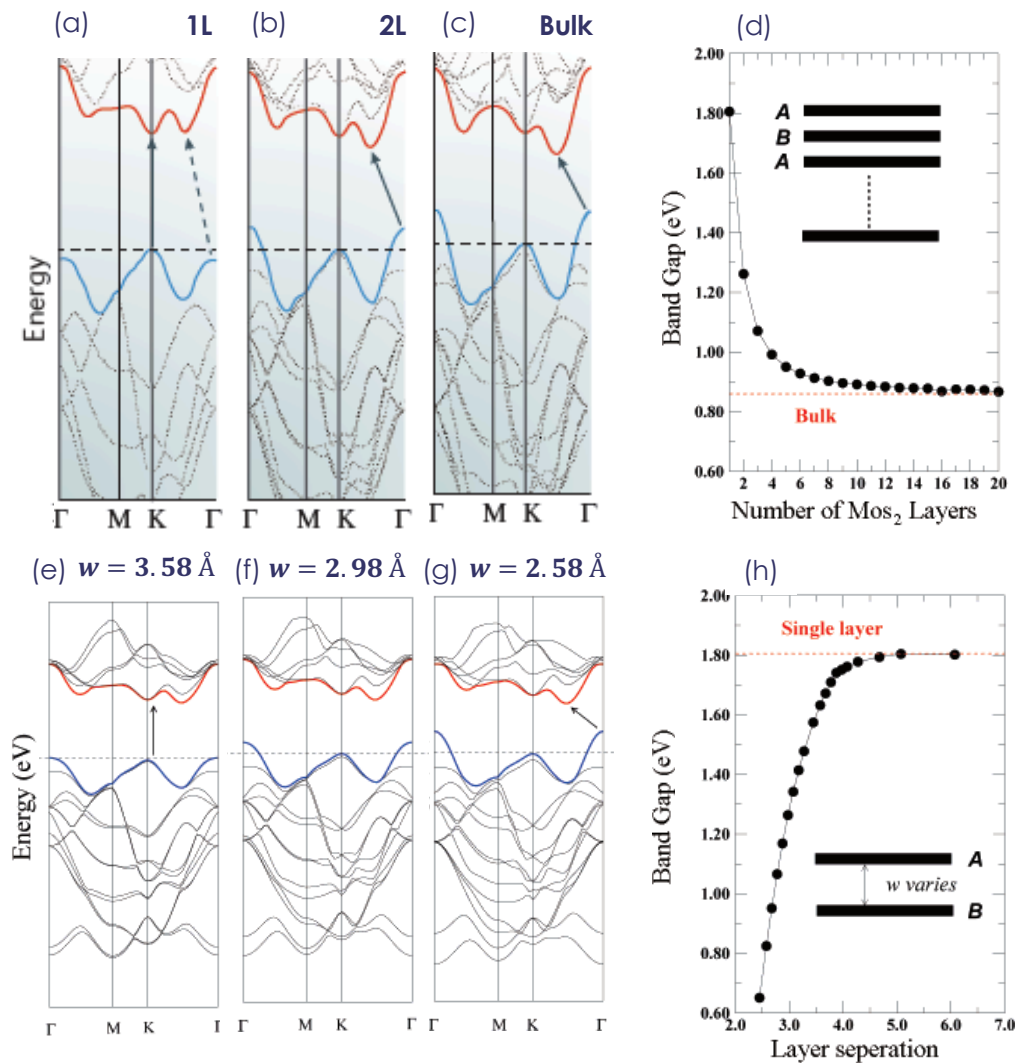


Figure 2-11 : Évolution de la structure de bande du MoS₂ : Modification de la structure de bande du MoS₂ en fonction de son épaisseur pour (a) une monocouche, (b) une bicouche et (c) le matériau massif [36]. (d) Taille du gap de MoS₂ en fonction de son épaisseur. Modification de la structure de bande d'une bicouche de MoS₂ en fonction de leur distance w pour (e) $w = 3.58 \text{ \AA}$, (f) $w = 2.98 \text{ \AA}$ et (g) $w = 2.58 \text{ \AA}$. (h) Taille du gap d'une bicouche de MoS₂ en fonction de leur distance [37].

N.B : Les propriétés de modification de la structure de bande avec l'épaisseur s'étendent à bien d'autres TMDs que MoS₂. En particulier aux TMDs de phase 2H à base des métaux de transitions de groupe VI Mo et W combinés aux chalcogènes S et Se (MoS₂, le MoSe₂, le WS₂ et le WSe₂) qui sont récurrents dans la littérature.

Il s'avère que ces matériaux possèdent également des propriétés dépendantes du spin de leurs électrons. En effet, parmi les TMDs, beaucoup sont composés de métaux de transitions lourds (W, Pt, Mo, Ta...) induisant un fort couplage spin-orbite qui a pour conséquence de lever la dégénérescence en spin de certaines bandes. Les TMDs semi-conducteurs concernés par ce phénomène possèdent des gaps non-équivalents entre les bandes de spin up et celles de spin down [38][39] comme schématisé en Figure 2-12. Cette levée de dégénérescence est opposée entre les points K et K' . C'est le concept de *valleytronics* qui est un domaine en pleine effervescence proposant des alternatives technologiques basées sur ce principe [40][41]. Bien que la dégénérescence des bandes soient levées au sein d'une même vallée, elle n'est pas levée quand on prend en compte les états de toutes les vallées K et K' . Pour exploiter ce degré de liberté il faut trouver des moyens de différencier ces vallées et c'est l'un des enjeux actuels du domaine de la *valleytronics*.

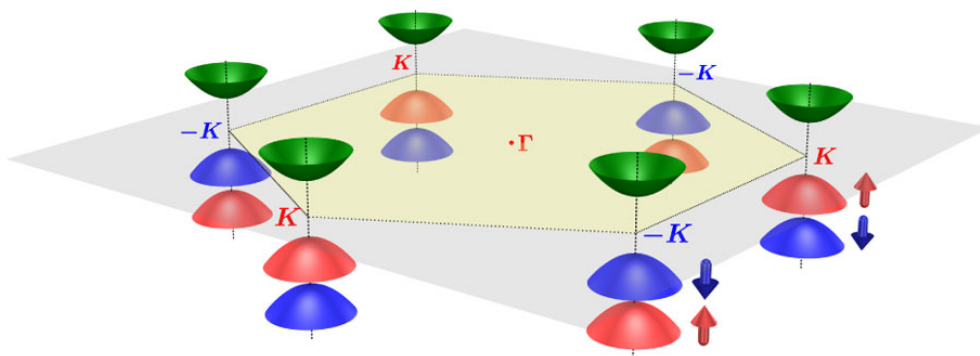


Figure 2-12 : Schéma de la structure de bande d'un TMD à fort couplage spin-orbite. La dégénérescence des bandes de valence est levée et opposée entre les points K et K' [36].

La large définition des TMDs implique qu'il existe de nombreux matériaux appartenant à cette famille. Chaque matériau est lui-même modifiable en fonction notamment de son épaisseur ou de sa phase, ce qui implique une immense diversité dans leurs propriétés. Or des matériaux au-delà de la définition usuelle des TMDs sont envisageables [42]. En effet, jusqu'ici nous avons considéré des matériaux uniquement de structure MX_2 avec M un métal de transition et X un chalcogène. On retrouve aussi des alliages de type M_1M_2X où M_1 et M_2 sont deux métaux de transitions distincts. La possibilité de créer des alliages et de faire varier les concentrations d'un métal de transition par rapport à l'autre est un degré de liberté supplémentaire pour le contrôle de la structure de bande de ces matériaux. Par exemple, dans le cas du $Mo_{1-x}W_xS_2$, la variation de la composition x modifie le gap de ce dernier comme montré en Figure 2-13.

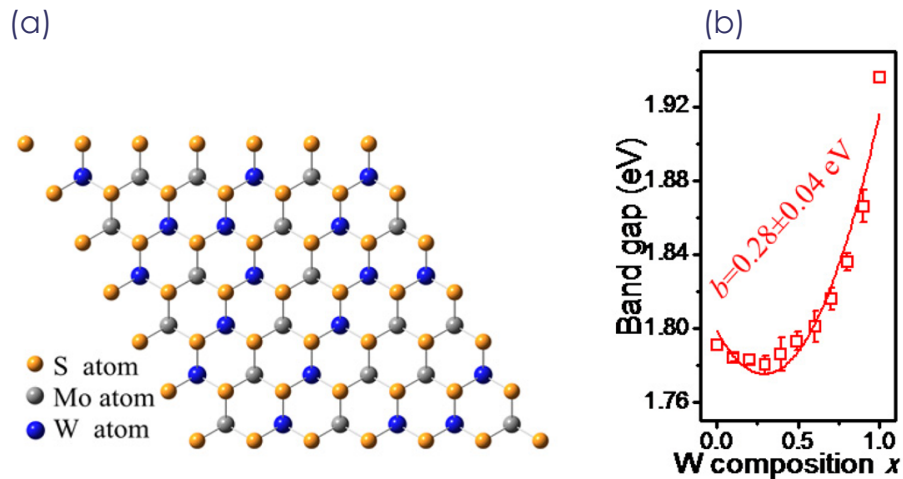


Figure 2-13 : Variation du gap $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ en fonction de la composition x . (a) Structure de $\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{S}_2$. (b) Taille du gap de $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ en fonction de x . La variation de la concentration modifie la structure de bande du matériau [43].

Il existe également des matériaux dans lesquels $X \neq Y$. Ce sont des Janus faisant référence au dieu grec à deux visages [44]. Dans ces systèmes, le chalcogène de la partie supérieure d'une couche du TMD est différent de celui de sa partie inférieure. Le matériau est alors noncentrosymétrique, et de nouvelles propriétés émergent par rapport au TMD constitué d'un seul type de chalcogène [45][46].

Enfin, les structures de bandes des TMDs sont également modulables par l'empilement de ces derniers. On parle alors d'hétérostructures de van der Waals. Un tel système permet une multitude de combinaison de matériaux différents avec des propriétés électroniques variées. En Figure 2-14 on montre les différentes tailles de gaps résultants de l'empilement de deux TMDs usuels [47].

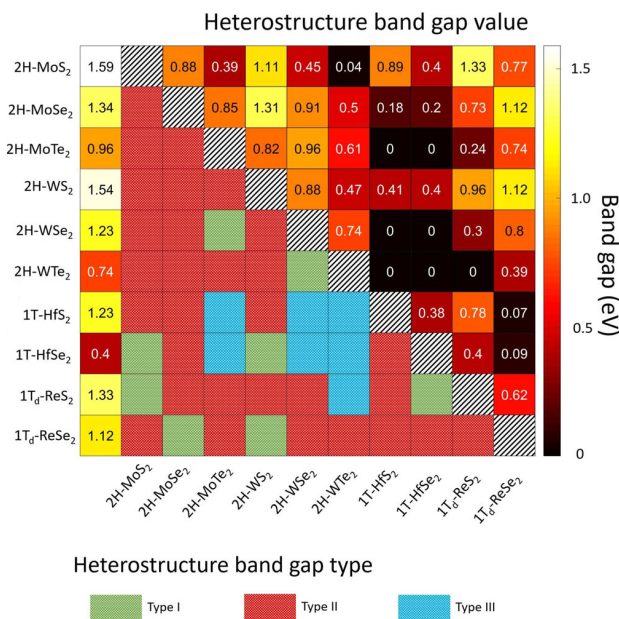


Figure 2-14 : Taille des gaps d'hétérostructures. Les tailles de gaps des monocouches sont données sur la colonne de gauche. Les empilements de type I sont constitués d'un matériau contenant à la fois le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence de la structure de bande de l'hétérostructure. Ceux de type II ont le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence appartenant à différents matériaux. Enfin ceux de type III sont semi-métalliques et n'ont donc pas de gap. Cette distinction est précisée car elle permet de mieux comprendre les conséquences de ces structures sur les applications. Par exemple, les empilement de type I forment une nouvelle classe de matériaux émettant de la lumière, et les empilement de type II et III ont un fort potentiel pour créer des cellules solaires monocouches, des dispositifs pour le stockage d'information... [48].

2.2.3 Obtention des TMDs

Parmi les TMDs, il est probable que MoS₂ et WS₂ soient les seuls à être disponibles à l'état naturel [36]. Par conséquent, pour profiter du large panel offert par cette de cette famille de matériaux 2Ds, il faut les synthétiser en laboratoire. Dès 1969, des croissances de WSe₂, MoSe₂ et MoS₂ ont été réalisées par transport chimique en phase vapeur [49]. Les précurseurs (métaux de transitions et chalcogènes) sont mélangés en proportions stœchiométriques puis évaporées dans une ampoule elle-même dans un four à gradient thermique. Les vapeurs sont dirigées vers la partie la plus froide de l'ampoule où se trouve le substrat permettant la croissance [50]. Cette technique pionnière a permis la production de cristaux de quelques centaines de nanomètres. Pour obtenir des matériaux atomiquement fins il est bien sûr possible d'utiliser la méthode d'exfoliation par l'utilisation de papier adhésif à partir d'un cristal épais qui reste un moyen fiable et peu coûteux d'obtenir des feuillets de TMDs jusqu'à la monocouche. Les rendements sont néanmoins inférieures à ceux obtenus dans le cas du graphène. En effet les forces inter-planaires de MoS₂ [51] ($29 \times 10^8 \text{ N m}^{-3}$) sont plus grandes que celles du graphène [52] ($13 \times 10^8 \text{ N m}^{-3}$), ce qui diminue les chances d'avoir de la monocouche par exfoliation. De plus, comme nous l'avons discuté dans le cas du graphène et du h-BN, l'exfoliation donne des feuillets aux dimensions aléatoires, souvent limitées, et requiert des procédés de fabrication créés en fonction de chacun des feuillets.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode de croissance particulièrement pratique notamment parce qu'elle ne requiert pas des conditions de dépôt en ultravide (Figure 2-15 a). En 2012-2013 les premières croissances de monocouches de MoS_2 ont été obtenues [53][54][55]. Pour se faire, les auteurs utilisent une source solide de S et de MoO_3 (déposées sur un substrat ou en poudre) qui sont chauffées. La croissance de MoS_2 a lieu sur un substrat de Si/SiO₂ qui est placé face vers le bas au-dessus de la source de MoO_3 . L'orientation des feuillets est cependant aléatoire entraînant des joints de grains entre feuillets qui nuisent aux mobilités du 2D (Figure 2-15 c) [56]. Pour remédier à ce problème, le groupe d'Andras Kis réalisent des croissances de MoS_2 sur du saphir cristallin et constatent une orientation identique des feuillets sur le substrat dû à une croissance épitaxiée (Figure 2-15 d) [57].

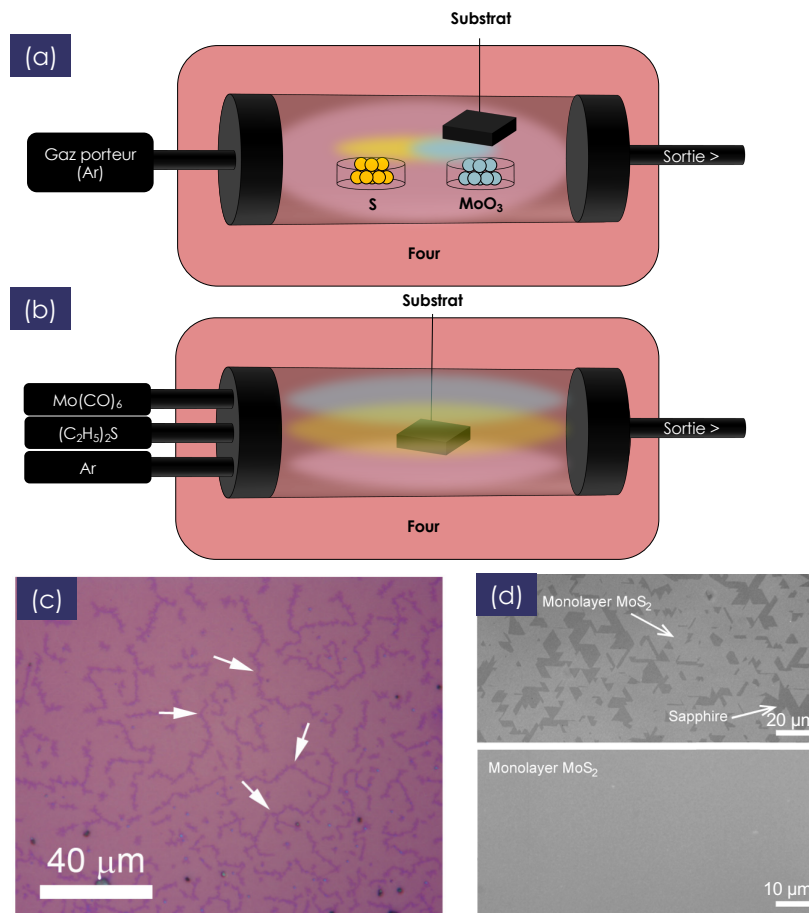


Figure 2-15 : Croissance des TMDs par CVD. (a) Schéma d'un exemple de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de MoS_2 . Des sources à base de métaux de transition et chalcogènes sont chauffées, et un gaz est utilisé pour créer un flux. Les vapeurs émanant des sources guidées par le flux engendrent la croissance de TMDs en surface d'un substrat d'intérêt. (b) Schéma d'un exemple d'épithaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD) de MoS_2 . Des précurseurs à base de métaux de transitions et de chalcogènes sont envoyés dans une chambre sous forme de gaz. La croissance a lieu dans cette chambre où le substrat d'intérêt est placé. (c) Image optique d'un film monocouche de MoS_2 obtenu par CVD sur un substrat amorphe de Si/SiO₂. Des joints de grains sont pointés par des flèches blanches. (d) Image optique de différentes régions d'un échantillon montrant une couverture partielle (haut) et totale (bas) de MoS_2 obtenu par CVD sur un substrat de saphir cristallin. Aucun joint de grain n'est observé puisque l'épithaxie entre MoS_2 et saphir permet l'orientation de la croissance.

Une variante de la CVD est la MOCVD ou épitaxie en phase vapeur aux organométalliques, qui permet également la croissance (Figure 2-15 b). Les précurseurs sont envoyés avec un flux contrôlé dans la chambre contenant l'échantillon. Le premier succès de croissance de films de TMDs par MOCVD date de 1997 et concerne WS_2 [58]. Les méthodes de CVD et MOCVD ont permis l'obtention de bien d'autres TMDs, au-delà des usuels MoS_2 et WS_2 comme MoSe_2 , WSe_2 , ReS_2 , ReSe_2 , MoTe_2 ou encore WTe_2 [36]. Enfin, La technique d'épitaxie par jet moléculaire (MBE pour Molecular Beam Epitaxy), déjà discutée dans les années 80 [59], s'avère également efficace pour la croissance de TMDs. Cette technique consiste par exemple à évaporer une source de métal de transition et de chalcogène dans une enceinte ultra-vide ($\sim 10^{-9}$ mbar) sur un substrat (Figure 2-16 a).

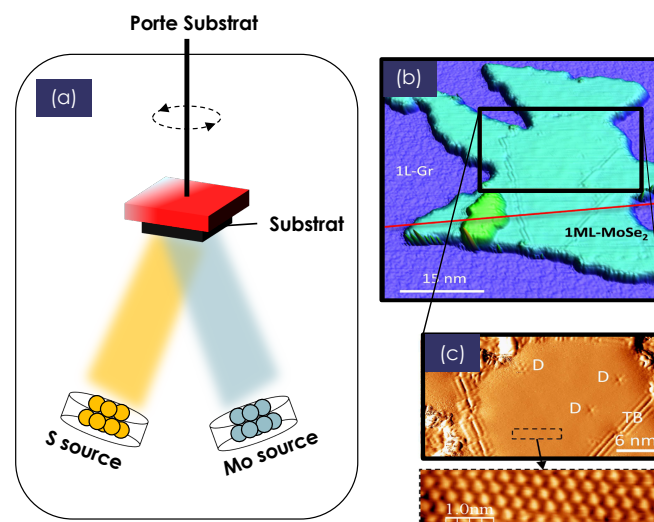


Figure 2-16 : Croissance de TMDs par MBE. (a) Schéma de principe d'épitaxie par jet moléculaire (MBE). Des sources de métal de transition et de chalcogène sont chauffées et les vapeurs viennent se cristalliser à la surface du substrat d'intérêt. (b) Vue 3D d'une image obtenue par STM (microscope à effet tunnel à balayage) d'une monocouche de MoS_2 obtenue par MBE sur du graphène. (c) Zoom de la partie encadrée de l'image STM montrée en (a). Encadré : zoom haute résolution montrant la structure atomique du TMD [60].

Puisque les TMDs ne possèdent pas de liaisons pendantes, ils n'ont en principe pas besoin de satisfaire des conditions d'accord de maille avec le substrat sur lequel ils sont crus. Il est même possible d'en faire croître directement sur des substrats amorphes comme Si/SiO_2 [61][62]. Beaucoup d'études récentes se sont tournées vers des matériaux cristallins comme le graphène [63][60] ou le graphite HOPG (empilement de couches de graphène)[64][65] puisque le graphène possède une large densité de sites de nucléations [66]. De ce fait il est possible d'obtenir des empilements de matériaux 2Ds aussi appelés hétérostructures de Van der Waals [67][68][69]. Néanmoins, une croissance épitaxiée des TMDs pourrait être un moyen d'avoir des matériaux orientés, et donc de haute qualité. En particulier on montre un film de MoSe_2 épitaxié sur du graphène par MBE en Figure 2-16 b. La MBE est donc une méthode prometteuse pour la croissance de TMDs épitaxiés à grande échelle.

Les progrès de croissance des TMDs ont permis l'obtention d'une véritable librairie de TMDs [70] (comme en témoigne la Figure 2-17) dont la grande majorité ne se trouvent pas à l'état

naturel. Les techniques de croissances grandes échelles de matériaux 2Ds sont activement étudiées puisqu'elles permettraient de s'affranchir des problèmes d'obtention de feuillets aux dimensions limitées inhérents à la technique d'exfoliation et rapprocheraient les matériaux 2D de l'industrialisation.

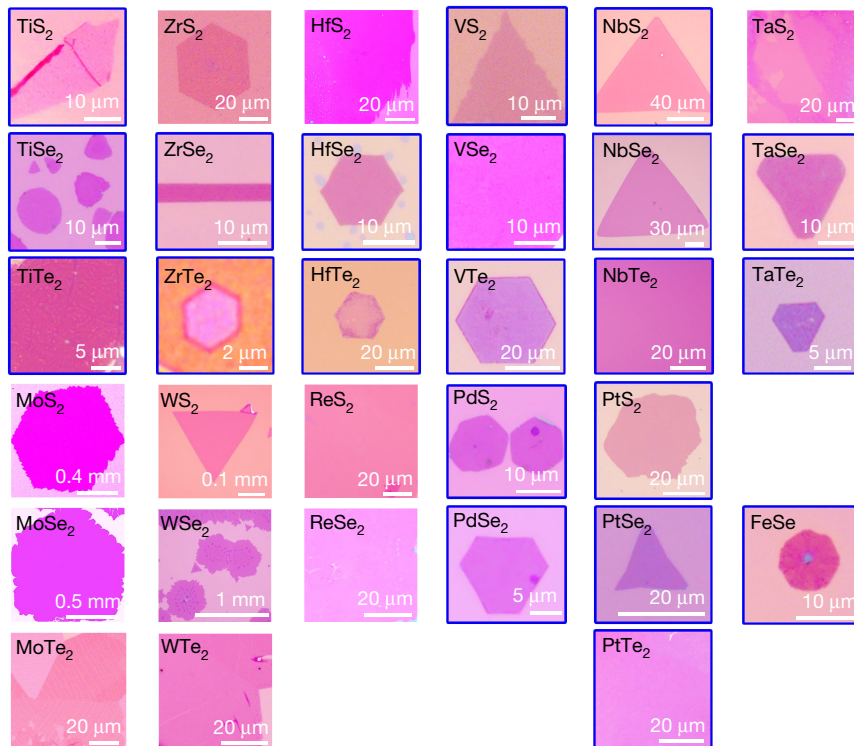


Figure 2-17 : Librairie de TMDs. Images optiques de différents TMDs obtenus sur des substrats de Si/SiO₂. Les matériaux encadrés en bleus ont été synthétisés pour la première fois dans l'étude montrant ces images [70].

Résumé : Contrairement au graphène et au h-BN, la famille des TMDs nous met à disposition un panel de matériaux aux propriétés variées. Celles-ci peuvent être modifiées au sein d'un même matériau via sa composition, son épaisseur, sa phase ... Certains sont dotés d'un fort couplage spin-orbite rendant leurs propriétés électroniques dépendantes du spin. De plus l'empilement de ces matériaux multiplie les possibilités en offrant l'opportunité d'en manipuler leur structure de bande. Ces phénomènes ainsi que les progrès liés à leur croissance en font des matériaux de choix pour de nombreux domaines de l'optique à l'électronique, et nous verrons qu'ils sont particulièrement prometteurs pour la spintronique dans la partie Résultats de ce manuscrit.

Références du Chapitre 2 :

- [1] M. Ashton, J. Paul, S. B. Sinnott, and R. G. Hennig, "Topology-Scaling Identification of Layered Solids and Stable Exfoliated 2D Materials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 118, no. 10, p. 106101, Mar. 2017.
- [2] A. T. S. Wee, "Graphene: The Game Changer?," *ACS Nano*, vol. 6, no. 7, pp. 5739–5741, Jul. 2012.
- [3] M. Taghioskoui, "Trends in graphene research," *Mater. Today*, vol. 12, no. 10, pp. 34–37, Oct. 2009.
- [4] P. R. Wallace, "The Band Theory of Graphite," *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, p. 622, May 1947.
- [5] Graphenea, "Graphene Monovacancy." [Online]. Available: <https://www.nanogune.eu/en/graphene-monovacancy>.
- [6] Ponor, "Carbon hybrid orbitals - from $s+px,py,pz$ to sp^2+pz ." [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carbon_hybrid_orbitals_-_from_s%2Bpx,py,pz_to_sp%2Bpz.svg. [Accessed: 21-Jul-2020].
- [7] T. Greber, "Graphene and Boron Nitride Single Layers," *Handb. Nanophysics Funct. Nanomater.*, pp. 18-1-18–22, Apr. 2009.
- [8] J. Lavie, "Synthesis and properties of graphene quantum dots and nanomeshes," Oct. 2018.
- [9] M. Sprinkle *et al.*, "First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 22, p. 226803, Nov. 2009.
- [10] Z. Liu *et al.*, "Ultrathin high-temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride," *Nat. Commun.* 2013 41, vol. 4, no. 1, pp. 1–8, Oct. 2013.
- [11] R. M. Ribeiro and N. M. R. Peres, "Stability of boron nitride bilayers: Ground-state energies, interlayer distances, and tight-binding description," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 23, p. 235312, Jun. 2011.
- [12] H. Henck *et al.*, "Direct observation of the band structure in bulk hexagonal boron nitride," *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 8, p. 085410, Feb. 2017.
- [13] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric field in atomically thin carbon films," *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004.
- [14] P. Blake *et al.*, "Making graphene visible," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 6, p. 063124, Aug. 2007.
- [15] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, and C. Oshima, "Electronic Structure of Monolayer Hexagonal Boron Nitride Physisorbed on Metal Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 21, p. 3918, Nov. 1995.
- [16] A. Nagashima, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, and S. Otani, "Change in the electronic states of graphite overlayers depending on thickness," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 7, p. 4756, Aug. 1994.
- [17] R. S. Weatherup *et al.*, "On the Mechanisms of Ni-Catalysed Graphene Chemical Vapour Deposition," *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 10, pp. 2544–2549, Jul. 2012.
- [18] S. Caneva *et al.*, "Nucleation Control for Large, Single Crystalline Domains of Monolayer Hexagonal Boron Nitride via Si-Doped Fe Catalysts," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 3, pp. 1867–1875, Mar. 2015.
- [19] Y. Zhang, L. Zhang, and C. Zhou, "Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 10, pp. 2329–2339, Oct. 2013.
- [20] M. Jana and R. N. Singh, "Progress in CVD synthesis of layered hexagonal boron nitride

- with tunable properties and their applications," vol. 63, no. 3, pp. 162–203, Apr. 2017.
- [21] T. Kobayashi *et al.*, "Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 2, p. 023112, Jan. 2013.
- [22] G. Zhong *et al.*, "Growth of continuous graphene by open roll-to-roll chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 19, p. 193103, Nov. 2016.
- [23] S. Bae *et al.*, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nat. Nanotechnol.* 2010 58, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, Jun. 2010.
- [24] W. Wu, Q. Yu, P. Peng, Z. Liu, J. Bao, and S. S. Pei, "Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 3, p. 035603, Dec. 2011.
- [25] K. Watanabe, T. Taniguchi, and H. Kanda, "Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal," *Nat. Mater.* 2004 36, vol. 3, no. 6, pp. 404–409, May 2004.
- [26] P. R. Kidambi *et al.*, "In Situ Observations during Chemical Vapor Deposition of Hexagonal Boron Nitride on Polycrystalline Copper," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 22, pp. 6380–6392, Nov. 2014.
- [27] S. Caneva *et al.*, "Controlling Catalyst Bulk Reservoir Effects for Monolayer Hexagonal Boron Nitride CVD," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 2, pp. 1250–1261, Feb. 2016.
- [28] L. Wang *et al.*, "One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material," *Science (80-.)*, vol. 342, no. 6158, pp. 614–617, 2013.
- [29] R. G. Dickinson and L. Pauling, "THE CRYSTAL STRUCTURE OF MOLYBDENITE," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 45, no. 6, pp. 1466–1471, Jun. 2002.
- [30] I. F. F. Rindt, A. D. Y. Offe, and F. P. Bowden, "Physical properties of layer structures : optical properties and photoconductivity of thin crystals of molybdenum disulphide," *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 273, no. 1352, pp. 69–83, Apr. 1963.
- [31] P. Joensen, R. F. Frindt, and S. R. Morrison, "Single-layer MoS₂," *Mater. Res. Bull.*, vol. 21, no. 4, pp. 457–461, Apr. 1986.
- [32] J. Y. Lee, J.-H. Shin, G.-H. Lee, and C.-H. Lee, "Two-Dimensional Semiconductor Optoelectronics Based on van der Waals Heterostructures," *Nanomater.* 2016, Vol. 6, Page 193, vol. 6, no. 11, p. 193, Oct. 2016.
- [33] P. Li *et al.*, "Evidence for topological type-II Weyl semimetal WTe₂," *Nat. Commun.* 2017 81, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, Dec. 2017.
- [34] B. Sipos, A. F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forró, and E. Tutiš, "From Mott state to superconductivity in 1T-TaS₂," *Nat. Mater.* 2008 712, vol. 7, no. 12, pp. 960–965, Nov. 2008.
- [35] L. F. Mattheiss, "Band Structures of Transition-Metal-Dichalcogenide Layer Compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 8, no. 8, p. 3719, Oct. 1973.
- [36] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev, and A. Kis, "2D transition metal dichalcogenides," *Nat. Rev. Mater.* 2017 28, vol. 2, no. 8, pp. 1–15, Jun. 2017.
- [37] T. Li and G. Galli, "Electronic Properties of MoS₂ Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 44, pp. 16192–16196, Nov. 2007.
- [38] Y. Zhang *et al.*, "Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂," *Nat. Nanotechnol.* 2013 92, vol. 9, no. 2, pp. 111–115, Dec. 2013.
- [39] J. M. Riley *et al.*, "Direct observation of spin-polarized bulk bands in an inversion-

- symmetric semiconductor," *Nat. Phys.*, vol. 10, no. 11, pp. 835–839, 2014.
- [40] G. Wang *et al.*, "Spin-orbit engineering in transition metal dichalcogenide alloy monolayers," *Nat. Commun.* 2015 61, vol. 6, no. 1, pp. 1–7, Dec. 2015.
- [41] F. Bussolotti *et al.*, "Roadmap on finding chiral valleys: screening 2D materials for valleytronics," *Nano Futur.*, vol. 2, no. 3, p. 032001, Jun. 2018.
- [42] L. M. Xie, "Two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys: preparation, characterization and applications," *Nanoscale*, vol. 7, no. 44, pp. 18392–18401, Nov. 2015.
- [43] Y. Chen *et al.*, "Tunable band gap photoluminescence from atomically thin transition-metal dichalcogenide alloys," *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4610–4616, May 2013.
- [44] R. Sant *et al.*, "Synthesis of epitaxial monolayer Janus SPtSe," *npj 2D Mater. Appl.* 2020 41, vol. 4, no. 1, pp. 1–8, Nov. 2020.
- [45] Y. C. Cheng, Z. Y. Zhu, M. Tahir, and U. Schwingenschlögl, "Spin-orbit-induced spin splittings in polar transition metal dichalcogenide monolayers," *Europhys. Lett.*, vol. 102, no. 5, p. 57001, Jun. 2013.
- [46] T. Hu, F. Jia, G. Zhao, J. Wu, A. Stroppa, and W. Ren, "Intrinsic and anisotropic Rashba spin splitting in Janus transition-metal dichalcogenide monolayers," *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 23, p. 235404, Jun. 2018.
- [47] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, "Van der Waals heterostructures," *Nat.* 2013 4997459, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, Jul. 2013.
- [48] A. Chaves *et al.*, "Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials."
- [49] J. A. Wilson and A. D. Yoffe, "The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties," vol. 18, no. 73, pp. 193–335, 2006.
- [50] Y.-S. Huang, "Preparation, Electrical and Modulation Optical Properties of 2H-MoSe₂," *Chinese J. Phys.*, vol. 22, p. 43, 1984.
- [51] H. Zeng, B. Zhu, K. Liu, J. Fan, X. Cui, and Q. M. Zhang, "Low-frequency Raman modes and electronic excitations in atomically thin MoS₂," *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 24, p. 241301, Dec. 2012.
- [52] P. H. Tan *et al.*, "The shear mode of multilayer graphene," *Nat. Mater.* 2012 114, vol. 11, no. 4, pp. 294–300, Feb. 2012.
- [53] Y. H. Lee *et al.*, "Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 17, pp. 2320–2325, May 2012.
- [54] A. M. Van Der Zande *et al.*, "Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide," *Nat. Mater.* 2013 126, vol. 12, no. 6, pp. 554–561, May 2013.
- [55] S. Najmaei *et al.*, "Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers," *Nat. Mater.* 2013 128, vol. 12, no. 8, pp. 754–759, Jun. 2013.
- [56] S. Najmaei *et al.*, "Electrical transport properties of polycrystalline monolayer molybdenum disulfide," *ACS Nano*, vol. 8, no. 8, pp. 7930–7937, Aug. 2014.
- [57] D. Dumcenco *et al.*, "Large-area epitaxial monolayer moS₂," *ACS Nano*, vol. 9, no. 4, pp. 4611–4620, Apr. 2015.
- [58] J. W. Chung, Z. R. Dai, and F. S. Ohuchi, "WS₂ thin films by metal organic chemical vapor deposition," *J. Cryst. Growth*, vol. 186, no. 1–2, pp. 137–150, Mar. 1998.
- [59] B. A. Joyce, "Molecular beam epitaxy," *Reports Prog. Phys.*, vol. 48, no. 12, p. 1637, Dec. 1985.

- [60] M. T. Dau *et al.*, "Beyond van der Waals Interaction: The Case of MoSe₂ Epitaxially Grown on Few-Layer Graphene," *ACS Nano*, vol. 12, no. 3, pp. 2319–2331, Mar. 2018.
- [61] O. Lehtinen *et al.*, "Atomic scale microstructure and properties of se-deficient two-dimensional MoSe₂," *ACS Nano*, vol. 9, no. 3, pp. 3274–3283, Mar. 2015.
- [62] C. Vergnaud *et al.*, "Van der Waals solid phase epitaxy to grow large-area manganese-doped MoSe₂ few-layers on SiO₂/Si," *2D Mater.*, vol. 6, no. 3, p. 035019, May 2019.
- [63] Y. Zhang *et al.*, "Electronic Structure, Surface Doping, and Optical Response in Epitaxial WSe₂ Thin Films," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 4, pp. 2485–2491, Apr. 2016.
- [64] R. Yue *et al.*, "Nucleation and growth of WSe₂: enabling large grain transition metal dichalcogenides," *2D Mater.*, vol. 4, no. 4, p. 045019, Sep. 2017.
- [65] H. J. Liu *et al.*, "Molecular-beam epitaxy of monolayer and bilayer WSe₂: a scanning tunneling microscopy/spectroscopy study and deduction of exciton binding energy," *2D Mater.*, vol. 2, no. 3, p. 034004, Jun. 2015.
- [66] Z. Li, S. Wu, W. Lv, J. J. Shao, F. Kang, and Q. H. Yang, "Graphene Emerges as a Versatile Template for Materials Preparation," *Small*, vol. 12, no. 20, pp. 2674–2688, May 2016.
- [67] K. E. Aretouli *et al.*, "Epitaxial 2D SnSe₂/ 2D WSe₂ van der Waals heterostructures," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 35, pp. 23222–23229, Sep. 2016.
- [68] E. Xenogiannopoulou *et al.*, "High-quality, large-area MoSe₂ and MoSe₂ /Bi₂ Se₃ heterostructures on AlN(0001)/Si(111) substrates by molecular beam epitaxy," *Nanoscale*, vol. 7, no. 17, pp. 7896–7905, Apr. 2015.
- [69] S. Vishwanath *et al.*, "Comprehensive structural and optical characterization of MBE grown MoSe₂ on graphite, CaF₂ and graphene," *2D Mater.*, vol. 2, no. 2, p. 024007, May 2015.
- [70] J. Zhou *et al.*, "A library of atomically thin metal chalcogenides," *Nat.* 2018 5567701, vol. 556, no. 7701, pp. 355–359, Apr. 2018.

Chapitre 3 : Les matériaux 2D dans les MTJs

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, les MTJs sont l'élément prototypique de la spintronique. Après avoir passé en revue différents matériaux 2Ds et leur méthode d'obtention dans le Chapitre 2, nous allons maintenant aborder la littérature concernant leur intégration dans des MTJs. Dans cette revue, nous allons voir comment les interfaces, déjà illustrées par leur importance au Chapitre 1, se retrouvent au centre de cette problématique d'intégration et offrent même de nouvelles opportunités.

3.1 Intégration du graphène dans des MTJs

Le potentiel du graphène (Gr) dans les vannes de spin a été anticipé en 2007 par les travaux théoriques de Karpan *et al.* [1]. En effet, ils étudient la polarisation en spin d'une interface FM/Gr et la TMR associée à une jonction FM/Gr/FM. Parmi les systèmes explorés, le nickel associé au graphène serait un filtre en spin-quasi parfait donnant des polarisations en spins proches de 100 % et des TMR prédites de l'ordre de 10^{12} %. Ces résultats sont expliqués à la lumière de la structure de bande du graphène qui, lorsqu'elle est couplée à celle du nickel, permet de sélectionner favorablement les spins minoritaires du FM. Ce filtrage en spin fait écho à celui identifié dans le cas de l'interface CoFeB/MgO, aujourd'hui majoritairement utilisé comme électrode en spintronique, et en particulier dans les MTJs composant les circuits MRAMs. Le graphène a alors été expérimentalement intégré dans des vannes de spin et on s'intéresse à ces travaux pionniers dans cette section.

3.1.1 Premiers travaux d'intégration du graphène dans des vannes de spin : l'importance des interfaces

Le graphène a commencé à être expérimentalement introduit dans des vannes de spin en 2008 par Mohiuddin *et al.*, soit à peine 4 ans après la découverte du graphène [2]. Les auteurs commencent par faire croître de fines barres du FM NiFe (environ 1 micron) sur un substrat de Si/SiO₂ dont l'épaisseur d'oxyde a été méticuleusement choisie à 100 nm, permettant un contraste optimal avec le graphène et facilitant son observation [3]. Le graphène est alors exfolié sur l'électrode inférieure, puis une étape de lithographie suivie d'un dépôt de NiFe servent à définir l'électrode supérieure définissant une jonction NiFe/Gr/NiFe. Ils mesurent ensuite la résistance de la jonction en fonction du champ magnétique et observent des signaux de MR, démontrant qu'il est possible de faire circuler un courant polarisé en spin perpendiculairement à du graphène intégré dans une jonction magnétique. Ce résultat pionnier, montre cependant des signaux d'amplitude limitées (environ 0.4 %) et le filtrage en spin attendu théoriquement n'a pas été mis en évidence par ces travaux (Figure 3-1).

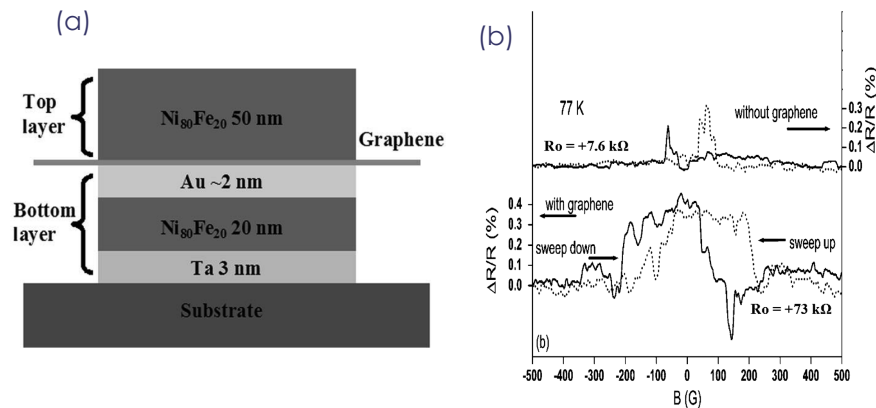


Figure 3-1 : Première vanne de spin à partir de graphène exfolié. (a) Schéma en coupe du dispositif NiFe/Gr/NiFe. (b) Mesure de magnétorésistance à 77K d'une amplitude d'environ 0.4 % [2].

Mohiuddin *et al.* soulignent l'importance de la qualité des interfaces pour leur expérience et remarquent que leur électrode inférieure de NiFe s'est très certainement oxydée pendant la fabrication. Dans cette même publication, ils reproduisent le protocole en couvrant l'électrode inférieure d'une couche de 2nm d'or supposée passiver le FM. Bien que cette solution puisse résoudre le problème de l'oxydation du NiFe, l'ajout d'une telle couche dans une vanne de spin favorise la dépolarisation du courant de spin. De plus, on remarque que la manière de déposer l'électrode supérieure sur le matériau 2D n'est pas précisée, mais se trouve être cruciale pour en préserver la qualité. Ils obtiennent tout de même une meilleure MR d'environ 5 % laissant présager l'intérêt de préserver la qualité des interfaces. Quelques études utilisant des méthodes proches avec également du graphène exfolié ont montré des signaux de magnéto-transport comparables (par exemple dans la référence [4]).

La technique de l'exfoliation permet d'obtenir relativement simplement du graphène, mais résulte en des feuillets d'épaisseurs, positions et surfaces aléatoires, ce qui complique les étapes de fabrication. Cependant la croissance CVD (décrite dans le chapitre précédent) développée pour le graphène a permis de développer de nouvelles méthodes de fabrication s'affranchissant des limitations liées à l'exfoliation. En effet, en 2012, Cobas *et al.* décrivent comment intégrer du graphène CVD dans une vanne de spin [5]. La croissance du 2D est réalisée sur un film de cuivre puis il est recouvert avec de la résine PMMA pour maintenir le graphène lors de la dissolution du cuivre dans une solution d'ammonium persulfate (APS). Le 2D est ensuite pêché avec un substrat où des électrodes de NiFe ont été définies puis couverte par des anneaux de SiN visant à découpler les bords du graphène de l'électrode FM pour éviter d'éventuels effets de bords. Un autre anneau isolant (SiO_2) est déposé sur le graphène déterminant la zone de passage du courant dans la jonction, puis une électrode de cobalt est évaporée par-dessus pour former une jonction NiFe/Gr/Co (Figure 3-2).

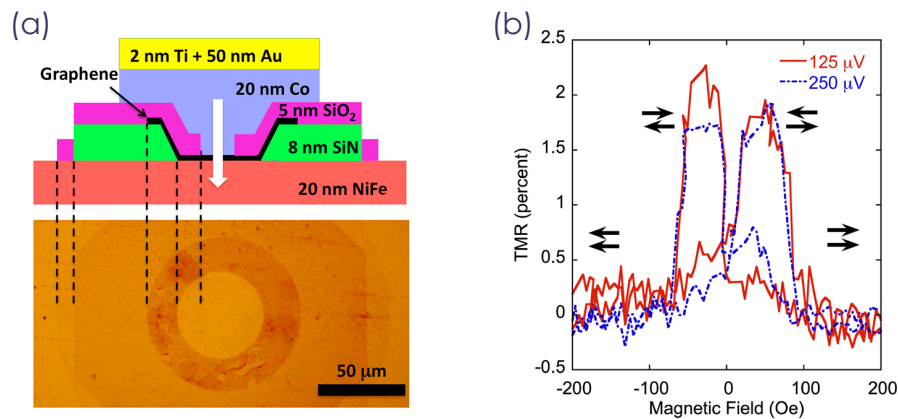


Figure 3-2 : Vanne de spin à partir de graphène CVD. (a) Haut : schéma du dispositif NiFe/graphène/Co. Bas : Image de l'aire de la jonction avant le dépôt du contact supérieur. (b) TMR mesurée d'environ 2 % [5].

Là où l'utilisation de graphène exfolié requiert un protocole de fabrication sur mesure à chaque feuillet, la méthode développée par les auteurs, elle, propose une méthode plus systématique puisque le graphène utilisé est supposément continu sur l'intégralité de l'échantillon. Les résultats de magnéto-transport ne dépassent néanmoins pas les 2 % puisque, comme mentionné par les auteurs, le problème de l'oxydation de l'électrode inférieure exposée à l'air pendant le transfert du 2D n'est pas résolue par cette recette.

Ces études pionnières ont notamment permis de mettre en évidence les difficultés techniques d'intégration de matériaux 2D dans des vanne de spin. Une des complications majeures vient de l'oxydation naturelle des FMs usuels. En effet, les signaux de spins étant déterminés par les états aux interfaces des FMs, leur oxydation modifie leur interface et détruit le signal de spin. La mise en place de protocoles expérimentaux pour éviter ce phénomène est donc nécessaire pour envisager de mettre en évidence les propriétés de filtrage en spin théoriquement attendues du graphène.

3.1.2 Limiter l'oxydation des FMs pour améliorer le signal de spin

En 2014, Park *et al.* développent une méthode d'intégration de graphène exfolié visant à empêcher l'oxydation des deux interfaces FMs dont le principe est décrit en Figure 3-3 [6]. Ils commencent par exfolier du graphène sur une résine LOR elle-même recouvrant une résine PSS, déposée sur un substrat de SiO₂. Une étape de lithographie et de dépôt est réalisée sur le graphène pour définir des électrodes FMs de NiFe. Le substrat est ensuite placé à la surface d'un béccher rempli d'eau. La couche de PSS étant soluble à l'eau l'empilement LOR/graphène/NiFe se sépare du reste. Le tout est récupéré et retourné pour être déposé sur un substrat de SiO₂. La résine LOR est ensuite retirée dans du Remover PG et l'électrode du haut est finalement déposée par évaporation au-dessus du graphène. Le surplus de graphène en-dehors de la jonction est retiré par exposition à un plasma d'O₂ et une couche de PMMA, jouant le rôle d'isolant, et déposée sur le graphène pour éviter tout court-circuit entre les électrodes supérieure et inférieure. Ce nouveau protocole permet de s'affranchir de toute oxydation aux interfaces avec les FMs. Ils réalisent 8 jonctions différentes avec des épaisseurs de graphène variant de 1 à 4 couches et observent des MRs allant de quelques % à 4.58 %.

Bien que méticuleux, le protocole ne permet pas d'améliorer les valeurs de MR déjà reportés de manière significative. Limiter l'oxydation n'est donc pas suffisant, et il se pourrait que les interfaces se soient détériorées au cours des multiples étapes de fabrication.

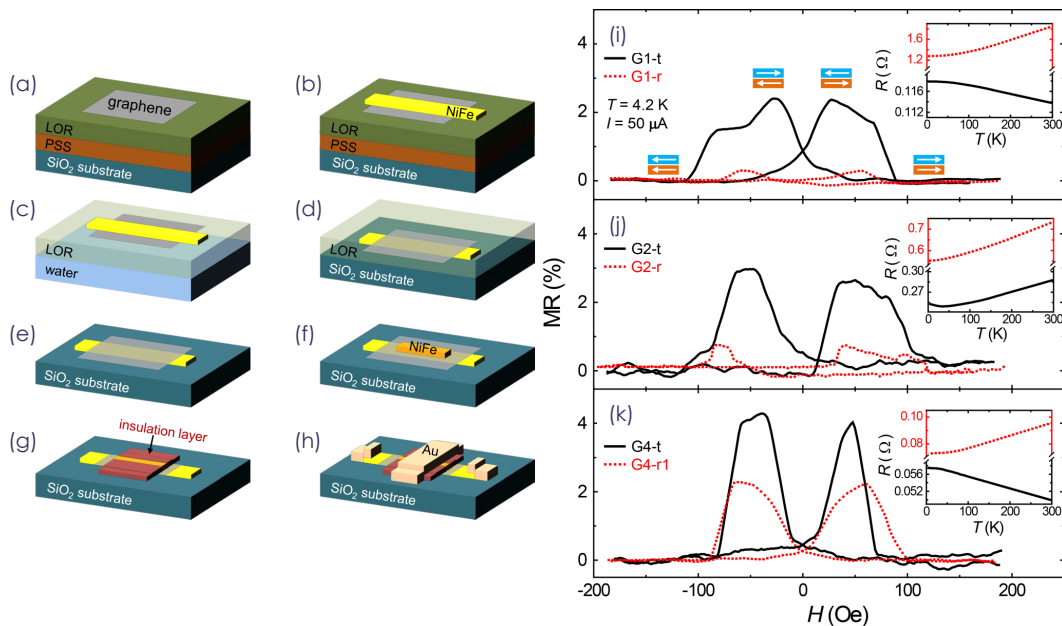


Figure 3-3 : Vanne de spin à base de graphène dont la fabrication vise à empêcher l'oxydation des interfaces FMs. (a) Schéma de fabrication du dispositif : le graphène est exfolié sur la résine LOR déposée sur une résine PSS sur un substrat de SiO₂. (b) Une électrode de NiFe est déposée sur le graphène. (c) La résine PSS est retirée dans un bain d'eau. (d) La structure LOR/Gr/NiFe est retournée puis déposée sur un substrat de SiO₂. (e) La résine LOR qui est maintenant au-dessus de la structure, est retirée avec du Remover PG découvrant le graphène. (f) Une électrode supérieure de NiFe est déposée sur le graphène. (g) Une couche de PMMA est ajoutée sur la structure. (h) Un contact métallique d'or est finalement déposé. Courbes de MR de dispositifs à base (i) d'une, (j) de deux et (k) de quatre couches de graphène [6].

La même année, et dans la même optique de déposer les deux électrodes des deux côtés du graphène sans jamais exposer les interfaces d'intérêts à l'air, Wan Li *et al.* proposent un protocole basé sur du graphène suspendu [7]. La méthode est schématisée en Figure 3-4 a. Ils commencent par réaliser des trous dans une membrane de Si₃N₄ de 100 nm sur un substrat de Si. Ce dernier est gravé dans du KOH puis un dépôt d'Al₂O₃ est réalisé sous la membrane restante en guise d'isolants pour éviter d'éventuels court-circuits dans le dispositif final. Du graphène initialement obtenu par CVD sur du cuivre est transféré à l'aide de la méthode assistée par résine de PMMA (à la manière de Cobas *et al.* [5]) sur la membrane Si₃N₄/Al₂O₃. Une électrode inférieure de NiFe est déposée sur la partie ouverte du graphène, puis la PMMA est retirée dans de l'acétone et remplacée par une couche de cobalt évaporée. Ils obtiennent alors une jonction NiFe/Gr/Co, dont les interfaces FMs en contact avec le 2D n'ont jamais été exposées à l'air. Leur résultat de magnéto-transport sur une jonction est montré en Figure 3-4 b. Ils reportent une MR maximale de 3.4 % à 10K qui n'est pas montrée dans la publication. Comme dans le cas de Park *et al.*, empêcher l'oxydation ne suffit pas à avoir de meilleures performances et il faut tenir compte de l'impact des diverses étapes de conception de la jonction sur l'interface du matériau 2D.

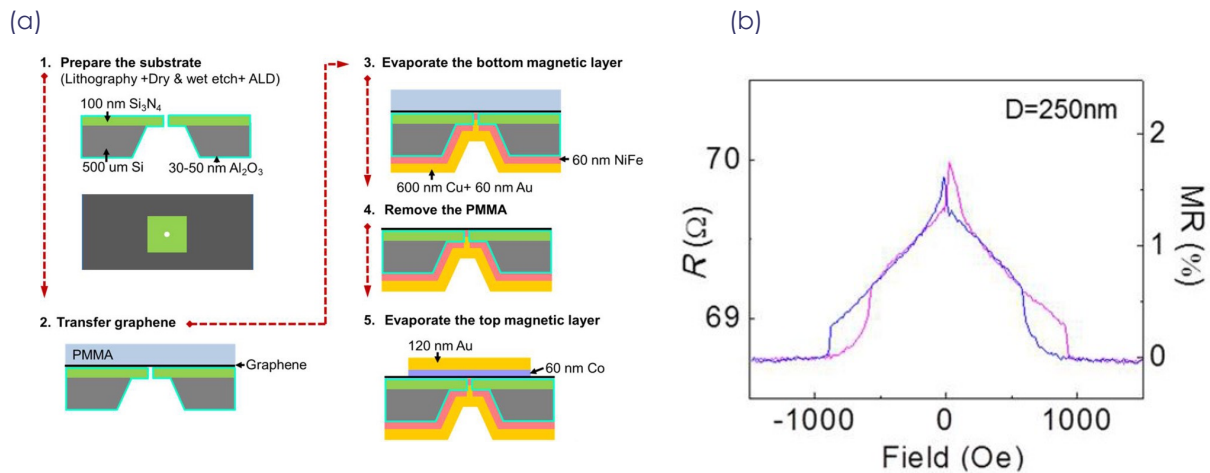


Figure 3-4 : Vanne de spin à base de graphène suspendu. (a) Schéma de fabrication du dispositif NiFe/Gr/Co. (b) Courbe de magnétorésistance de la jonction [7].

Pour contourner la problématique de l'oxydation des FMs, on peut envisager d'utiliser des oxydes de FMs qui sont stables à l'air. C'est le cas du La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSMO) qui a également l'avantage d'être un demi-métal de polarisation en spin d'environ 95%. Les travaux de Feng Li *et al.* développent un moyen d'intégrer du graphène dans une vanne de spin dont l'électrode inférieure est LSMO [8]. Pour cela ils transfèrent du graphène CVD sur une couche de LSMO par la méthode usuelle. Puis du cobalt en guise d'électrode supérieure est déposé par évaporation. La jonction finale est LSMO/Gr/Co (Figure 3-5). Ils réalisent 10 jonctions différentes et, malgré la très forte polarisation en spin de leur LSMO, obtiennent une MR maximale de 1.73 % à 5K.

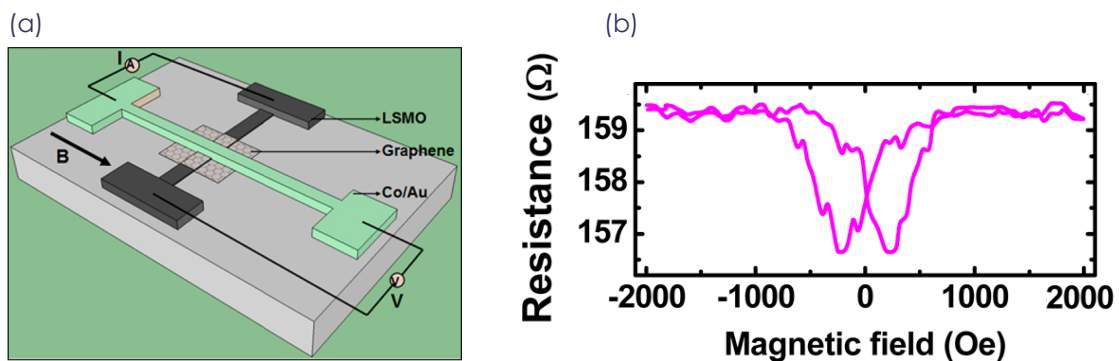


Figure 3-5 : Vanne de spin à base de graphène dont une électrode est un oxyde FM. (a) Schéma de la jonction LSMO/Gr/Co. (b) Magnéto-transport du dispositif [9].

Les travaux rapportés visant à s'affranchir de l'oxydation des FM (Park *et al.*, Wan Li *et al.*, Feng Li *et al.*) montrent des signaux de MR limités et montrent que la qualité d'une interface ne se résume pas à son oxydation, mais doit également être préservée par les étapes de fabrication de la jonction. On va voir qu'un moyen de s'affranchir du problème de l'oxydation tout en limitant les étapes de fabrication est de réaliser la croissance du graphène directement sur le FM.

3.1.3 Croissance directe du graphène sur le FM pour une interface optimale

En 2012, une collaboration entre notre laboratoire et l'Université de Cambridge permet le développement d'une recette de croissance CVD (Chemical Vapor Deposition) de graphène multicouches (ML-Gr) directement sur du nickel [9]. Leur étude montre qu'une fois le graphène déposé sur le FM, ce dernier ne montre aucun signe d'oxydation et reste protégé une fois exposé à l'air (Figure 3-6). Le système ainsi obtenu est appelé GPFE (Graphene Passivated Ferromagnetic Electrode). Par conséquent, le dépôt d'une électrode supérieure (ici Co/Al₂O₃) peut être réalisé avec la garantie que les interfaces des FM soient préservées et sans qu'il soit nécessaire de transférer chimiquement du graphène ce qui pourrait nuire à sa qualité.

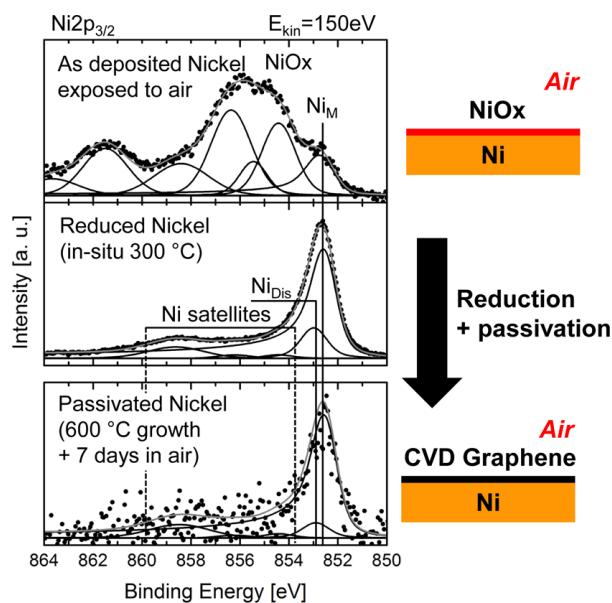


Figure 3-6 : Spectre XPS d'un film de nickel couvert par un film de graphène obtenu par CVD directement sur le FM . Spectres comparant les résultats pour (haut) un film de Ni oxydé, avec (milieu) du Ni réduit et (bas) un film de Ni protégé par du graphène après 7 jours d'exposition à l'air. La contribution de l'oxyde de Ni n'est plus visible après passivation par du graphène [9].

Ils obtiennent alors une MTJ Ni/ML-Gr/Al₂O₃/Co. Une preuve directe de la qualité des interfaces est le signal en spin obtenu (Figure 3-7 a). Avec un signal de -10.8 %, ils rapportent une TMR supérieure aux précédentes études concernant l'intégration du graphène dans des vanes de spin (Section 3.1.2). De cette façon ils extraient une polarisation en spin de la GPFE d'environ -16 %. Outre son amplitude relativement grande par rapport aux résultats rapportés dans la littérature concernant les vanes de spin à base de graphène, la TMR rapportée est négative. Ce qui, d'après le modèle de Jullière, signifie que les spins extraient de l'électrode constituée de Ni/Gr sont les minoritaires. Or c'est exactement ce que prévoit le modèle de filtrage en spin [1]. La Figure 3-7 b montre cet effet de filtrage en spin et l'influence théorique de l'épaisseur du graphène sur la conductance d'une MTJ FM/Gr/FM. La conduction du canal de spin minoritaire est bien plus élevée que celle du canal de spin majoritaire dans l'état parallèle et cette différence s'accroît à mesure que l'on augmente l'épaisseur du graphène. Le signal de MR résultant augmente alors également avec le nombre de couches du graphène comme le montre l'encadré de la Figure 3-7 b.

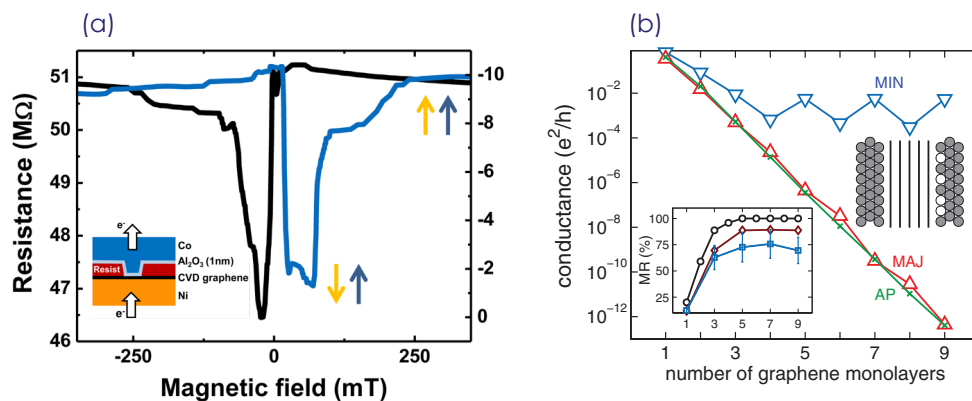


Figure 3-7 : MTJ à base de graphène CVD cru directement sur le FM. (a) TMR d'une MTJ Ni/ML-Gr/Al₂O₃/Co. Encadré : Schéma de la MTJ [10]. (b) Conductances des canaux de spins majoritaires et minoritaires dans les états parallèle et antiparallèle d'une jonction Ni/Gr/Ni en fonction du nombre de couches de graphène. Encadré : MR de la jonction en fonction du nombre de couches de graphène [1].

Deux ans plus tard, en 2014, le laboratoire en collaboration avec l'Université de Cambridge, réalise une jonction de même géométrie Ni/Gr/Al₂O₃/Co toujours avec un graphène ML cru directement sur le nickel et utilise une barrière d'Al₂O₃ déposée par dépôt par couche atomique (ALD de l'anglais Atomic Layer Deposition) [10]. Cette technique de dépôt permet la croissance d'une barrière tunnel de haute qualité, conforme et dont l'épaisseur est atomiquement contrôlée. Ils mesurent des TMR de -31 % correspondant à des polarisations en spin de l'électrode Ni/Gr de -42 % (Figure 3-8 b). L'utilisation de barrières tunnel déposées par ALD et de ML-Gr donnent alors de forts signaux en spin par rapport aux précédentes vanes de spin à base de graphène.

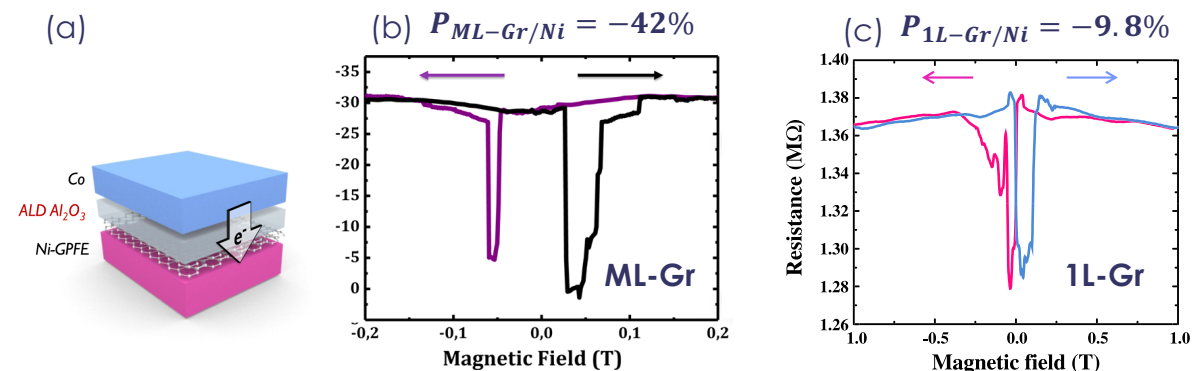


Figure 3-8 : TMR d'une MTJs à base de graphène-FLG et d'une barrière d'Al₂O₃ déposée par ALD. (a) Schéma de la MTJ Ni/ML-Gr/Al₂O₃-ALD/Co. (b) TMR négative de -31% d'une MTJ correspondant à une polarisation en spin de -42 % de l'électrode Ni/Gr [11]. (c) Courbe de TMR issue d'une MTJ Ni/1L-Gr/Al₂O₃-ALD/Co correspondant à une polarisation en spin de -9.8 % de l'électrode Ni/Gr [11].

L'année d'après, en 2015, ces mêmes équipes font croître une monocouche de graphène (1L-Gr) sur du nickel. Comme l'étude précédente ils réalisent une MTJ en déposant 1nm d'Al₂O₃ par ALD sur le graphène et une électrode supérieure de Co. Une TMR négative est encore observée (-9.8 %) et nous la montrons en Figure 3-8 c.

Résumé de l'intégration du graphène dans les MTJs:

Nous résumons l'État de l'Art concernant les MTJs à base de graphène dans le [Tableau 1](#) et la [Figure 3-9](#) et nous ajoutons les données obtenus au cours de ces travaux de thèse. Bien que le potentiel du graphène pour le transport de spin ne soit pas totalement révélé, le rôle et la qualité des interfaces mises en jeu est un paramètre crucial pour favoriser les signaux de spins. Nous étudierons ces aspects dans la partie résultats de ce manuscrit. De plus nous verrons que lorsque le 2D est couplé à son environnement, la description du graphène traditionnelle est limitée et que les paramètres à prendre en compte sont plus riches que la simple considération de sa structure de bande. Il est alors possible de modifier sa structure de bande et en conséquence de faire varier ses propriétés de filtrage en spin. Dans la partie qui suit nous nous intéressons à l'intégration d'autres matériaux 2D dans des MTJs.

Année	Référence	Structure	TMR	$P_{FM/graphène}$	Intégration du graphène
2008	Mohiuddin <i>et al.</i> [2]	NiFe/ 1L-Gr /NiFe	0.4 %	4.5 %	Exfoliation
2010	Banerjee <i>et al.</i> [4]	NiFe/Au/ ML-Gr /Au/Co			Exfoliation
2012	Cobas <i>et al.</i> [5]	NiFe/ 1L-Gr /Co	2 %	10 %	Transfert par voie humide
2012	Dlubak <i>et al.</i> [9]	Ni/ ML-Gr /Al ₂ O ₃ /Co	-10.8 %	-16 %	CVD directe et analyseur en spin par pulvérisation
2013	Iqbal <i>et al.</i> [12]	NiFe/ 1L-Gr /NiFe NiFe/ 2L-Gr /NiFe	0.14 % 0.48 %	2.6 % 4.9 %	Transfert par voie humide
2013	Chen <i>et al.</i> [13] Et Meng <i>et al.</i> [14]	Co/ 1L-Gr /Co Co/ 2L-Gr /Co	0.7 % 1 %	6 % 7.1 %	Transfert par voie humide
2014	Singh <i>et al.</i> [15]	Ni/Al ₂ O ₃ / 1L-Gr /Co	-0.4 %	-4 %	Transfert par voie humide
2014	Park <i>et al.</i> [6]	NiFe/ ML-Gr /NiFe	4.58 %	15 %	Exfoliation (2 étapes)
2014	Li <i>et al.</i> [8]	LSMO/ 1L-Gr /Co	-1.73 %	-9.3 %	Transfert par voie humide
2014	Godel <i>et al.</i> [16]	Ni/ ML-Gr /TiO ₂ /MgO/Co	-2.4 %	-11%	CVD directe et analyseur en spin par MBE
2014	Li <i>et al.</i> [7]	NiFe/ 1L-Gr /Co	3.4 %	12.8%	Transfert par voie humide
2014	Martin <i>et al.</i> [10]	Ni/ ML-Gr /Al ₂ O ₃ /Co	-31 %	-42 %	CVD directe et analyseur en spin par ALD
2015	Martin <i>et al.</i> [11]	Ni/ 1L-Gr /Al ₂ O ₃ /Co	-5.8 %	-9.8 %	CVD directe et analyseur en spin par ALD

2015	Iqbal <i>et al.</i> [17]	NiFe/ 1L-Gr /Co NiFe/Al ₂ O ₃ / 1L-Gr /Co	0.23 % -1.6 %	3.4 %	Transfert par voie humide
2015	Entani <i>et al.</i> [18]	NiFe/ ML-Gr /NiFe	1.75 %		CVD directe
2016	Entani <i>et al.</i> [19]	NiFe/ 1L-Gr /NiFe	0.29 %	3.9%	CVD directe
2016	Iqbal <i>et al.</i> [20]	NiFe/ 1L-Gr /h-BN/Co	-1.88 %		Double transfert par voie humide
2016	Cobas <i>et al.</i> [21]	NiFe/ ML-Gr /Fe	-12 %	-25 %	CVD directe
2016	Iqbal <i>et al.</i> [22]	NiFe/ 1L-Gr /NiFe	0.78 %		Transfert par voie humide
2017	Asshoff <i>et al.</i> [23]	NiFe/ 1L-Gr /Co	1.03 %		Exfoliation (in situ)
2017	Iqbal <i>et al.</i> [24]	Ni/ 1L-Gr /Ni Ni/ 1L-Gr /Ni	0.73 % 0.14 %	6.03 % 2.1 %	CVD directe et transfert
2017	Iqbal <i>et al.</i> [25]	Ni/ 1L-Gr /Co Ni/Au/ 1L-Gr /Co Ni/Al ₂ O ₃ / 1L-Gr /Co	0.15 % 0.57 % 0.52 %		Transfert par voie humide

Tableau 1 : Tableau reprenant les différentes études sur des MTJs à base de graphène avant le début de cette thèse.

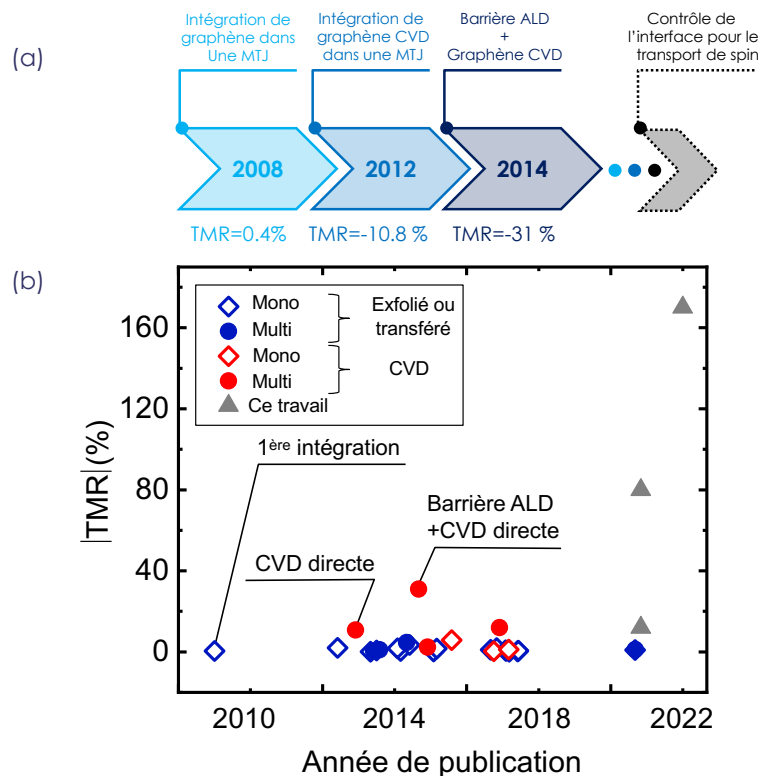


Figure 3-9 : Résumé de l'état de l'art pour les MTJs à base de graphène : (a) Frise chronologique reprenant les grands points d'intégration du graphène dans les MTJs . (b) Graphique montrant les résultats de la littérature des TMR obtenues pour des MTJs à base de graphène en fonction des années de publication. Les points bleus correspondent aux résultats concernant des dispositifs à base de graphène exfolié ou transféré, et les points rouges ceux à base de graphène CVD cru directement sur l'électrode FM. En gris les travaux présentés dans les chapitres 5 et 6.

3.2 L'intégration du h-BN dans des MTJs

Les résultats de filtrage en spin obtenus sur le graphène suggèrent que la structure de bande du matériau 2D est déterminante dans le transport de spin. En comparaison au graphène (métallique), l'utilisation du h-BN (isolant) dans les MTJs permet un changement radical de structure de bande. Les progrès plus tardifs sur la croissance du h-BN et sur la qualité des interfaces h-BN/FM font que les études concernant son intégration dans des MTJs sont, pour l'instant, moins nombreuses que pour le graphène. Cependant, nous allons voir que les résultats du h-BN suivent la même évolution que celle du graphène, et nous rapportons maintenant les travaux concernant son intégration dans des MTJs.

3.2.1 Premières vanes de spin à base de h-BN

Le h-BN étant un isolant à grand gap (6eV) c'est un candidat idéal pour jouer le rôle de barrière tunnel atomiquement fine. C'est dans cette idée qu'en 2015 Dankert et al. l'intègrent dans une MTJ entre deux électrodes FM [26]. Il utilise du h-BN obtenu par CVD sur du cuivre et le transfère sur une électrode FM par la même méthode que celle décrite précédemment pour le graphène (Section 3.1.1). Ils fabriquent des jonctions Py/h-BN/Co et Co/h-BN/Co. Ils obtiennent des signaux de TMR allant de 0.3 % à 0.5 % à température ambiante (Figure 3-10). Comme mentionné par les auteurs, leur technique ne permet pas de s'affranchir du problème de dégradation de l'électrode inférieure, suggérant qu'il soit possible d'améliorer les signaux de spin en adaptant le protocole de fabrication.

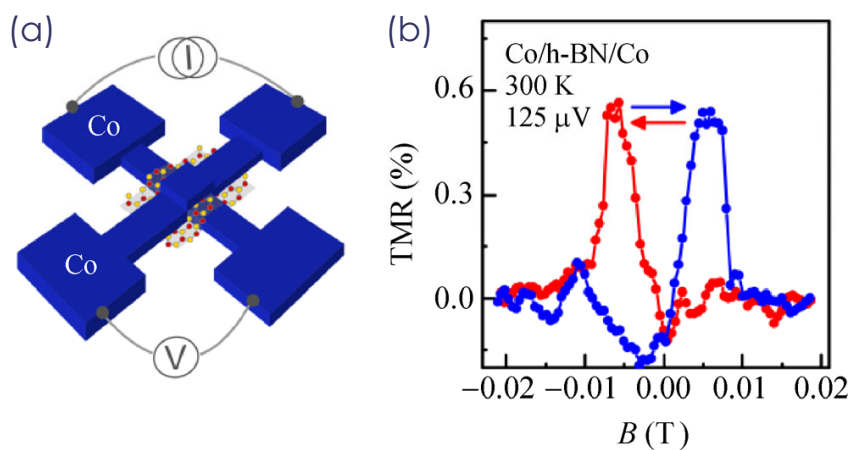


Figure 3-10 : Vannes de spin Co/h-BN/Co. (a) Schéma de la jonction. (b) TMR d'environ 0.5 % prise à 125 μ V et à 300K [26].

À l'instar du graphène, la croissance de h-BN par CVD directement sur du fer se développe (Caneva *et al.*, 2014, [27]). C'est une opportunité qui a permis à notre laboratoire d'utiliser cette même électrode Fe/h-BN dans une MTJ en tant qu'électrode inférieure [28]. Dans cette étude de Piquemal *et al.* en 2016, l'électrode supérieure est réalisée par une étape de lithographie sur le 2D, ouvrant des trous micrométriques dans une matrice de résine. Une couche de Co est déposée par évaporation sur le h-BN. Le magnéto-transport de la jonction Fe/h-BN/Co est montré en Figure 3-11. Une TMR d'environ 6 %, est mesurée et montre encore

l'importance de la qualité de l'interface qui, ici, est préservée puisque le 2D est cru directement sur le FM. De plus, les auteurs mesurent des I(V) non-linéaires caractéristiques d'un comportement tunnel, confirmant le caractère isolant du h-BN (Figure 3-11 c).

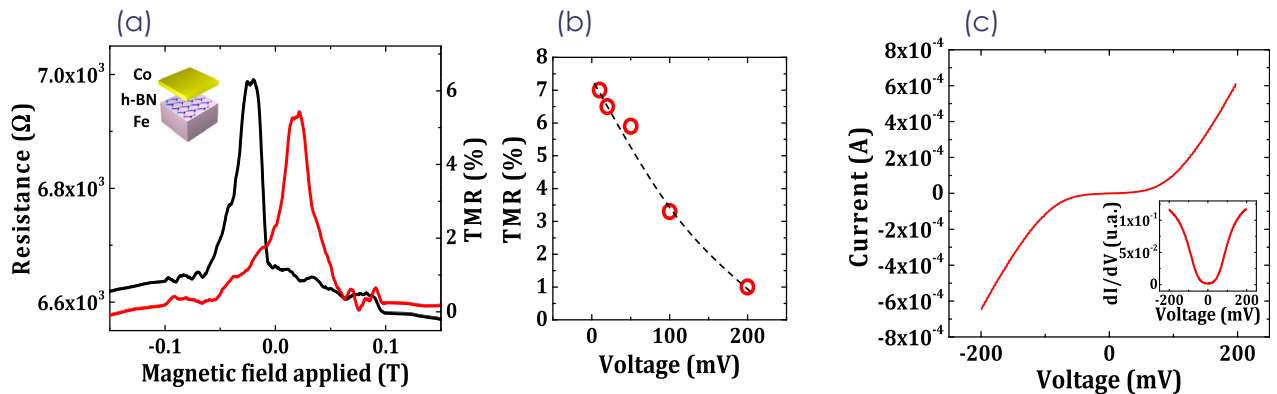


Figure 3-11 : MTJ à base de h-BN jouant le rôle de barrière tunnel. (a) TMR mesurée d'environ 6 %. (b) TMR monotone en fonction du voltage. (c) I(V) non-linéaire de la jonction. Encadré : $dI/dV(V)$ montrant un gap centré en 0 correspondant à la non-linéarité observée sur l'I(V). Ces signatures sont celles d'un transport tunnel à travers la jonction [28].

Identiquement au graphène, des tentatives d'intégration ont été réalisées dans un souci d'éviter l'oxydation des interfaces FM. Notamment avec les travaux de Asshoff *et al.* en 2017 qui réalisent des jonctions NiFe/h-BN/Co à partir de h-BN exfolié suspendu sur une membrane de SiN (Figure 3-12 a) [23]. Cette méthode permet d'évaporer les FM directement sur le graphène des deux côtés de la membrane et ainsi éviter l'oxydation des électrodes. Les auteurs, comme dans l'étude précédente, observent un comportement tunnel de leur jonction à travers des mesures J(V) non linéaires, à cause des propriétés isolantes du h-BN (Figure 3-12 b) comme attendu à cause du caractère isolant de h-BN. Enfin il mesurent une TMR d'environ 1 % à 10K.

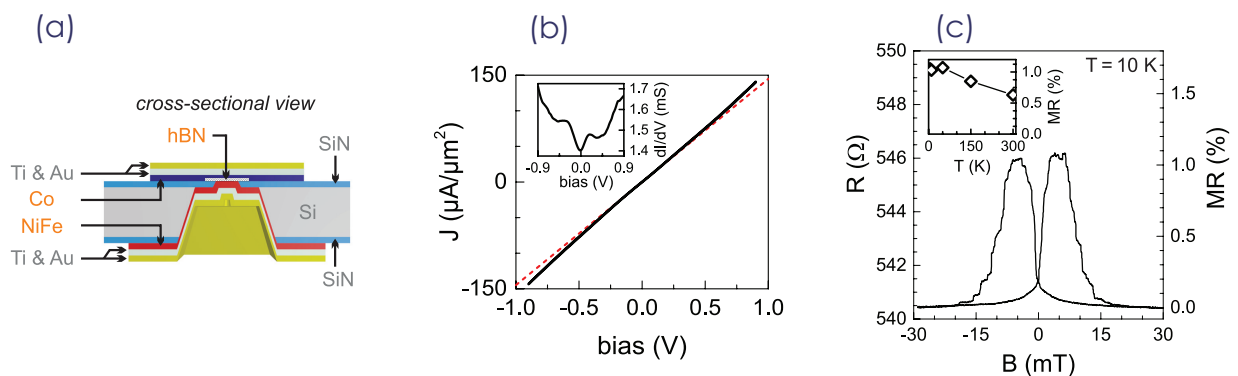


Figure 3-12 : Jonction tunnel magnétique NiFe/h-BN/Co à base de h-BN suspendu. (a) Schéma en coupe de la jonction. (b) J(V) non-linéaire caractéristique d'un transport tunnel. Encadré : $dI/dV(V)$ montrant un gap centré en zéro issu de la non-linéarité de la J(V). (c) MR d'environ 1 % de la jonction à 10K. Encadré : MR(T) montrant une diminution de 40 % de la MR lorsque l'on passe de 5K à 300K. Ce phénomène est commun dans les MTJs et est attribué à l'activation des magnons avec la température qui réduisent le signal de spin [23].

3.2.2 Transition isolant-métal du h-BN : vers des effets de proximité pour contrôler sa polarisation en spin

Deux ans plus tard, en 2018, notre laboratoire propose une étude comparative entre des jonctions Fe/h-BN/Co (comme l'étude décrite précédemment) et Co/h-BN/Co [29]. Dans les deux cas le 2D est cru par CVD directement sur l'électrode inférieure. Dans le cas de la jonction Fe/h-BN/Co ils obtiennent maintenant une TMR d'environ 50 %, un ordre de grandeur au-dessus de leur résultat précédent correspondant à la TMR la plus grande reportée pour une MTJ à base de 2D à ce moment-là (Figure 3-13).

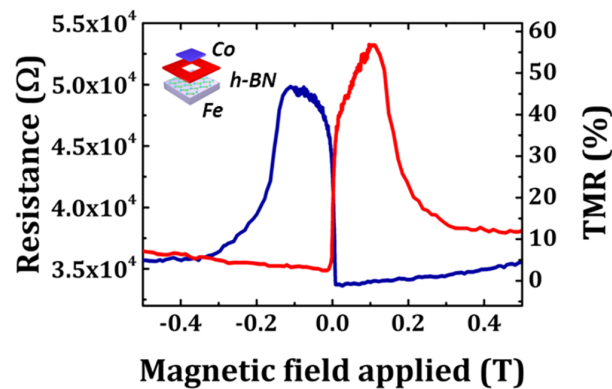


Figure 3-13 : TMR d'une jonction Fe/h-BN/Co [15]. Le signal obtenu est d'environ +50 %.

Ensuite, ils mesurent la TMR d'une jonction à base de h-BN bi-couche (Co/h-BN/h-BN/Co) qui passe de +12 % à -4 % en fonction de la polarité du courant comme montré en Figure 3-14.

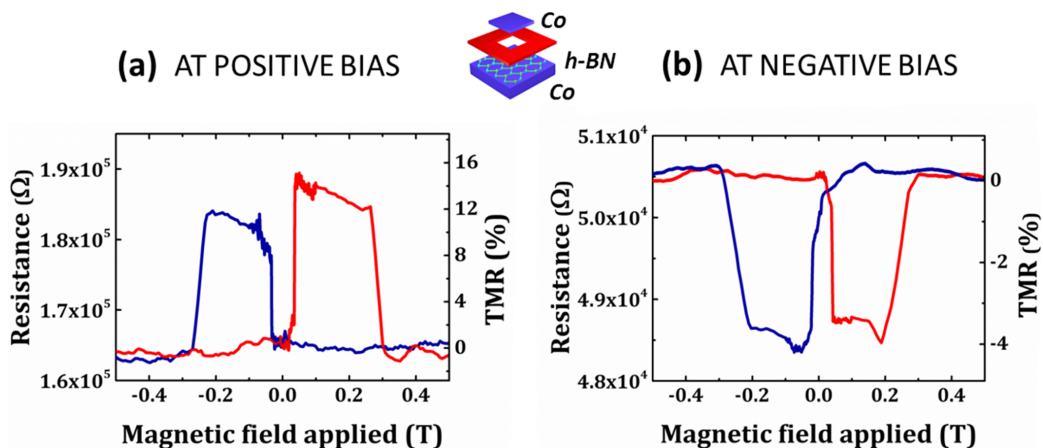


Figure 3-14 : Magnétotransport d'une MTJ Co/h-BN/h-BN/Co à $\pm 10\text{mV}$. (a) TMR positive à bias positif. (b) TMR négative à bias négatif [15].

Si on se réfère au modèle de Jullière et à l'équation (5) du Chapitre 1 on voit que pour avoir une TMR négative, il faut des polarisations en spin opposées pour les deux interfaces contribuant au courant tunnel. Or ici ces interfaces sont apparemment identiques (Co/h-BN).

En conséquence, les auteurs suggèrent que le cobalt et le graphène n'interagissent pas de la même façon d'une interface à l'autre. Pour étayer cela, ils complètent leur étude avec des calculs de DFT que l'on montre en [Figure 3-15](#). Du h-BN bi-couche est relaxé sur une surface de Co $\langle 0001 \rangle$ hcp (hexagonal compact) et du h-BN mono-couche est relaxé sur du Fer $\langle 110 \rangle$ fcc (cubique à face centrées). Le paramètre de maille du h-BN et du Co étant proche, l'interface h-BN/Co peut être commensurable ([Figure 3-15 a et d](#)) ou non-commensurable ([Figure 3-15 b et e](#)) en fonction, notamment, du processus de dépôt. Par exemple, l'organisation atomique de l'interface pourra différer entre un dépôt de h-BN par CVD à haute température sur du Co, et un dépôt de Co sur du h-BN par évaporation. Au contraire, le fort désaccord de maille entre Fe et h-BN ne permet pas la formation d'interface commensurable entre les deux matériaux ([Figure 3-15 c et f](#)). En [Figure 3-15](#) on montre les densités d'états calculées de ces différentes interfaces. Quand le Co et le h-BN interagissent fortement, les matériaux forment des liaisons covalentes (chimisorption) et l'interface devient métallique avec une forte polarisation en spin positive. Dans le cas étudié où l'interaction Co/h-BN est moins forte (physisorption) l'interface est également métallique mais de polarisation en spin opposée. Ces observations justifient qu'il soit possible d'avoir des signaux de TMR positifs et négatifs en fonction du couplage à l'interface entre le FM et le matériau 2D. De plus, et particulièrement dans le cas du h-BN chimisorbé ([Figure 3-15 d](#)), on peut voir que la polarisation en spin dépend de la position du niveau de Fermi et qu'il est possible de passer d'un signe à l'autre de la polarisation, ce qui pourrait expliquer l'inversion de la TMR observée en fonction de la tension. On note que le h-BN, initialement isolant, devient conducteur dans les structures étudiées ici. En plus du caractère modulable de sa polarisation en spin en fonction de l'interaction avec le FM, le h-BN peut passer d'isolant à métallique grâce au phénomène d'hybridation ce qui en fait une plateforme modulable pour la spintronique et l'électronique en général.

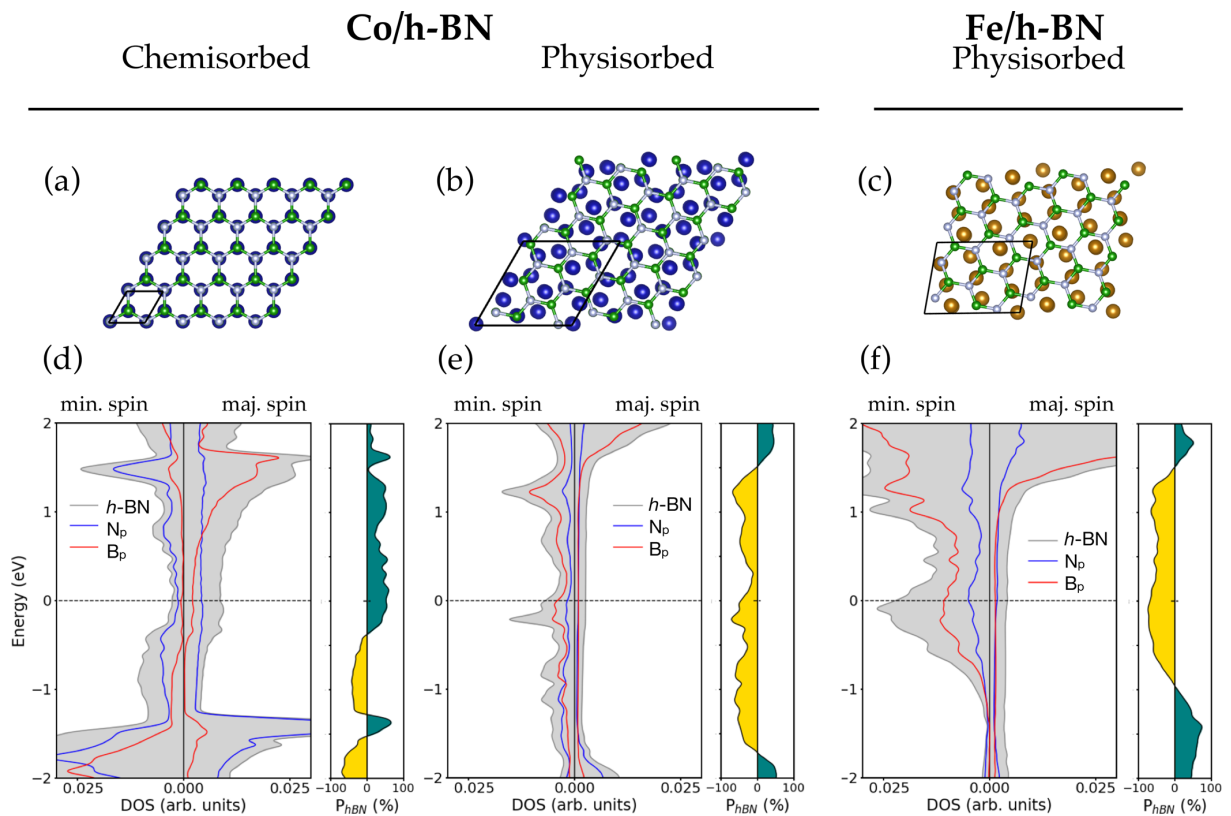


Figure 3-15 : Structure de bande des interfaces h-BN/FM. Une bi-couche de h-BN sur du Co hcp <0001> dans la configuration (a) commensurée et (b) non-commensurée. (c) Une mono-couche de h-BN sur du Fe fcc <110>. Densités d'états résolues en spin projetées sur les atomes de bore et d'azote (d-f) correspondant aux trois configurations décrites dans la partie supérieure. La courbe grise correspond à la projection de la densité d'états sur le h-BN. Les courbes bleues et rouges correspondent aux contributions des orbitales p de l'azote et du bore respectivement. La polarisation en spin du h-BN est représentée pour chaque configuration. Un excès de spins majoritaires est représenté en vert et un excès de spins minoritaires en jaune [15].

Les effets de proximité des 2Ds avec leur environnement engendrent des propriétés qui ne leur sont pas intrinsèques révélant un nouveau levier pour le contrôle du transport et des courants de spin. Ce phénomène d'hybridation commence à peine à être exploré dans le cadre des vannes de spins et sera un des sujets des résultats de ce manuscrit à travers une partie traitant du rôle de l'hybridation du graphène dans les MTJs .

Résumé de l'intégration du h-BN dans les MTJs:

Nous résumons les études réalisées sur des MTJs à base de h-BN dans le [Tableau 2](#) et la [Figure 3-16](#). Les travaux sur le h-BN sont moins nombreux que ceux du graphène, mais suivent une évolution comparabale. Comme dans le cas du graphène, le signal de spin des MTJs à base de h-BN semble hautement dépendre de la qualité des interfaces, et les méthodes d'intégration par CVD directe du 2D sur le FM semble favoriser ce signal ce qui a permis l'identification de son effet de filtrage en spin.

Année	Référence	Structure	TMR	$P_{FM/graphène}$	Intégration du graphène
2015	Dankert <i>et al.</i> [26]	NiFe/h-BN/Co	0.5 %	0.25 %	Transfert par voie humide
2016	Piquemal-Banci <i>et al.</i> [28]	Fe/h-BN/Co	6 %	17 %	CVD directe
2016	Asshoff <i>et al.</i> [23]	NiFe/h-BN/Co	1 %	7.1 %	Exfoliation in-situ
2018	Piquemal-Banci <i>et al.</i> [29]	Fe/h-BN/Co Co/h-BN/h-BN/Co	50 % 12 %	0	CVD directe
2018	Asshoff <i>et al.</i> [30]	Co/3L-h-BN/NiFe Co/4L-h-BN/NiFe	3.6 % 2.2 %	13.3 % 10.4 %	Exfolié sur membrane

Tableau 2 : Tableau reprenant les différentes études sur des MTJs à base de h-BN avant le début de cette thèse.

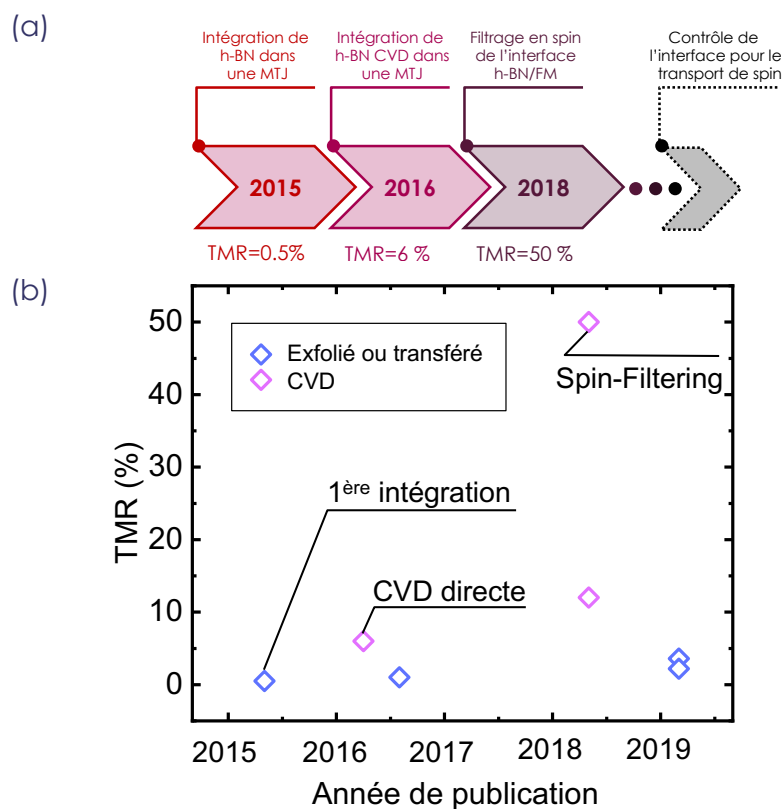


Figure 3-16 : Résumé de l'état de l'art pour les MTJs à base de h-BN. (a) Frise chronologique reprenant les grands points d'intégration du h-BN dans les MTJs. (b) Schéma montrant les résultats de TMR obtenus pour des MTJs à base de h-BN en fonction des années de publication avant le début de cette thèse.

3.3 Vers l'intégration des TMDs dans des MTJs

Les propriétés de filtrage en spin des matériaux 2D ont commencé à être illustrés avec l'exemple du graphène et du h-BN. La découverte de nouveaux matériaux 2D élargie considérablement la liste de candidats susceptibles d'influencer les courants de spin. La grande famille des TMDs en est un exemple frappant, et nous verrons dans cette section les premiers travaux sur leur influence dans le transport de spin et plus particulièrement dans les MTJs. Le disulfure de molybdène (MoS_2) est rapidement devenu le TMD le plus populaire, suite aux rapides progrès concernant sa synthèse et ses propriétés électroniques remarquables, notamment lorsqu'utilisé dans des dispositifs transistors [31]. Celui-ci est alors le plus étudié y compris dans les MTJs comme rapporté dans cette partie.

3.3.1 Premières intégration des TMDs dans des vannes de spin

En 2015, Wang et *al.* insèrent pour la première fois une monocouche de MoS_2 entre deux électrodes FM de NiFe [32]. Ils commencent par faire croître des lignes de Co/NiFe en guise d'électrode inférieure. Leur MoS_2 est obtenu par CVD sur un substrat de Si/SiO₂ et son transfert sur l'électrode FM se fait identiquement au graphène CVD déposé sur cuivre (décrit dans la section précédente), sauf que le substrat de croissance (SiO₂) est gravé avec une base (ici KOH) contrairement au cuivre qui est gravé à l'acide. Ils déposent ensuite l'électrode supérieure de NiFe. Puis ils font un recuit de l'échantillon à 100°C pendant 2 heures sous vide, ce qui tendrait à éliminer d'éventuelles molécules à l'interface 2D/FM. Finalement, ils réalisent des mesures de magnéto-transport sur la jonction NiFe/ MoS_2 /NiFe obtenue et observent un signal de magnéto-résistance d'environ 0.40 % à 10K (Figure 3-17).

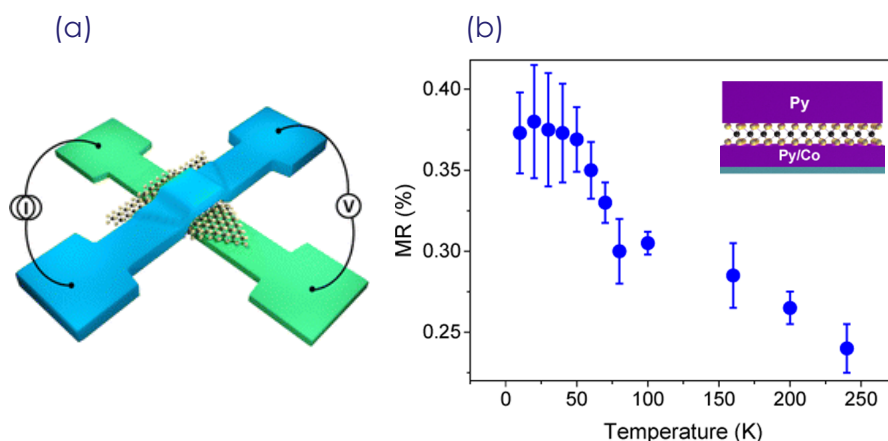


Figure 3-17 : Vanne de spin à base de MoS_2 . (a) Schéma du dispositif Co/NiFe/ MoS_2 /NiFe. (b) Mesure de la MR du dispositif en fonction de la température. Encadré : schéma de la coupe de la jonction [32].

Comme dans le cas du graphène (et discuté par les auteurs), la méthode utilisée pour transférer le MoS_2 engendre l'oxydation de l'électrode FM inférieure, puisqu'elle doit être exposée à l'air, dégradant la qualité de l'interface 2D/FM, cruciale pour un transport de spin efficace. Ils proposent donc de réaliser le même protocole en couvrant l'électrode inférieure

d'or avant d'y transférer le MoS₂ pour limiter l'oxydation du FM. Le signal de MR obtenu est alors de 0.73% (Figure 3-18). Comme nous l'avons vu dans les travaux concernant le graphène, l'ajout d'une couche d'or sur un FM tend à diminuer les signaux d'une vanne de spin. Ces travaux sont pionniers et démontrent qu'il y a des progrès à faire dans la fabrication de MTJs à base de TMDs.

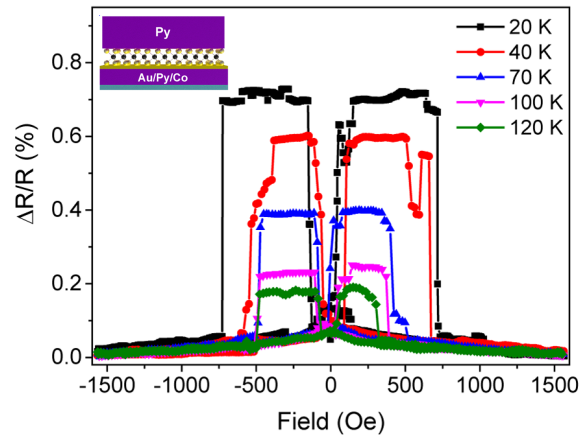


Figure 3-18 : Vanne de spin à base de MoS₂ avec passivation de l'électrode inférieure. MR d'une jonction Co/NiFe/Au/MoS₂/NiFe à différentes températures [16].

La même année, Wu *et al.* réalisent une jonction épitaxiée Fe₃O₄/MoS₂-FLG/Fe₃O₄ (Figure 3-19 a) [33]. L'intérêt pour la spintronique d'utiliser de la magnétite en guise d'électrode FM est qu'il s'agit d'un demi-métal (donc forte polarisation en spin) avec une température de Curie élevée (858 K) et qu'il est naturellement oxydé limitant les dégradations liées à son exposition à l'air. Dans un premier temps, ils réalisent une croissance par jet moléculaire (MBE) de Fe₃O₄ épitaxié sur un échantillon de MgO, puis font croître une couche de molybdène par-dessus qu'ils transfèrent dans une enceinte de croissance CVD et exposent à une atmosphère soufrée à 700°C pendant 1 à 2 minutes menant à la formation de MoS₂ (environ 2nm, donc 2 à 3 couches). L'électrode de Fe₃O₄ supérieure est ensuite déposée sur le 2D et les courbes de magnéto-résistances obtenues sur les jonctions sont montrées en Figure 3-19. Les courbes présentent des signaux qui sont associés à de la TMR d'amplitude 0.2 %. Les signaux obtenus sont peu conventionnels et montrent des transitions magnétiques très progressives qui ne ressemblent pas aux transitions usuellement abruptes des MTJs. Cette dépendance très particulière de la résistance en fonction du champ magnétique est associée aux électrodes de Fe₃O₄ puisque les auteurs observent un comportement similaire pour des dispositifs contenant une seule électrode de Fe₃O₄. Le magnétisme très particulier du Fe₃O₄ a un effet considérable sur le signal de MR et il n'est pas facile d'identifier le rôle du 2D dans le transport de spin.

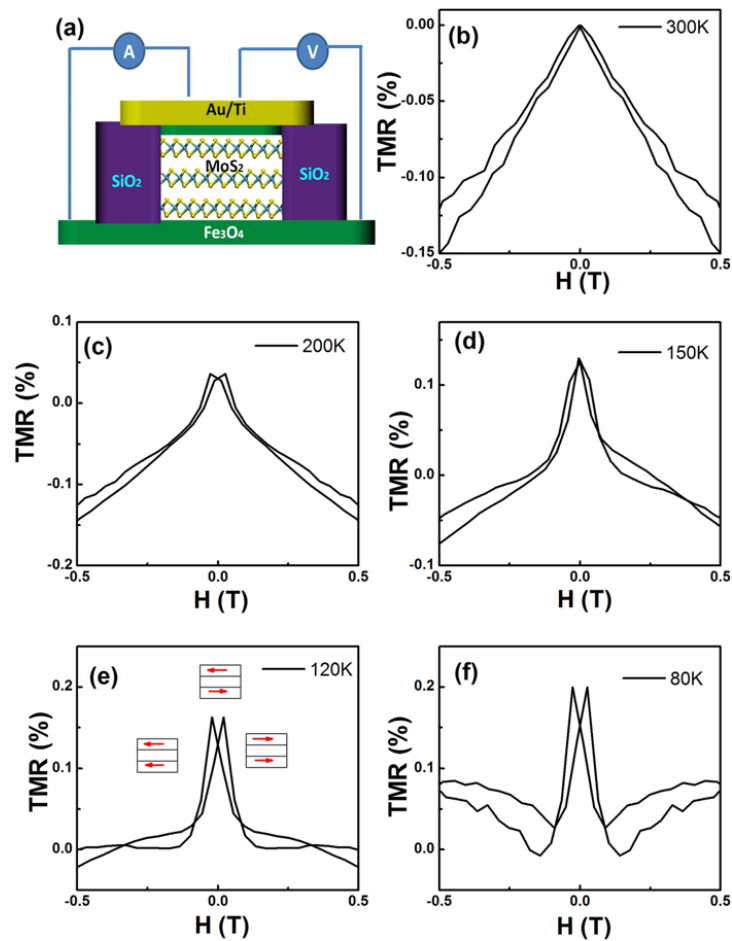


Figure 3-19 : Vanne de spin à base de MoS₂ et de l'oxyde FM Fe₃O₄. (a) Schéma en coupe de la jonction Fe₃O₄/MoS₂-FLG/Fe₃O₄. Signal de MR d'une jonction à (b) 300K, (c) 200K, (d) 150K, (e) 120K and (f) 80K [17].

En 2017, Dankert *et al.* transfèrent du MoS₂-FLG obtenu par CVD dans une MTJ et étudient l'empilement suivant NiFe/AlO_x/MoS₂/Co [34]. La barrière d'alumine a pour but de protéger l'électrode inférieure de l'oxydation. Ils mesurent un signal de TMR et voient que son signe change en fonction de la polarité du courant (Figure 3-20). Cet effet asymétrique avec la tension appliquée est évoqué comme pouvant être lié aux interfaces tunnel qui sont asymétriques : NiFe/AlO_x d'un côté et MoS₂/Co de l'autre. Ils mesurent une TMR maximale de 2 % à 75K. La légère augmentation de la TMR par rapport aux travaux précédents est encourageante et probablement lié à la barrière AlO_x qui protège l'électrode inférieure, mais à ce stade les détails du transport de spin ne sont pas totalement révélés et semblent pourtant être déterminants, notamment lorsque l'on voit que la TMR de MTJs basées sur le même matériau puisse s'inverser.

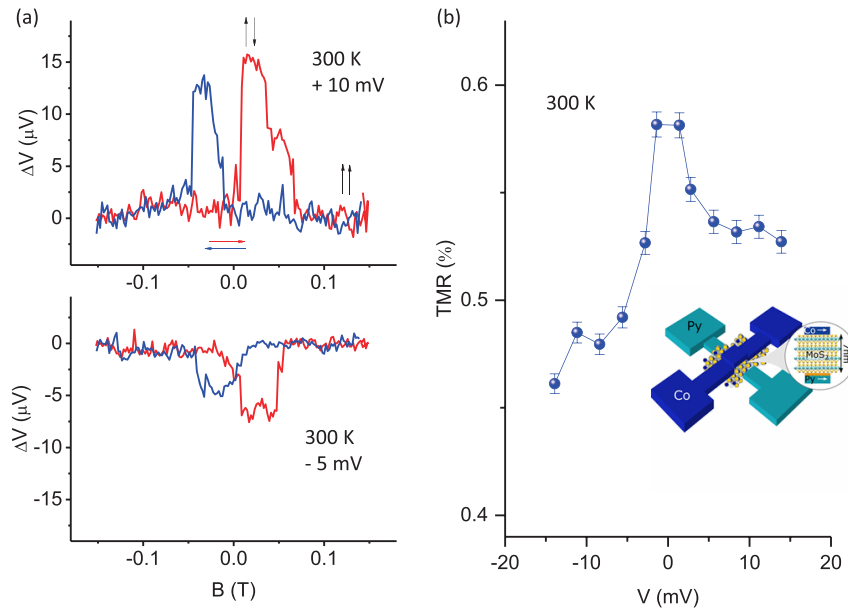


Figure 3-20 : MTJ NiFe/AIO_x/MoS₂. (a) Signaux de TMR (haut) positif à un bias de 10mV à 300K et (bas) négatif à un bias de -5 mV à 300K. (b) TMR de la jonction en fonction du bias. Encadré : schéma de la jonction NiFe/AIO_x/MoS₂/Co [34].

Toujours dans l'optique de préserver la qualité des FMs, *Khan et al.* ont développé un protocole pour intégrer MoS₂ entre deux FMs : NiFe et Co [35]. Ils fabriquent des membranes de SiN (isolant), sur laquelle ils viennent définir des trous d'environ 1 micron carré. Ils déposent le MoS₂ (de largeur supérieure aux trous) par-dessus les trous par la technique du pick-up (décrite plus haut). Ils déposent ensuite les électrodes magnétiques de chaque côté de la membrane. Cette méthode originale, leur permet d'avoir un contact direct sur le matériau 2D sans risque d'oxyder les électrodes FMs. La jonction obtenue est alors NiFe/MoS₂/Co et est illustrée en Figure 3-21. Ils réalisent ces jonctions pour différentes épaisseurs de MoS₂ et le transport de magnétorésistance de telles jonctions à différentes températures se trouve en Figure 3-21. Le signal semble varier avec l'épaisseur du MoS₂: plus il est épais plus le signal est fort (jusqu'à 3 % pour le cas de la multicouche à 30K).

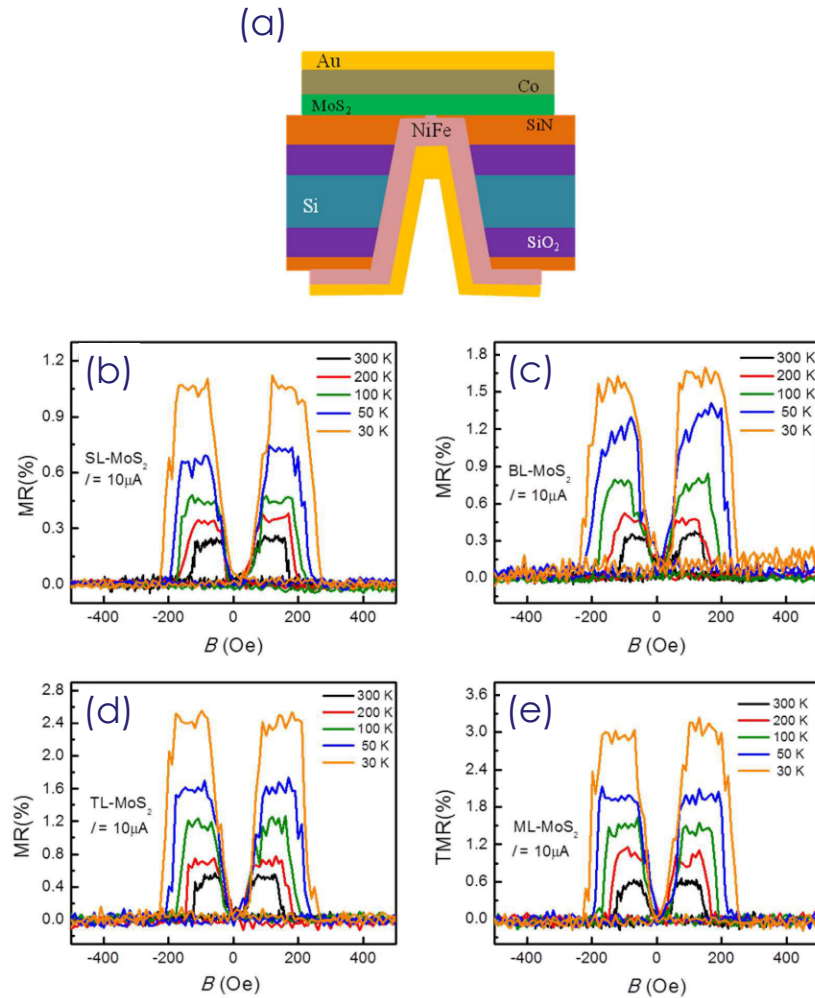


Figure 3-21 : Vanne de spin à base de MoS₂ suspendu. (a) Schéma en coupe de la jonction NiFe/MoS₂/Co. Signaux de MR pour des jonctions à base de (b) une, (c) deux, (d) trois couches de MoS₂ et (e) TMR d'une jonction à base de MoS₂-FLG. Les mesures sont réalisées à différentes température pour un courant fixe de 10 μA [35].

L'attention ayant été attirée par le prometteur MoS₂, les autres TMDs se sont vus bien moins étudiés. On peut néanmoins citer les travaux de Iqbal *et al.* rapportant les premiers résultats sur une vanne de spin basée sur une monocouche de WS₂ exfoliée (Figure 3-22) [36]. Les auteurs ne spécifiant pas de protocole particulier pour éviter la dégradation des interfaces FMs, cette étude suggère qu'il soit possible d'augmenter les signaux de TMR obtenus (0.43 %), ce qui pourrait permettre une étude plus approfondie des signaux et des polarisations.

Les TMDs suscitent une grande attention pour la spintronique du fait de leur structure de bande très particulière décrite dans le Chapitre 2. L'intégration de TMDs dans des vannes de spin n'étant qu'à ses débuts, les propriétés de transport et de magnéto-transport restent encore à être compris pour être maîtrisés.

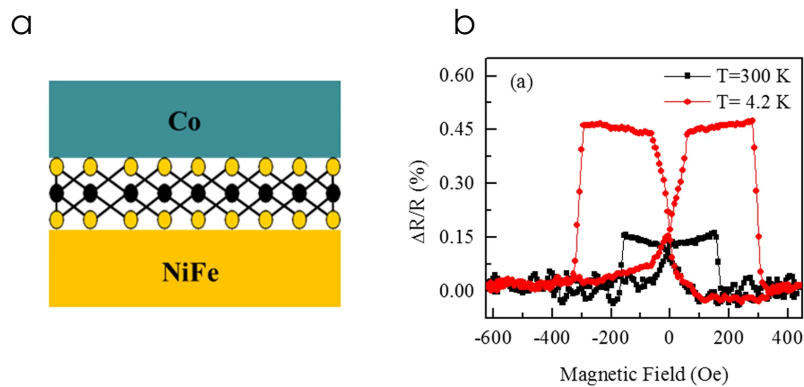


Figure 3-22 : Vanne de spin à base de WS₂. (a) Schéma en coupe du dispositif NiFe/WS₂/Co. (b) TMR d'un des dispositifs à 300K et 4.2K [36].

3.3.2 Problématique du transport dans les MTJs à base de TMDs

Bien qu'encourageants, les résultats sur l'intégration des TMDs semi-conducteurs dans des MTJs ne permettent pas de tirer de conclusions claires sur le rôle qu'ils jouent dans le transport de spin. Un des points à bien comprendre est que l'on se retrouve dans une situation intermédiaire entre TMR (ou le transport se fait par effet tunnel) et GMR (ou le transport est diffusif dans l'ensemble de la structure métallique). Pour comprendre cela, il faut d'abord s'intéresser au transport de charges à travers ces matériaux. Ici, on a des semi-conducteurs qui, en fonction de la situation peuvent jouer le rôle de barrière ou celui de couche métallique. C'est en partant de ce constat que notre laboratoire a entrepris l'étude des mécanismes de transports dans MoS₂ sur un substrat de Co/Al₂O₃ pour des MTJs en 2018 [37]. Ils utilisent la technique de CT-AFM qui consiste à appliquer une différence de potentiel entre une pointe métallique de largeur nanométrique et le substrat étudié. La pointe scanne la surface d'intérêt induisant des variations de potentiels. Par conséquent on obtient une carte de résistance de la surface scannée. La méthode est schématisée en [Figure 3-23 a](#).

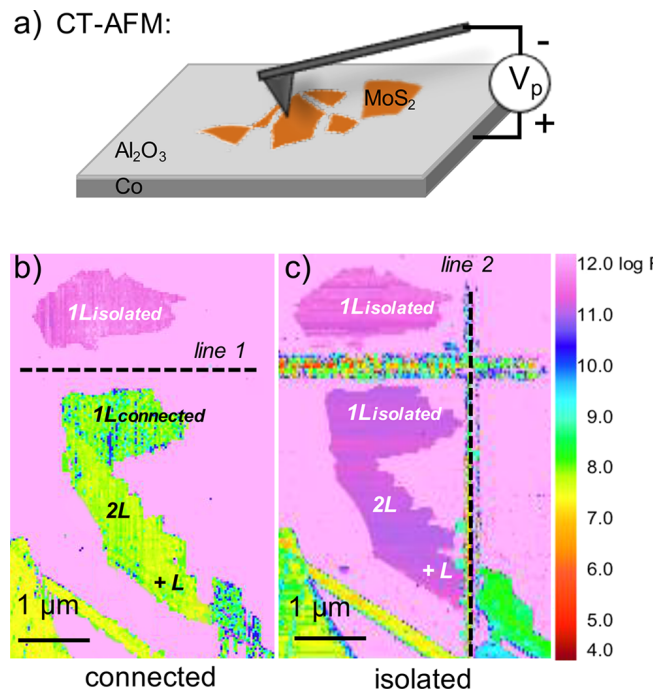


Figure 3-23 : Mesures de CT-AFM sur des feuillets de MoS₂ exfoliés sur une électrode Co/Al₂O₃. (a) Schéma de principe du CT-AFM. (b) Carte de résistance des feuillets de MoS₂. La mono-couche a été coupée en deux avec une pointe AFM en diamant. (c) La partie épaisse et étendue du MoS₂ est isolée de la partie plus fine [37].

Les mesures sont réalisées sur des feuillets de MoS₂ exfoliés sur une électrode de Co/Al₂O₃ (analyseur en spin usuel de spintronique). La [Figure 3-23 b](#) montre une carte de résistance d'une monocouche isolée de MoS₂ et d'une monocouche reliée à un îlot de MoS₂ plus épais. On remarque d'abord que sur l'îlot, la résistance est relativement homogène malgré les différentes épaisseurs de MoS₂. Ce qui est en contradiction avec la vision du transport tunnel usuel où la résistance dépend de l'épaisseur de la barrière tunnel. Ensuite, la résistance est plus forte pour la monocouche isolée comparé à la monocouche faisant partie de l'îlot. Pour comprendre plus en détail les mécanismes mis en œuvre, les auteurs isolent mécaniquement la monocouche initialement reliée à l'îlot ([Figure 3-23 c](#)) et s'aperçoivent que sa résistance augmente considérablement et se trouve identique à l'autre monocouche isolée. Galbiati *et al.* concluent que le courant injecté perpendiculairement au MoS₂, se propage dans le plan du matériau 2D avant de le traverser. Ce phénomène aurait de lourdes conséquences sur les vannes de spin contenant du MoS₂, en particulier lorsque la surface du feuillet est bien supérieure à la l'aire de la jonction. Galbiati *et al.* illustrent ce phénomène en [Figure 3-24](#). Dans la jonction FM/MoS₂/FM, le courant polarisé en spin d'une électrode FM la traversant va se propager dans le plan du 2D et se dépolariser rapidement puisque la longueur de diffusion de spin dans ce matériau est de l'ordre de la centaine de nanomètre. Autrement dit, seul le courant au niveau de la jonction va être polarisé en spin. Le signal mesuré est alors bien plus faible que le signal réel à la sortie de l'électrode polarisée en spin. On comprend alors pour la première fois que l'aire et l'épaisseur du TMD sont importantes y compris dans le cadre du transport de spin vertical. Dans une autre publication du laboratoire, Galbiati *et al.* modélisent le phénomène de dépolarisation dû au transport latéral dans MoS₂ et montrent qu'une TMR de 5 %, qu'ils obtiennent expérimentalement d'une jonction NiFe/MoS₂/Co, représenterait un signal de 94 % sans ce phénomène de dépolarisation en spin [38]. Ainsi,

réduire la taille des feuillets par rapport à la taille de la jonction semble être une solution pour favoriser de forts signaux.

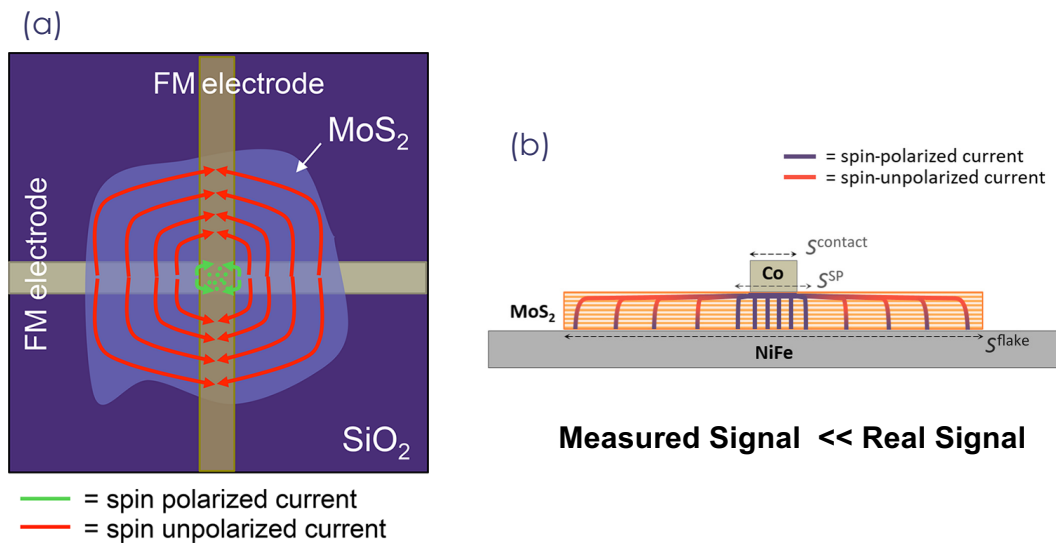


Figure 3-24 : Illustration de la dépolarisation en spin dans une MTJ à base de MoS₂. (a) Le MoS₂ est schématisé entre deux électrodes FM. Les flèches représentent la propagation du courant dépendant du spin de l'électrode inférieure à l'électrode supérieure. Les flèches vertes illustrent le courant polarisé en spin, et les flèches rouges le courant dépolarisé à cause de sa propagation dans le plan du TMD [37]. (b) Schéma du transport à travers le feuillet de MoS₂. Les charges injectées dans la jonction sont délocalisées sur le feuillet. En revanche, les charges polarisées en spin sont uniquement autour des contacts, et le reste des charges n'est pas polarisé [38].

Résumé de l'intégration des TMDs dans les MTJs:

Le résumé de l'état de l'art concernant les MTJs à base de TMDs (et autres semi-conducteurs) est montré dans la Figure 3-25 et le Tableau 3. Nous avons ajouté les points obtenus pendant cette thèse en Figure 3-25. Même si aucun mécanisme en faveur du transport de spin n'est clairement identifié à ce stade, les résultats sur le domaine démarrant à peine montrent une légère tendance haussière en fonction du temps qui rappelle les débuts du graphène et du h-BN dans les MTJs. La dynamique des charges dans les TMDs pourrait signifier que les courants de spins observés soient bien plus élevés que ceux mesurés, et qu'il soit possible d'atteindre des valeurs de MR bien plus élevées.

Année	Référence	Structure	TMR	$P_{FM/graphène}$	Intégration du graphène
2015	Wang <i>et al.</i> [32]	NiFe/Au/MoS ₂ /NiFe	0.73 %		Transfert par voie humide
2015	Wu <i>et al.</i> [33]	Fe ₃ O ₄ /MoS ₂ /Fe ₃ O ₄	0.2 %	3.2 %	Sulfurization de Mo
2016	Iqbal <i>et al.</i> [36]	NiFe/WS ₂ /Co	0.47 %	4.8 %	Exfolié
2017	Zhao <i>et al.</i> [39]	NiFe/WSe ₂ /NiFe	-1.1 %	-7.4 %	Exfolié
2017	Xu <i>et al.</i> [40]	NiFe/BP/NiFe	0.57 %	5 %	Exfolié
2017	Dankert <i>et al.</i> [34]	NiFe/Al ₂ O ₃ /MoS ₂ /Co	2 %	10 %	Transfert par voie humide

2018	Khan <i>et al.</i> [35]	NiFe/ 1L-MoS₂ /Co	1.1 %	7.4 %	Exfolié
		NiFe/ 2L-MoS₂ /Co	1.7 %	9.2 %	
		NiFe/ 3L-MoS₂ /Co	2.2 %	10.4 %	
		NiFe/ FL-MoS₂ /Co	3.3 %	12.7 %	
2019	Galbiati <i>et al.</i> [38]	NiFe/ 9L-MoS₂ /Co	5 %	15.6 %	Exfolié in-situ

Tableau 3 : Tableau reprenant les différentes études sur des MTJs à base de semi-conducteurs avant le début de cette thèse.

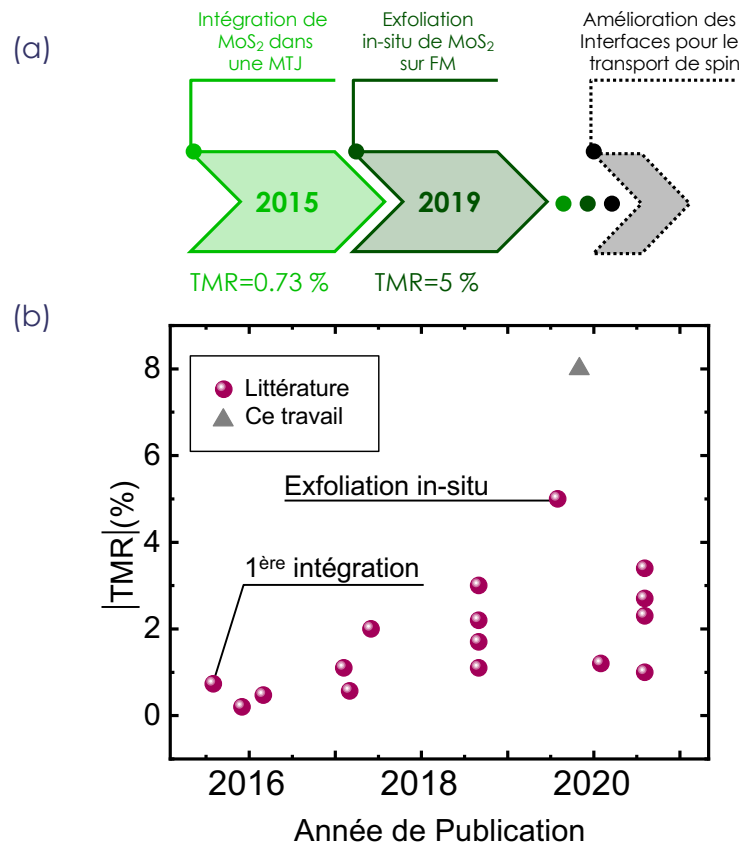


Figure 3-25 : Résumé de l'état de l'art pour les MTJs à base de 2D semi-conducteurs : (a) Frise chronologique reprenant les grands points d'intégration des 2D semi-conducteurs. (b) Schéma montrant la littérature des TMR obtenues pour des MTJs à base de 2D semi-conducteurs en fonction des années de publication (en gris les travaux du chapitre 5).

Références du Chapitre 3 :

- [1] V. M. Karpan *et al.*, "Graphite and graphene as perfect spin filters," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 176602, Oct. 2007.
- [2] T. M. G. Mohiuddin, E. Hill, D. Elias, A. Zhukov, K. Novoselov, and A. Geim, "Graphene in multilayered CPP spin valves," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 44, no. 11 PART 2, pp. 2624–2627, Nov. 2008.
- [3] P. Blake *et al.*, "Making graphene visible," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 6, p. 063124, Aug. 2007.
- [4] T. Banerjee, W. G. Van Der Wiel, and R. Jansen, "Spin injection and perpendicular spin transport in graphite nanostructures," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 21, pp. 1–6, 2010.
- [5] E. Cobas, A. L. Friedman, O. M. J. Van'T Erve, J. T. Robinson, and B. T. Jonker, "Graphene as a tunnel barrier: Graphene-based magnetic tunnel junctions," *Nano Lett.*, vol. 12, pp. 3000–3004, 2012.
- [6] J. H. Park and H. J. Lee, "Out-of-plane magnetoresistance in ferromagnet/graphene/ferromagnet spin-valve junctions," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 89, no. 16, pp. 1–7, 2014.
- [7] W. Li, L. Xue, H. D. Abruña, and D. C. Ralph, "Magnetic tunnel junctions with single-layer-graphene tunnel barriers," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 89, no. 18, pp. 1–5, 2014.
- [8] F. Li, T. Li, and X. Guo, "Vertical graphene spin valves based on La₂/3Sr 1/3MnO₃ electrodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 2, pp. 1187–1192, 2014.
- [9] B. Dlubak *et al.*, "Graphene-Passivated Nickel as an Oxidation-Resistant Electrode for Spintronics," *ACS Nano*, vol. 6, no. 12, pp. 10930–10934, Dec. 2012.
- [10] M. B. Martin *et al.*, "Sub-nanometer atomic layer deposition for spintronics in magnetic tunnel junctions based on graphene spin-filtering membranes," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 7890–7895, 2014.
- [11] M. B. Martin *et al.*, "Protecting nickel with graphene spin-filtering membranes: A single layer is enough," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, p. 012408, 2015.
- [12] M. Z. Iqbal, M. W. Iqbal, J. H. Lee, Y. S. Kim, S. H. Chun, and J. Eom, "Spin valve effect of NiFe/graphene/NiFe junctions," *Nano Res.*, vol. 6, pp. 373–380, 2013.
- [13] J. J. Chen *et al.*, "Layer-by-layer assembly of vertically conducting graphene devices," *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1921–1927, 2013.
- [14] J. Meng, J. J. Chen, Y. Yan, D. P. Yu, and Z. M. Liao, "Vertical graphene spin valve with Ohmic contacts," *Nanoscale*, vol. 5, no. 19, pp. 8894–8898, 2013.
- [15] A. K. Singh and J. Eom, "Negative magnetoresistance in a vertical single-layer graphene spin valve at room temperature," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 4, pp. 2493–2496, 2014.
- [16] F. Godel, M. Venkata Kamalakar, B. Doudin, Y. Henry, D. Halley, and J. F. Dayen, "Voltage-controlled inversion of tunnel magnetoresistance in epitaxial nickel/graphene/MgO/cobalt junctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 15, p. 152407, 2014.
- [17] M. Z. Iqbal, M. W. Iqbal, X. Jin, C. Hwang, and J. Eom, "Interlayer dependent polarity of magnetoresistance in graphene spin valves," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 2, pp. 298–302, 2015.
- [18] S. Entani, H. Naramoto, and S. Sakai, "Magnetotransport properties of a few-layer

- graphene-ferromagnetic metal junctions in vertical spin valve devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 117, no. 17, p. 17A334, Apr. 2015.
- [19] S. Entani *et al.*, "Magnetoresistance effect in Fe₂₀Ni₈₀/graphene/Fe₂₀Ni₈₀ vertical spin valves," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, no. 8, 2016.
- [20] M. Z. Iqbal, S. Siddique, G. Hussain, and M. W. Iqbal, "Room temperature spin valve effect in the NiFe/Gr-hBN/Co magnetic tunnel junction," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 37, pp. 8711–8715, 2016.
- [21] E. D. Cobas *et al.*, "Room-Temperature Spin Filtering in Metallic Ferromagnet-Multilayer Graphene-Ferromagnet Junctions," *ACS Nano*, vol. 10, no. 11, pp. 10357–10365, 2016.
- [22] M. Z. Iqbal, G. Hussain, S. Siddique, M. W. Iqbal, G. Murtaza, and S. M. Ramay, "Interlayer quality dependent graphene spin valve," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 422, pp. 322–327, Jan. 2017.
- [23] P. U. Asshoff *et al.*, "Magnetoresistance of vertical Co-graphene-NiFe junctions controlled by charge transfer and proximity-induced spin splitting in graphene," *2D Mater.*, vol. 4, p. 031004, 2017.
- [24] M. Z. Iqbal, G. Hussain, S. Siddique, and M. W. Iqbal, "Enhanced magnetoresistance in graphene spin valve," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 429, pp. 330–333, May 2017.
- [25] M. Z. Iqbal, G. Hussain, S. Siddique, and M. W. Iqbal, "Interlayer reliant magnetotransport in graphene spin valve," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 441, pp. 39–42, Nov. 2017.
- [26] A. Dankert, M. Venkata Kamalakar, A. Wajid, R. S. Patel, and S. P. Dash, "Tunnel magnetoresistance with atomically thin two-dimensional hexagonal boron nitride barriers," *Nano Res.* 2014 84, vol. 8, no. 4, pp. 1357–1364, Nov. 2014.
- [27] S. Caneva *et al.*, "Nucleation Control for Large, Single Crystalline Domains of Monolayer Hexagonal Boron Nitride via Si-Doped Fe Catalysts," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 3, pp. 1867–1875, Mar. 2015.
- [28] M. Piquemal-Banci *et al.*, "Magnetic tunnel junctions with monolayer hexagonal boron nitride tunnel barriers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, p. 102404, 2016.
- [29] M. Piquemal-Banci *et al.*, "Insulator-to-Metallic Spin-Filtering in 2D-Magnetic Tunnel Junctions Based on Hexagonal Boron Nitride," *ACS Nano*, vol. 12, pp. 4712–4718, 2018.
- [30] P. U. Asshoff *et al.*, "Magnetoresistance in Co-hBN-NiFe Tunnel Junctions Enhanced by Resonant Tunneling through Single Defects in Ultrathin hBN Barriers," *Nano Lett.*, vol. 18, no. 11, pp. 6954–6960, Nov. 2018.
- [31] P. Brus, "Stabilisation grande surface de semi-conducteurs bidimensionnels pour une intégration dans des composants discrets," <http://www.theses.fr>, Jun. 2021.
- [32] W. Wang *et al.*, "Spin-Valve Effect in NiFe/MoS₂/NiFe Junctions," *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 5261–5267, 2015.
- [33] H. C. Wu *et al.*, "Spin-dependent transport properties of Fe₃O₄/MoS₂/Fe₃O₄ junctions," *Sci. Rep.*, vol. 5, 2015.
- [34] A. Dankert *et al.*, "Spin-Polarized Tunneling through Chemical Vapor Deposited Multilayer Molybdenum Disulfide," *ACS Nano*, vol. 11, pp. 6389–6395, Jun. 2017.
- [35] M. F. Khan, H. Kim, G. Nazir, S. Jung, and J. Eom, "Layer dependent magnetoresistance of vertical MoS₂ magnetic tunnel junctions," *Nanoscale*, vol. 10, no. 35, pp. 16703–16710, Sep. 2018.
- [36] M. Z. Iqbal, M. W. Iqbal, S. Siddique, M. F. Khan, and S. M. Ramay, "Room

- temperature spin valve effect in NiFe/WS₂/Co junctions," *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 2–7, 2016.
- [37] M. Galbiati *et al.*, "A Local Study of the Transport Mechanisms in MoS₂ Layers for Magnetic Tunnel Junctions," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, pp. 30017–30021, 2018.
- [38] M. Galbiati *et al.*, "Path to Overcome Material and Fundamental Obstacles in Spin Valves Based on MoS₂ and Other Transition-Metal Dichalcogenides," *Phys. Rev. Appl.*, vol. 12, p. 044022, Oct. 2019.
- [39] K. Zhao *et al.*, "Magnetic transport property of NiFe/WSe₂/NiFe spin valve structure," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 432, pp. 10–13, Jun. 2017.
- [40] L. Xu *et al.*, "Magnetoresistance Effect in NiFe/BP/NiFe Vertical Spin Valve Devices," *Adv. Condens. Matter Phys.*, vol. 2017, 2017.

Partie B : Résultats

Chapitre 4 : Fabrication

Dans ce chapitre, nous allons voir les différents dispositifs que nous étudierons dans ces travaux de thèse et nous en décrivons les différentes étapes de fabrication. Il s'agit d'intégrer des matériaux 2Ds (graphène et WS_2) dans des MTJs. Les méthodes de fabrication mises en œuvre ont été développées pour préserver les interfaces des FMs qui, comme montré dans le chapitre précédent, sont fondamentales pour le transport de spin. On décrit étape par étape la mise en œuvre de telles jonctions en commençant par l'électrode du bas, puis la barrière tunnel, ensuite nous verrons comment nous intégrons les matériaux 2Ds dans cette architecture, enfin nous détaillerons comment réaliser l'électrode supérieure.

4.1 Vue d'ensemble des dispositifs étudiés

Nous commençons par donner un aperçu des différents dispositifs présentés dans ces travaux de thèse. Nous les divisons en trois grandes sections que nous schématisons en [Figure 4-1](#):

- MTJs avec le 2D à l'interface FM/Barrière tunnel :

Dans cette géométrie on se place dans le cas d'une MTJ classique dont on modifie simplement une des interfaces en y insérant un matériau 2D ([Figure 4-1 a](#)).

- Vannes de spin avec le 2D directement entre les deux FMs :

Aucune barrière tunnel classique n'est utilisée dans ces dispositifs, seul le 2D sépare les électrodes FMs ([Figure 4-1 b](#)).

- MTJs dont une électrode est constituée de 2D en contact avec un FM isolant :

Avec cette géométrie, le 2D, en proximité avec le FM isolant, pourrait directement jouer le rôle d'électrode polarisée en spin ([Figure 4-1 c](#)).

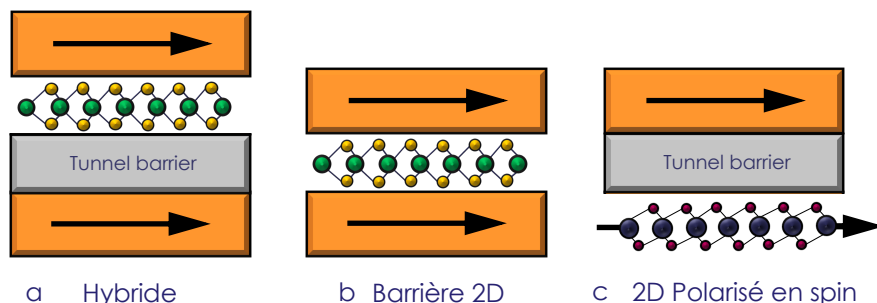


Figure 4-1 : Différents types de vannes de spin à base de matériaux 2D fabriqués au cours de cette thèse. Le matériau 2D est intégré (a) entre les deux FMs, (b) à l'interface FM/barrière tunnel. (c) Le matériau 2D est utilisé directement comme électrode polarisée en spin.

Pour réaliser ces dispositifs, nous utilisons trois type de procédés décrits en [Figure 4-2](#). Chaque procédé a été développé en fonction de la source de matériau 2D à intégrer dans la MTJ (2D continu ou discontinu) et en fonction du type de dispositif à réaliser, avec comme problématique centrale de conserver la qualité des interfaces. Dans ce chapitre nous revenons sur les différentes étapes de ces procédés.

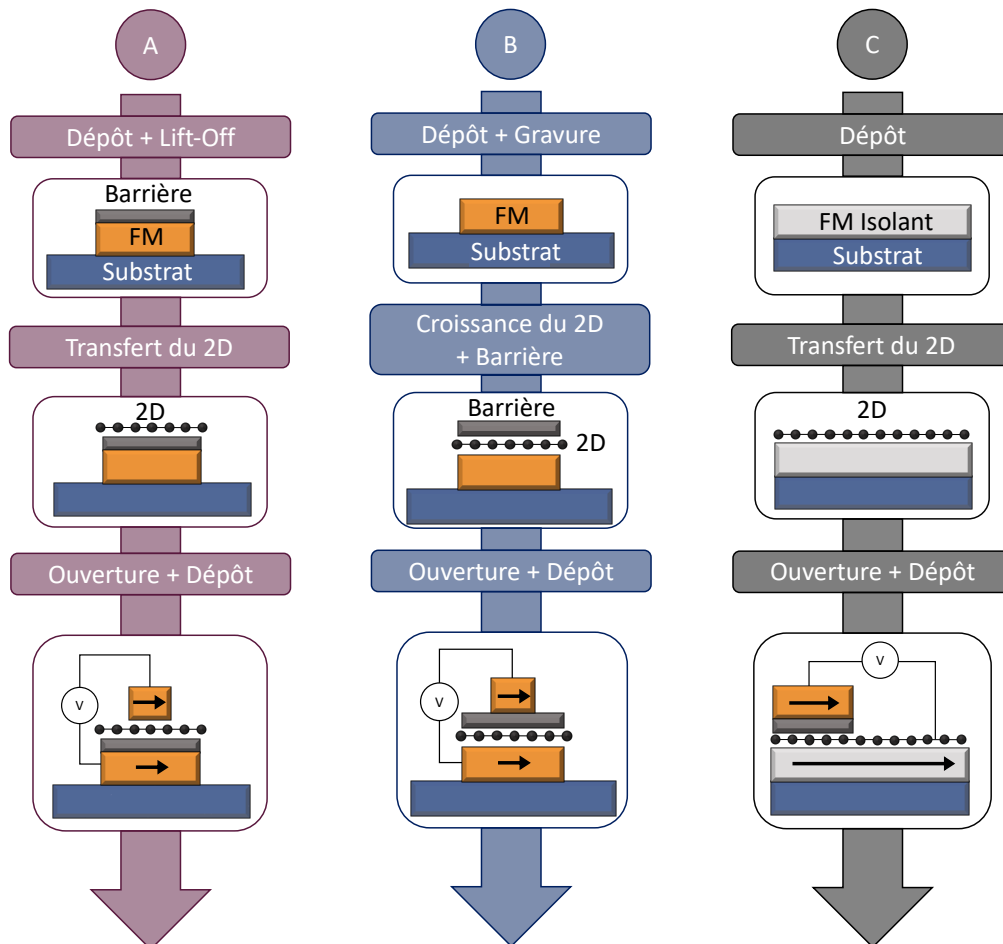


Figure 4-2 : Schéma des différents procédés utilisés pour fabriquer les dispositifs à base de matériaux 2Ds montrés dans cette thèse.

4.2 Définition de l'électrode inférieure

L'électrode inférieure des dispositifs présentés dans ce manuscrit est définie par pulvérisation cathodique. Le principe est montré en [Figure 4-3](#). Un substrat est placé sur un porte échantillon que l'on insère dans une enceinte sous vide (10^{-8} mbar) par un sas à l'aide d'un manipulateur. Un gaz d'argon est envoyé dans la chambre qui atteint une pression d'environ 10^{-3} mbar. L'échantillon fait face à une cible FM source et une différence de potentiel est appliquée entre celle-ci et l'échantillon. Au-dessus d'une certaine tension seuil (de l'ordre de la centaine de volts), un plasma d'Ar se crée entre l'échantillon (anode) et la source (cathode). Ce plasma est dirigé vers la source et la pulvérise engendrant l'émission d'atomes énergétiques dont une partie se dépose sur l'échantillon sous forme de film mince.

Même si, habituellement, cette méthode permet la production de films poly-cristallins, nous l'utilisons également pour faire croître des films de nickel mono-cristallins. Pour cela on fait croître 80 nm de nickel sur un substrat de saphir mono-cristallin (0001) par pulvérisation cathodique en faisant chauffer le substrat à 600°C, permettant la cristallisation du FM en Ni(111) [1].

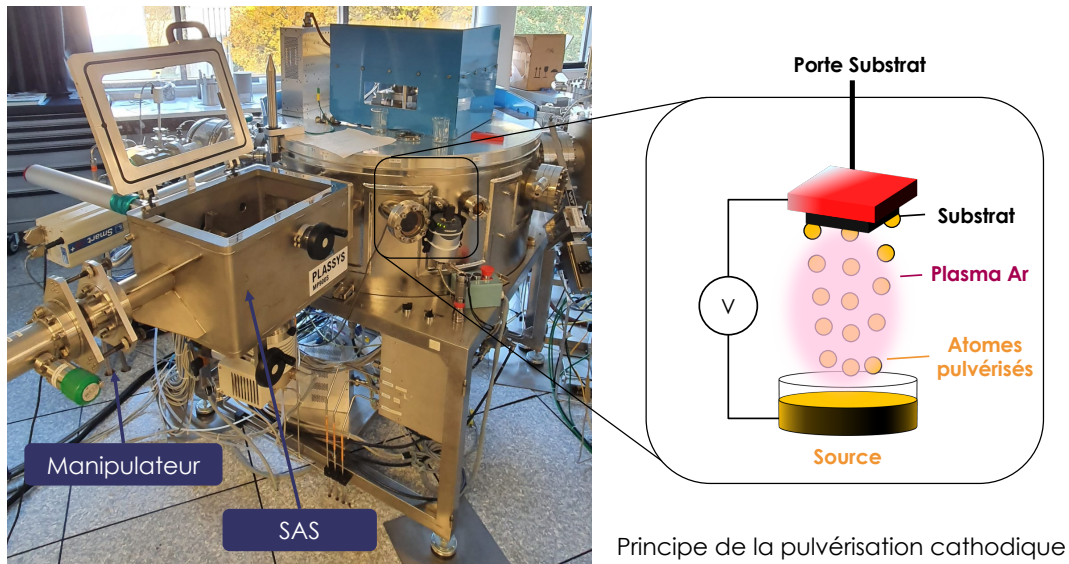


Figure 4-3 : La pulvérisation cathodique. Photographie de notre enceinte de pulvérisation cathodique et schéma de principe.

Nous couplons la pulvérisation à une étape de lithographie laser pour définir l'électrode inférieure, correspondant à la première étape des procédés de fabrication décrits en [Figure 4-2](#). Pour cela j'utilise une résine optique (SPR 700 1.0, ARU-40-60 ou UV III en fonction des besoins). Je couvre l'échantillon de résine par spin-coating et recuit la résine. Après avoir dessiné le masque optique par un logiciel dédié (KLayout), j'expose la résine à un laser UV reproduisant le motif dessiné. La résine exposée est retirée dans un développeur basique (MF 319 ou CD26). Des tests de dose sont systématiquement réalisés avant l'insolation des échantillons : on fait varier la puissance du laser et sa vitesse de balayage pour trouver les paramètres menant à la meilleure définition des motifs possible. Dans le cas du Procédé A, la résine sert à définir les électrodes inférieures après le dépôt par pulvérisation et retrait de la résine dans l'acétone (lift-off). Dans le Procédé B, la résine sert de masque pour graver le FM sous-jacent.

4.3 Dépôt de la barrière tunnel

Dans nos dispositifs, nous réalisons deux types de barrières tunnel. Dans le cas du procédé A, on utilise la technique de la pulvérisation cathodique (décrite dans la section précédente) pour déposer un film de 6 Å d'Al sur notre échantillon d'intérêt. Celui-ci est ensuite placé à une atmosphère d'oxygène contrôlée de 50 mbar qui va oxyder l'Al et former une couche d' Al_2O_3 d'1 nm d'épaisseur.

Pour les procédés B et C, la barrière tunnel est déposée par la technique de dépôt par couche atomique (ALD) dont on montre l'enceinte de déposition en [Figure 4-4](#). Pour cela, l'échantillon est déposé dans une chambre de dépôt ALD sous vide, puis une succession d'expositions de gaz d'O₃ (ozone) et de gaz précurseurs vont mener à la croissance d'une couche d'oxyde. Avec cette méthode nous déposons des barrières d'Al₂O₃ et de MgO dont les précurseurs respectifs sont Al₂(CH₃)₆ (TMA) et Mg(EtCp)₂. L'exposition à l'O₃, engendre l'adsorption des atomes d'oxygène à la surface du graphène auxquels les atomes d'Al, dans un cas, et de Mg, dans l'autre, cas se lient. Ainsi ce processus est autolimitant : la croissance de l'oxyde n'est possible que grâce à la réaction du précurseur métallique permise par l'O₃. Chaque cycle donne lieu à la croissance d'environ une couche atomique (1Å) d'oxyde.

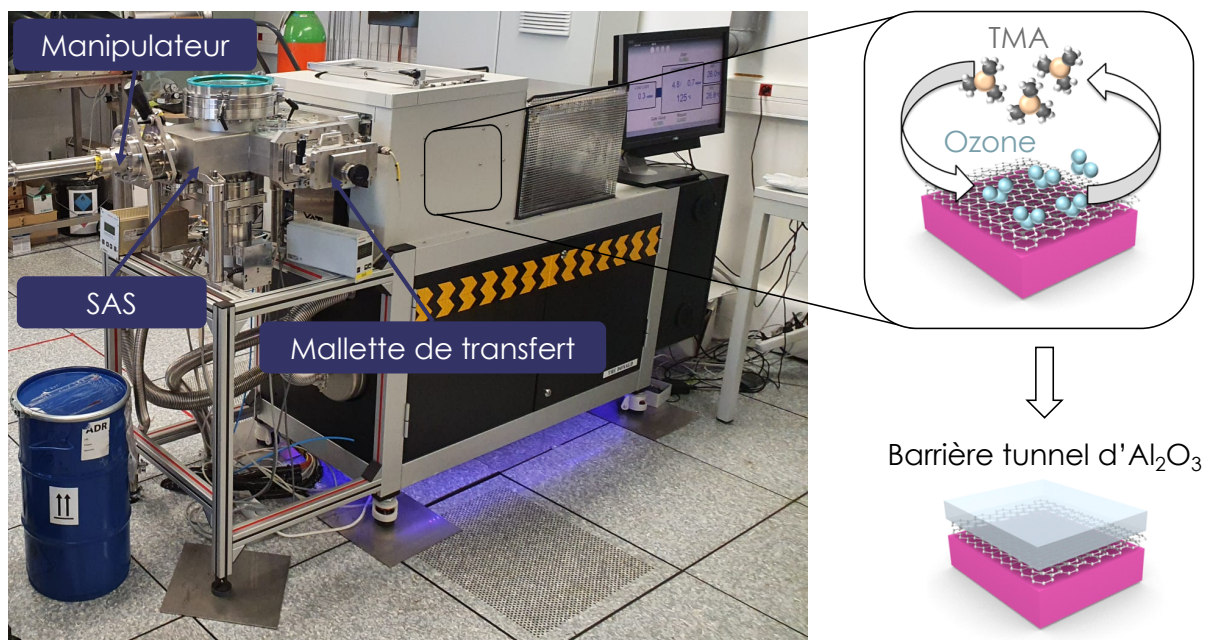


Figure 4-4 : Atomic Layer Deposition (ALD). Photo de l'enceinte ALD développée dans notre laboratoire et illustration du dépôt. Une mallette de transfert est connectée au SAS pour permettre d'y transférer des matériaux sensibles (FM, certains 2Ds,...) depuis la boîte à gants donc préservant les échantillons dans une atmosphère contrôlée.

La croissance ALD directement sur les matériaux 2Ds n'est pas facile. En effet, si on prend l'exemple du graphène avec ses liaisons sp^2 dans le plan (Chapitre 2), une croissance ALD mouille mal sur sa surface. On peut tirer avantage de cette propriété pour faire croître une barrière discontinue avec des trous de l'ordre du nanomètre : soit en limitant l'exposition du graphène à l'ozone, soit en réduisant le nombre de cycles précurseur/O₃. Ceci permet de faire des contacts métalliques à surface ultra-réduites. Par conséquent, dans nos dispositifs, nous utilisons des croissances ALD donnant des barrières continues/tunnel d'une part et discontinues/métallique d'autre part.

4.4 Source de matériaux 2Ds

4.4.1 Transfert

Une des méthodes que nous utilisons (dans le cas des procédés A et C) pour intégrer les matériaux 2Ds dans nos MTJs consiste à les transférer depuis leur substrat de croissance vers notre substrat d'intérêt. De cette façon la croissance des matériaux 2Ds peut être optimisée sur un substrat particulier pour ensuite être transféré sur n'importe quel autre type de substrat. Pour réaliser les dispositifs à base de matériaux 2Ds transférés, nous utilisons deux types de sources de matériaux 2Ds : une de WS_2 et l'autre de graphène dont nous montrons des images optiques en Figure 4-5.

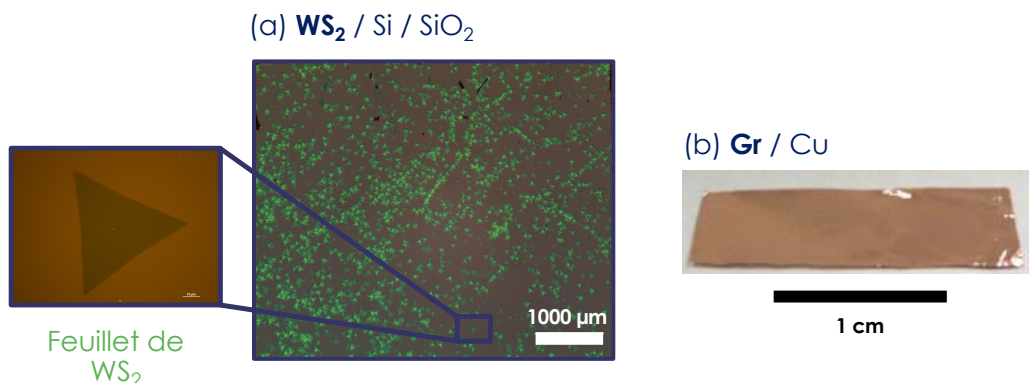


Figure 4-5 : Matériaux 2Ds-CVD à l'origine de nos dispositifs. (a) Image optique de feuillets de WS_2 obtenus par CVD sur un substrat de Si/SiO₂. (b) Image optique d'un film de graphène obtenu par CVD sur un substrat de Cu.

WS₂-CVD:

Le WS_2 provient d'une collaboration initiée au cours de cette thèse avec l'Imperial College. Il est obtenu par CVD sur des substrats de Si/SiO₂ selon la méthode décrite dans la référence [2]. Il se présente sous la forme de feuillets triangulaires d'environ 50 μm de largeur et un exemple d'échantillon est montré en Figure 4-5 a. Pour transférer le WS_2 du substrat d'origine à notre électrode inférieurement précédemment obtenue, nous utilisons un transfert par voie chimique développé dans la référence [2] (Figure 4-6). Une couche de résine (PMMA) est déposée sur le substrat initial, qui est ensuite placé à la surface d'une solution basique de KOH. La solution vient graver la couche de SiO₂ laissant les feuillets de WS_2 recouverts par la résine à la surface du bain de KOH. L'empilement WS_2 /PMMA est transféré à la surface d'un bain d'eau pour arrêter la réaction, puis littéralement pêché avec le substrat cible (qui ici est une électrode FM/oxyde sous forme de grille). Le tout est recuit à 70°C pendant 10 minutes pour favoriser l'adhésion des feuillets sur la surface. Finalement, la couche de résine est retirée avec de l'acétone et nous obtenons l'empilement Co/Al₂O₃/WS₂.

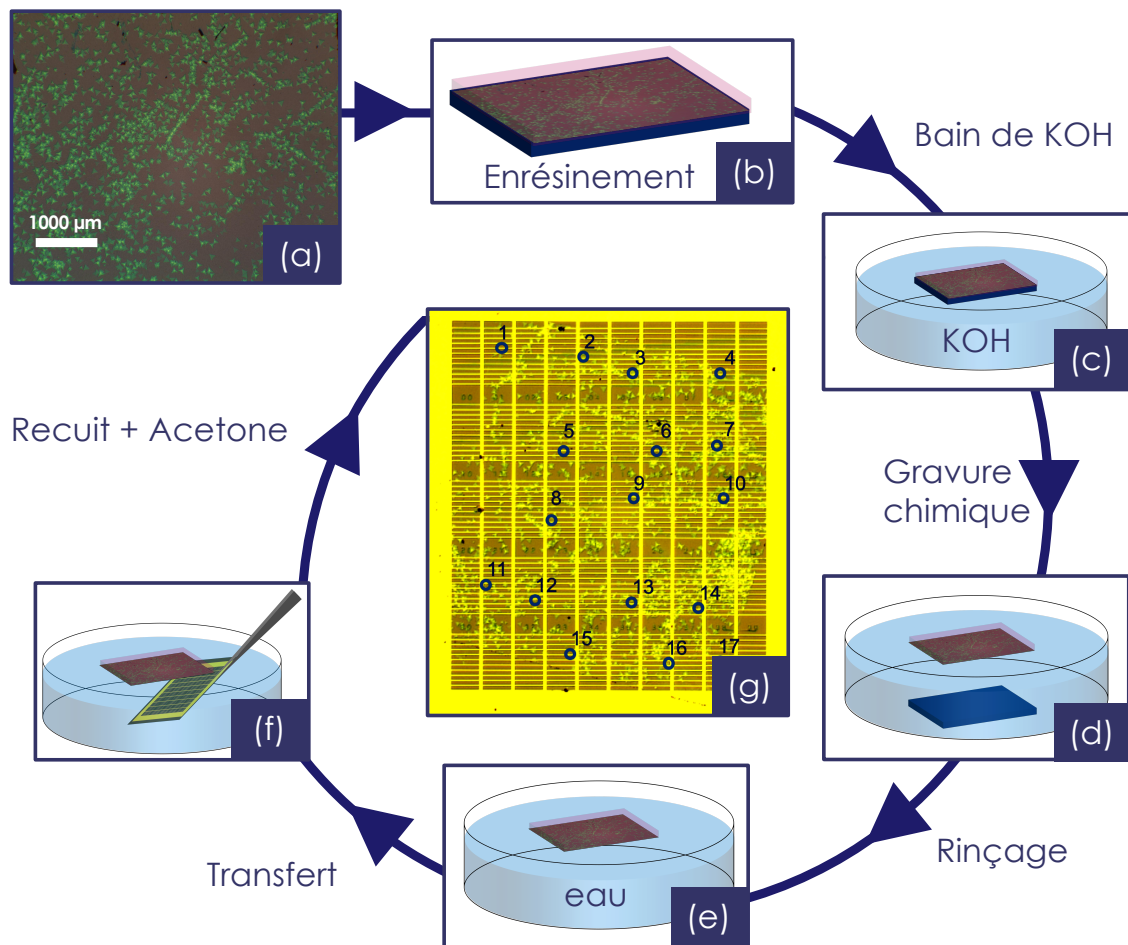


Figure 4-6 : Transfert de WS_2 de son substrat d'origine au substrat d'intérêt. (a) Image optique du substrat d'origine WS_2 obtenu par CVD sur Si/SiO_2 . Un feuillet de WS_2 est montré avec un grossissement plus important. (b) Une couche de résine PMMA est déposée sur le substrat. (c) L'empilement $Si/SiO_2/WS_2/PMMA$ est déposé à la surface d'une solution basique de KOH. (d) La couche de SiO_2 est gravée chimiquement par la solution de KOH et le Si se sépare de l'empilement laissant la couche $WS_2/PMMA$ flotter à la surface. (e) L'empilement est transféré à la surface d'un bain d'eau. (f) Ce dernier est pêché avec l'électrode inférieure précédemment fabriquée. (g) Image optique du résultat final : les feuillets de WS_2 sont transférés sur l'électrode inférieure.

Graphène- CVD :

Le graphène dont nous disposons pour ce type de transfert a été obtenu par nos collaborateurs de l'Université de Cambridge. Il s'agit de films continus de graphène de la taille du substrat (centimétrique) qu'ils obtiennent par CVD sur un substrat de cuivre [3] dont montrons un exemple en [Figure 4-5 b](#). La méthode de transfert pour ces échantillons est quasiment identique à celle pour le WS_2 sauf que le graphène étant sur du cuivre, la solution utilisée pour le graver est acide (et non basique comme pour la gravure de SiO_2) et il s'agit d'ammonium persulfate (APS).

4.4.2 CVD directe

Une autre méthode d'intégration de matériaux 2Ds que nous utilisons est la croissance directe sur FM (procédé B). Les échantillons sont produits par nos collaborateurs de l'Université de

Cambridge pour les premiers utilisés dans cette thèse et, plus récemment, nous avons commencé à produire nos propres échantillons dans notre laboratoire. On utilise notre enceinte de croissance JCVD réalisée d'après nos besoins par la société Moorefield au cours de cette thèse (Figure 4-7). Pour réaliser la croissance, on place l'échantillon dans une enceinte à une pression de base de 5×10^{-7} mbar. L'échantillon est ensuite chauffé à 600°C en montant de $300^\circ\text{C}/\text{min}$ dans une atmosphère de 1 mbar d' H_2 . S'en suit un recuit de 15 min à la même température sous atmosphère d' H_2 , ce qui permet aux atomes d'hydrogène de se lier aux éventuels atomes d'oxygène liés au nickel suite à son exposition à l'air, permettant sa réduction. Le gaz est ensuite retiré de la chambre l'échantillon est exposé à une pression de 10^{-5} mbar de C_2H_2 ou de C_2H_4 à 600°C . Les atomes des précurseurs vont se dissocier à la surface du nickel chaud (pyrolyse) puis les atomes de carbone vont se faire adsorber en sa surface. L'échantillon est ensuite refroidit sous vide à environ $100^\circ\text{C}/\text{min}$ et on obtient alors des électrodes Ni/Gr dont plus de détail de croissance sont donnés dans les références [4][5][1][6][7]. On insiste à nouveau sur le fait que le protocole développé vise à protéger le Ni de l'oxydation puisque une seule couche de graphène suffit à le passiver comme montré dans [8] et discuté dans le chapitre précédent.

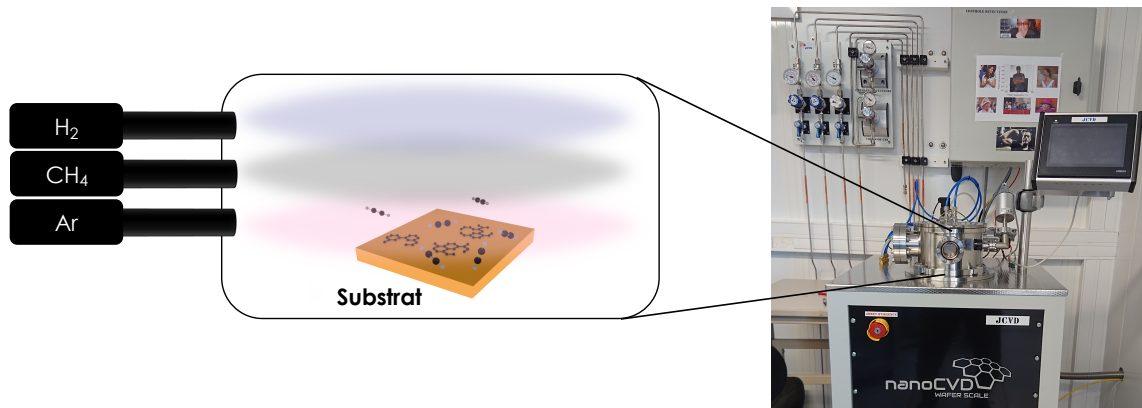


Figure 4-7 : Croissance CVD du graphène. À gauche schéma de principe de la CVD. À droite notre enceinte de CVD.

4.5 Électrode supérieure

4.5.1 Films 2D discontinus : un contact sur-mesure

Électrode supérieure du procédé A :

Nous commençons par décrire la fabrication pour le cas de structures à base de 2Ds discontinus (WS_2) qui sera différente de la fabrication à base de films continus (graphène). À ce stade le matériau 2D a été transféré sur l'électrode inférieure qui est une couche FM/Oxyde sous forme de grille (l'utilité de cette géométrie sera décrite au Chapitre 5). Nous souhaitons maintenant déposer l'électrode supérieure au-dessus du matériau 2D. Pour cela, l'échantillon est recouvert avec de la résine dans laquelle nous ouvrons des trous d'environ $1\mu\text{m}^2$ par lithographie laser au-dessus des feuillets d'intérêts. Cette étape est réalisée sur-mesure puisque la position des ouvertures va dépendre de la position des feuillets. Ces ouvertures sont couvertes par une couche FM (dizaine de nm) puis de 80 nm d'au déposés par évaporation (Figure 4-8). Ce procédé de dépôt, correspondant à une méthode de déposition

douce qui évite d'endommager le matériau, a précédemment démontré d'excellents résultats sur l'intégration de matériaux 2D dans des dispositifs spintronique [9][10]. À cette étape, toutes les jonctions d'un même échantillon sont court-circuitées par le film de Co/Au qui est déposé sur l'intégralité du matériau. Pour séparer les jonctions, on place une goutte d'époxy conductrice au-dessus de chaque jonction, puis on va exposer l'échantillon à un plasma d'argon : celui-ci va graver la couche FM/Au entre les jonctions, et les gouttes d'Époxy agissent comme masque de gravure et laisse les jonctions qu'elles recouvrent intactes. Elles sont individuellement connectées à une puce de mesure qui est finalement branchée sur notre canne de mesure, puis insérée dans notre cryostat.

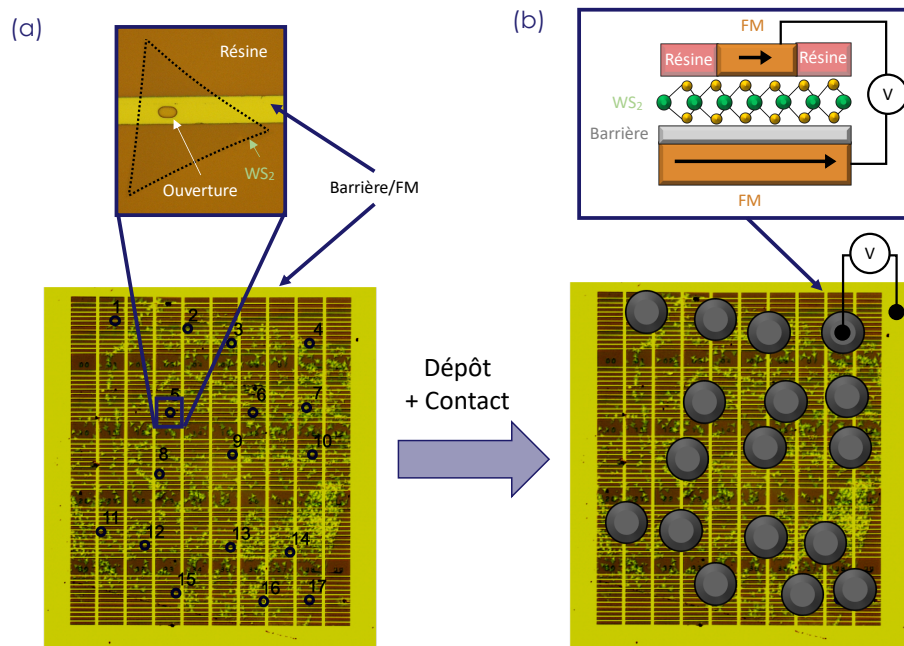


Figure 4-8 : Définition de l'électrode supérieure pour les matériaux 2Ds discontinus. (a) Une étape de lithographie est réalisée pour ouvrir des trous au-dessus des matériaux 2Ds, eux-mêmes sur l'électrode inférieure. Encadré : Zoom sur un feuillet avec une ouverture par-dessus. (b) Après un dépôt de FM/Au par évaporation, des gouttes d'époxy sont déposées sur toutes les ouvertures réalisées et servent de masques lors de la gravure qui permet d'isoler les jonctions électriquement. Le contact électrique est pris entre la goutte d'epoxy et l'électrode inférieure. Encadré : schéma en coupe du dispositif final FM/Oxyde/WS₂/FM.

4.5.2 Films 2Ds continus : lithographie grande surface

Le procédé de fabrication d'électrode supérieure décrit ici, concerne les échantillons à base de graphène continu (CVD/transféré ou CVD directe).

Électrode supérieure du procédé B :

L'électrode inférieure (qui est définie sous forme de barreaux) est recouverte par du graphène grâce à sa croissance par CVD directe. La croissance du graphène se produit uniquement sur les barreaux FM (catalyseurs), ainsi les électrodes inférieures sont électriquement indépendantes. Pour définir les jonctions, une couche de résine est appliquée sur l'échantillon, et des trous d'une dizaine de microns carrés sont ouverts à une des extrémités des électrodes FM/Gr et l'autre extrémité des barreaux (là où sont les pads) est complètement ouverte pour permettre un câblage direct dans l'étape finale (Figure 4-9 a). On recouvre la

partie ouverte correspondant aux pads avec un masque qui va la protéger pour l'étape de dépôt suivante. L'électrode supérieure est ensuite évaporée au-dessus de l'échantillon (dans notre exemple il s'agit d'une barrière tunnel d'oxyde et d'une couche FM) puis recouverte de 80 nm d'or (Figure 4-9 b). Le contact électrique est ensuite pris entre le barreau FM inférieure et la couche FM/Au supérieure.

Ici les contacts n'ont pas à être réalisés sur-mesure comme dans le cas précédent (Section 4.5.1), puisque le graphène se trouve sur la totalité de l'électrode FM.

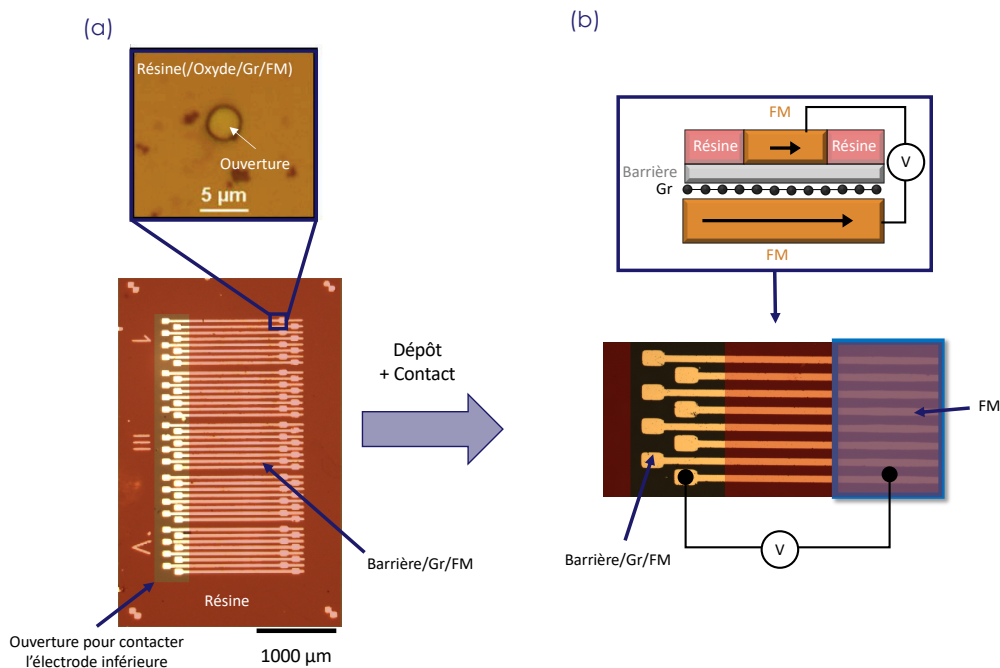


Figure 4-9 : Définition de l'électrode supérieure pour les matériaux 2Ds discontinus (procédé B). (a) De la résine recouvre tout l'échantillon et des trous ont été ouverts pour définir des jonctions d'un côté des barreaux de FM/Gr. De l'autre côté des barreaux, une ouverture est réalisée pour permettre un contact électrique. Encadré : Zoom sur un micro-trou ouvert sur le graphène. (b) Vue du dessus du dispositif final dont les jonctions précédemment ouvertes sont couvertes par l'électrode supérieure. Le courant est appliqué entre les barreaux de FM/Gr et l'électrode d'Or. (b) Schéma de la vue de côté du dispositif. Encadré : schéma en coupe du dispositif final FM/Gr/Oxyde/FM

Électrode supérieure du procédé C :

Du graphène CVD est transféré sur un FM isolant. Des rectangles de graphène sont définis par lithographie et gravure plasma pour isoler électriquement les électrodes de graphène. Des contacts d'or sont déposés sur le graphène avec une étape de lithographie et d'évaporation. Ces contacts permettent d'injecter le courant directement dans le matériau 2D. La définition de l'électrode supérieure se fait avec une étape supplémentaire de lithographie qui consiste à ouvrir des micro-trous sur le graphène (Figure 4-10 a). La jonction ainsi définie est recouverte avec une barrière (déposée par ALD ou par pulvérisation en fonction des cas) suivie d'une évaporation de Co et d'Or. Le contact électrique est réalisé entre les contacts d'or (indépendants électriquement les uns des autres) et le film FM/Au supérieur (Figure 4-10 b).

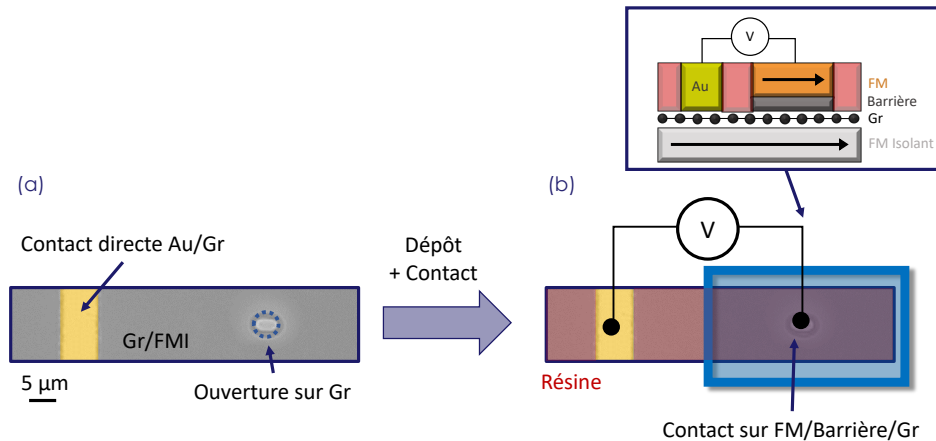


Figure 4-10 : Définition de l'électrode supérieure pour les matériaux 2Ds discontinus (procédé C). (a) Des trous sont ouverts dans de la résine par lithographie sur le graphène transféré sur un FM isolant. (b) Après dépôt de l'électrode supérieure (FM/Barrière) sur les micro-jonctions, un contact est pris entre cette couche et l'électrode d'or Encadré : schéma en coupe du dispositif final (FM Isolant/Gr/Barrière/FM).

4.5.3 Définition des jonctions par nano-indentation

La plupart des électrodes supérieures de nos dispositifs sont définies par lithographie laser. Mais certaines sont également obtenues par nano-indentation. Pour illustrer cette méthode, nous prenons l'exemple, de l'empilement FM/Gr/Oxyde. La technique de nano-indentation permet de définir un réseau périodique de jonctions au-dessus du matériau 2D (Figure 4-11 a). Ceci consiste à couvrir l'échantillon avec une résine utilisée pour les lithographies électroniques (CSAR). Puis une tension est appliquée entre une pointe AFM et l'échantillon. La résine est alors exposée à un champ électrique (comme lors d'une lithographie électronique). Elle est ensuite développée et seule les parties qui ont été soumises à un champ électrique vont partir définissant des nano-trous sur l'empilement FM/Gr/ Al_2O_3 . La taille nanométrique de la pointe AFM permet une application locale du champ électrique dans la résine, et permet l'obtention de trous de diamètre réduit (dans notre exemple environ 70 nm). On montre une image et une coupe AFM d'une jonction ouverte par nano-indentation en Figure 4-11 b. Un film FM couvert d'au est déposé par pulvérisation au-dessus comme dans le cas de jonctions définies par lithographie.

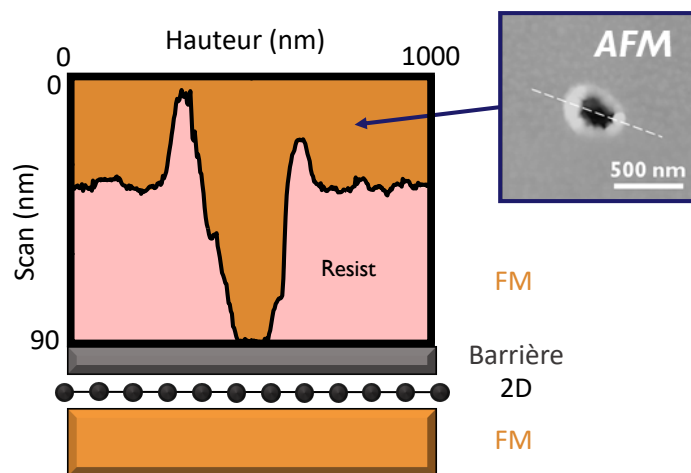


Figure 4-11 : Définition de jonctions par nano-indentation. Scan AFM d'une jonction définie par nano-indentation. Dans notre cas la jonction fait environ 70 nm au niveau de la barrière tunnel. Le scan est complétée par un schéma montrant l'empilement total GM/2D/Barrière/FM. Encadré : topographie XY de la jonction.

Résumé :

Ce chapitre est un recueil des différentes méthodes que nous avons utilisé afin d'intégrer du graphène et du WS_2 dans des MTJs. Les différentes étapes de fabrication ont été développées dans un soucis de préservation de la qualité des interfaces de nos dispositifs. Une attention particulière a été portée sur la passivation des FM inférieurs qui, comme on a pu le voir dans l'état de l'art, s'oxydent facilement, affectant significativement le transport de spin. Cette partie se veut générale dans les concepts de fabrication utilisés, et le détail des dispositifs étudiés sera donné dans les chapitres suivants dédiés aux résultats obtenus pendant cette thèse.

Références du Chapitre 4 :

- [1] R. S. Weatherup *et al.*, "Interdependency of Subsurface Carbon Distribution and Graphene–Catalyst Interaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 39, pp. 13698–13708, Sep. 2014.
- [2] F. Reale *et al.*, "High-Mobility and High-Optical Quality Atomically Thin WS₂," *Sci. Rep.*, vol. 7, pp. 1–10, 2017.
- [3] P. R. Kidambi *et al.*, "The parameter space of graphene chemical vapor deposition on polycrystalline Cu," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 42, pp. 22492–22501, Oct. 2012.
- [4] R. S. Weatherup *et al.*, "In Situ Characterization of Alloy Catalysts for Low-Temperature Graphene Growth," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 10, pp. 4154–4160, Oct. 2011.
- [5] R. S. Weatherup, B. Dlubak, and S. Hofmann, "Kinetic Control of Catalytic CVD for High-Quality Graphene at Low Temperatures," *ACS Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 9996–10003, Nov. 2012.
- [6] R. S. Weatherup *et al.*, "On the Mechanisms of Ni-Catalysed Graphene Chemical Vapour Deposition," *ChemPhysChem*, vol. 13, pp. 2544–2549, 2012.
- [7] L. L. Patera *et al.*, "In Situ Observations of the Atomistic Mechanisms of Ni Catalyzed Low Temperature Graphene Growth," *ACS Nano*, vol. 7, no. 9, pp. 7901–7912, Sep. 2013.
- [8] B. Dlubak *et al.*, "Graphene-Passivated Nickel as an Oxidation-Resistant Electrode for Spintronics," *ACS Nano*, vol. 6, no. 12, pp. 10930–10934, Dec. 2012.
- [9] S. Mzali *et al.*, "Stabilizing a graphene platform toward discrete components," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 109, p. 253110, Dec. 2016.
- [10] R. Galceran *et al.*, "Stabilizing ultra-thin black phosphorus with in-situ -grown 1 nm-Al₂O₃ barrier," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 111, p. 243101, Dec. 2017.

Chapitre 5 : Filtrage en spin par la structure de bande

Ce chapitre et le suivant sont une synthèse de travaux effectués au cours de cette thèse visant à identifier les propriétés de filtrage en spin du graphène et du WS₂. Pour cela, nous utilisons la configuration « hybride » de type FM/Oxyde/2D/FM montrée en Figure 5-1. Dans ce chapitre, nous portons une attention particulière sur l'impact de la variation de l'épaisseur des 2Ds sur le transport de spin à la fois dans le cas du WS₂ et celui du graphène une fois intégrés dans des MTJs. Les mesures de magnéto-transport réalisées dans ces travaux de thèse ont été obtenues avec le banc de mesure montré en Annexe A. Pour chaque étude nous dédions une partie à l'interprétation des résultats obtenus. Dans tous les cas, pour déterminer la polarisation en spin des interfaces de nos dispositifs, nous utilisons la géométrie analyseur/polariseur dont nous montrons le principe dans cette première partie.

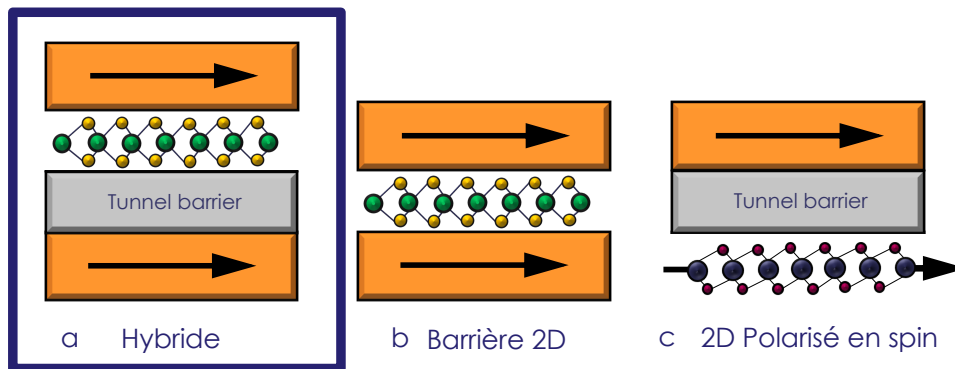


Figure 5-1 : Différents types de vannes de spin à base de matériaux 2D fabriqués au cours de cette thèse. Dans ce chapitre nous nous intéressons à la structure hybride FM/Oxyde/2D/FM.

5.1 Comment analyser la polarisation en spin d'une interface dans une MTJ ?

Nous allons voir comment utiliser une MTJ pour mesurer et analyser les courants de spin la traversant. Nous avons vu dans le Chapitre 2 que, dans une première approximation, le transport d'une MTJ peut être relié aux polarisations en spin de ses interfaces FM. Dans cette partie, nous allons voir comment il est possible d'extraire ces polarisations en spin expérimentalement en utilisant des mesures de magnéto-transport. De cette façon nous pourrions évaluer l'influence des matériaux 2Ds sur le transport de spin lorsqu'ils sont intégrés dans des MTJs.

La mesure de la résistance de ces jonctions nous permet d'avoir une information de la polarisation en spin d'une interface si on connaît celle de l'autre interface. En effet, le modèle de Jullière nous donne le lien entre la TMR et la polarisation en spin des FMs en contact avec la barrière tunnel par la relation :

$$TMR = \frac{2P_{ref}P_{inconnu}}{1 - P_{ref}P_{inconnu}}$$

Avec les conventions correspondant à celles de la Figure 5-2. On peut alors simplement obtenir l'expression de $P_{inconnu}$ en fonction de P_{ref} et de la TMR :

$$P_{inconnu} = \frac{TMR}{P_{ref}(2 + TMR)}$$

On voit qu'on peut déduire la polarisation en spin du polariseur $P_{inconnu}$ en utilisant un analyseur de polarisation en spin P_{ref} connue et en mesurant la TMR de la jonction.

Pour réaliser l'impact de la polarisation en spin sur les signaux de TMR on étudie deux cas de figure qui sont repris en Figure 5-2 : si $P_{inconnu}$ et P_{ref} ont le même signe, la TMR est alors positive et si les signes des polarisations en spin sont opposés, la TMR est négative. On comprend que le signe de la TMR est un indicateur expérimental important sur les polarisations en spin. Dans la suite du manuscrit nous utiliserons cette géométrie polariseur/analyseur afin de mesurer l'effet de l'ajout de matériaux 2Ds dans les MTJs.

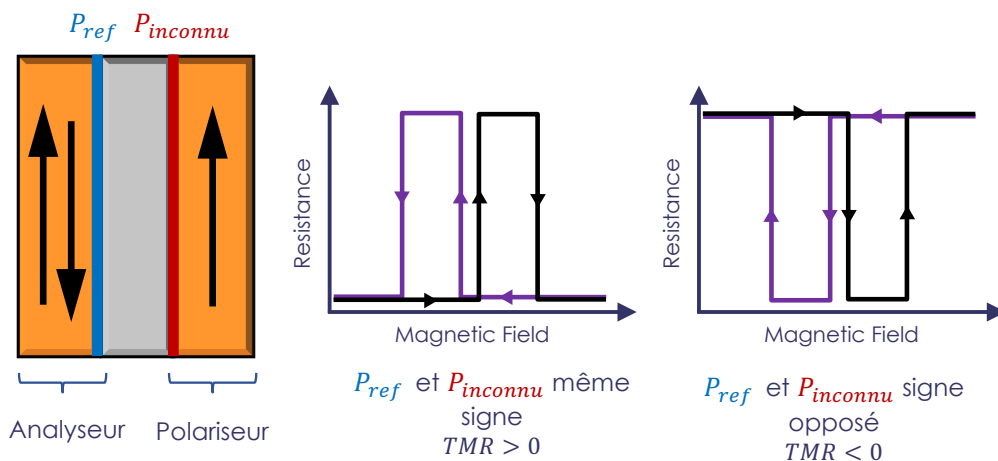


Figure 5-2 : Principe du Polariseur/Analyseur en spin. (a) MTJ usuelle dont les interfaces jouent le rôle de polariseurs en spin. (b) Cas où les deux interfaces montrent des polarisations en spin de même signe : le signal de TMR résultant est positif. (c) Cas où les deux interfaces montrent des polarisations en spins de signe opposé : le signal de TMR est négatif.

5.2 Les jonctions Ni(111)/Gr/Al₂O₃/Co

Dans la partie État de l'Art (Chapitre 3), nous avons vu que le graphène pourrait théoriquement être un excellent filtre en spin lorsqu'il est associé au nickel et certaines études ont commencé à mettre en évidence des effets qui vont dans ce sens. Aussi cette partie est dédiée à l'étude de l'influence du graphène sur le transport de spin d'une MTJ. Pour cela nous utilisons la structure: Ni/Gr/Al₂O₃/Co où l'électrode Al₂O₃/Co joue le rôle d'analyseur en spin.

Dans ces travaux nous utilisons une électrode de nickel monocristallin (111), là où les études précédentes se concentraient sur des électrodes polycristallines. Nous proposons dans un premier temps d'étudier le cas de jonctions à base de graphène monocouche, ensuite nous nous intéresserons aux résultats pour le cas multicouche, puis nous interpréterons les résultats obtenus.

5.2.1 Filtrage en spin de l'interface Ni(111)/1L-Gr

On étudie d'abord une jonction Ni(111)/1L-Gr/Al₂O₃/Co (Figure 5-3 a) dont la fabrication est réalisée par la technique de la croissance CVD directe du graphène sur le FM et la barrière tunnel est une couche d'1nm d'Al₂O₃, déposée par ALD (Chapitre 4, Sections 4.3 et 4.4.2). L'électrode Al₂O₃/Co nous sert d'analyseur en spin. On commence par caractériser électriquement la jonction en mesurant l'intensité la parcourant en fonction d'une tension appliquée à ses bornes. La courbe I(V) montrée en Figure 5-3 a est non-linéaire, ce qui correspond à un comportement typique d'une jonction tunnel, validant la continuité de la barrière d'1nm déposée par ALD. On réalise alors des mesures de résistance de cette même jonction en fonction d'un champ magnétique planaire dont nous montrons le résultat en Figure 5-3 b. On distingue alors un signal de TMR de -12%. Lors de cette mesure, il s'agissait de l'amplitude la plus grande concernant les MTJs à base de monocouche de graphène, validant le processus de fabrication développé. Pour trouver la polarisation en spin de l'interface Ni/Gr, $P_{Ni/Gr}$, on se sert de la géométrie polariseur/analyseur expliquée dans la section précédente (Section 5.1). La polarisation en spin de l'analyseur Al₂O₃/Co, évaluée dans des travaux antérieurs [1][2], est $P_{ref} = +32\%$. La mesure de la TMR nous permet alors d'en déduire $P_{Ni/Gr} = -20\%$. Par conséquent, ces travaux, montrent que l'interface Ni/Gr filtre des spins minoritaires, et la méthode utilisée permet d'obtenir une polarisation en spin supérieure à celles reportées jusqu'à lors pour une interface contenant du graphène monocouche [3].

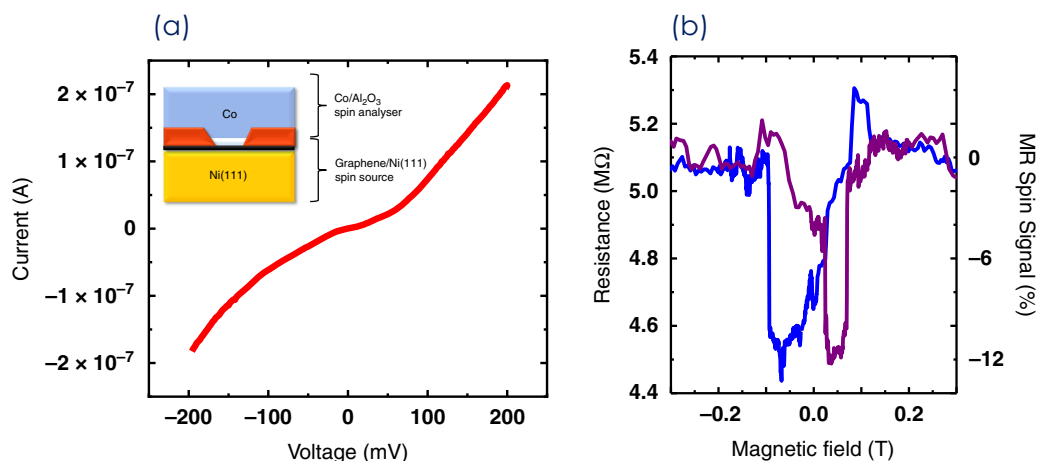


Figure 5-3 : Transport et magnéto-transport d'une jonction Ni(111)/1L-Gr/Al₂O₃-ALD/Co. (a) I(v) non-linéaire caractéristique d'un comportement tunnel prise à 2K. Encadré : Schéma en coupe de la jonction. (b) TMR de la jonction. À gauche l'axe correspondant à la résistance de la jonction. À droite l'axe correspondant à la $MR = (R_{AP} - R_P)/R_P$.

5.2.2 Filtrage en spin extrême de l'interface Ni(111)/ML-Gr

On s'intéresse maintenant au dispositif à base de graphène multicouche : Ni(111)/ML-Gr/Al₂O₃/Co. La caractérisation électrique typique d'une jonction est montrée en Figure 5-4. La conductance (la dérivé de l'intensité par rapport à la tension) est tracée en fonction de la tension et présente un gap caractéristique du graphène. Ce dernier est particulièrement étroit autour de zéro et le transport tunnel commence à s'établir autour de 60mV, ce qui correspond à l'énergie d'activation de modes de phonons permettant le transport à travers le graphène [4]. Cette mesure confirme la qualité de la barrière tunnel des dispositifs.

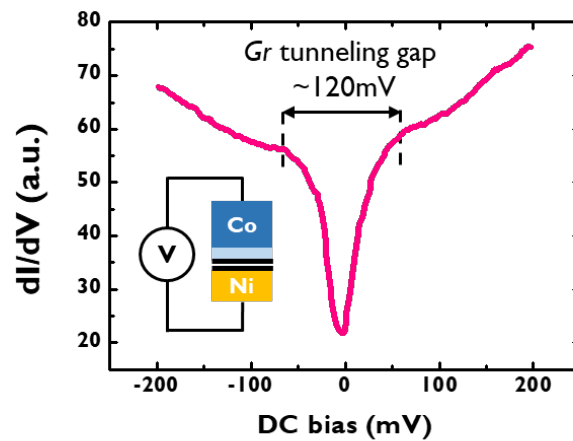


Figure 5-4 : Caractérisation électrique d'une jonction Ni(111)/ML-Gr/Al₂O₃/Co. Courbe $dI/dV(V)$ à 2K montrant le gap de phonon associé au graphène. Encadré : schéma en coupe de la jonction.

Les courbes de TMR typiques de ces jonctions sont montrées en Figure 5-5. Pour une tension de 5mV nous observons une grande TMR de -170%. Comme pour l'étude précédente on peut extraire la polarisation en spin de l'interface Ni/Gr-ML, $P_{Ni/ML-Gr}$ en utilisant le modèle de Jullière et on obtient $P_{Ni/Gr} = -98\%$. On étudie également la variation de la TMR en fonction du voltage appliqué. Le maximum de TMR est observé à -5mV et décroît pour des valeurs de tension supérieures en valeur absolue.

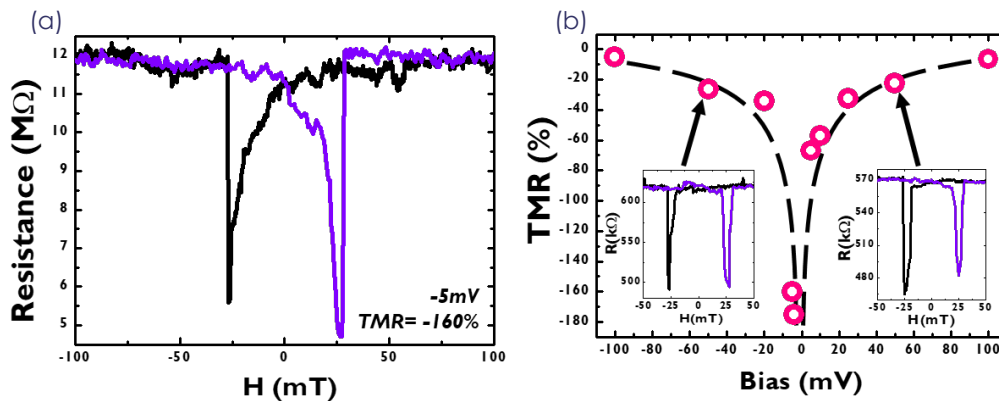


Figure 5-5 : Magnéto-transport d'une jonction Ni(111)/ML-Gr/Al₂O₃/Co. (a) $R(H)$ montrant un fort signal de TMR de -160% pour un bias de -5mV à 2K. (b) TMR(V) avec un maximum de TMR observé à -5mV.

On compare maintenant ce résultat à ceux obtenus pour d'autres vanes de spins à base de graphène, dont l'intégration a été faite par croissance CVD directe sur le FM, reportés dans la littérature et on montre un tableau récapitulatif en [Figure 5-6](#). Avant ces travaux de thèse, il a été montré que l'interface Ni polycristallin/Gr pouvait mener à des polarisations en spins 5 fois supérieures pour du graphène multicouche par rapport à du graphène monocouche [6][7][8]. Notre étude montre que l'utilisation de nickel monocristallin a permis d'augmenter significativement les polarisations en spin reportées jusqu'à présent dans la littérature pour du graphène monocouche et multicouche.

	Graphène mono-couche	Graphène multi-couche
Ni Polycristallin	$TMR = -5.8\%$ $P = -9.8\%$ Ref [6]	$TMR = -31\%$ $P = -42\%$ Ref [6]
Ni Monocristallin	$TMR = -12\%$ $P = -20\%$ This work [3]	$TMR = -160\%$ $P = -98\%$ This work

Figure 5-6 : TMR et polarisation en spin reportées pour des interface Ni/Gr en utilisant l'analyseur en spin Al_2O_3/Co . Cette analyse montre que la cristallinité du nickel et l'épaisseur du graphène sont un critère crucial pour l'obtention de grande polarisations en spin.

Pour comprendre le fort signal de TMR que nous obtenons, on peut se référer aux travaux théoriques de Karpan *et al.* qui prévoient un fort pouvoir de filtrage en spin du graphène associé au nickel [5]. Comme illustré en [Figure 5-7 a](#) et montré dans le Chapitre 2 (Section 2.1.1), dans l'espace réciproque, le transport dans le graphène se fait à 6 points différents : les points K_{Gr} . Autrement dit la surface de Fermi du graphène correspond à 6 points en hexagone. Karpan *et al.* mettent en avant une correspondance entre les structures de bandes du nickel et du graphène. Ils remarquent qu'aux points K_{Gr} du graphène correspondent des spins minoritaires du nickel comme montré par la [Figure 5-7 b](#). C'est-à-dire que, dans une structure Ni/Gr, le transport a lieu selon des canaux de conductions de polarisations en spin majoritairement down. Le graphène agit comme un métal pour les électrons de spin down issus du nickel et comme un isolant pour les électrons de spin up. Par conséquent, augmenter l'épaisseur du graphène revient à augmenter la barrière tunnel perçue par les électrons de spin up sans modifier le canal métallique des électrons de spin down. En témoigne la [Figure 5-7 c](#) qui montre que, dans la configuration parallèle, la conductance du canal de spin minoritaire est quasiment constante en fonction de l'épaisseur du graphène alors que le canal de spin majoritaire voit sa conductance diminuer quand l'épaisseur du graphène augmente. Donc augmenter l'épaisseur du graphène favorise l'effet de filtrage en spin de l'interface Ni/Gr.

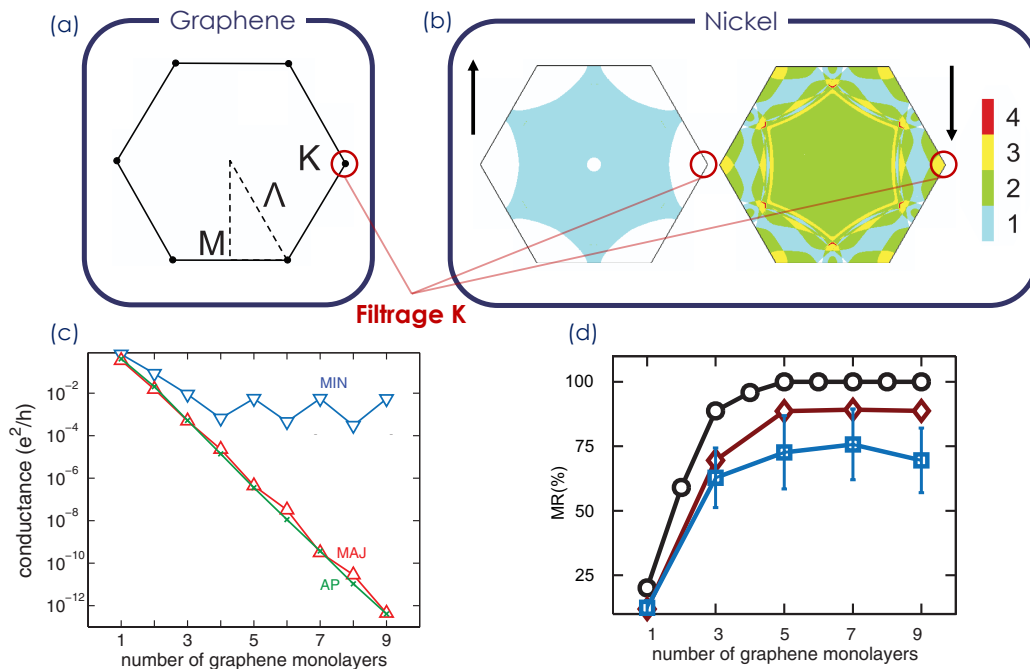


Figure 5-7 : Filtrage K de l'interface Ni(111)/Gr. (a) Surface de Fermi du graphène. (b) Surface de Fermi des états de spin up (gauche) et de spin down (droite) de Ni(111) hcc (hexagonal compact). L'échelle de couleur représente la densité d'états. Les points K du graphène, qui sont marqués en rouge à ces points correspondent à des points sur la surface de Fermi du Ni où il n'y a pas d'état de spin up mais uniquement des états de spin down. Le graphène agit comme un filtre en spin sur les états électroniques du nickel. (c) Conductances des canaux de spins majoritaires et minoritaires dans les états parallèle et antiparallèle d'une jonction Ni/Gr/Ni en fonction du nombre de couches de graphène. (d) MR de la jonction en fonction du nombre de couches de graphène [5].

À l'aide de la [Figure 5-7 c](#) on comprend l'origine de la MR de -160 % observée et la polarisation en spin de 98 % de l'électrode Ni(111)/Gr. En effet, qu'au-delà de 4 couches, la conductance du canal de spin minoritaire sature (comportement métallique) et que celle du canal de spin majoritaire continue de chuter exponentiellement (comportement tunnel). Ainsi on voit en [Figure 5-7 d](#) que la magnétorésistance augmente jusqu'à 100%, ce qui correspond à un filtrage en spin parfait et donc une polarisation en spin de 100%. Attention, dans l'article montrant ces résultats, la définition de la TMR est celle dite « pessimiste », c'est-à-dire qu'elle est bornée à 100%, en prenant notre définition, les signaux de MR pourraient atteindre des valeurs de l'ordre de 10^{14} %.

Le graphène à l'interface d'un FM peut favoriser la sélection d'une certaine direction de spin à la manière de MgO dont on connaît le pouvoir de filtrage en spin. Dans cette étude nous avons observé cet effet de filtrage pour des interfaces Ni(111)/Gr. L'utilisation d'un Ni cristallin, associé à la croissance CVD directe du graphène par-dessus, favorise l'alignement des surfaces de Fermi du Ni avec celle du graphène et donc le filtrage en spin. Ce filtrage dépend de l'épaisseur du graphène et s'avère plus efficace pour un graphène multicouche par rapport à un graphène monocouche. L'utilisation combinée d'un Ni cristallin et d'un graphène multicouche nous a permis d'atteindre de grandes polarisations en spin par l'exploitation du filtrage en spin par le point K du graphène.

5.3 Les jonctions Co/Al₂O₃/WS₂/Co

Puisque l'effet de filtrage en spin décrit dans la section précédente de l'interface Ni/Gr dépend de la structure de bande des matériaux, utiliser des matériaux avec d'autres relations de dispersions pourrait être un moyen de révéler de nouveaux types de filtrages. La famille des TMDs offre un large spectre de matériaux aux structures de bandes différentes dont les propriétés de filtrage en spin n'ont pas été clairement identifiées. Dans cette section, nous étudions des dispositifs à base du TMD WS₂ afin d'en déduire son influence sur le transport de spin au sein de MTJs. Nous réalisons des jonctions Co/Al₂O₃/WS₂/Co qui ont été fabriquées par la méthode de transfert de WS₂-CVD sur une grille de Co/Al₂O₃ décrite dans le Chapitre 4 (Section 4.2 et 4.4). Dans ces jonctions le rôle de la barrière tunnel est joué par une couche d'1 nm d'Al₂O₃ déposé par pulvérisation consécutivement avec l'électrode inférieure de Co. La barrière protège le FM de l'oxydation et l'empilement Co/Al₂O₃ constitue notre analyseur en spin de référence, qui nous permettra d'extraire la polarisation en spin de l'interface WS₂/Co de nos dispositifs. Comme dans le cas précédent, nous étudions l'effet de la variation de l'épaisseur du 2D sur le transport de spin et nous en interprétons les résultats dans une partie dédiée.

5.3.1 Caractérisation du WS₂

Puisque nous voulons réaliser des dispositifs contenant du WS₂ d'épaisseur variable, nous caractérisons les feuillets de WS₂ au cours de la fabrication. Cette étape est réalisée après le transfert des feuillets sur la grille Co/Al₂O₃, notre analyseur en spin. On montre un feuillet de WS₂ transféré sur la grille en Figure 5-8 a. L'électrode inférieure a été intentionnellement conçu pour être moins large que les feuillets, puisque le contraste du matériau 2D sur l'électrode est très faible en comparaison à son contraste sur le Si/SiO₂ (Figure 5-8 b). L'origine de ce changement de contraste est identique à celui discuté pour le cas de l'empilement Gr/Si/SiO₂ dans le Chapitre 2 (Section 2.1.3).

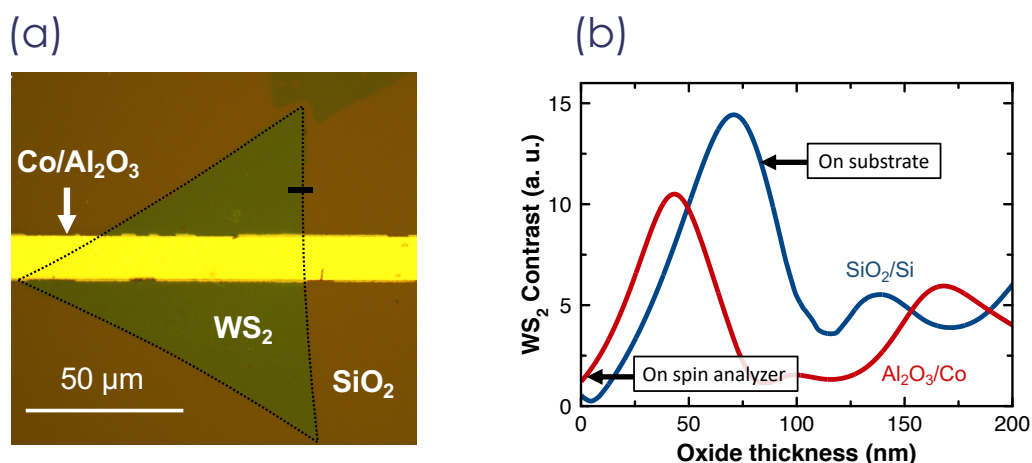


Figure 5-8 : Contraste de WS₂ sur son substrat. (a) Image optique d'un feuillet de WS₂ transféré sur l'analyseur en spin Co/Al₂O₃. Un trait pointillé a été ajouté autour du WS₂. Le feuillet est visible sur le Si/SiO₂ et quasiment invisible sur l'électrode. (b) Calcul du contraste du WS₂ en fonction de l'épaisseur de l'oxyde sur un substrat de

SiO₂/Si (bleu) et Al₂O₃ (rouge). Dans nos conditions, le contraste est fort sur le SiO₂ (90nm)/Si et faible sur le Al₂O₃ (1nm)/Co.

L'astuce d'utiliser l'électrode inférieure en forme de grille permet de repérer facilement les feuillets au microscope optique pour les caractériser et pouvoir définir les MTJs. Nous commençons par nous focaliser sur des feuillets à faible contraste correspondant, potentiellement, à du WS₂ de finesse atomique. Pour confirmer cette supposition, nous utilisons la spectroscopie Raman qui nous permet d'étudier les modes de vibrations du WS₂ qui dépendent de son épaisseur. Un spectre typique mesuré sur un feuillet est montré en [Figure 5-9](#). Les deux pics dominants sont associés aux modes de vibration dans le plan 2LA et le mode de vibration hors du plan A₁'. Le ratio d'intensité de ces pics ($I_{2LA}/I_{A_1'}$) nous permet de déduire le nombre de couches des feuillets avec une précision atomique (au moins jusqu'à trois couches de WS₂) selon la référence [4]. Dans le cas de ce feuillet, l'intensité du mode 2LA est plus de deux fois supérieure à celle du mode A₁', ce qui est la signature d'une monocouche de WS₂. Une caractérisation supplémentaire par microscope à force atomique (AFM), nous sert à confirmer leur épaisseur mono-atomique. Les données obtenues par spectroscopie Raman et AFM d'un feuillet monocouche sont montrées en [Figure 5-9 a](#) et [b](#). Le procédé de croissance développé par nos collaborateurs permet d'obtenir des feuillets de WS₂ d'épaisseurs différentes. Aussi nous nous intéressons également à des feuillets bicouche et tricouche dont les spectres Raman et topographies AFM typiques sont montrés en [Figure 5-9 c](#), [d](#), [e](#) et [f](#). Le spectre Raman d'une bicouche montre à peu près la même intensité pour les modes 2LA et A_{1g} et le ratio $I_{2LA}/I_{A_{1g}}$ donne une valeur de 1.1, dans le cas du spectre montré en [Figure 5-9 b](#). Dans le cas d'une tricouche, le mode 2LA est plus faible que le mode A₁' et, pour le spectre de la [Figure 5-9 c](#), $I_{2LA}/I_{A_1'} = 0.8$. Les mesures AFM viennent confirmer les épaisseurs attendus par les spectres Raman et valident l'utilisation de l'intensité des pics Raman pour définir l'épaisseur du WS₂. En effet, il est plus rapide de repérer les feuillets avec un spectromètre Raman doté d'un microscope à plusieurs grossissements, complété par des mesures AFM de confirmation.

NB : Pour un nombre impair de couches atomiques, l'inversion de symétrie est brisée et l'appellation A₁' est utilisée, alors que pour un nombre pair de couches, le mode de vibration hors du plan devient A_{1g}.

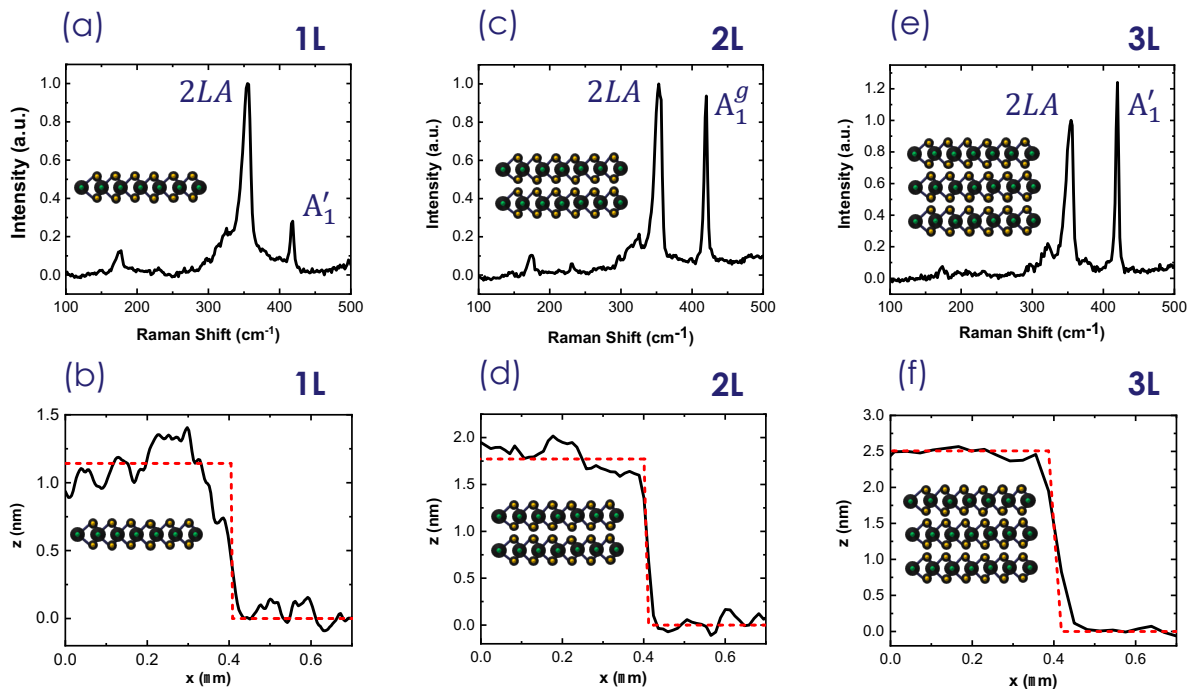


Figure 5-9 : Caractérisation de l'épaisseur des feuillets de WS_2 . Spectre Raman et topographie AFM correspondant respectivement à (a)(b) une monocouche, (c)(d) une bicouche et (e)(f) une tricouche de WS_2 .

5.3.2 Signal de spin de la jonction $Co/Al_2O_3/1L-WS_2/Co$

Une fois l'identification et la caractérisation de feuillets d'intérêt, l'électrode supérieure est définie grâce à la technique du masquage à l'Époxy décrite dans le Chapitre 4 (Section 4.5.1) et on obtient des jonctions $Co/Al_2O_3/WS_2/Co$.

Dans un premier temps, on s'intéresse à une jonction à base de WS_2 monocouche. En [Figure 5-10 a](#) nous montrons le courant mesuré en fonction de la tension appliquée aux bornes de la MTJ. La claire non-linéarité du signal confirme le caractère tunnel de la jonction. La conductance (la dérivé de l'intensité par rapport à la tension) est tracée en fonction de la tension en [Figure 5-10 b](#). Le gap centré en $V=0$ correspond à la non-linéarité observée en [Figure 5-10 a](#). Le signal révèle également une asymétrie de la conductance : l'injection de courant n'est pas équivalente en fonction du signe du bias et témoigne de l'asymétrie de la jonction. Cette caractérisation électrique confirme le caractère tunnel antisymétrique attendu pour ce genre d'hétérojonction.

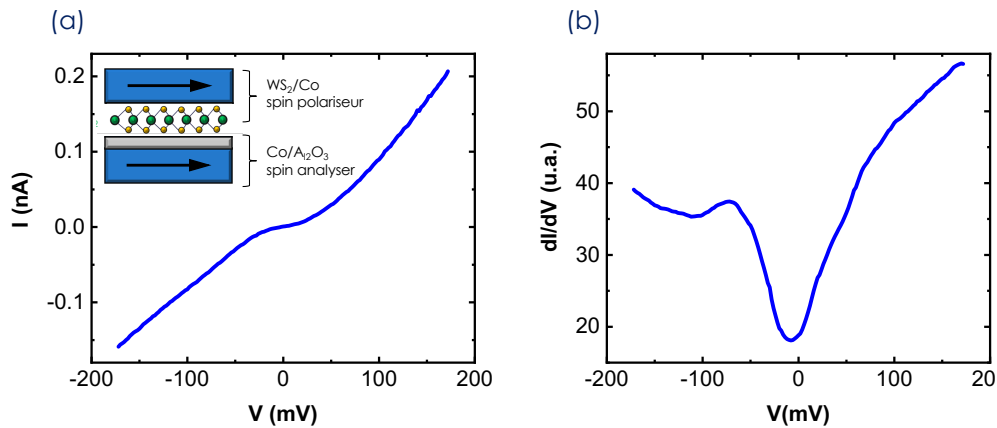


Figure 5-10 : Caractérisation électrique de la jonction $Co/Al_2O_3/1L-WS_2/Co$. (a) $I(V)$ non-linéaire de la jonction prise à 2K. Encadré : Schéma en coupe de la jonction. (b) $dI/dV(V)$: le gap centré en zéro correspond à la non-linéarité de la courbe $I(V)$.

En Figure 5-11, on présente les résultats de magnéto-transport de la jonction à 4K. On observe un clair signal de magnéto-résistance tunnel d'environ 8%, au-dessus de l'état de l'art pour des MTJs basées sur des 2D semi-conducteurs et plus d'un ordre de grandeur au-dessus de MTJs réalisées à partir de WS_2 . Ce résultat valide le procédé développé au cours de cette thèse pour intégrer une monocouche de WS_2 dans une MTJ en préservant les interfaces des FM à l'aide d'une barrière tunnel.

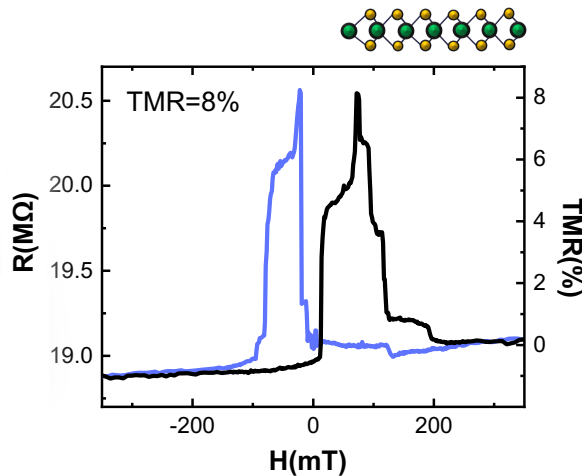


Figure 5-11 : TMR de +8% de la jonction $Co/Al_2O_3/1L-WS_2/Co$ à 2K.

5.3.3 Polarisation en spin pour différentes épaisseurs de WS_2

Le signal de spin propre à une MTJ dépend essentiellement des interfaces adjacentes à la barrière tunnel, ainsi, une légère modification de ces dernières peut engendrer une grande modification du signal de TMR. Il s'agit maintenant de questionner le rôle de l'épaisseur du matériau 2D utilisé sur le signal de spin. Pour cela on fait varier l'épaisseur de WS_2 (bicouche et tricouche) dans des jonctions identiques à la précédente. On montre alors les courbes de magnétorésistance des jonctions $Co/Al_2O_3/2L-WS_2/Co$ et $Co/Al_2O_3/3L-WS_2/Co$ en Figure 5-12. Dans les deux cas, on observe un signal de TMR. De façon intéressante, on remarque que le

signe et l'amplitude du signal obtenu dépendent de l'épaisseur du WS_2 . En particulier, le signal de TMR de la monocouche est positif et celui des bi- et tricouche est négatif.

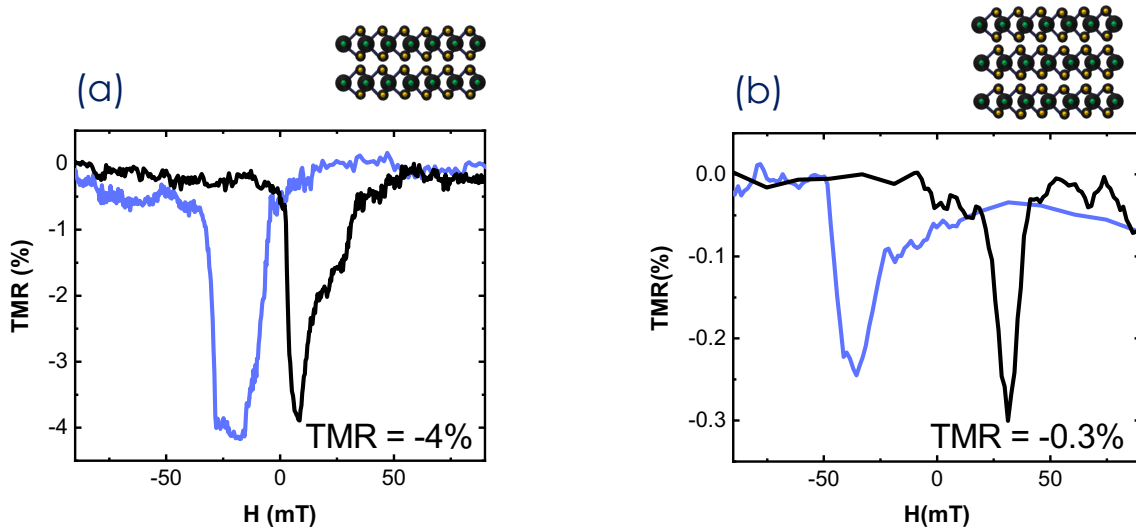


Figure 5-12 : TMR des jonctions $Co/Al_2O_3/WS_2/Co$ à base de bicouche et tricouche de WS_2 à 2K. (a) Signal de TMR négative de la jonction à base de (b) bicouche (-4%) et (c) tricouche (-0.3%).

Nous pouvons à présent analyser ces signaux grâce à notre référence : l'analyseur de spin Co/Al_2O_3 . Il nous permet d'extraire $P_{WS_2/Co}$, la polarisation en spin de l'interface WS_2/Co , directement des mesures de TMR en fonction de l'épaisseur de WS_2 . On a alors: $P_{1L-WS_2/Co} = +12\%$, $P_{2L-WS_2/Co} = -6\%$ et $P_{3L-WS_2/Co} = -0.5\%$. Nous observons donc une forte dépendance du signal de spin en fonction de l'épaisseur de WS_2 avec une inversion de signe lorsque l'on passe d'une couche à plusieurs couches que nous résumons dans la Figure 5-13.

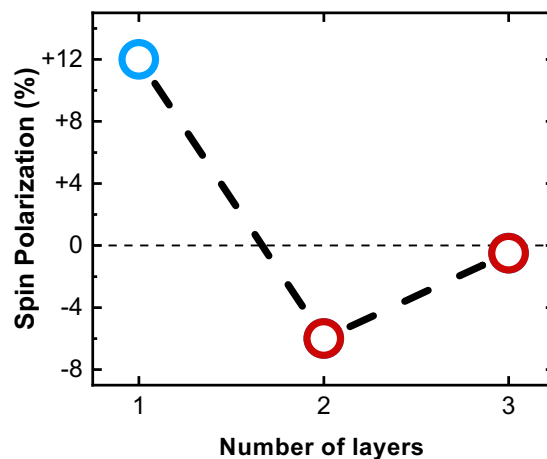


Figure 5-13 : Polarisation en spin de l'interface Co/WS_2 en fonction du nombre de couche de WS_2 .

5.3.4 Développement du modèle de filtrage K-Q

Ces résultats étonnants n'étaient, d'après nos connaissances, pas anticipés par la littérature. Une approche théorique est donc nécessaire pour comprendre les mécanismes à l'origine de ce phénomène.

Comme reporté dans la littérature, il est intéressant de constater qu'un changement important de la structure de bande de WS_2 a lieu en fonction de son épaisseur. En [Figure 5-14 a](#) et [b](#) nous montrons respectivement la structure de bande pour une monocouche et une bicouche de WS_2 . On remarque que le gap du semi-conducteur WS_2 passe de direct (transition K-K) dans le cas d'une monocouche, à indirect (transition Γ -Q) pour une bicouche (il reste indirect pour toute autre épaisseur y compris pour le matériau massif).

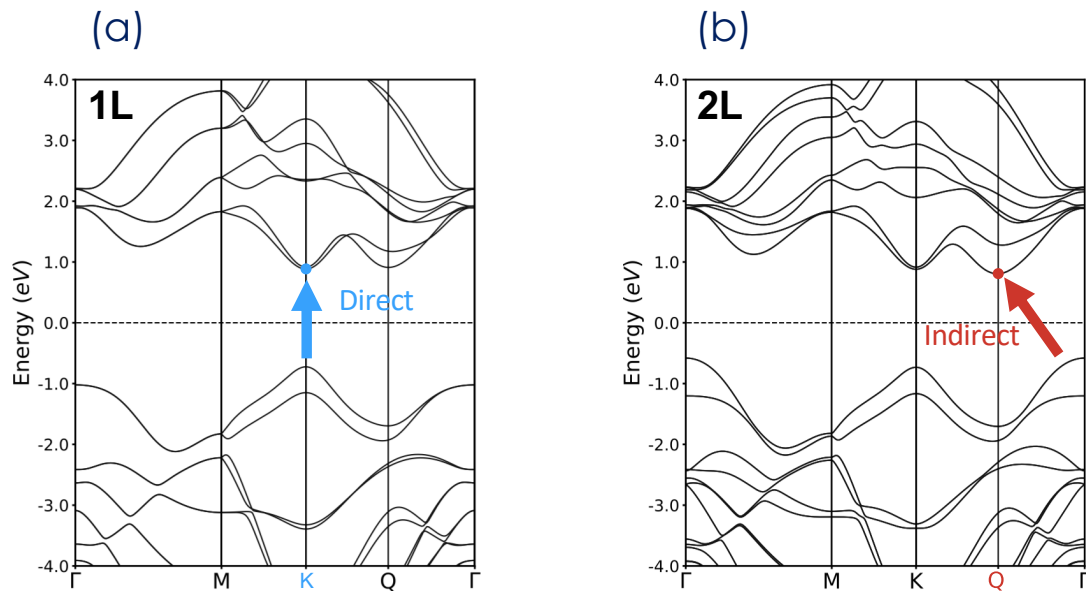


Figure 5-14 : Structure de bande de WS_2 . Calculs de DFT de la structure de bande de WS_2 pour (a) une monocouche et (b) une bicouche. Dans le cas de la monocouche le gap est direct (le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont alignés), et dans le cas de la bicouche le gap est indirect (le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ne sont pas alignés). Ces résultats ont été obtenus par nos collaborateurs de l'Université de Louvain.

Nous pouvons observer ce phénomène expérimentalement par photoluminescence ([Figure 5-15](#)). En effet, pour une monocouche le signal de photoluminescence présente une large domination de la contribution du gap direct, et cède sa place à la contribution du gap indirect à mesure que l'on augmente l'épaisseur du matériau.

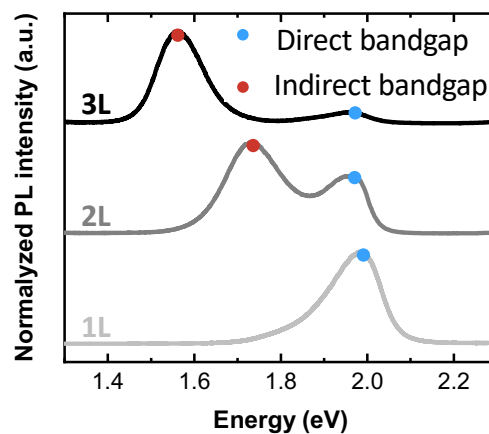


Figure 5-15 : Photoluminescence du WS_2 . Spectre pour (a) une monocouche, (b) une bicouche et (c) une tricouche de WS_2 .

Pour comprendre l'impact de cette transition brutale sur notre système il nous faut considérer le point de plus basse énergie de la bande de conduction. En effet, dans notre système, cette énergie correspond à la hauteur minimale de barrière tunnel, c'est donc à ce point que le transport aurait lieu. Or, d'après la structure de bande de WS_2 , ce point varie en fonction de son épaisseur et passe du point K pour une monocouche au point Q pour une bicouche (et au point Q pour toute autre épaisseur y compris pour le matériau massif). Par conséquent, la barrière de potentiel minimum à franchir par effet tunnel pour un électron varie dans l'espace réciproque en fonction de l'épaisseur de WS_2 .

Si l'on veut maintenant en déduire les conséquences sur le transport de spin et sur la polarisation en spin extraite de l'interface Co/WS_2 , il faut considérer les états de spin disponibles au niveau de l'électrode de cobalt. Ces états sont illustrés à travers la surface de Fermi résolue en spin du cobalt en [Figure 5-16](#), obtenus par des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) de nos collaborateurs de l'Université Catholique de Louvain. L'échelle de couleur correspond à la densité d'état, et on s'aperçoit qu'elle varie grandement en fonction de la position sur la surface de Fermi mais aussi en fonction de la direction de spin. Nous avons vu que lorsque l'on rajoute WS_2 dans notre système, les électrons transitent à travers certains points de l'espace réciproque dont la position varie avec l'épaisseur du matériau 2D. Pour visualiser cet effet sur le transport de spin, nous superposons le point de plus basse énergie de la bande de conduction de WS_2 sur la surface de Fermi du cobalt. Autrement dit, les points mis en évidence en [Figure 5-16](#) correspondent aux canaux de conduction privilégiés de l'interface Co/WS_2 dans le cadre du modèle proposé. En considérant d'abord le cas de la monocouche montré en [Figure 5-16](#), on note que le transport est favorisé autour de régions où la densité de spin up est supérieure à la densité de spin down correspondant à une polarisation en spin positive. Cette situation rappelle le filtrage-K prévu et observé dans des MTJs à base de graphène. Or, dans le cas du graphène, cet effet de filtrage est monotone avec l'épaisseur du matériau, puisque la conduction reste liée au point K pour toutes les épaisseurs : de la monocouche au matériau massif. Au contraire, dans le cas de WS_2 , l'effet de filtrage en spin dépend grandement de l'épaisseur du matériau 2D et la transition dans sa structure de bande, induit une variation dans la sélection de poches d'électrons polarisés en spin dans le cobalt. En effet, pour la bicouche, le phénomène s'inverse, et la densité de spin down l'emporte sur celle de spin up, entraînant une polarisation en spin négative. Cette image suit les observations expérimentales montrant un changement abrupte de la polarisation en spin en fonction de l'épaisseur de WS_2 dont les signes correspondent à ceux prévus par notre modèle.

N.B : On remarque que les points K de la surface de Fermi du Cobalt (sommets de l'hexagone blanc sur la [Figure 5-16](#)) n'ont pas la même position que les points K du WS_2 . Cela vient du fait que les mailles élémentaires des deux matériaux ne font pas la même taille, en résulte des surfaces de Fermi non-commensurables.

Bien que le modèle présenté appui nos résultats expérimentaux observés, nous insistons sur le fait que les mécanismes à l'œuvre dans une telle structure peuvent être plus complexes et requerraient une étude théorique approfondie pour en connaître les détails. Par exemple, les détails de la structure de l'interface FM/2D peuvent être affectés par des phénomènes d'hybridation qui n'entrent pas dans le cadre de ce modèle, mais sera le sujet du chapitre suivant. Finalement, nous avons montré qu'un changement dans la structure de bande d'un

TMD, contrôlé par son épaisseur, peut avoir un effet très important sur le transport de spin dans une jonction tunnel, jusqu'à inverser totalement la polarisation en spin extraite de l'interface concernée. L'image proposée souligne la versatilité de WS_2 et des TMDs en général, puisque cette variation de la structure de bande avec l'épaisseur est une caractéristique commune de cette large famille de matériaux 2D [9].

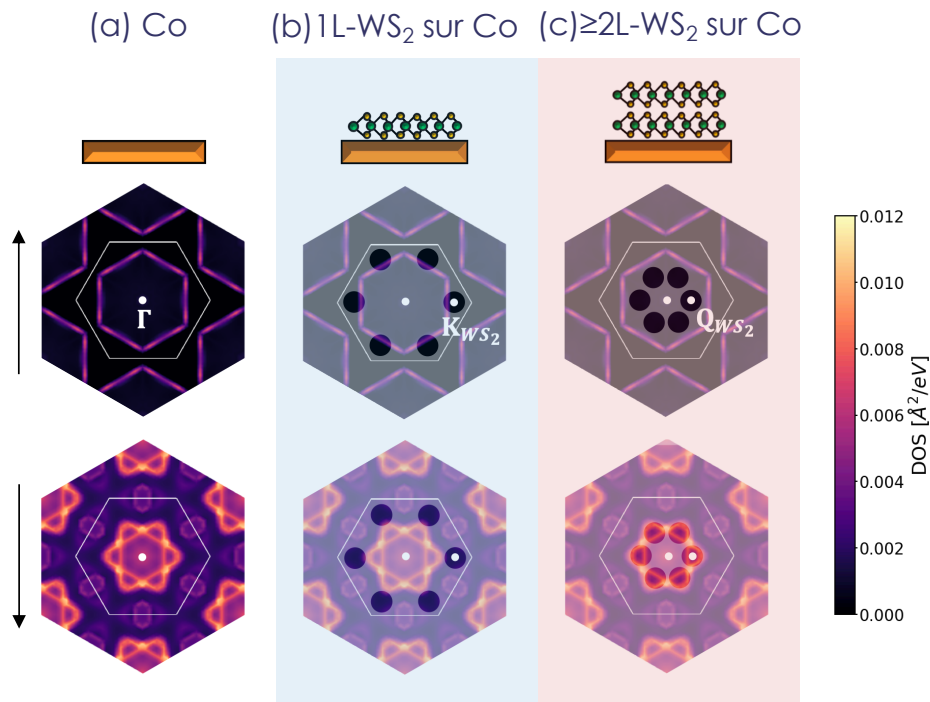


Figure 5-16 : Effet de WS_2 sur les spins extraits de Co. (a) DOS des spins up et down du Co hcp $\langle 0001 \rangle$. Les trous dans les masques transparents représentés sur les DOS de Co représentent le minimum d'énergie de la bande de conduction (b) d'une monocouche et (c) d'une épaisseur supérieure ou égale à deux couche de WS_2 . En fonction de son épaisseur, différentes poches d'électrons sont sélectionnées avec différentes polarisations en spin.

Résumé :

Dans ce chapitre nous avons vu comment le graphène et le WS_2 pouvaient agir comme filtre en spin dans une MTJ. Cet effet est associé aux structures de bandes particulières de ces matériaux 2D qui permettent de sélectionner favorablement des régions spécifiques des surfaces de Fermi du FM avec lequel ils sont en contact. Dans le cas du graphène, l'utilisation d'un FM cristallin a permis de favoriser ce filtrage lié à la structure de bande. Nous avons vu que le graphène agissait comme un métal pour les électrons de spin down et comme une barrière tunnel pour les électrons de spin up. Aussi, augmenter l'épaisseur du graphène nous a donné des polarisations en spin de l'interface Ni/Gr de -98%. Cette interface FM/2D agit alors comme un filtre en spin quasi-parfait. Nos études montrent également que le WS_2 est un filtre en spin lorsqu'il est associé au Co. Mais contrairement au graphène, l'évolution de la structure de bande du WS_2 avec son épaisseur permet un filtrage en spin dont le signe dépend de l'épaisseur du TMD. Ainsi l'interface Co/ WS_2 permet le filtrage de spins majoritaires pour une monocouche de WS_2 et un filtrage de spins minoritaires pour du WS_2 plus épais. Ce

phénomène n'ayant, à notre connaissance, pas été évoqué avant ces travaux, désigne la modulation de la structure de bande des matériaux 2Ds comme levier de contrôle de la polarisation en spin.

Références du Chapitre 5 :

- [1] A. Bernand-Mantel *et al.*, "Evidence for spin injection in a single metallic nanoparticle: A step towards nanospintronics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 062502, Aug. 2006.
- [2] C. Barraud *et al.*, "Magnetoresistance in magnetic tunnel junctions grown on flexible organic substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 072502, Feb. 2010.
- [3] M. Piquemal-Banci *et al.*, "Spin filtering by proximity effects at hybridized interfaces in spin-valves with 2D graphene barriers," *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2020.
- [4] Y. Zhang *et al.*, "Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene," *Nat. Phys.* 2008 48, vol. 4, no. 8, pp. 627–630, Jul. 2008.
- [5] V. M. Karpan *et al.*, "Graphite and graphene as perfect spin filters," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 176602, Oct. 2007.
- [6] M. B. Martin *et al.*, "Protecting nickel with graphene spin-filtering membranes: A single layer is enough," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, p. 012408, 2015.
- [7] M. B. Martin *et al.*, "Sub-nanometer atomic layer deposition for spintronics in magnetic tunnel junctions based on graphene spin-filtering membranes," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 7890–7895, 2014.
- [8] M. Piquemal-Banci *et al.*, "2D-MTJs: Introducing 2D materials in magnetic tunnel junctions," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, p. 203002, 2017.
- [9] V. Zatzko *et al.*, "Band-Structure Spin-Filtering in Vertical Spin Valves Based on Chemical Vapor Deposited WS₂," *ACS Nano*, vol. 13, no 12, pp14468-14476, Nov. 2019.

Chapitre 6 : Hybridation pour contrôler la polarisation en spin du graphène

La finesse atomique des matériaux 2D les rend extrêmement sensibles à leur environnement. Une des manières d’agir directement sur leurs propriétés consiste à les mettre en contact avec d’autres matériaux. Les effets de proximité induits potentiels sont virtuellement infinis puisque on peut imaginer tout type de combinaisons. Intrinsèquement absentes dans le graphène, une multitude de propriétés lui ont alors été induites de cette façon (supraconductivité [1][2], magnétisme [3][4][5][6][7], spin-orbite [8], ...). Dans ce chapitre nous étudions comment ces effets de proximité agissent sur le filtrage en spin d’un graphène en contact avec des FMs conducteurs usuels dans un premier temps, puis nous montrons comment utiliser le graphène directement comme électrode polarisée en spin lorsqu’il est à proximité d’un FM isolant dans un second temps. Dans les deux cas nous interprétons les résultats obtenus en s’appuyant sur des calculs *ab-initio*.

6.1 Les spinterfaces FM/Gr

6.1.1 Magnéto-transport de la jonction Ni(111)/1L-Gr/Co

Dans la première étude de ce chapitre nous étudions le cas du graphène inséré directement entre les deux électrodes FMs, comme illustré en [Figure 6-1 b](#).

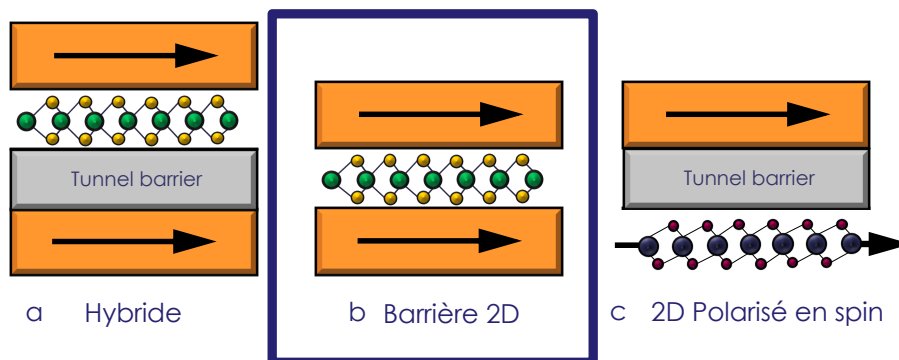


Figure 6-1 : Différents types de vannes de spin à base de matériaux 2D fabriqués au cours de cette thèse. Dans cette section nous nous intéressons à la structure où le matériau 2D est directement entre les deux électrodes FMs, soit la structure FM/2D/FM.

On s’intéresse d’abord à la jonction Ni(111)/1L-Gr/Co ([Figure 6-2](#)). Dans cette configuration le graphène est contacté métalliquement aux électrodes FMs comme en témoigne sa caractérisation électrique montrée en [Figure 6-2 b](#). Le procédé de fabrication utilisé permet de prendre des nano-contacts de cobalt sur le graphène via la méthode du film ALD discontinu, ce qui aura tendance à augmenter la résistance de la jonction et donc à favoriser l’observation de variations de résistance dû à un meilleur ratio signal sur bruit. On a alors simplement

modifié une seule interface par rapport aux MTJs à base de graphène décrite dans le Chapitre précédent (Section 5.2) : la jonction Ni/Gr/Al₂O₃/Co devient Ni/Gr/Co et le cobalt est directement déposé par évaporation sur le 2D.

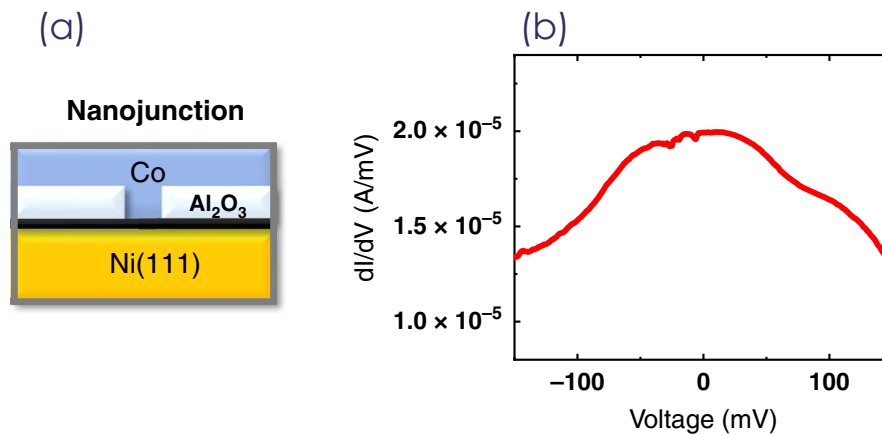


Figure 6-2 : Caractérisation électrique de la jonction Ni(111)/1L-Gr/Co. (a) Schéma en coupe de la jonction. (b) $dI/dV(V)$ de la jonction, caractéristique d'une jonction métallique

Figure 6-3 nous montrons les résultats de magnéto-transport sur ce dispositif. Une forte magnéto-résistance de +82% est observée. La modification d'une seule interface engendre un changement drastique du signal obtenu par rapport à l'amplitude de -12% mesurée dans le cas de la jonction Ni(111)/1L-Gr/Al₂O₃/Co. En utilisant le modèle de Jullière et en considérant que les interfaces Ni/Gr et Gr/Co contribuent identiquement au transport de spin, on peut en déduire une valeur moyenne de la polarisation en spin de ces interfaces qui est $|P| = 54\%$ en valeur absolue. On note que puisque nous n'avons pas d'analyseur en spin, le modèle de Jullière ne nous permet pas de connaître le signe des polarisations des interfaces. Mais il reste intéressant de constater que son amplitude est bien supérieure à celle obtenue dans le cas de l'interface Ni(111)/1L-Gr étudiée dans le chapitre précédent ($P_{Ni/Gr} = -20\%$). Dans ce cas on peut imaginer que, contrairement à ce que l'on a supposé, les deux interfaces n'ont pas la même polarisation en spin, mais que l'interface Gr/Co est très fortement polarisée et présenterait donc une polarisation supérieure aux 54% précédemment évoqués. Or d'après de précédentes études menées au laboratoire dans le cadre de la thèse précédente celle-ci, $P_{Co/Gr}$ isolé ne dépasse pas 35%. La partie suivante vise à discuter ce phénomène et propose une analyse qui va au-delà du modèle de filtrage K évoqué jusqu'à maintenant.

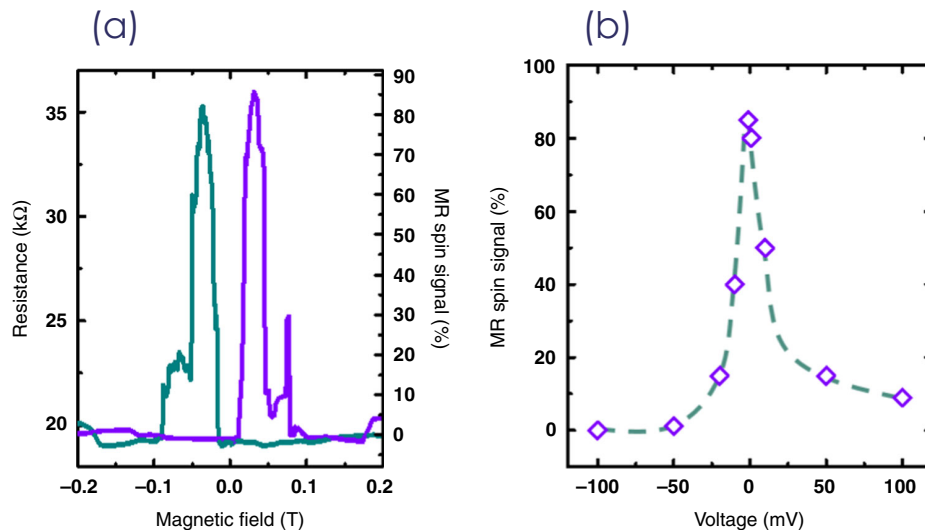


Figure 6-3 : Magnéto-transport de la jonction Ni(111)/1L-Gr/Co. (a) TMR de 82% pour une tension $V=2\text{mV}$ à 1.4K. (b) TMR en fonction de la tension appliquée.

6.1.2 Modification de la polarisation en spin du graphène par effet de proximité

Puisque le transport de spin à travers une MTJ dépend des structures de bandes des matériaux qui la compose, et que le modèle de filtrage K décrit dans le chapitre précédent ne peut expliquer les polarisations en spin observées, nous commençons par étudier les relations de dispersions de notre système en appuyant notre discussion sur des calculs de DFT réalisés par nos collaborateurs de l'Université Catholique de Louvain.

Dans un premier temps nous analysons les structures de bandes des interfaces Ni/Gr et Co/Gr. Des études pionnières se sont intéressées aux phénomènes d'hybridations dans des empilements de graphène avec Ni et Co en analysant des structures de bandes sur la base d'un système complètement relaxé selon un minimum d'énergie local [9][10][11]. Or les conditions de fabrication de la jonction (notamment la croissance) peuvent induire des contraintes dans le système et donner lieu à des configurations d'empilement différentes: par exemple, dans le cas d'un couplage faible on pourrait attendre une rotation entre les réseaux du graphène et du FM par rapport au cas idéal considérant que les réseaux s'organisent selon la configuration de plus basse énergie. Aussi, nous choisissons de considérer d'abord les interfaces Ni/Gr et Co/Gr correspondant aux empilements d'énergie minimum (Figure 6-4 a et c respectivement) puis on s'intéresse à un autre minimum local pour l'empilement Co/Gr que l'on compare à l'autre (Figure 6-4 b). Comme illustré, la distance entre le FM et le graphène après relaxation varie en fonction du système considéré. Par conséquent le couplage entre les matériaux dépend de la configuration et donne lieu à des structures de bandes bien distinctes. Notamment on peut remarquer la modification de la structure de bande du graphène (en particulier du cône de Dirac) pour les trois cas. En effet, les densités d'états (DOS) des interfaces sont montrées en Figure 6-4 et, à cause de l'hybridation entre le FM et le 2D, on observe une structure différente de l'initiale relation de dispersion linéaire du graphène autour du niveau de Fermi.

N.B : La densité d'états du graphène isolé étant proportionnelle aux énergies de ses électrons, elle est également linéaire avec l'énergie. Et on constate la disparition de cette propriété par la mise en proximité avec Ni et Co.

On montre également la polarisation en spin des interfaces. L'interface Ni/Gr présente une forte polarisation négative là où celle de l'empilement Co/Gr dépend de la configuration considérée et il est possible de passer de polarisation positive à négative en fonction de l'interaction entre les atomes de cobalt et ceux de graphène. Ce constat est important puisqu'on s'aperçoit que pour un empilement identique de deux matériaux, il est possible d'obtenir différentes polarisations en spin en fonction de l'orientation/l'interaction de ces derniers.

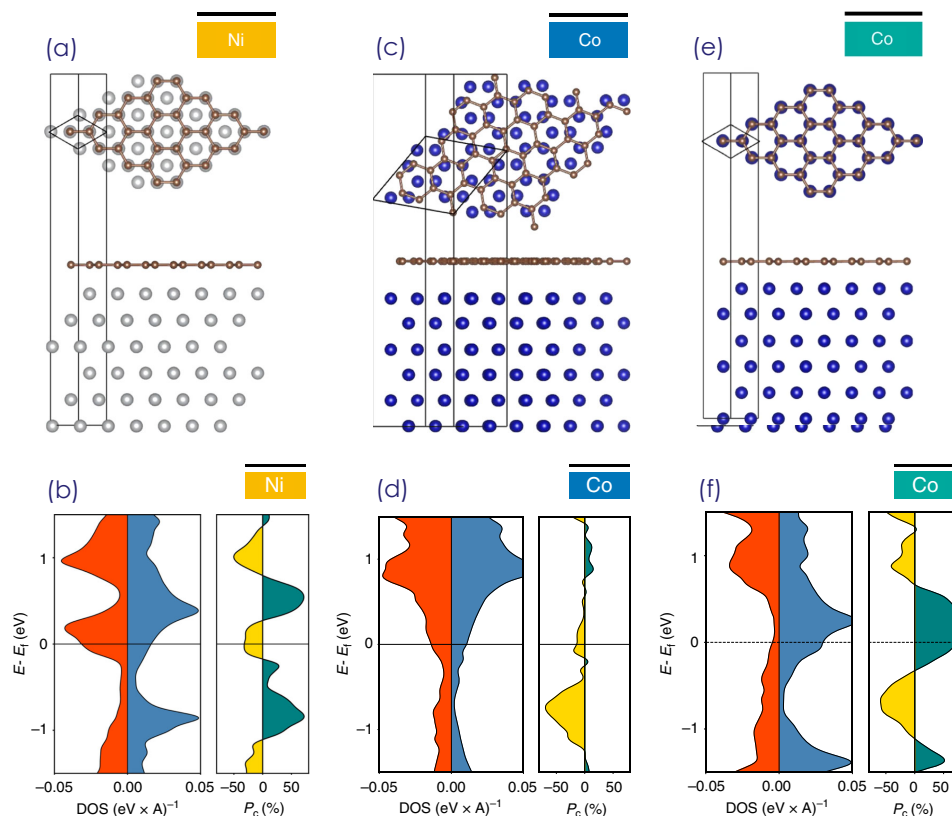


Figure 6-4 : DOS dépendante en spin de l'interface Gr/FM. Géométrie et densités d'états des interfaces (a)(b) Ni/Gr, (c)(d) Co/Gr pour un faible couplage et (e)(f) Co/Gr pour un fort couplage. La DOS des spins majoritaires (minoritaire) est représentée en bleue (rouge). La polarisation en spin, lorsqu'elle est positive (négative), est représentée en vert (jaune). On remarque dans (a)(b) et (c) que les distances 2D et FM dépendent de l'interface étudiée.

On propose maintenant de regarder la structure complète Ni/Gr/Co. On montre les DOS et polarisations en spin du 2D en proximité avec les deux FM en [Figure 6-5](#) pour les deux configurations étudiées de l'interface Co/Gr. Dans les deux cas la polarisation est positive mais son amplitude dépend du couplage entre le cobalt et le graphène ce qui montre le fort impact des effets de proximité sur la dépendance en spin des structures de bandes des interfaces, on parle alors de spinterfaces [12]. Dans la configuration où le couplage est le plus fort ([Figure 6-5](#)) la polarisation en spin est également plus forte. Puisque nos mesures montrent un signal de spin particulièrement élevé on propose de s'attarder sur l'empilement correspondant à

l'interface Co/Gr montrant la polarisation la plus importante. Les relations de dispersions correspondantes pour les deux directions de spin de ce même empilement sont montrées en Figure 6-5 c et d. Dans le cas des spins majoritaires (spins ups), on peut distinguer des ressemblances avec le cône de Dirac du graphène isolé au point K où un gap a été ouvert par la proximité avec les FM. En revanche la structure de bande des spins minoritaires est strictement différentes de celle du graphène usuel et des bandes plates (états fortement localisés) émergent suite à un couplage fort entre les matériaux.

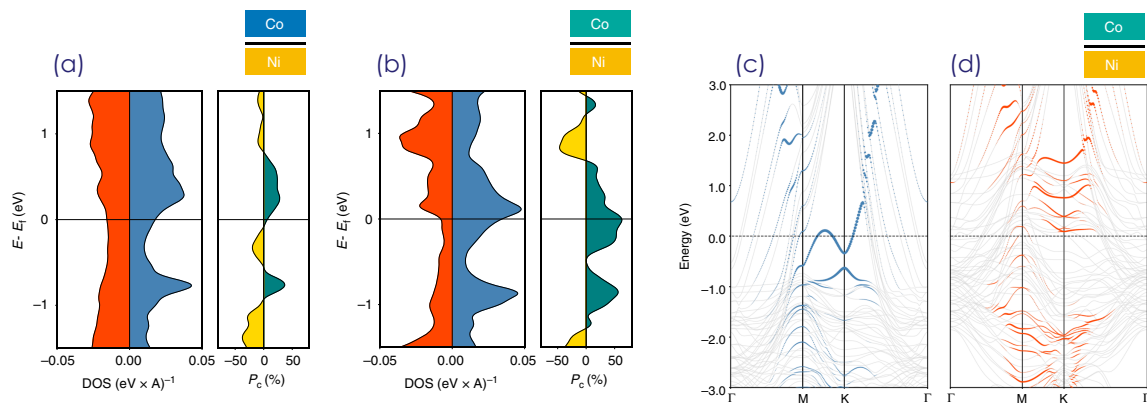


Figure 6-5 : Calculs de bandes de vannes de spin FM/Gr/FM. DOS et polarisation en spin des empilements Ni/Gr/Co pour une interaction Gr/Co (a) faible et (b) forte. Dans les deux cas la polarisation en spin est positive. Elle est néanmoins supérieure pour un fort couplage Gr/Co. (c)(d) La structure de bande des spin ups et downs respectivement de Ni/Gr/Co pour une forte interaction Gr/Co. La structure de bande linéaire du graphène est totalement modifiée. Pour les spins ups, un gap s'est ouvert au centre du cône de Dirac. Pour les spins downs le cône de Dirac a totalement disparu.

En résumé, ce phénomène d'hybridation entre les structures de bande du graphène et des FM par effet de proximité permet la modulation des propriétés du graphène. Notre étude montre qu'en fonction du couplage entre le 2D et le FM, il est possible de faire varier la polarisation en spin de l'interface FM/2D en amplitude et en signe. La riche variété des matériaux 2D et le nombre infini de possibilité de couplages avec les FM permettraient une grande modulation sur les interfaces des MTJs et donc sur les signaux de spin. Cette étude démontre que les effets de proximité nous donnent un levier supplémentaire pour modifier les structures de bandes de ces matériaux pour optimiser le transport de spin [13].

6.2 Polarisation en spin du graphène par effet de proximité avec un FM isolant

Les différents travaux montrés jusqu'à maintenant montrent comment les matériaux 2D à l'interface avec des FM peuvent être utilisés comme filtres en spins (Figure 6-6 a et b). Comme montré en Figure 6-6 c, on peut envisager d'utiliser les 2Ds directement comme électrodes polarisées en spin. En effet, on vient de voir qu'il était possible d'induire une polarisation en spin à l'interface FM/Gr par hybridation avec le FM adjacent. Il semble donc possible de modifier les propriétés spintroniques du graphène par effet de proximité et des travaux pionniers ont montré qu'il était notamment possible d'induire du magnétisme dans ce dernier [3][4][5][6][7]. L'étude développée maintenant, propose alors d'intégrer le

graphène directement comme électrode polarisée en spin par effet de proximité avec un FM isolant dans une MTJ, là où il a toujours été utilisé à l'interface d'électrode polarisée dans les vanes de spin. Il serait alors possible de profiter des propriétés exceptionnelles de transport de celui-ci tout en l'utilisant comme source en spin. Pour décorrélérer le transport du graphène et du FM en proximité, on choisit d'utiliser un FM isolant (FMI). Bien que le système FMI/Gr est théoriquement prévu comme étant efficace pour l'injection de spin, il reste à le montrer expérimentalement dans une MTJ.

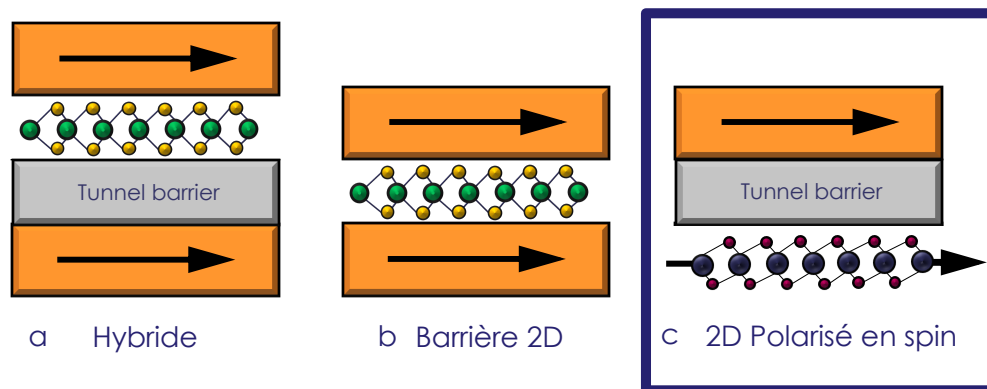


Figure 6-6 : Différents types de vanes de spin à base de matériaux 2D fabriqués au cours de cette thèse. Dans cette section nous nous intéressons à la structure où le matériau 2D vise à être utilisé directement comme électrode polarisée en spin par effet de proximité avec un FM isolant, soit la structure (FM Isolant)/2D/Barrière/FM.

6.2.1 Magnéto-transport de la jonction LCoMO/Gr/Oxyde/Co

On commence alors à étudier le système LCoMO/1L-Gr/Oxyde/Co. Dans cette structure, le graphène est en proximité du FM isolant $\text{La}_2\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_6$ ($x \sim 0.23$) de 30 nm d'épaisseur (LCoMO). Celui-ci est obtenu par pulvérisation sur un substrat isolant de LSAT (Lanthanum aluminate - Strontium Aluminium Tantalate) par nos collaborateurs de l'ICMAB en Espagne [14]. Pour fabriquer ce type de dispositif, on transfère du graphène CVD sur le FMI par la méthode décrite dans le Chapitre 4 (Section 4.4.1) et on définit les MTJs similairement à la méthode de la « lithographie grande surface » réalisée dans le cadre du procédé C de fabrication (Section 4.5.2).

Le LCoMO est un FMI à aimantation planaire comme celle de l'électrode supérieure de cobalt. Ainsi, induire une polarisation en spin dans le graphène via ce FMI le ferait agir comme électrode inférieure, et on s'attendrait à des signaux de TMR que l'on obtient habituellement avec deux FMs classiques comme montré dans les études précédentes. Pour optimiser nos chances d'arriver à ce résultat, on propose des jonctions avec deux types de barrières tunnels : certaines avec une barrière de 3 nm de MgO obtenue par ALD et d'autres avec une barrière d'1 nm de Al_2O_3 obtenue par pulvérisation. On applique un courant entre le graphène et l'électrode supérieure des jonctions et on montre le signal typique de magnéto-transport d'un dispositif constitué de MgO en Figure 6-7 a. Un fort signal négatif de magnétorésistance est observable, c'est-à-dire que la résistance diminue lorsque l'on augmente le champ magnétique en valeur absolue. Cet effet n'est pas attendu pour du graphène isolé. De plus, le

courant ne passe pas à travers ou dans le plan du LCoMO puisque c'est un isolant. Par conséquent la contribution individuelle des matériaux au transport ne permet pas d'expliquer la tendance globale observée dans les $R(H)$, suggérant l'émergence d'effets de proximité entre le graphène et le FM.

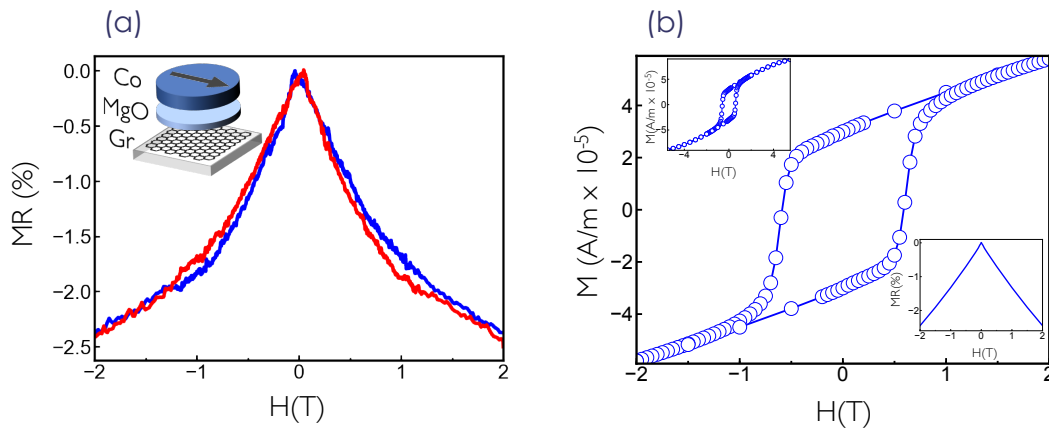


Figure 6-7 : Magnéto-transport, mesure d'aimantation et simulation d'une jonction [LCoMO/Gr]/MgO/Co.

(a) Courbe de MR en fonction du champ magnétique. Un comportement magnéto-résistif global est observé ainsi qu'une hystérèse. Encadré : Schéma de la jonction. (b) Mesure de l'aimantation du LCoMO en fonction d'un champ magnétique dans le plan de $+2T$ à $-2T$ à 10K. Encadré haut : même mesure de $-5.5T$ à $5.5T$. On voit que l'aimantation du LCoMO ne s'aligne pas complètement avec le champ magnétique même jusqu'à la valeur maximale explorée. Encadré bas : modélisation du magnéto-transport de la jonction FMI/Gr/oxyde/FMI à l'aide des mesures SQUID.

Pour corrélérer l'aspect général des courbes de magnéto-transport avec la modification de la structure de bande du graphène et pour ensuite en modéliser les effets, on étudie l'aimantation d'un film de LCoMO utilisé pour les dispositifs en fonction du champ magnétique. On réalise alors des mesures de SQUID avec un champ magnétique dans le plan et on montre le résultat en Figure 6-7 b. Au-delà de son champ coercitif, l'aimantation du LCoMO s'aligne progressivement selon la direction du champ magnétique appliqué, sans jamais être saturée y compris jusqu'à 5T (Figure 6-7 b encadré haut). En effet, le signal de la MTJ dépend de l'orientation relative des aimantations des FMs et puisque dans nos systèmes l'électrode supérieure de Co est complètement alignée selon l'axe du champ magnétique extérieur, l'alignement progressif du LCoMO selon cette même direction induit une variation continue de la résistance totale de la jonction (à la manière d'un senseur). Nous pouvons alors modéliser le comportement général magnéto-résistif des jonctions (Figure 6-7 b encadré bas) que nous discutons plus loin dans ce chapitre. La dépendance de la résistance de la jonction en fonction de l'orientation relative des aimantations du Co et du FMI suggère que le graphène joue le rôle d'électrode polarisée en spin et donc que sa structure de bande a été modifiée par effet de proximité avec le FMI.

On remarque un comportement hystérétique entre $-1T$ et $+1T$: les courbes ne se superposent pas à l'aller et au retour. Pour mettre en avant ce phénomène, on soustrait la partie non-hystérétique précédemment identifiée du signal, et on obtient les courbes montrées en Figure 6-8. Les résultats sont montrés pour 3 dispositifs dont la barrière est MgO (échantillons A, B et C) et 1 dispositif à base de Al_2O_3 (échantillon D). Les courbes résultantes sont celles attendues dans le cas d'un signal de TMR classique. Or dans nos systèmes, une seule électrode est FM (cobalt) et ces signaux confirment la présence d'une deuxième électrode polarisée en

spin dont le champ coercitif se situe autour de 1T et se traduit par un saut dans la TMR. Le graphène agit en électrode polarisée en spin avec un champ de retournement correspondant à celui du FMI isolant sous-jacent (environ 1T). Les signaux sont alors associés à l'apparition d'une polarisation en spin dans le graphène par effets de proximité avec le FMI. Il est maintenant possible d'extraire une valeur de cette polarisation en spin en utilisant le modèle de Jullière. Nos analyseurs de spins oxyde /Co nous permettent d'en faire la déduction en utilisant les valeurs de TMR extraites des courbes. Des travaux antérieurs [15][16] nous permettent d'estimer la polarisation de nos analyseurs en spin $P_{analyseur} \leq 32\%$ et en utilisant le signal le plus fort identifié ($TMR = 0.48\%$), on en déduit la polarisation en spin de l'électrode graphène en proximité avec LCoMO $|P_{Gr Prox}| \geq 0.8\%$. Les signaux les plus forts sont observés dans le cas de barrières tunnel à base de MgO déposées par ALD et l'échantillon constitué d'une barrière d' Al_2O_3 déposée par pulvérisation montre un signal environ 10 fois plus faible que les autres dispositifs. Outre la différence de matériaux utilisé qui pourrait affecter l'amplitude du signal, ce résultat peut être dû à la différence de technique utilisée pour le dépôt de l'oxyde. En effet, on sait de travaux précédents, que l'ALD est un procédé moins invasif que la pulvérisation et donne lieu à des barrières de qualité tout en préservant l'interface sur laquelle le dépôt est réalisé [17][18].

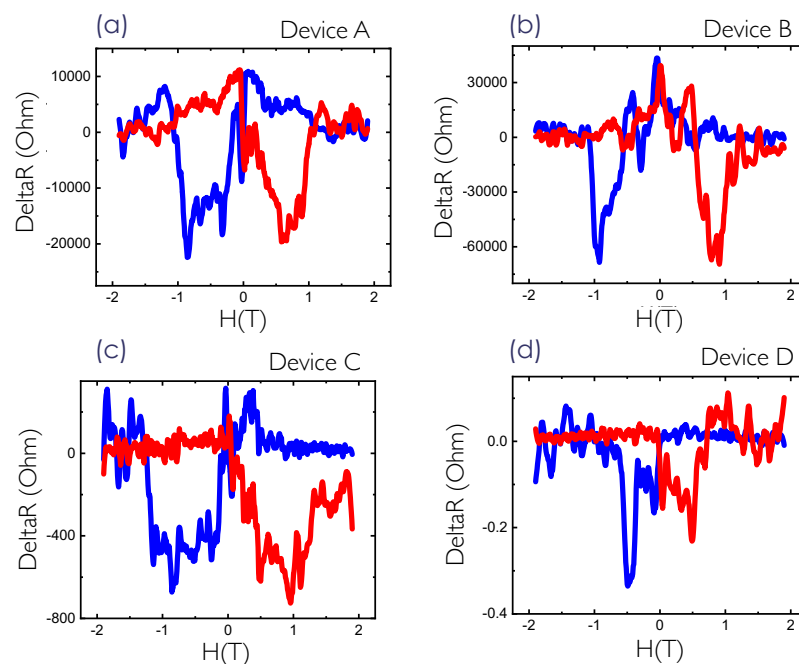


Figure 6-8 : ΔR la variation de la résistance de jonctions [LCoMO/Gr]/Oxyde/Co. Signal de TMR de MTJs de (a)(b)(c) [LCoMO/Gr]/MgO-ALD/Co et de (d) [LCoMO/Gr]/ Al_2O_3 -pulvérisé/Co. Les sauts dans le signal sont caractéristiques d'un effet de TMR et sont associés au retournement de l'électrode de Co et du graphène polarisé dont le champ de retournement correspond à celui du FMI sous-jacent.

6.2.2 Modélisation du magnéto-transport d'une électrode de graphène polarisée en spin dans une MTJ

On propose maintenant de discuter l'origine de la polarisation en spin induite dans le graphène que nous attribuons aux effets de proximité avec le FMI sous-jacent. Un des moyens

d'engendrer une polarisation en spin dans le graphène est d'induire une interaction d'échange par un FM, ce qui a pour résultat de lever la dégénérescence des états du 2D [19]. Cette interaction a pour conséquence de séparer le cône de Dirac du graphène en deux cônes distincts, chacun correspondant à une direction de spin et décalés d'une énergie $\Delta E_{\uparrow\downarrow}$ dont l'amplitude dépend de l'énergie d'échange induite dans le 2D (Figure 6-9 a). Pour avoir une image de ce phénomène dans le cas de l'interaction FMI/Gr, on considère le graphène comme un puit quantique d'épaisseur atomique (Figure 6-9 b). Quand ce puit quantique 2D est mis en proximité avec un FMI, la dégénérescence de ses niveaux est levée pour les directions de spin up et down. En effet, les états définis dans le graphène font face à une barrière tunnel (le FMI) dont la hauteur dépend de la direction de spin. Puisque l'énergie des états dans le puit quantique dépend de la hauteur de la barrière qui dépend de la direction du spin, alors les états dans le puit dépendent également du spin. Ce phénomène transmet l'interaction d'échange propre au FMI vers le puit 2D. La Figure 6-9 b illustre ce principe en assumant que l'effet est homogène sur toute l'épaisseur atomique du graphène.

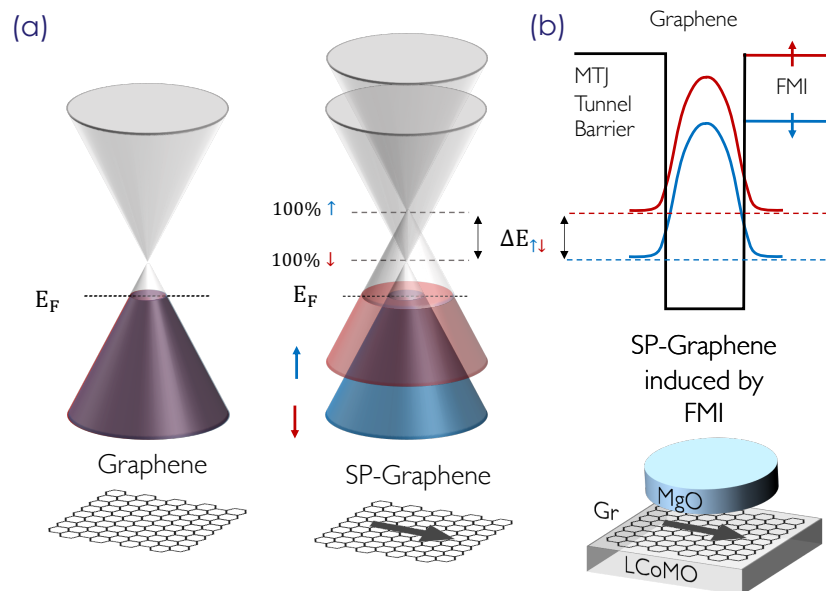


Figure 6-9 : Polarisation en spin induite dans le graphène par effet de proximité avec un FMI. (a) Schéma de la structure du graphène (gauche) isolé et (droite) polarisé en spin par interaction d'échange avec un FMI : le cône de Dirac se sépare en deux cônes de directions de spin opposées. (b) Illustration de la séparation des états de spin up et down dans le puit quantique formé par le graphène entre un FM et une barrière tunnel.

On propose maintenant de faire le lien entre la polarisation induite dans le graphène et l'écart d'énergie $\Delta E_{\uparrow\downarrow}$ des cônes de Dirac des spins up et down dû à l'interaction d'échange induite par le FMI. Pour cela on démarre avec l'expression classique de la polarisation en spin :

$$P_{Gr\ prox} = \frac{D^{\uparrow}(E_f) - D^{\downarrow}(E_f)}{D^{\uparrow}(E_f) + D^{\downarrow}(E_f)}$$

Avec $D^\sigma(E_f)$ la densité d'état de spin $\sigma(\uparrow, \downarrow)$ du graphène. On a $D^\sigma(E_f) = \frac{E^\sigma}{\pi(\hbar v_f)^2}$ avec $E^{\uparrow, \downarrow} = E_f \pm \frac{\Delta E}{2}$ (soit l'énergie du graphène isolé que l'on décale de $\frac{\Delta E}{2}$ à cause de l'échange) où $E_f = \hbar v_f \sqrt{\pi n}$ et n la densité de porteurs dans le graphène. On en déduit que $P_{Gr Prox} = \frac{E^\uparrow - E^\downarrow}{E^\uparrow + E^\downarrow}$ et donc que la polarisation en spin du graphène est directement proportionnelle au décalage $\Delta E_{\uparrow \downarrow}$ par la relation :

$$P_{Gr Prox} = \frac{\Delta E}{2E_f} = \frac{\Delta E}{2\hbar v_f \sqrt{\pi n}}$$

Pour mieux comprendre le lien entre nos mesures et les effets de proximité mis en jeu, on fait le lien entre l'énergie d'échange induite dans le graphène et la TMR que l'on mesure expérimentalement. En utilisant le modèle de Jullière et la relation que nous venons d'obtenir, on a :

$$TMR = \frac{2\Delta E P_{ref}}{2E_f - \Delta E P_{ref}}$$

On voit que le signal de TMR dépend directement de l'échange émergent des effets de proximité et nous allons voir comment utiliser ce lien pour comprendre et interpréter les données obtenues sur ces systèmes.

On a établi un lien entre la polarisation en spin induite dans le graphène et l'interaction d'échange : $P_{Gr Prox} = \frac{\Delta E}{2\hbar v_f \sqrt{\pi n}}$. Par conséquent on peut en déduire une interaction d'échange ΔE d'au minimum 4 meV dans nos systèmes. Puisque celle-ci dépend de l'aimantation du FMI, il est intéressant de remarquer que dans le cas du système LCoMO/Gr/Oxyde/Co, au champ de retournement elle a une amplitude de 23% inférieure à sa valeur à 5T. Or la mesure de la polarisation et la déduction de la valeur de l'échange en spin se font à cette valeur réduite. Par conséquent l'échange serait supérieur à la valeur extraite, soit 15 meV pour des valeurs de champs à 5T.

Ce modèle est maintenant étayé par des calculs ab-initio de DFT réalisés par nos collaborateurs de Spintec à Grenoble. Les calculs de la structure de bande du graphène en proximité avec LCoMO montrent une interaction d'échange induite dans le graphène levant la dégénérescence du cône de Dirac de plus de 15meV que l'on montre en [Figure 6-10 b](#).

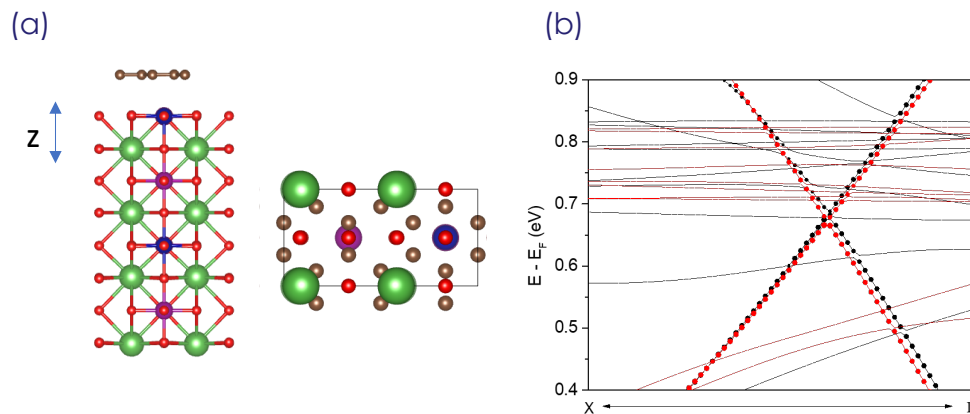


Figure 6-10 : Structure électronique de l'interface LCoMO/Gr obtenue par calculs ab initio. (a) Vue de côté et de dessus de l'empilement LCoMO/Gr. Les atomes de carbone, lanthane, cobalt, manganèse et oxygène sont représentés en marron, vert, bleu, violet et rouge respectivement. (b) Structure de bande résolue en spin du graphène (points noir et rouges) sur LCoMO. (c) Illustration de la séparation du cône de Dirac en deux cônes distincts en énergie de direction de spin opposées. Les traits pointillés représentent le niveau de Fermi E_F tel qu'attendu dans le système et des positions en énergie correspondant à des polarisations en spin parfaites.

6.2.3 Vers le contrôle de la polarisation en spin par une grille

La position du niveau de Fermi va avoir un fort impact sur la polarisation en spin (Figure 6-9 a et Figure 6-10 b). En particulier, si le niveau de Fermi est aligné avec le point de Dirac d'un cône d'une des deux directions de spin, la densité d'états de spin de même direction tend vers 0 et le graphène est complètement polarisé selon l'autre direction de spin. Il est expérimentalement possible de faire varier le niveau de Fermi de la sorte en appliquant une tension de grille sur le graphène. Cette possibilité, qui est illustrée en Figure 6-11, permettrait d'explorer de larges polarisations en spin et reste à ce jour à être expérimentalement mise en place. Pour faire varier le niveau de Fermi du graphène, on peut appliquer une tension entre le graphène et un métal séparé par le 2D d'une fine couche isolante. L'effet capacitif lié à la charge du système va entraîner une variation du potentiel au sein du graphène ce qui va avoir pour conséquence de déplacer son niveau de Fermi.

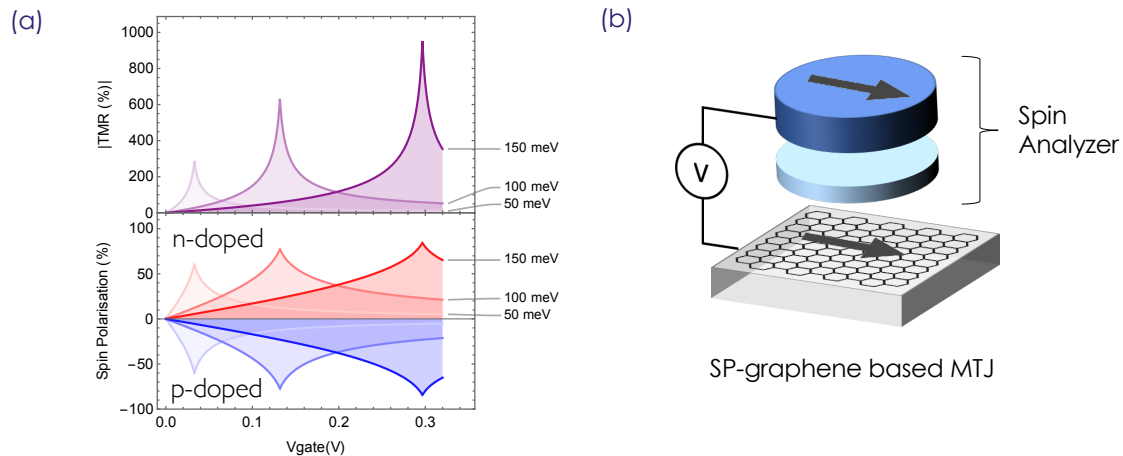


Figure 6-11 : Variation de la TMR et de la polarisation en spin du graphène en proximité avec un FMI en fonction d'une tension de grille. (a) TMR(V) et polarisation en spin (V) pour plusieurs valeurs d'énergie d'échange. Les courbes rouges (resp. bleues) appelées n-doped (resp. p-doped) correspondent à une augmentation (resp. diminution) de l'énergie de Fermi par application d'une tension de grille. Le maximum de la TMR correspondant au maximum (en valeur absolue) de la polarisation en spin, est atteint lorsque le niveau de Fermi est aligné avec un des deux cônes de Dirac. (b) Illustration de la jonction étudiée à base de graphène polarisé en spin par effet de proximité avec le LCoMO.

Expérimentalement, placer le niveau de Fermi au niveau d'un point de Dirac ne correspond pas exactement à sonder les états à ce point mais plutôt autour. En effet, d'éventuels défauts ou couplages avec des phonons dans le 2D, engendrent une fluctuation des charges qui va avoir tendance à élargir la gamme d'états sondés en énergie. Le modèle que l'on développe et que l'on trace en Figure 6-11 prend en compte une fluctuation de charge de 10meV en accord avec des mesures établies expérimentalement [20]. Dans ce cas, pour une interaction d'échange de 50meV, on pourrait atteindre des polarisations en spin dépassant 60% correspondant à des TMR au-delà de 100%. Pour un échange de 150meV on attendrait environ 85% de polarisation en spin et une TMR dépassant 500% comparable aux résultats obtenus avec des barrières tunnel MgO cristallines utilisées dans l'industrie.

On note aussi que d'autres travaux théoriques prévoient l'apparition d'un gap dans la structure de bande du graphène suite à l'hybridation avec un FMI [21]. Cette situation permettrait de s'approcher du cas idéal de $P_{Gr Prox} = 100\%$, puisque lorsque le niveau de Fermi se trouve dans le gap d'une des directions de spin, la densité d'état correspondant à cette même direction de spin sera nulle.

Résumé :

Dans ce chapitre nous avons vu comment il était possible d'induire une polarisation en spin dans du graphène par effet de proximité avec des FMs. Dans le cas de FMs conducteurs, le graphène peut agir comme un excellent filtre en spin. Il est possible de filtrer des spins up ou down en fonction du couplage entre les deux matériaux. Ce phénomène est associé à l'hybridation de la structure de bande du graphène avec le FM. Ces résultats témoignent des diverses possibilités offertes par le graphène dans le contrôle des courants de spin puisque les effets de proximité permettent virtuellement une infinité de combinaisons/interactions différentes avec l'environnement du 2D.

Puisqu'il est possible d'induire une polarisation en spin dans le graphène via ces hybridations, nous avons ensuite mis le graphène en contact avec un FM isolant afin de l'utiliser comme électrode polarisée en spin dans une MTJ. Dans cette configuration nous obtenons des signaux de spin d'une MTJ classique. Les TMR observées sont associées à la polarisation en spin du graphène induite par effet de proximité qui le font agir comme une source en spin. L'énergie d'échange créée par le FM dans le graphène lève la dégénérescence en spin de ses états et lui donne une polarisation en spin. À travers un modèle que nous avons développé, nous proposons d'extraire la valeur de cette énergie d'échange par la mesure des signaux de spin. Nous avons vu que la polarisation en spin du graphène dépend de la position de son niveau de Fermi en montrant qu'il peut se comporter comme une source en spin quasi-parfaite. Pour montrer cet effet expérimentalement il faudrait développer une architecture incluant une grille, et ces travaux sont actuellement en cours dans le laboratoire.

Les études présentées dans ce chapitre montrent qu'au-delà des qualités intrinsèques des matériaux 2D pour la spintronique, il est possible d'en adapter les propriétés par des hybridations de leur structure de bande via des effets de proximité.

Références du Chapitre 6 :

- [1] H. B. Heersche, P. Jarillo-Herrero, J. B. Oostinga, L. M. K. Vandersypen, and A. F. Morpurgo, "Induced superconductivity in graphene," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 72–76, Jul. 2007.
- [2] D. Perconte *et al.*, "Long-Range Propagation and Interference of π Electrons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 125, no. 8, p. 087002, Aug. 2020.
- [3] J. C. Leutenantsmeyer, A. A. Kaverzin, M. Wojtaszek, and B. J. van Wees, "Proximity induced room temperature ferromagnetism in graphene probed with spin currents," *2D Mater.*, vol. 4, no. 1, p. 014001, Nov. 2017.
- [4] Z. Wang, C. Tang, R. Sachs, Y. Barlas, and J. Shi, "Proximity-induced ferromagnetism in graphene revealed by the anomalous hall effect," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, no. 1, p. 016603, Jul. 2015.
- [5] Y. F. Wu *et al.*, "Magnetic proximity effect in graphene coupled to a BiFeO₃ nanoplate," *Phys. Rev. B*, vol. 95, no. 19, p. 195426, May 2017.
- [6] P. Wei *et al.*, "Strong interfacial exchange field in the graphene/EuS heterostructure," *Nat. Mater.*, vol. 15, no. 7, pp. 711–716, Jul. 2016.
- [7] C. Tang, Z. Zhang, S. Lai, Q. Tan, and W. Gao, "Magnetic Proximity Effect in Graphene/CrBr₃ van der Waals Heterostructures," *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 16, p. 1908498, Apr. 2020.
- [8] L. A. Benítez *et al.*, "Strongly anisotropic spin relaxation in graphene-transition metal dichalcogenide heterostructures at room temperature," *Nat. Phys.*, vol. 14, pp. 303–308, Mar. 2018.
- [9] A. Garcia-Lekue *et al.*, "Spin-Dependent Electron Scattering at Graphene Edges on Ni(111)," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 6, p. 066802, Feb. 2014.
- [10] A. Dahal and M. Batzill, "Graphene–nickel interfaces: a review," *Nanoscale*, vol. 6, no. 5, pp. 2548–2562, Feb. 2014.
- [11] H. Yang *et al.*, "Significant Dzyaloshinskii–Moriya interaction at graphene–ferromagnet interfaces due to the Rashba effect," *Nat. Mater.* 2018 177, vol. 17, no. 7, pp. 605–609, May 2018.
- [12] M. Galbiati *et al.*, "Spinterface: Crafting spintronics at the molecular scale," *MRS Bull.*, vol. 39, no. 7, pp. 602–607, 2014.
- [13] M. Piquemal-Banci *et al.*, "Spin filtering by proximity effects at hybridized interfaces in spin-valves with 2D graphene barriers," *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2020.
- [14] R. Galceran *et al.*, "Strain-induced perpendicular magnetic anisotropy in La₂CoMnO₆ thin films and its dependence on film thickness," *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 14, p. 144417, Apr. 2016.
- [15] A. Bernard-Mantel *et al.*, "Evidence for spin injection in a single metallic nanoparticle: A step towards nanospintronics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 062502, Aug. 2006.
- [16] C. Barraud *et al.*, "Magnetoresistance in magnetic tunnel junctions grown on flexible organic substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 072502, Feb. 2010.
- [17] B. Dlubak *et al.*, "Graphene-Passivated Nickel as an Oxidation-Resistant Electrode for Spintronics," *ACS Nano*, vol. 6, no. 12, pp. 10930–10934, Dec. 2012.
- [18] M. B. Martin *et al.*, "Protecting nickel with graphene spin-filtering membranes: A single layer is enough," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, p. 012408, 2015.
- [19] D. A. Solis, A. Hallal, X. Waintal, and M. Chshiev, "Proximity magnetoresistance in graphene induced by magnetic insulators," *Phys. Rev. B*, vol. 100, no. 10, p. 104402,

Sep. 2019.

- [20] H. He *et al.*, "Uniform doping of graphene close to the Dirac point by polymer-assisted assembly of molecular dopants," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–7, Dec. 2018.
- [21] H. X. Yang, A. Hallal, D. Terrade, X. Waintal, S. Roche, and M. Chshiev, "Proximity Effects Induced in Graphene by Magnetic Insulators: First-Principles Calculations on Spin Filtering and Exchange-Splitting Gaps," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 4, p. 046603, Jan. 2013.

Chapitre 7 : Vers des hétérostructures de van der Waals grandes surfaces pour le contrôle des structures de bandes

On a vu qu'on pouvait utiliser les 2Ds comme électrode inférieure et comme barrière fonctionnelle. En effet, les Chapitres 5 et 6 montrent que les matériaux 2Ds peuvent jouer le rôle de filtres en spin modulables de par leurs structures de bandes très particulières. On peut ainsi imaginer le potentiel que l'ingénierie de ces structures de bandes offrirait pour le contrôle du transport de charge et de spin si l'on pouvait les combiner en hétérostructures de van der Waals complexe. Cependant ceci reste encore un challenge si l'on s'appuie sur les techniques d'obtention classiques (exfoliation, CVD...). L'objectif de ce dernier chapitre est d'adresser cette problématique en s'appuyant sur une nouvelle technique dans l'univers des 2Ds : l'ablation laser pulsée (PLD).

La famille des TMDs offre une grande variété de matériaux 2Ds aux propriétés électroniques variées avec, notamment, un large panel de gap semi-conducteurs. Par conséquent, l'empilement de tels matériaux est une opportunité de mettre en œuvre des dispositifs ultrafins aux propriétés modulables. Au-delà de l'étude des propriétés de telles structures, l'obtention d'hétérostructures de van der Waals, est un sujet de recherche actif. La technique du *pick-up* est très utilisée pour cela [1]. Cette méthode consiste à transférer un matériau 2D exfolié d'un substrat vers un échantillon d'intérêt grâce à l'utilisation d'un polymère dont la position est contrôlée par des moteurs (plus de détails sont donnés dans l'Annexe B de ce chapitre). La fabrication d'hétérostructures par *pick-up* requièrent un temps de fabrication important puisque les couches sont isolées, repérées puis transférées une à une de manière *ex-situ*, ce qui n'est pas optimal pour l'obtention d'interface de haute qualité. De plus, les dimensions des structures obtenues par cette méthode sont limitées. La technique de CVD développée avec succès pour certains 2Ds permet, dans certains cas, leur croissance sur de grandes échelles mais s'avère, pour l'instant plus difficile à utiliser pour créer des hétérostructures. De récentes études montrent des premiers résultats encourageants sur la croissance de matériaux 2Ds *in-situ* par MBE et PLD [3][4][5][6][7][8][9]. Ces résultats permettant d'envisager l'obtention systématique d'empilements *in-situ* grandes échelles. Dans ce chapitre, nous partageons d'abord nos résultats obtenus sur la croissance du TMD WS_2 jusqu'à sa monocouche par PLD et son intégration dans une jonction tunnel. Puis nous verrons qu'avec cette même technique nous pouvons obtenir des hétérostructures et nous prenons l'exemple de $WS_2/WSe_2/WS_2$. Cette hétérostructure est ensuite intégrée dans une jonction tunnel de type puit quantique et nous interprétons les résultats de transport à la lumière de calculs *ab-initio*.

7.1 Croissance de WS₂ par PLD

Les travaux décrits dans cette section portent sur l'obtention de films de WS₂ sur différents substrats afin de pouvoir étendre le protocole à la fabrication d'hétérostructures *in-situ*. On s'intéresse d'abord à la croissance du TMD sur le substrat STO (isolant) par PLD. Le substrat est placé au-dessus d'une cible de WS₂ dans une chambre sous ultra-vide (10⁻⁸ mbar). Un gaz d'argon est envoyé dans la chambre, ce qui va permettre de réguler les conditions de dépôt. Un laser Nd :YAG de fréquence triplée (355 nm) va venir ablater une cible de WS₂ avec une énergie de 80 mJ par pulses de 7 ns et de fréquence 2.5 Hz. L'ablation forme une plume à la surface de la cible permettant aux particules de s'en détacher et de se déposer en surface du substrat. On réalise différents essais en faisant varier la température du substrat et la pression d'Ar de l'enceinte de dépôt pendant la croissance. Comme montré en [Figure 7-1 b](#), on n'observe pas de signature Raman de WS₂ sur des échantillons dont la croissance a été réalisée à des pressions de 10⁻⁵ et 10⁻³mBar pour les deux températures 400°C et 650°C. Dans ces conditions de pression, la plume de vapeur émanant de la cible est trop dense et énergétique à la surface de l'échantillon et ne permet pas une croissance organisée du WS₂. En revanche, une pression de 10⁻¹mBar permet une croissance de celui-ci à 400°C, 500°C et 650°C. Une étude plus fine de la structure du WS₂ est réalisée par XPS ([Figure 7-2](#)). On se concentre sur les énergies de cœur des couches *sp* du soufre (entre 158 et 167 eV) et les couches *4f* du tungstène (entre 28 et 41 eV). Les contributions des états S²⁻ des atomes de soufre sont observés à 162 eV (S 2*p*_{3/2}) et 163.2 eV (S 2*p*_{1/2}) avec un écart typique en énergie de 1.2 eV. Dans le cas des échantillons dont la croissance a été réalisée de 400 à 550°C, on observe également des états W⁴⁺ à 32.4 eV (4*f*_{7/2}) et 34.6eV (4*f*_{5/2}). Ces caractéristiques correspondent à la signature de la phase cristalline semi-conductrice 2H du WS₂ [7]. En revanche, pour la croissance à 650 degrés, ces mêmes pics se décalent à 31 et 33.2 eV respectivement, caractéristique de la phase métallique 1T du WS₂ [10]. On a alors démontré qu'en utilisant la PLD, il était possible de faire croître les phases 1T et 2H de WS₂ en fonction des paramètres de dépôt.

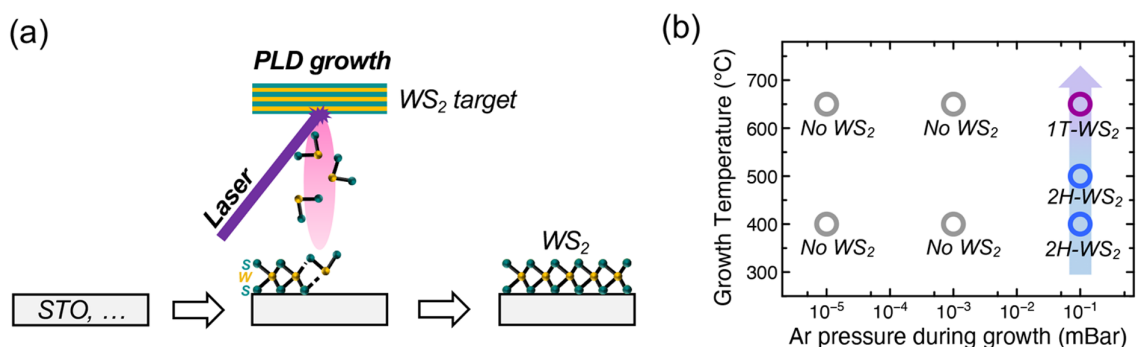


Figure 7-1 : Croissance de WS₂ par PLD. (a) Schéma de la croissance. (b) Condition de température et pression d'argon pour obtenir du WS₂.

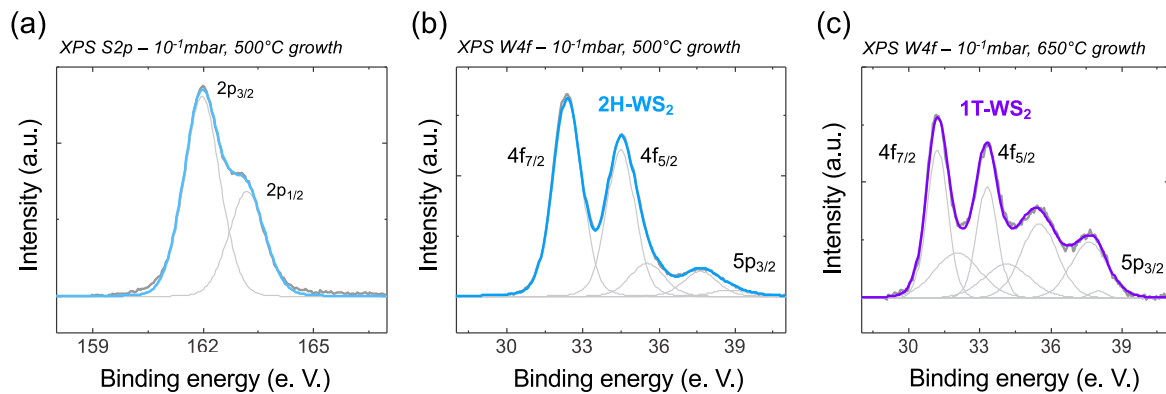


Figure 7-2 : Spectres XPS de WS_2 . (a) Spectre montrant la contribution des atomes de soufre. Spectres montrant la contribution des atomes de tungstène. Les conditions de croissance permettent d'obtenir des signatures des phases (b) 2H et (c) 1T.

Il s'agit maintenant d'étudier l'épaisseur et l'homogénéité des couches de WS_2 obtenues sur différents substrats STO et Ni (source en spin). Pour cela on réalise une étude par spectroscopie Raman grande échelle sur les échantillons. Dans les deux cas on observe un signal Raman sur l'intégralité de la surface de l'échantillon soit environ 1 cm^2 (Figure 7-3 a, b, c et d). En particulier, sur le substrat de STO les signaux Raman sont ceux correspondant à une monocouche de WS_2 avec $2LA/A_{1g} > 1.3$. Pour le substrat de nickel, les signaux sont caractéristiques d'une multicouche avec $2LA/A_{1g} < 1$. Pour les deux types de substrat, on réalise une cartographie Raman de $60\mu\text{m} \times 60\mu\text{m}$ avec un spectre tous les microns que l'on montre en Figure 7-3 e et f. Les cartes montrent un ratio $2LA/A_{1g}$ (critère pour définir l'épaisseur du WS_2) d'une grande homogénéité dans les deux cas.

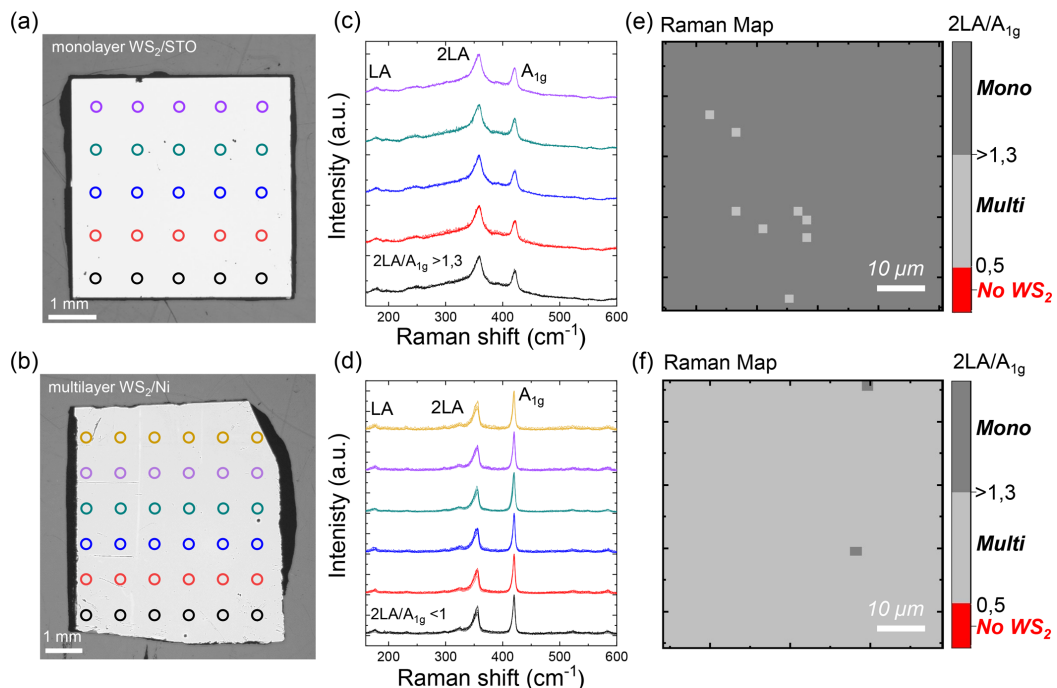


Figure 7-3 : Étude Raman de WS_2 sur STO et Ni. Images optiques des échantillons (a) WS_2/STO et (b) WS_2/Ni . Les cercles de couleurs correspondent à la position des (b)(c) spectres Raman de couleur des ces mêmes empilements. (e) et (f) les cartes Raman du ratio $2LA/A_{1g}$ de WS_2/STO et WS_2/Ni respectivement.

Pour illustrer la pertinence de cette méthode de croissance grande échelle pour l'intégration de 2D semi-conducteurs dans des dispositifs spintroniques, on s'intéresse à la qualité de la surface de l'échantillon Ni/WS₂ et plus particulièrement à son oxydation. On réalise alors des mesures XPS pour une couche de Ni après 7 jours d'exposition à des conditions ambiantes que l'on compare à un spectre pour une couche de Ni couverte de WS₂ par la méthode PLD décrite ci-dessus. La couche de nickel seule présente les pics caractéristiques d'oxyde de nickel entre 853 et 867 eV pour le niveau Ni 2p_{3/2} et entre 871 et 885 eV pour le niveau Ni 2p_{1/2} [11][12]. Étonnamment, le spectre XPS réalisé sur la couche de nickel recouverte par du WS₂ ne montre aucun signe d'oxyde de nickel mais présente les pics du nickel métallique (Ni 2p_{3/2} à 852.6 eV et Ni 2p_{1/2} à 869.9 eV). Ces observations reportées en Figure 7-4, montrent que la croissance de WS₂ sur nickel que nous avons développé préserve sa surface et passive le FM.

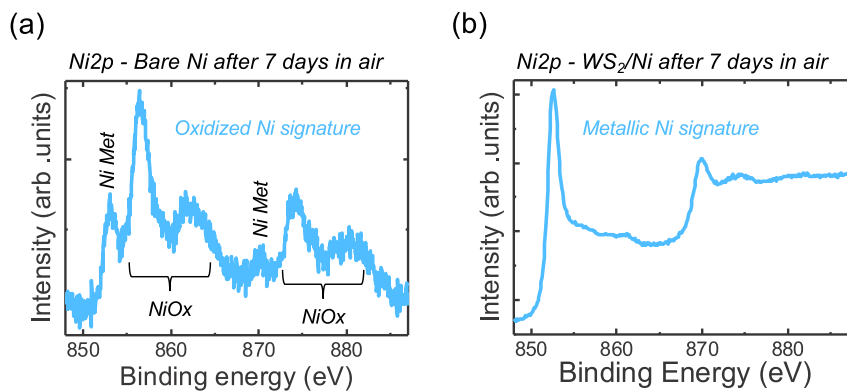


Figure 7-4 Étude XPS de l'oxydation de Ni couvert par du WS₂. (a) Film de Ni seul présentant un spectre typique de nickel oxydé. (b) Film après croissance de WS₂ et 7 jours d'exposition aux conditions ambiantes. La contribution métallique (non-oxydée) du nickel est visible.

7.2 Croissance d'hétérostructures par PLD

Maintenant que l'on a développé une technique de dépôt de WS₂ on propose d'essayer d'étendre cette méthode à la croissance d'hétérostructures. Comme trouvé dans l'étude rapportée dans la section précédente, on se place dans les conditions de pressions d'Ar optimales de dépôt soit 10⁻¹mbar. Pour que la méthode de dépôt soit compatible avec les procédés CMOS utilisés dans l'industrie du semi-conducteur on se place à la température de croissance minimale précédemment établie de 400°C. On propose de réaliser un empilement WS₂/WSe₂/WS₂. Pour cela, deux cibles de WS₂ et WSe₂ sont placées dans la même enceinte de déposition PLD. Le dépôt de l'hétérostructure se fait par l'ablation consécutive des cibles des TMDs sur deux types de substrats : Si/SiO₂ et Ni (Figure 7-5).

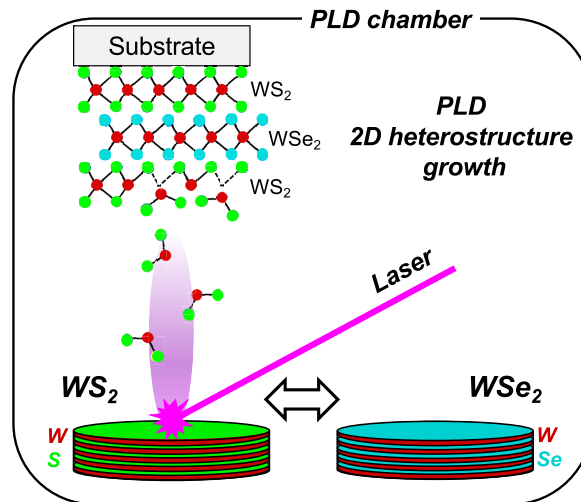


Figure 7-5 Schéma de la croissance de l'hétérostructure $WS_2/WSe_2/WS_2$ par PLD.

En Figure 7-6 a on montre le spectre Raman de l'échantillon après croissance sur le substrat de Si/SiO₂. On y distingue les pics usuels de la signature cristalline du WS₂ entre 200 et 500cm⁻¹ ainsi que celui correspondant au WSe₂ ($A_{1g} + E_{2g}$) autour de 250cm⁻¹ [13][14][15]. Ce spectre nous permet déjà de savoir que la croissance donne lieu à la présence des deux matériaux attendus. Pour avoir une idée plus claire de l'organisation de ces derniers on réalise une image STEM (microscopie électronique en transmission à balayage) d'une coupe de notre échantillon. Pour cela, une fine section de notre échantillon est obtenue suite à une découpe réalisée à l'aide d'un FIB (sonde ionique focalisée) puis disposée sur le trajet d'un faisceau focalisé d'électrons. L'échantillon est déplacé sous le faisceau ce qui permet l'obtention de l'image montrée en Figure 7-6 b. On distingue une organisation lamellaire de 3x8 monocouches empilées selon l'axe z. Une analyse chimique des couches est réalisée par EDX (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) sur la même zone. On obtient une analyse chimique spatiale de la section de notre échantillon montrée en Figure 7-6 b. Un empilement successif de couches à base de W-S et W-Se est identifié. En plus des données Raman qui montrent une signature cristalline de WS₂ et de WSe₂, et de l'image STEM qui montre une organisation lamellaire, l'EDX vient confirmer la formation d'une hétérostructure WS₂/WSe₂/WS₂ bien définie.

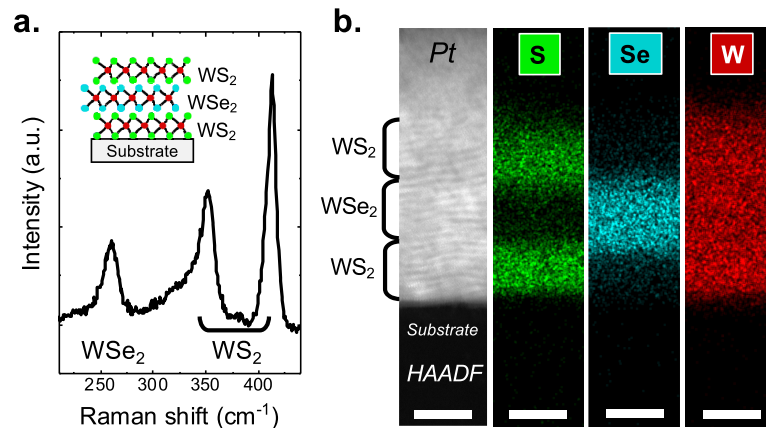


Figure 7-6 : Caractérisations de l'empilement Ni/WS₂/WSe₂/WS₂. (a) Spectre Raman montrant les contributions de WS₂ et de WSe₂. (b) (gauche) Images TEM de la structure. (droite) Analyse chimique de la structure par EDX. L'échelle des images est de 10nm.

Le STEM étant un excellent outil pour vérifier localement la qualité structurale de l'échantillon, on cherche à étudier son homogénéité à grande échelle. Pour cela on réalise une série de spectres Raman sur l'intégralité d'un échantillon centimétrique d'une hétérostructure WS₂/WSe₂/WS₂ crue sur un substrat de nickel (Figure 7-7 a). Les contributions de WS₂ et WSe₂ sont présentes sur l'intégralité des spectres et témoignent d'une couverture grande échelle de l'hétérostructure. On complète cette étude avec une cartographie Raman de 30μm x 30μm de l'intensité du pic de WSe₂ ($A_{1g} + E_{2g}$) et de celle du pic A_{1g} de WS₂. Les cartes montrent une bonne homogénéité sur toute la surface scannée, et aucune discontinuité de l'hétérostructure n'est observée.

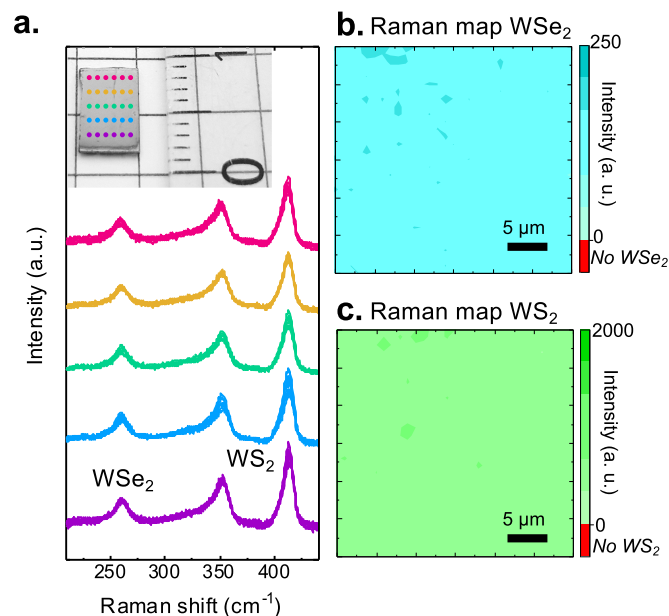


Figure 7-7 : Étude Raman de Ni/WS₂/WSe₂/WS₂. (a) Spectres Raman à différents points de l'échantillon. Encadré : Image optique avec une échelle de 1cm. Les spectres Raman ont été réalisés au niveau des points dont les couleurs correspondent à celles des spectres. (b) et (c) Carte d'intensité des pics Raman de WSe₂ (A_{1g} et E_{2g}) et WS₂ (ici A_{1g}) respectivement.

Largement discutée dans ce dernier chapitre, la stabilisation des matériaux 2D dans le temps est déterminante pour pouvoir les étudier dans des dispositifs. En effet, certains 2Ds sont instables aux conditions ambiantes à plus ou moins long terme. Par exemple, le WSe_2 est instable sur le moyen terme, ses atomes de sélénium se faisant progressivement remplacer par des atomes d'oxygène. On illustre ce phénomène à l'aide d'une couche de WSe_2 obtenue par PLD selon la méthode décrite plus haut. Un spectre Raman réalisé le jour de sa croissance est comparé à celui obtenu après 8 mois d'exposition aux conditions ambiantes. Le pic caractéristique du WSe_2 visible juste après le dépôt disparaît complètement après 8 mois témoignant de la dégradation de ce dernier (Figure 7-8 b). On montre également des cartes d'intensité Raman de ce même pic 8 mois après exposition aux conditions ambiantes (Figure 7-8 c) montrant que le WSe_2 s'est localement dégradé et ne recouvre que partiellement la surface de l'échantillon. Dans un souci de comparaison, on réalise les mêmes mesures sur une hétérostructure $\text{WS}_2/\text{WSe}_2/\text{WS}_2$. Dans ce cas, même après 8 mois d'exposition à l'air, la contribution du WSe_2 cristallin est toujours apparente sur le spectre Raman et le film est continu sur toute la surface scannée. Notre méthode de croissance de l'empilement $\text{WS}_2/\text{WSe}_2/\text{WS}_2$ permet alors la stabilisation du WSe_2 encapsulé entre deux couches de WS_2 qui est stable dans les conditions ambiantes.

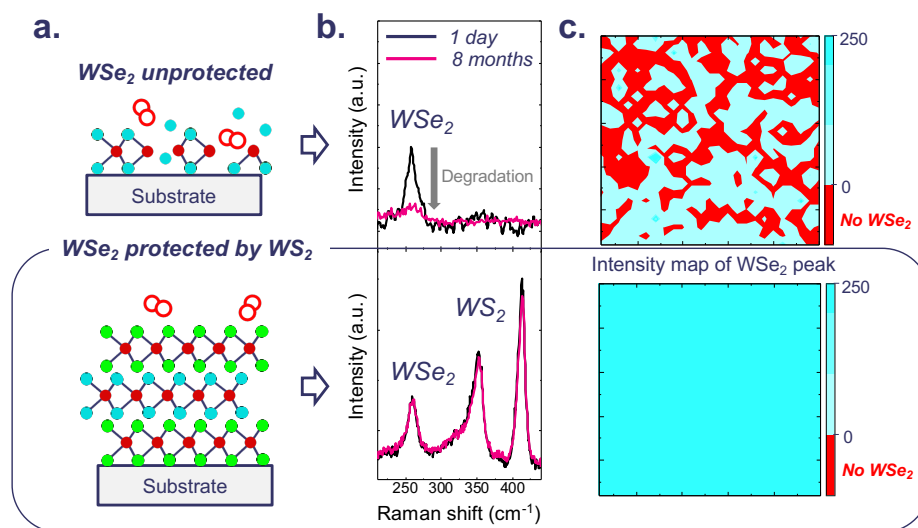


Figure 7-8 : Passivation du WSe_2 par intégration dans l'hétérostructure $\text{WS}_2/\text{WSe}_2/\text{WS}_2$. (a) Schéma de WSe_2 seul et de $\text{WS}_2/\text{WSe}_2/\text{WS}_2$ exposé à l'air. (b) Spectres Raman des systèmes après 8 mois d'exposition aux conditions ambiantes croissance et 8 mois après. (c) Cartes d'intensité des pics Raman de WSe_2 (A_{1g} et E_{2g}) 8 mois après croissance d'un film de WSe_2 seul et de l'hétérostructure $\text{WS}_2/\text{WSe}_2/\text{WS}_2$.

7.3 Transport tunnel à travers WS_2 vs hétérostructure

Les protocoles de dépôt décrits dans ce chapitre ont notamment été développés pour intégrer des 2Ds semi-conducteurs grandes échelles dans des dispositifs spintroniques. Ainsi, dans cette section, nous montrons un protocole de fabrication permettant l'intégration du 2D WS_2 et de l'hétérostructure $\text{WS}_2/\text{WSe}_2/\text{WS}_2$ dans des jonctions tunnel. De cette façon nous voulons

utiliser WS_2 seul comme une barrière tunnel, et l'hétérostructure $WS_2/WSe_2/WS_2$ comme barrière tunnel fonctionnelle dont la différence de structures de bande entre les matériaux permet la définition d'un profil de potentiel de type puit quantique (voir ci-dessous). Pour cela nous utilisons les structures Ni/WS_2 et $Ni/WS_2/WSe_2/WS_2$ sur lesquelles nous réalisons une étape de lithographie pour définir des jonctions que nous complétons avec une couche supérieure de Co évaporé. On isole électriquement les jonctions par la méthode du masquage à l'Époxy décrite dans le chapitre Fabrication. On montre les courbes de transport obtenues à 4K ($I(V)$ et $dI/dV(V)$) en Figure 7-9 pour les jonctions $Ni/WS_2/Co$ et $Ni/WS_2/WSe_2/WS_2/Co$. Les jonctions contenant seulement du WS_2 (Figure 7-9 a), présentent un comportement tunnel typique : les $I(V)$ sont non-linéaires et donnent des $dI/dV(V)$ avec un minimum autour de $V=0$. Par conséquent, la fine couche de WS_2 joue le rôle de barrière tunnel. Ce comportement, qui a été reproduit dans d'autres jonctions, confirme la continuité du film semi-conducteur et montre qu'aucun court-circuit n'est présent au niveau des jonctions. C'est un résultat prometteur puisque le développement de barrière tunnel continue grande surface reste un défi technologique. On propose maintenant de comparer ces observations au cas de la jonction à base de l'hétérostructure $WS_2/WSe_2/WS_2$ (Figure 7-9 b). À nouveau, la couche de TMDs agit comme barrière tunnel. Néanmoins, contrairement au cas du WS_2 seul, la conductance montre deux pics de résonance qui pourraient venir de l'hétérostructure.

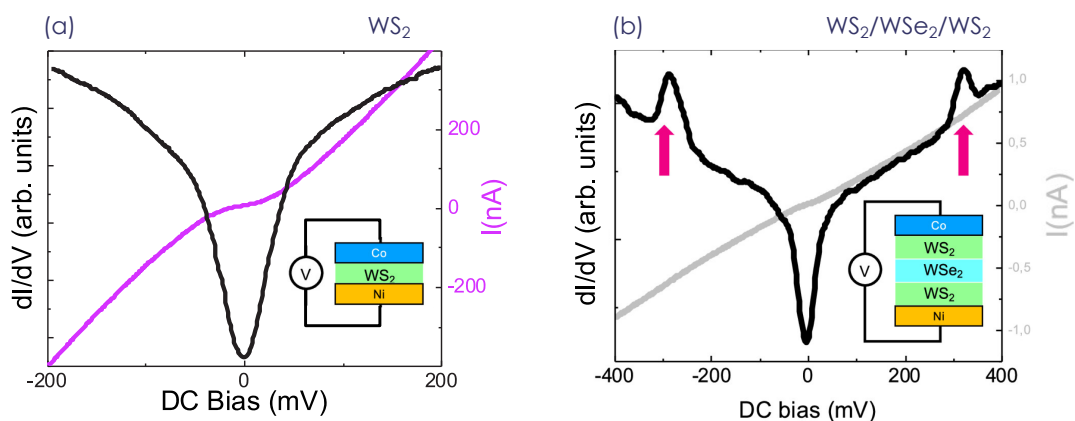


Figure 7-9 : Caractérisations électriques de jonctions tunnel à base de WS_2 et de l'hétérostructure $WS_2/WSe_2/WS_2$. (a) $I(V)$ et $dI/dV(V)$ d'une jonction $Ni/WS_2/Co$ et (b) d'une jonction $Ni/WS_2/WSe_2/WS_2/Co$.

Pour comprendre l'origine de ces états résonnants, nous considérons les structures de bandes des TMDs constituant l'hétérostructure (Figure 7-10). Les niveaux d'énergies électroniques de ces matériaux sont connus, mais leur alignement dépend de l'assemblage des matériaux 2Ds. Afin de remonter au profil de potentiel exact de notre jonction, nous avons entrepris, avec nos collaborateurs de l'Université Catholique de Louvain de calculer les structures de bandes individuelles de WS_2 et WSe_2 . Ce qui nous permet d'en déduire le décalage de leur maximum de bande de valence et de leur minimum de bande de conduction. De la même façon, la position du niveau de Fermi des métaux de part et d'autre de la barrière tunnel est calculée par rapport au maximum de la bande de valence du WS_2 . On considère les extrema d'énergie des bandes de valence et de conduction des TMDs puisque leur niveau de Fermi se situant entre ces deux états, il s'agit des premiers états électroniques accessibles. Par conséquent, connaître leur position permet d'estimer la hauteur des barrières tunnel perçues par les électrons traversant la jonction. Ces calculs permettent d'identifier une discontinuité des bandes de valence de WS_2 et WSe_2 avec un décalage de 236meV de leur maxima menant à la création d'un puit quantique. Les niveaux de Fermi du Ni et du Co sont respectivement à 591

et 550 meV au-dessus du maximum de la bande de valence du WS₂. Par conséquent, appliquer une tension aux bornes de la jonction, revient à aligner le niveau de Fermi d'une des deux électrodes avec la maximum de bande de valence du WS₂ et créé un pic de résonance comme observé à $\pm 300\text{mV}$.

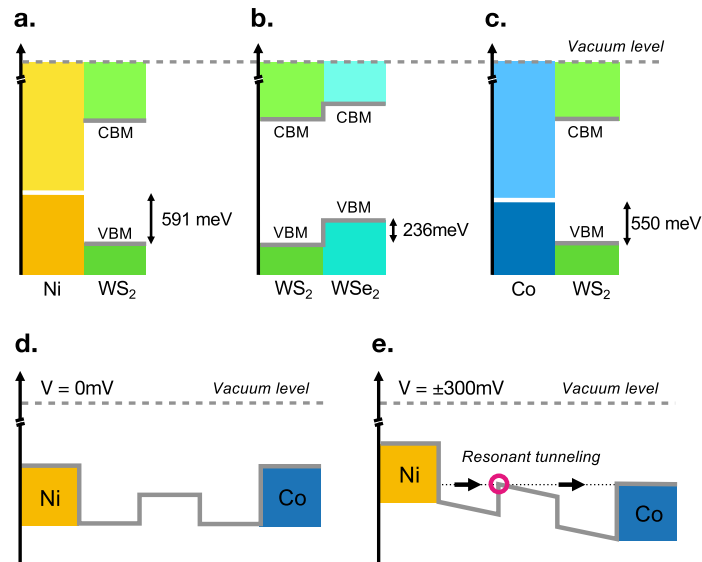


Figure 7-10 : Structures de bande de WS₂ et WSe₂ massifs calculés par DFT. Schéma des profils d'énergie du dispositif .(a-c) Décalage de bande calculé des différents interfaces de l'hétérostructure. (a) Ni/WS₂, (b) WS₂/WSe₂ et (c) Co/WS₂. Les niveaux de Fermi du Ni et du Co sont représentés par une ligne blanche. Les maximum de band de valence (VBM) et minimum de bande de conduction (CBM) de WS₂ et WSe₂ sont représentés par une ligne grise. Les doubles flèches verticales indiquent l'écart de bandes calculé. (d) et (e) Profile d'énergie des VBM à l'équilibre et à résonance respectivement. La résonance correspond aux pics de conductance mesuré expérimentalement à 300mV.

Résumé :

Dans ce chapitre, nous avons montré comment développer des hétérostructures de van der Waals *in-situ* et nous avons montré qu'il était possible de créer des structures de type puits quantique avec l'exemple d'un empilement WS₂/WSe₂/WS₂. Les Chapitres 5 et 6 ayant montré l'importance des structures de bandes des matériaux 2Ds sur le transport de spin, les résultats obtenus dans ce Chapitre montrent que l'ingénierie des structures de bandes, permises par l'obtention d'hétérostructures par PLD, est une voie prometteuse pour la spintronique.

Références du Chapitre 7 :

- [1] H. W. Guo, Z. Hu, Z. B. Liu, and J. G. Tian, "Stacking of 2D Materials," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, no. 4, p. 2007810, Jan. 2021.
- [2] Y. Cao *et al.*, "Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices," *Nat.* 2018 5567699, vol. 556, no. 7699, pp. 43–50, Mar. 2018.
- [3] M. T. Dau *et al.*, "Beyond van der Waals Interaction: The Case of MoSe₂ Epitaxially Grown on Few-Layer Graphene," *ACS Nano*, vol. 12, no. 3, pp. 2319–2331, Mar. 2018.
- [4] K. E. Aretouli *et al.*, "Epitaxial 2D SnSe₂/ 2D WSe₂ van der Waals heterostructures," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 35, pp. 23222–23229, Sep. 2016.
- [5] S. Vishwanath *et al.*, "Comprehensive structural and optical characterization of MBE grown MoSe₂ on graphite, CaF₂ and graphene," *2D Mater.*, vol. 2, no. 2, p. 024007, May 2015.
- [6] M. I. Serna *et al.*, "Large-Area Deposition of MoS₂ by Pulsed Laser Deposition with In Situ Thickness Control," *ACS Nano*, vol. 10, no. 6, pp. 6054–6061, Jun. 2016.
- [7] T. A. J. Loh, D. H. C. Chua, and A. T. S. Wee, "One-step Synthesis of Few-layer WS₂ by Pulsed Laser Deposition," *Sci. Reports* 2015 51, vol. 5, no. 1, pp. 1–9, Dec. 2015.
- [8] M. Nakano, Y. Wang, Y. Kashiwabara, H. Matsuoka, and Y. Iwasa, "Layer-by-Layer Epitaxial Growth of Scalable WSe₂ on Sapphire by Molecular Beam Epitaxy," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 9, pp. 5595–5599, Sep. 2017.
- [9] M. Yan *et al.*, "High quality atomically thin PtSe₂ films grown by molecular beam epitaxy," *2D Mater.*, vol. 4, no. 4, p. 045015, Sep. 2017.
- [10] T. A. J. Loh and D. H. C. Chua, "Origin of Hybrid 1T- and 2H-WS₂ Ultrathin Layers by Pulsed Laser Deposition," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 49, pp. 27496–27504, Dec. 2015.
- [11] M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson, and R. S. C. Smart, "X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems," *Surf. Interface Anal.*, vol. 41, no. 4, pp. 324–332, Apr. 2009.
- [12] B. Dlubak *et al.*, "Graphene-Passivated Nickel as an Oxidation-Resistant Electrode for Spintronics," *ACS Nano*, vol. 6, no. 12, pp. 10930–10934, Dec. 2012.
- [13] H. Sahin *et al.*, "Anomalous Raman spectra and thickness-dependent electronic properties of WSe₂," *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 16, p. 165409, Apr. 2013.
- [14] A. Liebig *et al.*, "Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂," *Opt. Express*, Vol. 21, Issue 4, pp. 4908–4916, vol. 21, no. 4, pp. 4908–4916, Feb. 2013.
- [15] E. del Corro *et al.*, "Excited Excitonic States in 1L, 2L, 3L, and Bulk WSe₂ Observed by Resonant Raman Spectroscopy," *ACS Nano*, vol. 8, no. 9, pp. 9629–9635, Sep. 2014.

Conclusions

Avant le début de ma thèse, des travaux pionniers commençaient à montrer les bénéfices de l'utilisation de matériaux 2Ds dans des jonctions tunnel magnétiques (MTJs). Certains résultats sur le graphène et le h-BN semblaient suggérer qu'ils puissent agir comme filtre en spin. Dans cette lignée, nous avons cherché à comprendre l'origine de ce phénomène dans l'optique de le favoriser et tendre à maîtriser les courants de spin. Nous avons pu mettre en évidence les effets uniques de filtrage en spin du graphène et du WS₂ au sein de MTJs avec des polarisations en spins associées supérieures à celles reportées dans la littérature. De plus, nous avons vu qu'il était possible de modifier la structure de bande du graphène par mise en proximité de ce dernier avec des matériaux ferromagnétiques (FMs), ce qui pouvait engendrer la création d'une polarisation en spin dans le graphène. Il est donc possible de l'utiliser comme un filtre en spin modulable en fonction de son interaction avec le FM. Nous avons pu, pour la première fois, utiliser le graphène comme électrode polarisée en spin dans une jonction tunnel magnétique. Enfin, nous avons mis en évidence une manière flexible et innovante, par ablation laser pulsé (PLD), de réaliser une hétérostructure de van der Waals de type puit quantique qui a permis de valider la PLD comme plateforme pour l'ingénierie de bande des matériaux 2Ds à travers leur empilement sur des échelles centimétriques.

Dans une première partie j'ai étudié les effets de filtrage de en spin par la structure de bande des matériaux 2D.

Nous avons réussi à fabriquer des jonctions Ni(111)/Gr/Al₂O₃/Co dans lesquelles nous avons fait varier l'épaisseur du graphène afin de poursuivre l'étude de la physique du transport de spin à l'interface FM/graphène. Nous avons pu observer un effet de filtrage des spins minoritaires par le graphène associé au nickel (111) et montrer que le pouvoir de filtrage en spin du graphène augmentait avec le nombre de couches. Ce phénomène, attribué à la combinaison des structures de bandes du nickel et du graphène, est favorisé par l'utilisation de nickel cristallin. **L'utilisation de graphène multicouche et de nickel cristallin nous a ainsi permis d'atteindre des polarisations en spins records pour la spintronique de P=98% dans une MTJ à base de matériaux 2D, au niveau du meilleur résultat de la littérature (LSMO avec P=95%).**

De plus, nous avons aussi fabriqué des MTJs Co/Al₂O₃/WS₂/Co pour étudier les propriétés de filtrage en spin du semi-conducteur disulfure de tungstène. Mis en avant comme étant un des matériaux 2D les plus prometteurs pour les applications en électronique, son étude dans les MTJs restait quasi vierge. Nous avons pu montrer que le WS₂ pouvait être à l'origine d'un nouveau mécanisme de filtrage de spin par la structure de bande dont les propriétés dépendent du nombre de couches. En effet, nous avons identifié pour la première fois ce que nous appelons le filtrage K-Q : la modification de la structure de bande du WS₂ avec son épaisseur favorise le filtrage des spins d'une direction pour une monocouche et de l'autre pour des couches plus épaisses par un décalage du transport tunnel du point K au point Q. **L'observation de ce filtrage K-Q ouvre la voie à la modulation du filtrage de spin par l'ingénierie de structure de bande au sein de la famille des TMDs.**

Dans une deuxième partie, j'ai étudié les effets de proximité/d'hybridation sur la structure de bande des matériaux 2D à l'interface avec des FMs.

Nous avons d'abord pu fabriquer des structures Ni(111)/Gr/Al₂O₃/Co dans lesquelles l'alumine ALD est à la limite de mouillabilité, afin d'obtenir des jonctions métalliques nanométriques Ni(111)/Gr/Co. Dans ces jonctions, nous avons pu mettre en évidence l'impact de l'hybridation simultanée du graphène avec le Ni et le Co. De très forts signaux de spin ont pu être observés avec des MR supérieures à +80%. Surtout, nous avons montré que l'on pouvait moduler la polarisation en spin de positive à négative en fonction de l'interaction du graphène avec le FM. **Nous avons donc montré un levier supplémentaire dans le contrôle de la polarisation en spin d'interfaces que représente le couplage des matériaux 2Ds aux électrodes FMs: on parle de spinterfaces.**

Nous avons ensuite intégré le graphène dans des jonctions LCoMO/Gr/MgO/Co. Dans cette géométrie, l'objectif est de placer le graphène en contact avec l'isolant FM LCoMO afin de créer une électrode 2D de graphène polarisé en spin (SP-Gr) et ainsi une MTJ hybride SP-Gr/MgO/Co. Nous avons pu observer des signaux de TMR validant la levée de dégénérescence du cône de Dirac du graphène par LCoMO et sa polarisation en spin. Nous avons également pu remonter à l'amplitude de l'interaction d'échange induite dans le 2D par LCoMO qui monte jusqu'à 15meV. **Cette étude est la première démonstration de l'utilisation du graphène comme électrode polarisée en spin dans une MTJ complète. Déjà reconnu comme canal efficace pour le transport du spin, on entrevoit ainsi le potentiel du graphène comme électrode modulable pour les MTJs. En effet, à l'aide d'une grille, il serait même possible d'amplifier et/ou d'inverser le signe de la polarisation de cette électrode SP-Gr.**

Dans une dernière partie j'ai développé des hétérostructures de van der Waals grande surface pour les intégrer dans des MTJs.

Avec pour objectif d'utiliser une méthode permettant la fabrication versatile d'hétérostructures, nous avons développé la croissance de films 2D par PLD. Nous avons commencé par WS₂ et démontré, sa qualité structurale sur de larges surfaces, et son intégration comme barrière dans une jonction tunnel. Nous avons ensuite voulu démontrer le potentiel de la PLD pour la croissance d'hétérostructures de van der Waals. Nous avons ainsi réussi à élaborer un puit quantique de WS₂/WSe₂/WS₂, homogène, cristallin et continu à l'échelle du substrat. Nous l'avons intégré dans une jonction dans laquelle nous avons observé des états résonnants associés à sa structure en puit quantique. **Cette étude valide la PLD comme plateforme permettant l'obtention grande échelle d'hétérostructures de van der Waals et l'ingénierie de structure de bande favorable à l'électronique, l'optique, et la spintronique.**

Nous avons donc pu entrevoir le potentiel des matériaux 2Ds pour le filtrage en spin dans les MTJs via le contrôle par des effets de structure de bande (intrinsèques) et d'interfaces (extrinsèques). Nous avons aussi pu montrer la possibilité d'en faire des hétérostructures. L'objectif est maintenant d'assembler et d'exploiter l'ensemble de ces propriétés et de très nombreuses perspectives s'ouvrent à nous.

Un des premiers points à court terme est de s'orienter vers des MTJs à aimantation hors du plan (OOP), qui favoriseraient la stabilité magnétique des composants à faibles dimensions. Dans cette perspective, nous avons commencé à nous intéresser, comme pour les MTJs à aimantation dans le plan, à l'intégration de matériaux 2D sur des électrodes ferromagnétiques OOP. Nous avons obtenu de premiers résultats sur l'élaboration de graphène épitaxié par CVD sur des couches de FePd à aimantation perpendiculaire confirmant le pouvoir passivant du

graphène et donnant de premières indications quant au potentiel du graphène pour augmenter l'anisotropie perpendiculaire (Annexe B). Ces résultats se poursuivent au laboratoire et laissent présager de la bonne intégration de nos 2Ds dans des MTJs à aimantation perpendiculaire.

A plus long terme, l'objectif est de nous orienter vers des MTJs uniquement composées de matériaux 2Ds (hétérostructures de van der Waals) permettant d'envisager la mise en œuvre de dispositifs fonctionnels d'épaisseur ultime. Sur cette voie, on peut ainsi envisager l'étude de matériaux 2D FM pour remplacer les éléments FM métalliques existants. On peut, par exemple, imaginer une électrode de Fe_3GeTe_2 , CrTe_2 , CrBr_3 ... dont les propriétés magnétiques (anisotropie, polarisation en spin...) seraient entièrement contrôlables par une grille. À terme, de nouveaux mécanismes de renversement d'aimantation pourraient émerger. De plus, grâce à la combinaison TMD/PLD, on peut déjà envisager l'exploration de nouvelles structures basées sur l'ingénierie de structure de bande (super-réseaux, barrières multi-niveaux, opto-spintronique...) ou l'émergence de propriétés nouvelles telles que l'effet Rashba (Janus...), phases topologiques (MoTe_2 ...), supraconductivité non-conventionnelle (TMD/YBCO...).

Un point important est qu'au-delà de la fabrication de ces hétérostructures, un des gros objectifs est aussi l'exploration de nouveaux matériaux 2Ds tels que BP, CrBr_3 ... Pour ces matériaux, les techniques grandes échelles (MBE, CVD, PLD...) requièrent un développement long et complexe dépendant du matériau et du substrat de croissance. Parallèlement, afin d'identifier ces nouveaux matériaux 2Ds à fort potentiel, il est ainsi nécessaire de s'appuyer sur l'exfoliation qui permet d'obtenir rapidement et d'explorer divers matériaux 2Ds à partir de cristaux commerciaux et de les intégrer dans des dispositifs. J'ai ainsi participé au développement d'un *pick-up* au laboratoire au cours de ma thèse (Annexe C). De plus, l'exploration de certains de ces nouveaux matériaux est rendue difficile par leur extrême sensibilité aux conditions ambiantes. Il est alors impératif de trouver des moyens de les stabiliser pour pouvoir les intégrer dans des dispositifs fonctionnels. Des méthodes systématiques de passivation sont alors un moyen d'élargir le spectre de matériaux 2Ds utilisables dans des hétérostructures de van der Waals pour la spintronique. C'est dans cette direction que nous avons entrepris des travaux de passivation de matériaux 2Ds dans le laboratoire, par exemple, sur les semi-conducteurs Black Phosphorous et MoS_2 ainsi que sur le FM CrBr_3 (Annexe D).

En résumé, mes travaux de thèse ont permis des progrès dans l'obtention, la stabilisation et l'intégration des matériaux 2Ds dans des dispositifs fonctionnels de spintronique. De cette façon nous avons pu mettre en lumière de nouveaux phénomènes physiques aux interfaces 2D/FM. La maîtrise de l'environnement de ces interfaces hybrides demeure la clé afin d'appréhender et de sonder les propriétés de filtrage en spin : *l'interface est le dispositif* (« *the interface is the device* », H. Kroemer, Nobel Prize).

Liste des publications de thèse

1. *Atomic layer deposition of a MgO barrier for a passivated black phosphorus spintronics platform*
L-M.Kern, R.Galceran, **V.Zatko**, M.Galbiati, F.Godel, D.Perconte, F.Bouamrane, E.Gaufres, A.Loiseau, P.Brus, O.Bezencenet, M-B.Martin, B.Servet, F.Petroff, B.Dlubak, P.Seneor, *Applied Physics Letters* 114 (5), 053107, (2019)
<https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.5086840>
2. *Band-Structure Spin Filtering in Vertical Spin Valves Based on Chemical Vapor Deposited WS₂*,
V.Zatko, M.Galbiati, S-M-M.Dubois, M.Och, P.Palczynski, C.Mattevi, P.Brus, O.Bezencenet, M-B.Martin, B.Servet, J-C. Charlier, F.Godel, A.Vecchiola, K.Bouzehouane, S.Collin, F.Petroff, B.Dlubak, P.Seneor, *ACS Nano* 2019, 13, 14468, (2019)
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.9b08178>
3. *A perpendicular graphene/ferromagnet electrode for spintronics*
H.Naganuma, **V.Zatko**, M.Galbiati, F.Godel, A.Sander, C.Carrétéro, O.Bezencenet, N.Reyren, M-B.Martin, B.Dlubak, P.Seneor, *Appl. Phys. Lett.*, 2020, 116, 17310, (2020)
<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5143567>
4. *WS₂ 2D Semiconductor Down to Monolayers by Pulsed-Laser Deposition for Large-Scale integration in Electronics and Spintronics Circuits*
F.Godel, **V.Zatko**, C.Carrétéro, A.Sander, M.Galbiati, A.Vecchiola, P.Brus, O.Bezencenet, B.Servet, M-B.Martin, B.Dlubak, P.Seneor, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3, 7908, (2020)
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnm.0c01408>
5. *Very Long Term Stabilization of a 2D Magnet down to the Monolayer for Device Integration*
M.Galbiati, **V.Zatko**, F.Godel, P.Hirschauer, A.Vecchiola, K.Bouzehouane, S.Collin, B.Servet, A.Cantarero, F.Petroff, M-B. Martin, B.Dlubak, P.Seneor, *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, 2, 3508, (2020)
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsaelm.0c00810>
6. *Spin filtering by proximity effects at hybridized interfaces in spin-valves with 2D graphene barriers*
M.Piquemal-Banci, R.Galceran, S-M-M Dubois, **V.Zatko**, M.Galbiati, F.Godel, M-B. Martin, R-S. Weatherup, F.Petroff, A.Fert, J-C. Charlier, J.Robertson, S.Hofmann, B.Dlubak, P.Seneor, *Nature Communications* 11 (1), 1-9, (2021)
<https://www.nature.com/articles/s41467-020-19420-6>

7. *Band-Gap Landscape Engineering in Large-Scale 2D Semiconductor van der Waals heterostructures*
V.Zatko, S-M-M.Dubois, F.Godel, C.Carrétéro, A.Sander, S.Collin, M.Galbiati, J.Peiro, F.Pancierera, G.Patriarche, P.Brus, B.Servet, J-C.Charlier, M-B.Martin, B.Dlubak, P.Seneor, *ACS Nano*, 15, 7279, (2021)
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.1c00544>

8. *Large-Scale-Compatible Stabilization of a 2D Semiconductor Platform toward Discrete Components*
P.Brus, **V.Zatko**, M.Galbiati, F.Godel, S.Collin, B.Servet, S.Xavier, R.Aubry, P.Garabedian, M-B.Martin, B.Dlubak, P.Seneor, O.Bezencenet, *Adv. Electron. Mater.* 7, 2001109 (2021)
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aelm.202001109>

Annexes

Annexe A : Montage expérimental de magnéto-transport

Les résultats présentés dans les Chapitres 5, 6 et 7 sont obtenus grâce au montage expérimental décrit dans cette section (Figure A - 1). Les mesures sont réalisées à 2K dans un cryostat fonctionnant à l'azote et à l'hélium liquides. L'échantillon est placé sur une tête de mesure elle-même connectée à une canne de mesure. Les jonctions de l'échantillon qui sont connectées à une puce, sont électriquement reliées à un banc de mesure via la canne de mesure. Un champ magnétique peut être appliqué (jusqu'à 7T) grâce à des bobines supraconductrices immergées dans le bain d'hélium. Ce montage permet de faire différents types de mesures dont les suivantes :

- Transport électrique: il s'agit d'appliquer une tension DC aux bornes d'une jonction, d'en mesurer le courant la traversant via un nanovoltmètre puis de faire varier la tension appliquée. Ceci nous permet de réaliser des mesures $I(V)$. L'application d'une tension AC en plus d'une tension DC, peut nous donner la dérivée de l'intensité en fonction de la tension et on obtient des courbes $dI/dV(V)$. Ces mesures nous renseignent sur les caractéristiques du courant traversant nos jonctions et permettent, par exemple, d'identifier le caractère tunnel d'une jonction.
- Magnéto-transport : une tension DC est appliquée sur une jonction dont la résistance est mesurée en fonction d'un champ magnétique. Ceci nous permet de réaliser des mesures de TMR et d'extraire des informations sur les courants de spin de nos jonctions.

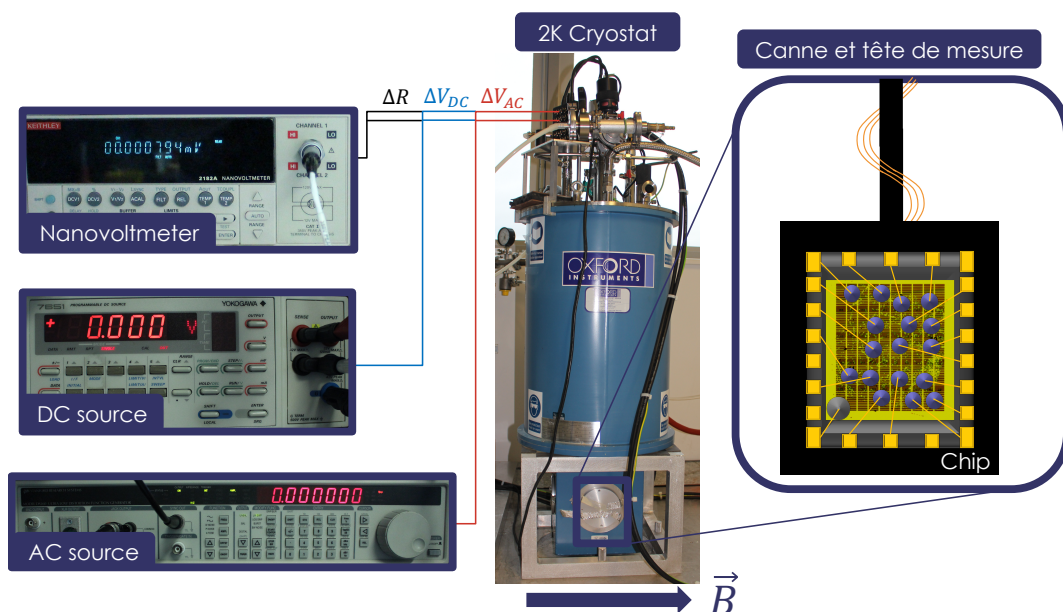


Figure A - 1 : Montage expérimental de magnéto-transport. Les échantillons sont placés dans un cryostat à base d'hélium et d'azote liquide pouvant atteindre 2K. Les jonctions de l'échantillon sont reliées à une puce électrique elle-même reliée à une canne via une tête de mesure. Des fils électriques assurent la conduction de la canne vers le banc de mesure. Des sources de tensions DC et AC peuvent être appliquées simultanément ou non sur l'échantillon. Un nanovoltmètre est utilisé pour lire la tension aux bornes des jonctions. L'échantillon

étant placé entre deux bobines de Helmholtz supraconductrices, un champ magnétique pouvant atteindre 7T peut être appliqué.

Annexe B : Vers l'utilisation d'une nouvelle électrode à aimantation perpendiculaire

En plus de l'intérêt pour la modulation de la structure de bande du graphène [1], l'utilisation de FM à aimantation hors du plan (OOP) se rapproche des standards nécessaires aux MTJs utilisées dans les MRAMs commerciales. Sur ce constat, nous avons engagé une collaboration avec l'Université de Tohoku, d'où proviennent des films du FM FePd qui sont obtenus par pulvérisation sur un substrat de SrTiO₃. Nous transférons ces films dans une enceinte de CVD, et le graphène est cru en leur surface par une méthode similaire à celle que l'on utilise pour la croissance sur nickel, décrite dans le Chapitre Fabrication (Chapitre 2). Nous souhaitons vérifier l'état magnétique du film après croissance, en particulier nous souhaitons savoir si son aimantation est toujours OOP. On compare alors le magnétisme des empilements FePd/graphène obtenus aux films de FePd seuls avant croissance du 2D. Pour cela, on utilise la technique d'imagerie magnétique d'effet Kerr magnéto-optique : la polarisation d'une lumière va être modifiée lorsqu'elle va être réfléchi sur l'échantillon magnétique, et l'étude de cette variation de polarisation nous donne une information sur l'aimantation de l'échantillon. On peut alors, en faisant varier un champ magnétique OOP, obtenir les cycles d'hystérésis de nos films que l'on montre en [Figure B – 1 a et b](#).

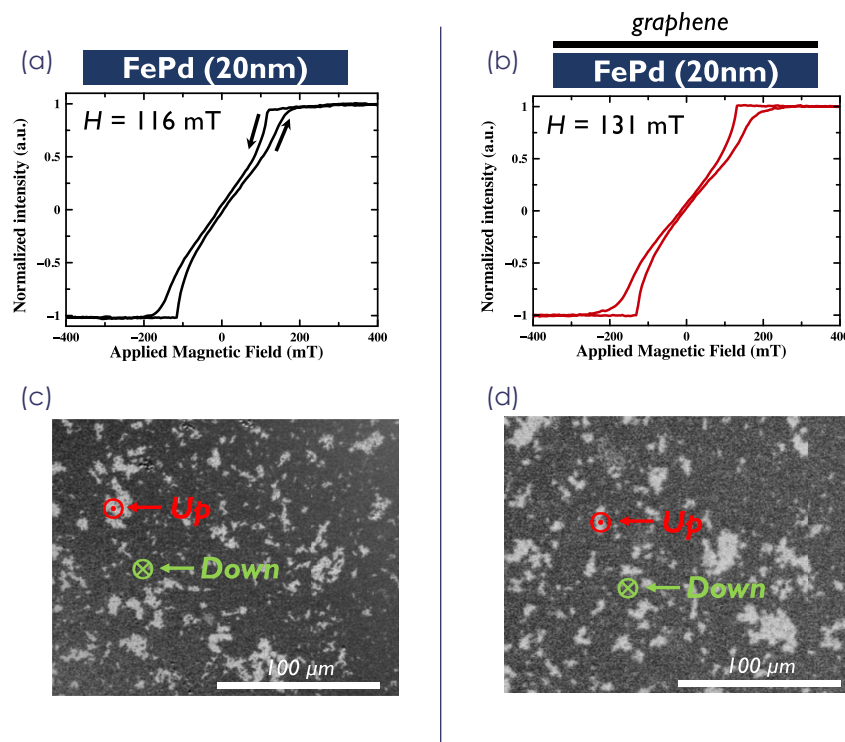


Figure B - 1 : Caractérisations électriques comparant les films de FePd seuls avec ceux couverts par du graphène (a) Cycle d'hystérésis obtenu par microscopie Kerr pour un film de FePd seul et (b) couvert de graphène. Le champ de nucléation de domaines magnétiques est donné dans chaque cas. Images Kerr d'un film de FePd (c) seul et (d) couvert par du graphène. Les images sont prises à environ 125mT après que les films aient été saturés. Les zones sombres ont une aimantation « down » et les zones claires ont une aimantation « up ».

Les cycles sont quasiment identiques avant et après croissance. La rémanence de ces films est faible et provient de la présence de domaines magnétiques à faible champ magnétiques. En

témoigne les images Kerr de l'échantillon montrées en [Figure B – 1 c](#) et [d](#). La nucléation de ces domaines commence au champ magnétique correspondant à l'ouverture des cycles d'hystérésis des échantillons. On remarque que le champ de nucléation ainsi que le champ coercitif augmentent d'environ 10% après la croissance du graphène pour les deux épaisseurs de FM OOP étudiées. Cette observation laisse suggérer l'influence mutuelles des deux matériaux sur le magnétisme et pourrait être due à d'éventuels effets de proximité.

Nous avons alors partagé nos résultats de conception d'une nouvelle électrode polarisée en spin : FePd/graphène. Le 2D est obtenu par croissance CVD directe sur le FM et le protège de la passivation, ce qui en fait une source en spin prometteuse pour de futurs travaux. Plus de détails sont donnés dans la référence [2].

Annexe C : La technique du Pick-Up

Ces travaux de thèse ont contribué à la construction d'un *pick-up* qui permet le transfert de matériaux 2Ds et que nous montrons en [Figure C - 1](#). Il est constitué d'une plaque chauffante sur laquelle est placée un échantillon source où une exfoliation d'un matériau 2D a été réalisée précédemment. Un polymère est déposé sur une plaque en verre dont la position est contrôlée par des moteurs piézoélectriques selon les trois directions de l'espace. Ce système joue le rôle de micromanipulateur et permet de prélever des feuillets sur l'échantillon source et de le déposer sur un substrat d'intérêt de manière locale et contrôlée grâce à la présence d'un microscope à plusieurs objectifs. La plaque chauffante permet de faire varier les forces d'adhésion entre les feuillets et les substrats, pour faciliter la prise et la relâche des matériaux 2Ds. La plaque est également montée sur des moteurs permettant sa rotation. Ce degré de liberté supplémentaire permet d'avoir également un contrôle sur les orientation des feuillets. Notre système de pick-up est conçu pour être intégré dans une boîte à gants. En effet, comme discuté dans ce chapitre, certains matériaux d'intérêt pour la spintronique sont sensibles aux conditions ambiantes et requièrent d'être isolés en boîte à gants. Par conséquent ce montage expérimental nous permet un grand contrôle dans le procédé d'isolation des matériaux 2Ds dans une atmosphère contrôlée et il est en cours d'utilisation dans notre équipe.

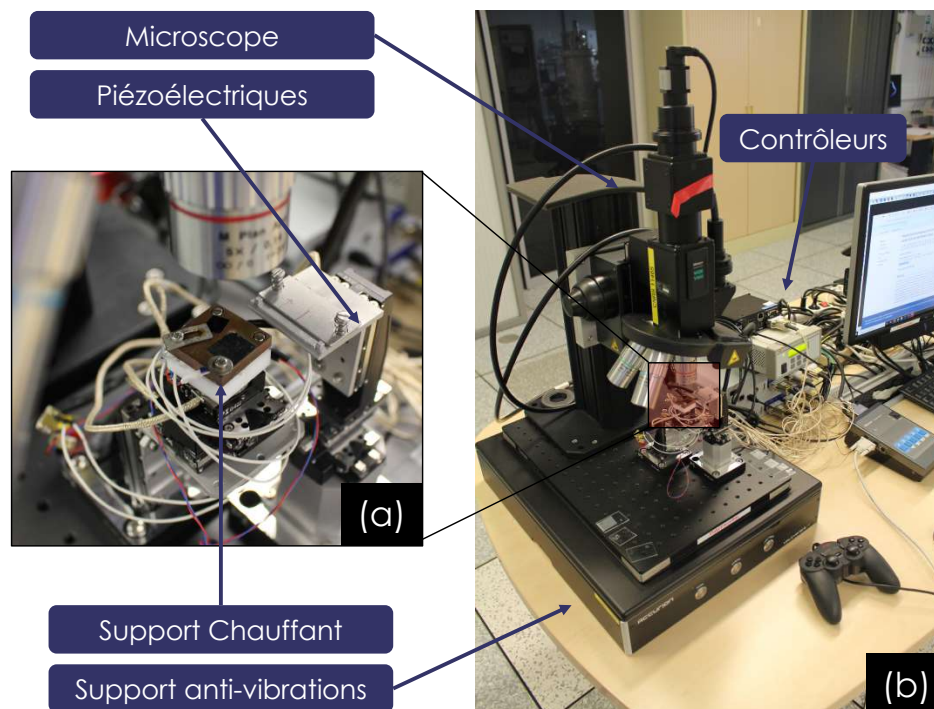


Figure C - 1 : Montage « pick up » dans notre laboratoire. (a) Photo de la plateforme chauffante sur laquelle on place l'échantillon source contenant les feuillets à transférer et l'échantillon d'intérêt sur lequel on veut transférer les feuillets. La prise et le dépôt des matériaux sont réalisés grâce à un polymère déposé sur une plaque de verre dont la position est contrôlée par des moteurs piézoélectriques. (b) Un microscope optique est placé au-dessus de la plateforme chauffante pour réaliser le transfert. Des contrôleurs permettent de diriger les moteurs piézoélectriques ainsi que la plaque chauffante. Le tout est monté sur un support anti-vibration pour un meilleur contrôle.

Annexe D : Passivation

D.1 Vers l'intégration de nouveaux matériaux dans les MTJs

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons développé des méthodes pour protéger différents types de matériaux 2Ds dans l'objectif de créer des procédés permettant l'investigation de nouveaux matériaux 2Ds dans des dispositifs spintroniques et électroniques.

D.1.1 Stabilisation de matériaux fragiles : Black Phosphorous et CrBr_3

Ici, nous montrons comment nous avons stabilisé deux matériaux de van der Waals extrêmement instables aux conditions ambiantes. Il s'agit du semi-conducteur black phosphorous (BP) et du FM CrBr_3 . Le BP et le CrBr_3 ayant des propriétés très intéressantes pour la spintronique [3][4][5][6][7], sont néanmoins extrêmement sensibles aux conditions ambiantes, et se dégradent immédiatement à leur exposition [8][7][9][10]. Aussi nous proposons un protocole pour les protéger et les rendre utilisables pour des dispositifs futurs. Pour cela on procède à une exfoliation de ces matériaux sous l'atmosphère contrôlée d'une boîte à gants. On les transfère dans une valise hermétique vers notre enceinte de dépôt ALD. La valise est ouverte quand le sas de transfert de l'enceinte est sous vide pour éviter toute exposition à l'air ou à l'eau. Une fine couche de MgO est déposée sur les matériaux (de 2 à 3 nm). Les détails de la croissance ALD sont donnés dans les références [11] (pour BP) et [12] (pour CrBr_3). Nous montrons les résultats des matériaux avec et sans couverture ALD en [Figure D - 1](#).

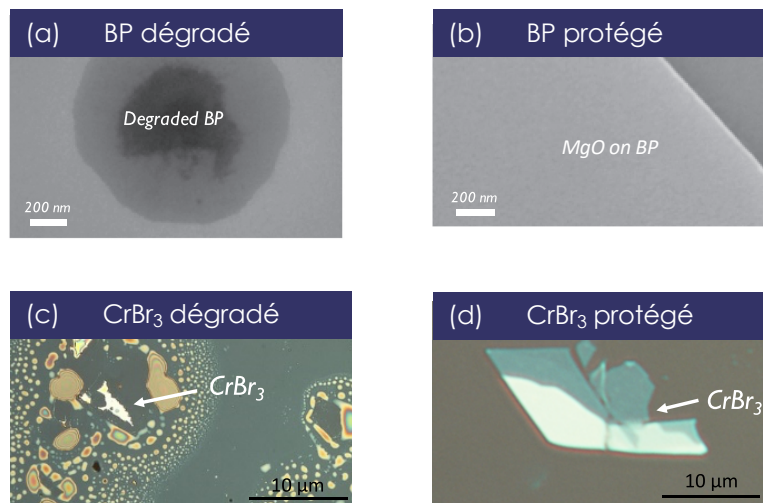


Figure D - 1 : Passivation de BP et CrBr_3 par une couche de MgO-ALD. Images MEB de BP (a) Exposé aux conditions ambiantes et (b) protégé par une couche de MgO. Images optiques de CrBr_3 (c) non-passivé et (d) passivé par une couche de MgO.

Des caractérisations par spectroscopie Raman des feuillets après passivation sont rapportées en Figure D – 2. Dans les deux cas on voit que, même après une longue exposition aux conditions ambiantes, les spectres Raman correspondent à ceux attendus pour un matériau cristallin non-dégradé et confirment la validité du protocole de passivation développé [9][12].

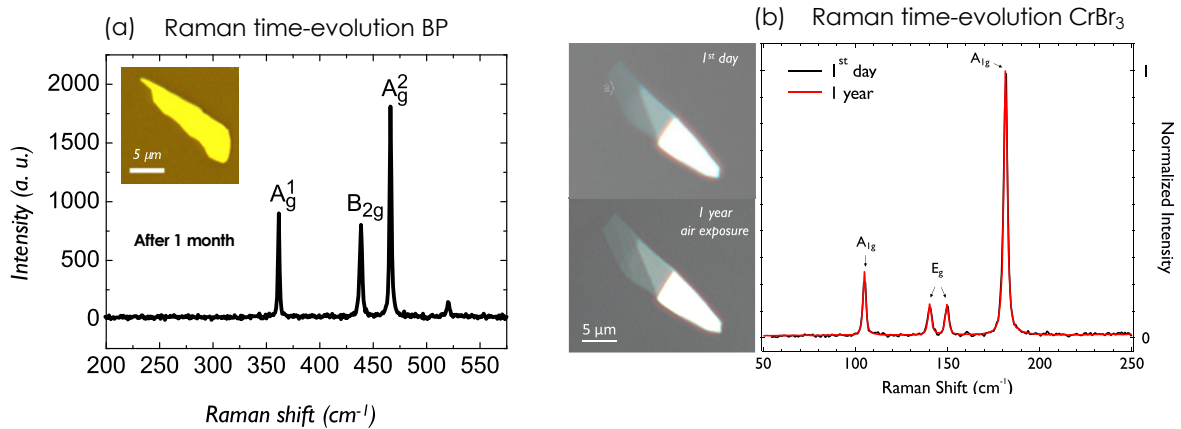
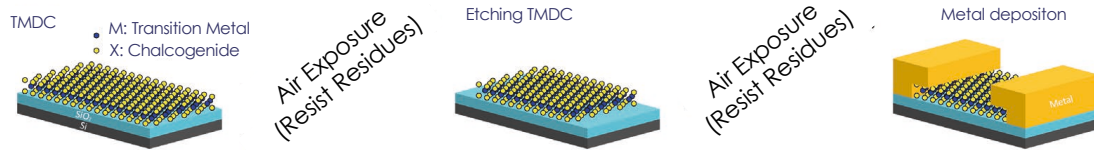


Figure D - 2 : Étude la stabilité de BP et CrBr₃ par spectroscopie Raman après passivation et exposition à l'air. (a) Spectre Raman d'un feuillet de BP passivé après 1 mois exposé aux conditions ambiantes. Le spectre correspond à un feuillet de BP cristallin non-dégradé. Encadré : image optique du feuillet intact. (b) Spectres Raman d'un feuillet de CrBr₃ 1 jour après passivation (noir) et un an après passivation (rouge). Aucune différence n'est notable entre les deux spectres. Encadré haut et bas : images optiques du feuillet un jour et un an après passivation respectivement.

D.1.2 Stabilisation de MoS₂

Même si certains matériaux 2Ds sont considérés stables aux conditions ambiantes, celles-ci peuvent modifier leur propriétés intrinsèques (par dopage par exemple). Dans l'étude décrite dans cette section nous montrons un protocole de passivation de MoS₂ dans l'optique de l'intégrer dans des dispositifs type transistor. Pour cela on utilise le procédé de protection/passivation décrit en Figure D - 3. On commence par déposer une couche d'1nm d'Al₂O₃ sur l'intégralité de l'échantillon par évaporation. Cette technique s'est montrée non-invasive pour les 2Ds [14][13] et les protège de la dégradation en atmosphère ambiante [16]. La gravure et la prise de contact sont réalisées alors que l'échantillon est séparé de la résine par cette couche protectrice d'Al₂O₃. Avant de déposer les électrodes métalliques l'alumine est retirée chimiquement au niveau des contacts dans une solution de de TMAH permettant le dépôt du métal directement sur le 2D sans aucun résidu de résine. Finalement le dispositif est totalement encapsulé avec 10nm d'Al₂O₃ déposée par ALD.

(a) Standard Process



(b) Protection/Passivation Process

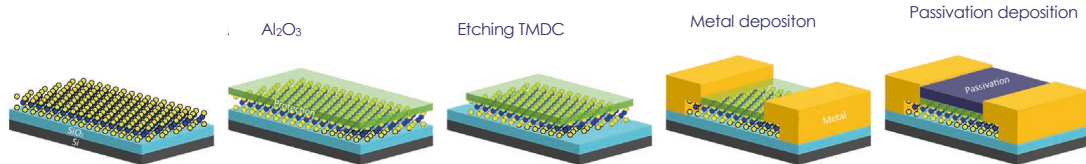


Figure C - 3 : Procédé classique d'intégration du MoS₂ dans des dispositifs vs procédé de protection/passivation utilisé dans nos travaux. (a) Procédé standard où la lithographie est réalisée directement sur le 2D et qui est exposé à l'air dans le dispositif final. (b) Procédé de protection/passivation qui consiste à protéger le 2D pendant les étapes de fabrication et l'encapsuler dans le dispositif final.

Des mesures de spectroscopie Raman sont effectuées après le protocole de protection ainsi qu'après la passivation finale du dispositif. En [Figure D - 4 a](#) et [b](#), on peut voir qu'à chaque fois le spectre Raman est légèrement affecté par ces étapes. Le pic A'_1 subit un décalage vers le rouge (red-shift) lorsque le pic E' ne paraît pas affecté. Ce qui, en suivant la référence [17], pourrait correspondre à la diminution du dopage de type p dû à l'environnement du feuillet non-passivé. La [Figure D - 4 a](#) représente la position du pic A'_1 en fonction de la position du pic E' . Le dopage et les contraintes appliqués au système induisent des décalages sur la position de ces deux pics qui sont représentés en lignes pointillées sur le graphique en suivant la référence [18]. Cette représentation montre que le dopage p du système diminue au fur et à mesure du procédé de protection/passivation. Ce constat est étayé par les mesures de photoluminescence ([Figure D - 4 c](#) et [d](#)) qui montrent également un décalage vers le rouge du gap et un affaiblissement du signal au cours du protocole qui seraient associés à la même modification du dopage suggérée par les mesures Raman. On note que ce procédé de fabrication a déjà montré des signes de diminution du dopage p induit par les conditions ambiantes dans le cas du graphène [14].

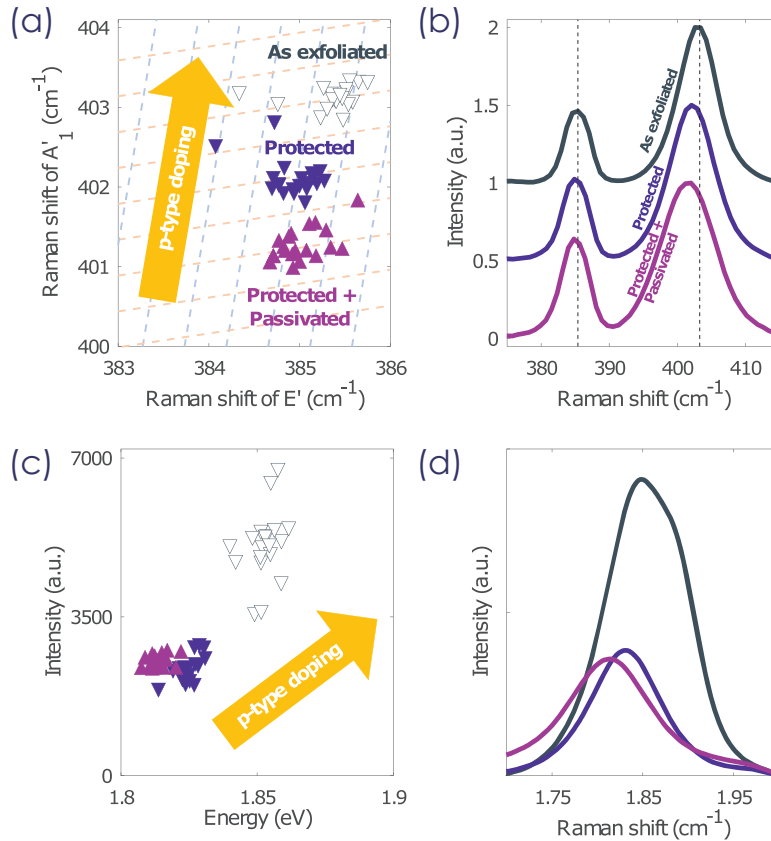


Figure C - 4 : Caractérisations par spectroscopie Raman et photoluminescence de MoS₂ après exfoliation, avec la couche de protection et avec la couche de protection et de passivation . (a) Décalage Raman A_1' en fonction du décalage Raman E' à différentes positions sur le 2D à chaque étape du protocole. La flèche représente le décalage induit par le dopage p pour des dispositifs non-protégés. Les lignes pointillées sont un guide visuel représentant les variations dues au dopage et aux contraintes. (b) Spectres Raman du MoS₂ à chaque étape du protocole. Les lignes pointillées représentent les pics A_1' et E' du MoS₂ juste après l'exfoliation, pour souligner le décalage induit par le procédé. (c) Intensité de la photoluminescence en fonction de son énergie à plusieurs positions sur l'échantillon. La flèche correspond au dopage induit par le dopage p pour des dispositifs non-protégés. (d) Spectres de photoluminescence pris à chaque étape.

À travers l'exemple de MoS₂, nous avons démontré la possibilité de réduire l'impact de l'environnement sur les propriétés intrinsèques de ce dernier. D'avantage d'information sur ces travaux sont disponibles dans la référence [19]. Nous avons également étudié le cas de matériaux bien plus sensibles à leur environnement (BP et CrBr₃) pour lesquels nous avons développé des protocoles de stabilisation pour leur intégration dans des jonctions tunnels [11][10]. Ces travaux pourraient initier des études spintroniques/électriques de ces matériaux 2Ds dans leur état quasi-découplé de leur environnement et fournissent les outils nécessaires à leur réalisation.

Références des Annexes :

- [1] I. Žutić, A. Matos-Abiague, B. Scharf, H. Dery, and K. Belashchenko, *Proximitized Materials*, Mater. Today **22**, 85 (2019).
- [2] H. Naganuma, V. Zatkan, M. Galbiati, F. Godel, A. Sander, C. Carrétéro, O. Bezencenet, N. Reyren, M.-B. Martin, B. Dlubak, and P. Seneor, *A Perpendicular Graphene/Ferromagnet Electrode for Spintronics*, Appl. Phys. Lett. **116**, 173101 (2020).
- [3] L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, and Y. Zhang, *Black Phosphorus Field-Effect Transistors*, Nat. Nanotechnol. 2014 95 **9**, 372 (2014).
- [4] J. Jia, S. K. Jang, S. Lai, J. Xu, Y. J. Choi, J.-H. Park, and S. Lee, *Plasma-Treated Thickness-Controlled Two-Dimensional Black Phosphorus and Its Electronic Transport Properties*, ACS Nano **9**, 8729 (2015).
- [5] A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J. O. Island, K. L. Narasimha-Acharya, S. I. Blanter, D. J. Groenendijk, M. Buscema, G. A. Steele, J. V Alvarez, H. W. Zandbergen, J. J. Palacios, and H. S. J. van der Zant, *Isolation and Characterization of Few-Layer Black Phosphorus*, 2D Mater. **1**, 025001 (2014).
- [6] G. Long, D. Maryenko, J. Shen, S. Xu, J. Hou, Z. Wu, W. K. Wong, T. Han, J. Lin, Y. Cai, R. Lortz, and N. Wang, *Achieving Ultrahigh Carrier Mobility in Two-Dimensional Hole Gas of Black Phosphorus*, Nano Lett. **16**, 7768 (2016).
- [7] X. Ling, H. Wang, S. Huang, F. Xia, and M. S. Dresselhaus, *The Renaissance of Black Phosphorus*, Proc. Natl. Acad. Sci. **112**, 4523 (2015).
- [8] T. Nishii, Y. Maruyama, T. Inabe, and I. Shirovani, *Synthesis and Characterization of Black Phosphorus Intercalation Compounds*, Synth. Met. **18**, 559 (1987).
- [9] A. Favron, E. Gaufrès, F. Fossard, A.-L. Phaneuf-L'Heureux, N. Y.-W. Tang, P. L. Lévesque, A. Loiseau, R. Leonelli, S. Francoeur, and R. Martel, *Photooxidation and Quantum Confinement Effects in Exfoliated Black Phosphorus*, Nat. Mater. 2014 148 **14**, 826 (2015).
- [10] J. O. Island, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, and A. Castellanos-Gomez, *Environmental Instability of Few-Layer Black Phosphorus*, 2D Mater. **2**, 011002 (2015).
- [11] L. M. Kern, R. Galceran, V. Zatkan, M. Galbiati, F. Godel, D. Perconte, F. Bouamrane, E. Gaufrès, A. Loiseau, P. Brus, O. Bezencenet, M. B. Martin, B. Servet, F. Petroff, B. Dlubak, and P. Seneor, *Atomic Layer Deposition of a MgO Barrier for a Passivated Black Phosphorus Spintronics Platform*, Appl. Phys. Lett. **114**, 053107 (2019).
- [12] M. Galbiati, V. Zatkan, F. Godel, P. Hirschauer, A. Vecchiola, K. Bouzehouane, S. Collin, B. Servet, A. Cantarero, F. Petroff, M. B. Martin, B. Dlubak, and P. Seneor, *Very Long Term Stabilization of a 2D Magnet down to the Monolayer for Device Integration*, ACS Appl. Electron. Mater. **2**, 3508 (2020).
- [13] V. M. Bermudez, *Unit-Cell Vibrational Spectra of Chromium Trichloride and Chromium Tribromide*, Solid State Commun. **19**, 693 (1976).
- [14] S. Mzali, A. Montanaro, S. Xavier, B. Servet, J. P. Mazellier, O. Bezencenet, P. Legagneux, M. Piquemal-Banci, R. Galceran, B. Dlubak, P. Seneor, M. B. Martin, S. Hofmann, J. Robertson, C. S. Cojocar, A. Centeno, and A. Zurutuza, *Stabilizing a Graphene Platform toward Discrete Components*, Appl. Phys. Lett. **109**, 253110 (2016).
- [15] A. Montanaro, S. Mzali, J.-P. Mazellier, O. Bezencenet, C. Larat, S. Molin, L. Morvan, P. Legagneux, D. Dolfi, B. Dlubak, P. Seneor, M.-B. Martin, S. Hofmann, J. Robertson, A.

- Centeno, and A. Zurutuza, *Thirty Gigahertz Optoelectronic Mixing in Chemical Vapor Deposited Graphene*, Nano Lett. **16**, 2988 (2016).
- [16] R. Galceran, E. Gaufres, A. Loiseau, M. Piquemal-Banci, F. Godel, A. Vecchiola, O. Bezencenet, M. B. Martin, B. Servet, F. Petroff, B. Dlubak, and P. Seneor, *Stabilizing Ultra-Thin Black Phosphorus with in-Situ -Grown 1 Nm-Al₂O₃ Barrier*, Appl. Phys. Lett. **111**, 243101 (2017).
- [17] N. Mao, Y. Chen, D. Liu, J. Zhang, and L. Xie, *Solvatochromic Effect on the Photoluminescence of MoS₂ Monolayers*, Small **9**, 1312 (2013).
- [18] A. Michail, N. Delikoukos, J. Parthenios, C. Galiotis, and K. Papagelis, *Optical Detection of Strain and Doping Inhomogeneities in Single Layer MoS₂*, Appl. Phys. Lett. **108**, 173102 (2016).
- [19] P. Brus, V. Zatkan, M. Galbiati, F. Godel, S. Collin, B. Servet, S. Xavier, R. Aubry, P. Garabedian, M.-B. Martin, B. Dlubak, P. Seneor, and O. Bezencenet, *Large-Scale-Compatible Stabilization of a 2D Semiconductor Platform toward Discrete Components*, Adv. Electron. Mater. **7**, 2001109 (2021).