

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE EN ILE DE FRANCE
Laboratoire : Unité Mixte de Physique CNRS/Thales

DISCIPLINE : PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

soutenu le 16/07/2014

par

Marta GALBIATI

**Spintronique Moléculaire:
des Semi-conducteurs Organiques
aux Monocouches auto-assemblées de molécules**

Directeur de thèse :
Co-directeur de thèse :

Frédéric PETROFF
Pierre SENEOR

Directeur de recherche
Maître de conférences-HDR

Composition du jury :

Président du jury :
Rapporteurs :

Massimiliano MARANGOLO
Jean-François BOBO
Dominique VUILLAUME
Paolo BONDAVALLI
Jean-Luc DUVAIL

Professeur
Directeur de recherche
Directeur de recherche
Ingénieur-HDR
Professeur

Examineurs :

Table de matières

1 – Electronique de spin organique et moléculaire.....	3
1-1 Hybridation dépendante du spin à l'interface métal ferromagnétique/molécule.....	3
2 - Vers une injection de spin à température ambiante dans des semi-conducteurs organiques...6	6
2-1 Fabrication de vannes de spin organiques à base du semi-conducteur organique Alq ₃	6
2-2 Magnéto-résistance à température ambiante.....	6
2-2-1 Comportement en température et en tension.....	6
2-2-2 Magnéto-résistance.....	7
2-3 Etude des interfaces Co/Alq ₃ et Alq ₃ /Co.....	8
2-3-1 Insertion d'une barrière tunnel à l'interface inférieure.....	8
2-3-2 Insertion d'une barrière tunnel à l'interface supérieure.....	10
2-3-3 Résumé schématique des vannes de spin Co/Alq ₃ /Co.....	11
3 - Jonctions tunnel magnétiques à base de SAMs.....	12
3-1 Greffage de SAMs sur une électrode ferromagnétique.....	12
3-2 Fabrication de jonctions tunnel à base de SAMs.....	12
3-3 Transport tunnel dépendant du spin à travers les SAMs.....	13
3-4 Influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la magnéto-résistance.....	15
3-4-1 Variation de la résistance en fonction de la longueur de la chaîne.....	16
3-4-2 Variation de la Magnéto-résistance en fonction de la longueur de la chaîne.....	16
3-5 Conclusion.....	17

1 – Electronique de spin organique et moléculaire

La recherche de nouveaux concepts post-CMOS amène à envisager de nouveaux domaines pour le futur de l'électronique aux rangs desquels figurent, la spintronique, l'électronique moléculaire, la nanoélectronique et l'information quantique. Alors qu'il est maintenant progressivement accepté que la solution sera très certainement plutôt une combinaison de ces technologies émergentes que l'adoption d'une unique, l'objectif de ces travaux est de créer des synergies à l'interface entre ces différentes disciplines (physique, chimie et science de l'ingénieur).

Dans la thèse nous avons travaillé sur plusieurs familles de matériaux : les semi-conducteurs organiques et les couches auto-assemblées de molécules.

1-1 Hybridation dépendante du spin à l'interface métal ferromagnétique/molécule

L'intégration de composés organiques dans des dispositifs d'électronique de spin constitue une nouvelle voie de recherche où ces matériaux sont utilisés pour la propagation et le contrôle d'un courant polarisé en spin. Cela présente un intérêt évident pour des composants se basant sur la conservation de l'information du spin.

La communauté de la spintronique organique s'est dans un premier temps uniquement intéressée à la propagation de spins dans les semi-conducteurs organiques¹. Ces matériaux possèdent un avantage majeur : les éléments légers (C, N, H, O,...) qui composent les molécules présentent un couplage spin-orbite très faible. Le temps de vie du spin (principal vecteur de l'information en spintronique) dans un matériau organique a ainsi été prédit être plus grand de plusieurs ordres de grandeur comparé aux métaux et semi-conducteurs inorganiques. Cependant la très faible mobilité des porteurs dans ces semi-conducteurs organiques limitent la longueur de diffusion de spin à quelques dizaines de nanomètres. Actuellement seuls les nanotubes de carbones² et le graphène³ semble réunir le double prérequis à savoir des long temps de vie de spin et une forte mobilité.

Au laboratoire nous nous sommes intéressés au rôle des interfaces hybrides et à leurs potentialités. Il a été montré que la spécificité des interfaces métal/molécules pouvait être utilisée afin de modifier la polarisation de spin et par conséquent moduler la réponse du dispositif. En effet en contact avec une électrode métallique les états moléculaires peuvent subir un élargissement de leur niveau ainsi qu'un décalage en énergie de la position de ces orbitales (Figure 1-a). Lorsque cette électrode est ferromagnétique (la densité d'état des deux populations de spin est différente) l'élargissement et le décalage en énergie des niveaux moléculaires sont alors dépendant du spin créant ainsi une polarisation de spin effective (Figure 1-b). Selon la valeur du couplage métal/molécule et la position en énergie des états moléculaires la polarisation de spin peut être augmentée ou même inversée. En effet dans le cas d'un couplage fort (chimisorption par exemple) les orbitales moléculaires peuvent être abaissées jusqu'au niveau de Fermi de l'électrode. L'élargissement des orbitales étant proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi de l'électrode, une inversion de spin est induite sur la molécule (Figure 1-c). Dans le cas d'un couplage faible (physisorption par exemple) le décalage dépendant du spin en énergie des orbitales moléculaires peut être plus important que l'élargissement dépendant du spin. On a alors une augmentation de la polarisation de spin induite sur la molécule par rapport à la celle de l'électrode (Figure 1-d). Ce cas limite peut s'apparenter à un filtre à spin. Il a été montré ainsi que la polarisation de spin dépendait de deux paramètres clés : l'élargissement et le décalage en énergie des orbitales moléculaires. Ainsi cette hybridation pourrait être utilisée pour moduler la réponse résistive et magnétorésistive du dispositif en modifiant ces deux paramètres clés par un stimulus externe.

¹ V. Dediu *et al.*, Solid State Commun **122**, 181 (2002). Z. H. Xiong *et al.*, Nature, 427, 821 (2004).

² L.E. Hueso *et al.*, Nature **445**, 410 (2007)

³ B. Dlubak *et al.* Nat. Phys. **8**, 557 (2012)

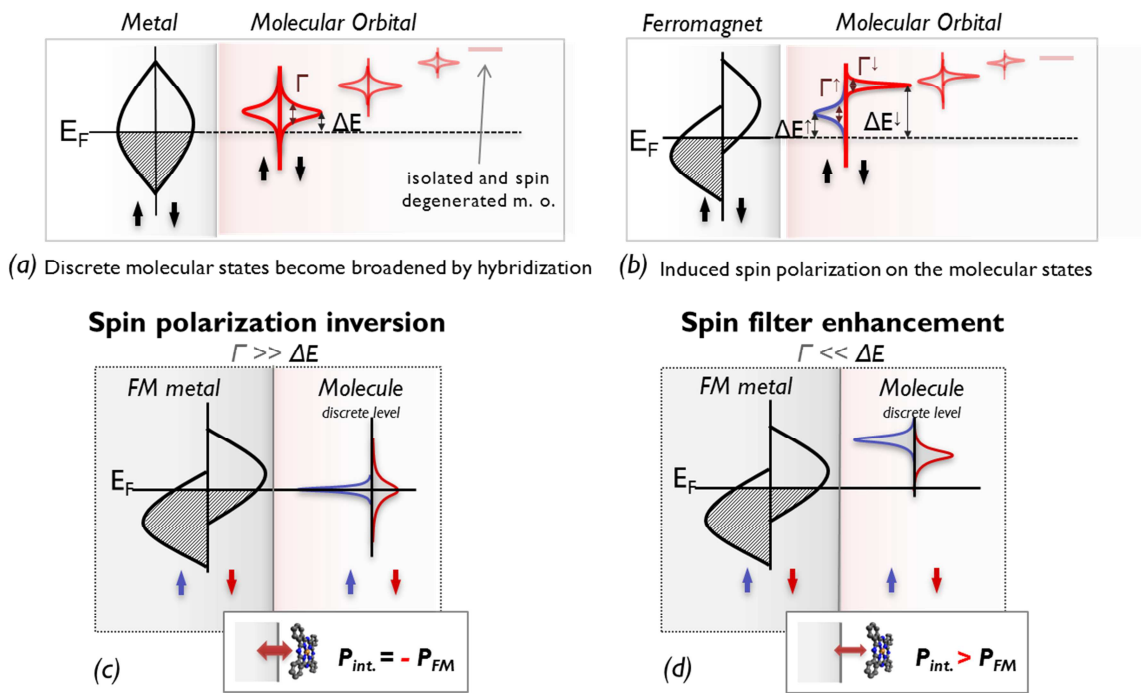


Figure 1 : illustration de l'élargissement et du décalage en énergie des orbitales moléculaires à l'interface avec un métal non magnétique (a) et ferromagnétique (b). L'élargissement et le décalage en énergie devient dépendant du spin lorsqu'une molécule est en contact avec un métal ferromagnétique. Selon la valeur du couplage et de la position en énergie de l'état moléculaire la polarisation de spin induite peut être inversée (c) ou augmentée (d). P_{int} et P_{FM} sont respectivement les polarisations de spin de l'interface et du métal ferromagnétique.

Il a été expérimentalement mis en évidence cette hybridation dans des jonctions tunnel où les semi-conducteurs organiques Alq_3 et $CoPc$ ont été utilisés comme barrière tunnel. Dans les deux cas ils ont été fabriqués des dispositifs de tailles nanométriques ($\sim 5 \times 5 \text{ nm}^2$) en utilisant la technique de nano-indentation. Afin de sonder la polarisation de spin de ces interfaces hybrides l'épaisseur du semi-conducteur organique a été limitée à seulement deux ou trois monocouches pour avoir uniquement un transport tunnel dépendant du spin.

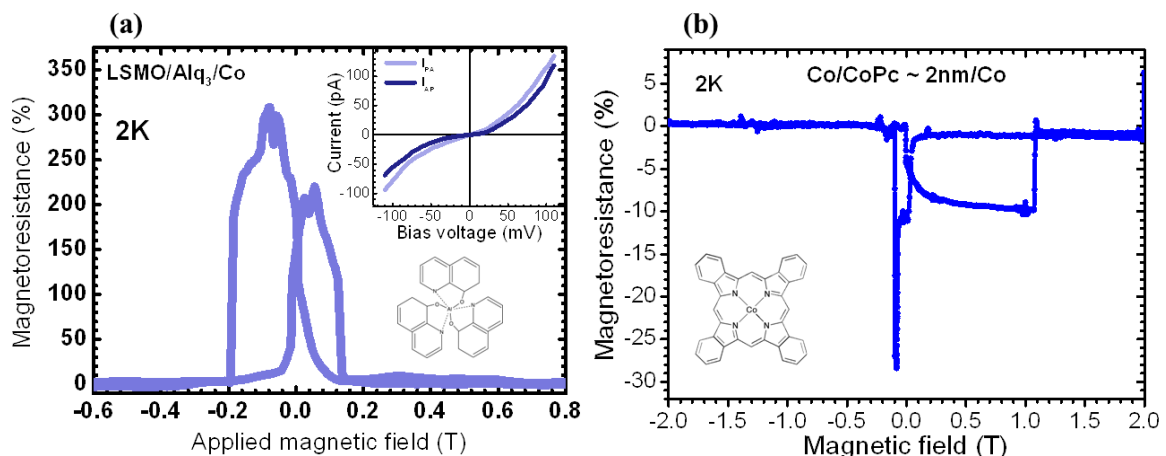


Figure 2 : Courbes de magnétorésistance de jonctions tunnel $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3/Alq_3/Co$ (a) et $Co/CoPc/Co$ (b). La forte magnétorésistance dans les jonctions intégrant le semi-conducteur Alq_3 est liée à l'augmentation de la polarisation de spin à l'interface Alq_3/Co (couplage faible). La magnétorésistance négative dans les jonctions à base de $CoPc$ révèle un couplage fort à l'interface $Co/CoPc$ inversant la polarisation de spin.

Dans les jonctions tunnel $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{Alq}_3/\text{Co}$ des forts effets de magnétorésistance tunnel (Figure 2-a) ont été observés. L'amplitude de 300% de la MR ne peut pas s'expliquer par les modèles standards de spintronique où seule la polarisation en spin des électrodes ferromagnétiques est prise en compte⁴. Cette forte MR peut alors s'expliquer par une augmentation artificielle de la polarisation de spin à l'interface électrode ferromagnétique/molécule. Alors que la polarisation du cobalt est de l'ordre de 20-30% (mesurée dans des nos jonctions tunnel inorganiques $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$) nous pouvons ici déduire une polarisation de spin d'au moins 60% pour l'interface Alq_3/Co en supposant que l'électrode de $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ est totalement polarisée en spin.

Alors qu'un couplage faible à l'interface a lieu à l'interface supérieure Alq_3/Co une inversion de la polarisation de spin à l'interface inférieure Co/CoPc a été mesurée. Des jonctions tunnel dites symétriques en utilisant deux électrodes de cobalt ont été élaborées. Les électrodes étant identiques, et à priori leur polarisation de spin également, nous devrions observer une MR positive, c'est à dire une résistance tunnel plus élevée dans la configuration magnétique antiparallèle. Cependant dans ces jonctions organiques une magnétorésistance négative a été observée: la résistance tunnel est désormais plus faible dans la configuration magnétique antiparallèle (Figure 2-b). Cela indique que les polarisations de spin des deux interfaces sont opposées et par conséquent une inversion de spin a lieu à l'une des deux interfaces. Le fait que la polarisation de spin s'inverse qu'à une seule interface s'explique par différente valeur de couplage pour les interfaces inférieure et supérieure qui pourrait provenir de différente géométrie d'absorption du couple cobalt/ CoPc . Des mesures de STM polarisé en spin ont également montré cette inversion de polarisation de spin sur les cycles carbone externes de la phthalocyanine déposée sur du cobalt⁵.

Les deux cas limites de l'inversion et l'augmentation de la polarisation de spin ont été directement observés par des mesures de STM polarisé en spin. Atodiresei *et al.*⁶ ont par exemple montré une inversion de spin sur la molécule H_2Pc déposée sur du fer et S. L. Kawahara *et al.*⁷ ont montré un décalage en énergie dépendant du spin pour des molécules de C_{60} sur une surface de chrome.

⁴ $\text{TMR} = 2P_1P_2/(1 - P_1P_2)$ où P_1 et P_2 sont les polarisations de spin des deux électrodes ferromagnétiques (Modèle de Jullière, *Phys. Lett.*, **54A**, 225 (1975)).

⁵ J. Brede *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 184423 (2012).

⁶ Atodiresei *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 066601 (2010)

⁷ S. L. Kawahara *et al.*, *Nano letters* **12**, 4558 (2012)

2 - Vers une injection de spin à température ambiante dans des semi-conducteurs organiques

Dans les parties précédentes il a été montré que l'interface métal ferromagnétique/molécule jouait un rôle primordial pour l'injection de spin. Afin de mettre en lumière cette interface nous avons effectué des mesures de magnéto-transport dans le régime tunnel à basse température ($\sim 1.4\text{K}$) afin de sonder la polarisation de spin de ces interfaces. Dans le cadre de cette thèse nous avons engagé des travaux afin de démontrer une injection de spin à température ambiante dans des couches plus épaisses du semi-conducteur organique Alq_3 .

2-1 Fabrication de vannes de spin organiques à base du semi-conducteur organique Alq_3

Nous avons développé une chambre d'évaporation couplée au bâti de pulvérisation cathodique afin d'élaborer des vannes de spin organiques tout in-situ. Un système de dépôt sous masque nous permet de réaliser des jonctions croix (Figure 3-a) de taille latérale de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ à $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Nous pouvons alors élaborer une centaine de jonctions sur un substrat de 2 pouces (Figure 3-b). Nous avons choisi le cobalt comme électrode ferromagnétique à la place du demi-métal $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ car il présente une température de Curie bien supérieure à la température ambiante.

Les vannes de spin organiques ont été élaborées par pulvérisation cathodique et évaporation. L'électrode inférieure de cobalt est élaborée par pulvérisation cathodique alors que la couche d' Alq_3 et l'électrode supérieure de cobalt sont déposées par évaporation. Ces deux chambres de croissance étant couplées l'élaboration de ces vannes de spin peut s'effectuer tout in-situ préservant ainsi la qualité des interfaces. L'ensemble des études présentées dans ce chapitre concerne des vannes de spin organiques où l'épaisseur d' Alq_3 est de 12 à 20 nm. Dans cette gamme d'épaisseur le pourcentage d'échantillons mesurables est de l'ordre de 25% à 30 % selon les plaquettes.

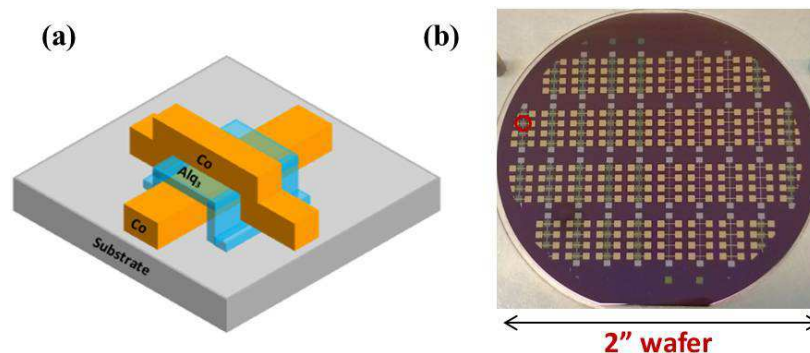


Figure 3 : (a) schéma des vannes de spin organiques $\text{Co}/\text{Alq}_3/\text{Co}$ élaborées par pulvérisation cathodique et évaporation en utilisant la technique de dépôt sous masque sur des substrats 2 pouces (b).

2-2 Magnéto-résistance à température ambiante

2-2-1 Comportement en température et en tension

Selon les contacts nous obtenons deux comportements bien distincts de la résistance en fonction de la température et de la tension appliquée. Nous observons pour certains échantillons une forte augmentation de la résistance (plusieurs ordres de grandeurs) en diminuant la température. Ce comportement est associé à l'apparition d'un gap à basse température dans les courbes $I(V)$ (Figure 4-a). La deuxième catégorie de contacts a une faible augmentation de la résistance avec la température et des courbes $I(V)$ non-linéaires (sans gap) à basse température (Figure 4-b). La première catégorie peut être associée à un transport "diffusif" dans le semi-conducteur Alq_3 alors que la deuxième catégorie correspondrait plus à un transport tunnel. Cela peut se produire pour une diffusion plus importante du cobalt lors du dépôt de l'électrode supérieure.

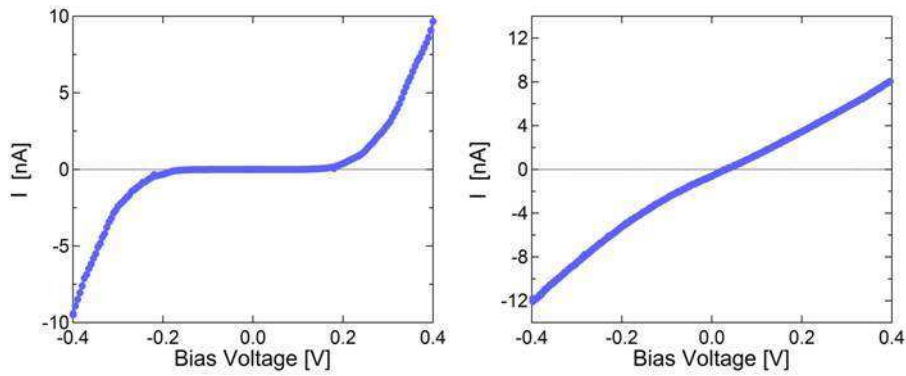


Figure 4 : (a) Courbe I(V) dans une jonction Co/Alq₃/Co avec l'apparition d'un gap à basse température. (b) Courbe I(V) dans une jonction Co/Alq₃/Co avec un comportement non-linéaire (sans gap) à basse température.

2-2-2 Magnétorésistance

La Figure 5-a représente une courbe de magnétorésistance à 300 K d'une vanne de spin Co/Alq₃/Co où l'épaisseur de la couche d'Alq₃ est de 20 nm nominal. Bien que cette magnétorésistance de l'ordre de quelques % soit faible elle reste comparable aux meilleurs résultats de l'état de l'art. Cet échantillon a une faible dépendance de la résistance avec la température et par conséquent le transport est probablement tunnel.

Sur la Figure 5-b on montre une courbe de magnétorésistance obtenue à basse température pour un autre contact présentant une forte variation de la résistance avec la température (plus de deux ordres de grandeurs) et la présence d'un gap dans la courbe I(V) (Figure 4-a). Pour ce contact le transport n'est plus tunnel. Nous avons probablement une injection, propagation et détection d'un courant polarisé en spin dans la couche d'Alq₃ d'épaisseur de 20 nm nominal.

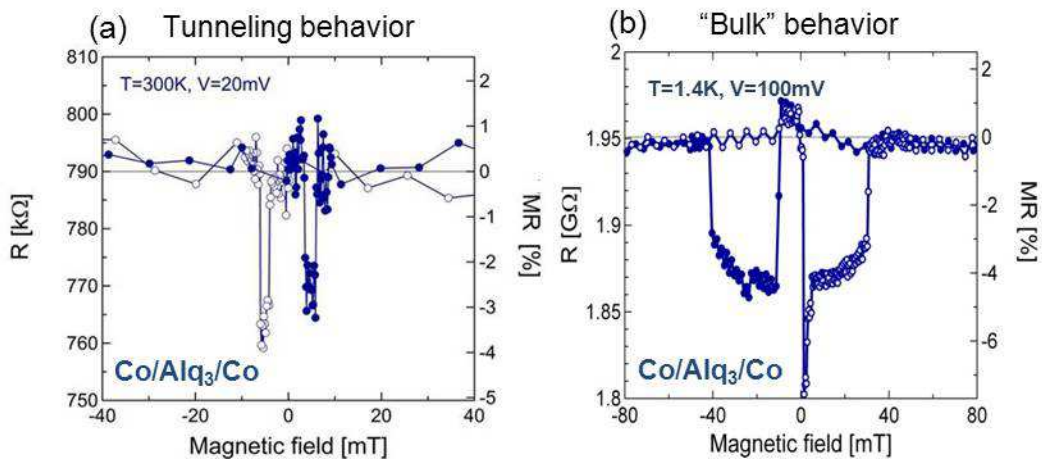


Figure 5 : (a) Courbe de MR dans une jonction de Co/Alq₃/Co mesurée à 300K et 20 mV. (b) Courbe de MR à basse température dans une jonction Co/Alq₃/Co avec une forte variation de la résistance avec la température.

Un point remarquable est l'observation d'une magnétorésistance négative. Les deux électrodes ferromagnétiques étant identiques on devrait s'attendre à une magnétorésistance positive. L'inversion de la magnétorésistance signifie que les polarisations de spin des interfaces Co/Alq₃ et Alq₃/Co ont des signes opposés. Ces résultats pourraient s'expliquer par différentes valeurs de couplage entre l'électrode de cobalt et les molécules d'Alq₃. La géométrie d'absorption peut être alors différente lorsque l'on dépose les molécules d'Alq₃ sur la surface de Co ou lorsque l'on dépose le cobalt sur la couche d'Alq₃.

Afin de déterminer quelle interface présente une inversion de spin nous avons étudié des vanes de spin Co/Alq₃/Co où l'on a inséré des barrières tunnel inorganiques à l'une des deux interfaces. L'insertion d'une barrière tunnel permet de supprimer (ou au moins fortement diminuer) l'hybridation. Ainsi pour la suite on se focalisera sur les échantillons ayant un comportement tunnel afin d'étudier ces interfaces.

2-3 Etude des interfaces Co/Alq₃ et Alq₃/Co

Les barrières tunnel insérées aux interfaces Co/Alq₃ ou Alq₃/Co sont de l'Al₂O₃ ou du MgO. L'Al₂O₃ est élaborée par pulvérisation cathodique (oxydation d'une couche d'Al de 1.5 nm) alors la couche de MgO (2 à 4 nm) est évaporée à partir d'une cible de MgO.

2-3-1 Insertion d'une barrière tunnel à l'interface inférieure

La Figure 6 représente deux courbes de magnétorésistance obtenues à 300 K lorsqu'une barrière tunnel de MgO ou d'Al₂O₃ est insérée à l'interface inférieure entre le cobalt et la couche d'Alq₃.

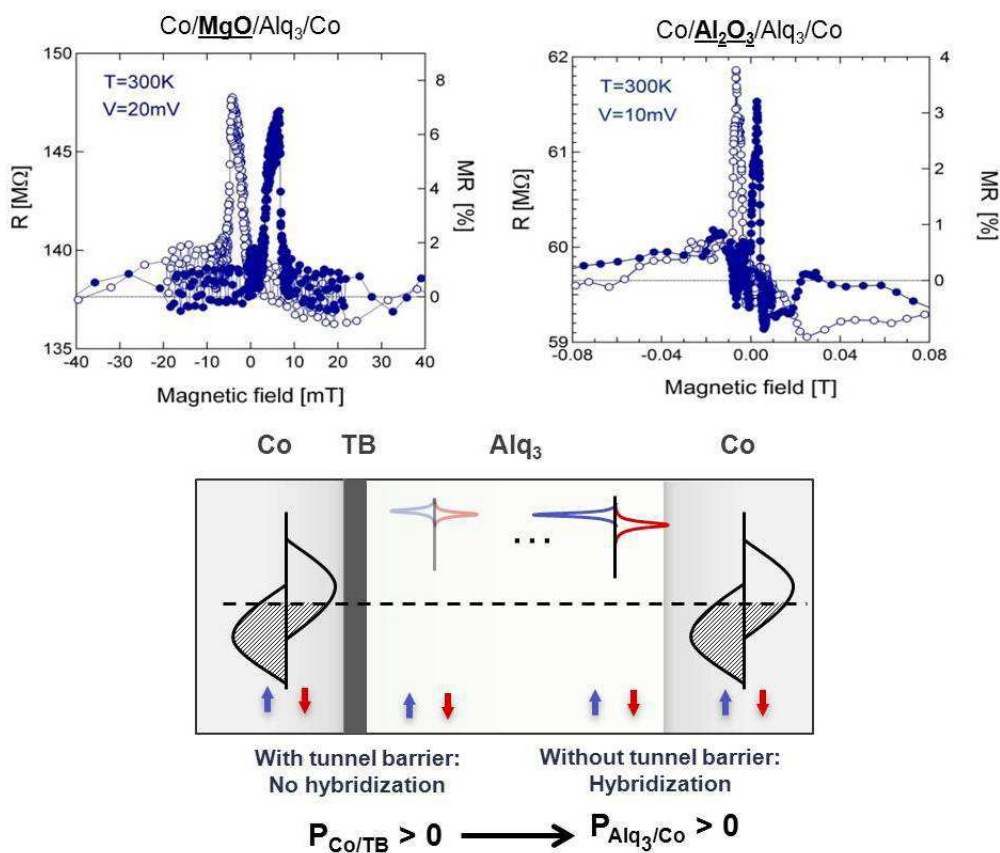


Figure 6 : Courbes de MR à 300 K dans une jonction de (a) Co/MgO/Alq₃/Co et (b) Co/Al₂O₃/Alq₃/Co. (c) Représentation schématique des états moléculaires aux deux interfaces. A l'interface inférieure où une barrière tunnel est insérée on retrouve des états moléculaires non polarisés en spin (pas d'hybridation). Pour l'interface supérieure les états moléculaires peuvent être polarisés en spin mais ne sont pas résonants puisqu'on a une magnétorésistance positive.

Pour tous les échantillons étudiés une magnétorésistance positive est observée. Sachant que la polarisation de spin de l'interface Co/Al₂O₃ est positive la polarisation de spin de l'interface supérieure Alq₃/Co est positive. On aurait donc un couplage faible à cette interface et par conséquent des états moléculaires non-résonants. Sur le schéma de la Figure 6 on représente les états moléculaires aux deux interfaces. A l'interface inférieure où une barrière tunnel est insérée on retrouve des états moléculaires non polarisés en spin (pas d'hybridation) proches de ceux de la phase gaz. Pour

l'interface supérieure les états moléculaires peuvent être polarisés en spin mais ne sont pas résonants puisqu'on a une magnétorésistance positive.

L'analyse des courbes de magnétorésistance des jonctions $\text{Co/TB/Alq}_3/\text{Co}$ (TB = Tunnel Barrier) peut s'avérer délicate car un court-circuit à travers la couche d' Alq_3 peut donner lieu à une jonction tunnel magnétique Co/TB/Co présentant également de la magnétorésistance positive. Dans le paragraphe suivant nous allons démontrer qu'il est possible de sonder un transport de charge à travers la couche d' Alq_3 grâce à des mesures de spectroscopie tunnel inélastique.

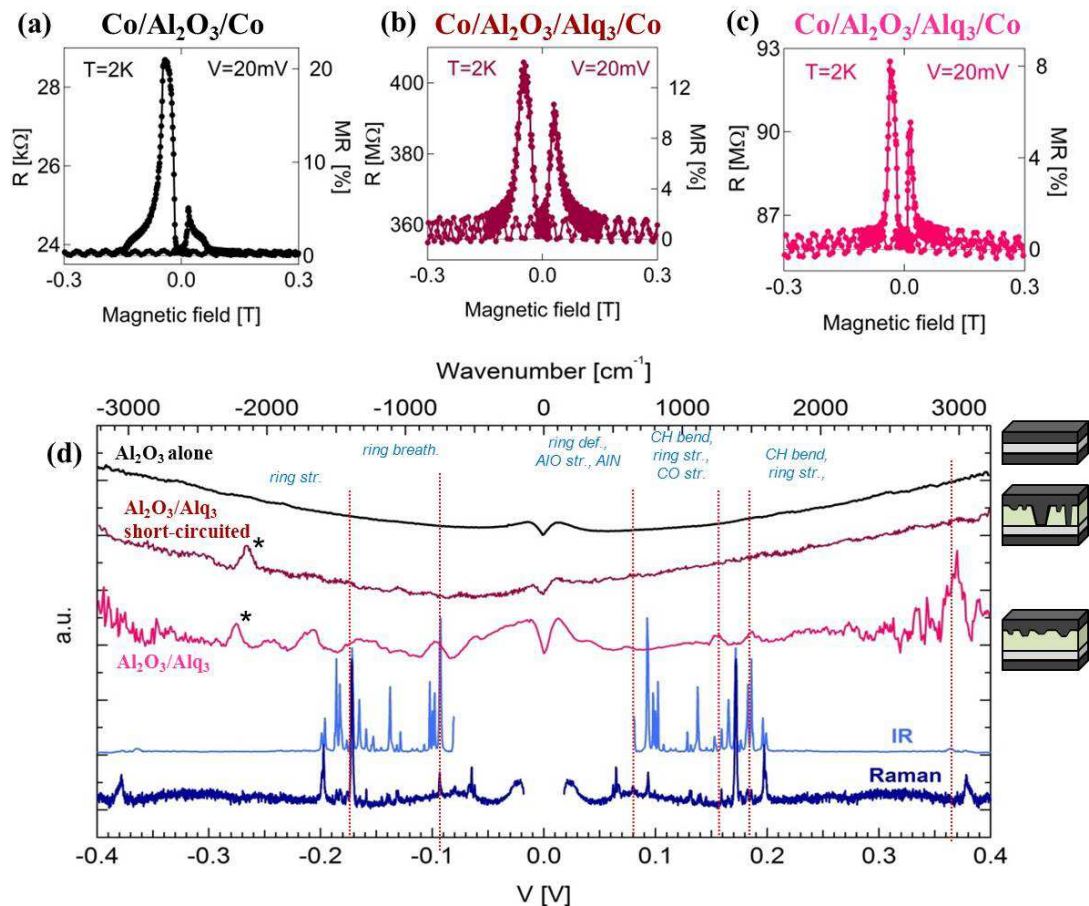


Figure 7 Courbes de magnétorésistances mesurées à basse température dans une jonction de (a) $\text{Co/Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$, (b), (c) $\text{Co/Al}_2\text{O}_3/\text{Alq}_3/\text{Co}$. (d) Spectres IETS associés à chaque échantillon (a), (b) et (c) et comparaison avec les spectres IR et Raman de l' Alq_3 (bleu). L'échantillon (b) ne présente pas les mêmes pics que l'échantillon (c) mais ressemble plus au spectre de la jonction de référence sans molécules. On peut ainsi penser que cette vanne de spin est court-circuitée.

Nous avons alors proposé que l'observation de magnétorésistance associée à des mesures de spectroscopie tunnel inélastique (IETS) permettaient de montrer qu'il y avait un transport de charge dans le semi-conducteur organique (via les différents modes de vibration de la molécule) et que ce transport était dépendant du spin (via des mesures de magnétorésistance). Sur la Figure 7 on représente trois courbes de magnétorésistance obtenues sur une structure référence (jonction tunnel magnétique $\text{Co/Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$) et deux vannes de spin organiques $\text{Co/Al}_2\text{O}_3/\text{Alq}_3/\text{Co}$ ainsi que les spectres IETS associés. Bien que les courbes de magnétorésistance des deux vannes spin organiques semblent similaires (résistance et magnétorésistance) les spectres IETS diffèrent fortement. En effet pour l'échantillon de la Figure 7-c on peut identifier des modes de vibration des molécules sur la courbe IETS à l'aide des spectres Raman et infra-rouge. Par contre l'échantillon de la Figure 7-b ne présente pas les mêmes pics et le spectre IETS ressemble plus au spectre de la jonction de référence sans molécules. On peut ainsi penser que la vanne de spin de la Figure 7-b est court-circuitée (probablement par une diffusion des atomes de cobalt de l'électrode supérieure) donnant lieu à une

jonction tunnel Co/Al₂O₃/Co. Le fait que la résistance de cet échantillon est supérieure de quatre ordres de grandeur comparé à la résistance de l'échantillon de référence Co/Al₂O₃/Co suggère que la surface de court-circuit est 10⁴ fois plus petite, ce qui donnerait une surface effective de jonction de 500x500 nm². Ainsi nous montrons que la mesure d'une forte résistance et de magnétorésistance n'est pas suffisante pour montrer une injection de spin dans ces semi-conducteurs organiques. Des caractérisations supplémentaires doivent être effectuées comme une mesure d'effet Hanle ou comme ici d'IETS.

Les mesures d'IETS démontrant un transport de charge à travers l'Alq₃, nous pouvons donc conclure que dans les jonctions Co/TB/Alq₃/Co la polarisation de spin de l'interface Alq₃/Co est bien positive. Cela confirme les résultats précédents où une polarisation de spin positive à l'interface Alq₃/Co avait été mesurée dans des jonctions tunnel FM/TB/Alq₃/Co (où FM est une électrode ferromagnétique, TB est une barrière tunnel de MgO ou d'Al₂O₃, ou par des mesures de type Meservey-Tedrow utilisant l'aluminium supraconducteur comme analyseur de spin.

2-3-2 Insertion d'une barrière tunnel à l'interface supérieure

Lorsque l'on insère une barrière tunnel à l'interface supérieure on observe selon les contacts de la magnétorésistance positive ou négative (Figure 8-a, Figure 8-b). La polarisation de spin de l'électrode supérieure MgO/Co étant positive la polarisation de spin de l'interface inférieure Co/Alq₃ est positive ou négative selon les contacts. L'inversion de la polarisation de spin à cette interface peut être attribuée à un fort couplage qui induit la présence d'états moléculaires résonants. Cela peut être le cas dans le cas d'un couplage fort (Figure 8-c).

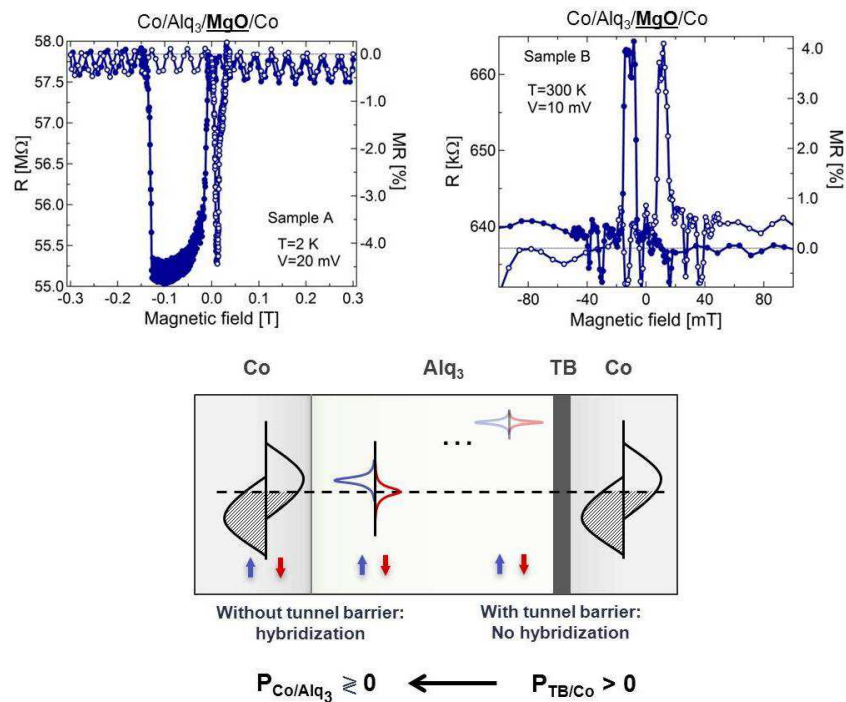


Figure 8 : (a),(b) Courbes de MR dans deux jonctions Co/Alq₃/MgO/Co. (c) Représentation schématique des états moléculaires aux deux interfaces. A l'interface supérieure où une barrière tunnel est insérée on retrouve des états moléculaires non polarisés en spin (pas d'hybridation). Pour l'interface inférieure les états moléculaires peuvent être polarisés en spin. L'inversion de la polarisation de spin à cette interface peut être attribuée à un fort couplage qui induit la présence d'états moléculaires résonants.

Le fait que l'on observe de temps en temps une magnétorésistance positive et par conséquent une polarisation de spin positive à l'interface Co/Alq₃ peut s'expliquer par une position légèrement décalée des états moléculaires par rapport au niveau de Fermi de l'électrode. Cela se confirme lorsque l'on étudie la variation de la magnétorésistance en fonction de la tension. En effet pour certains contacts on observe une inversion du signe de la magnétorésistance en fonction de la tension (Figure 9).

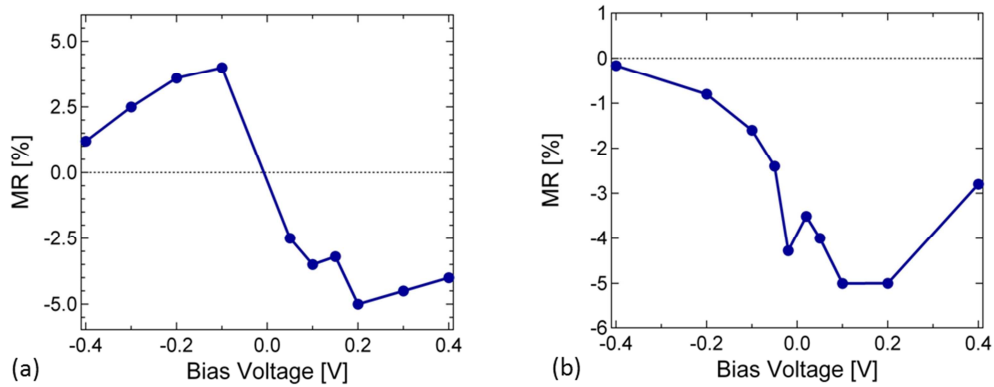


Figure 9 : (a),(b) Exemples de courbes de magnétorésistance en fonction de la tension pour deux jonctions Co/Alq₃/MgO/Co. On observe une inversion du signe de la magnétorésistance en fonction de la tension.

2-3-3 Résumé schématique des vannes de spin Co/Alq₃/Co

Les différentes mesures de magnéto-transport réalisées sur les jonctions Co/Alq₃/Co nous ont permis d’avoir une compréhension du rôle des deux interfaces dans le transport dépendant du spin. L’insertion d’une barrière tunnel à l’interface inférieure ou supérieure nous a permis de différencier l’impact de l’hybridation aux deux interfaces. Ainsi une forte hybridation a lieu à l’interface inférieure qui induit un abaissement des états moléculaires jusqu’au niveau de Fermi et une inversion de la polarisation de spin. L’interface supérieure est moins hybridée et la polarisation de spin induite sur les états moléculaires reste positive. Une représentation schématique pour résumer la position estimée des niveaux moléculaires aux deux interfaces est donné en Figure 10.

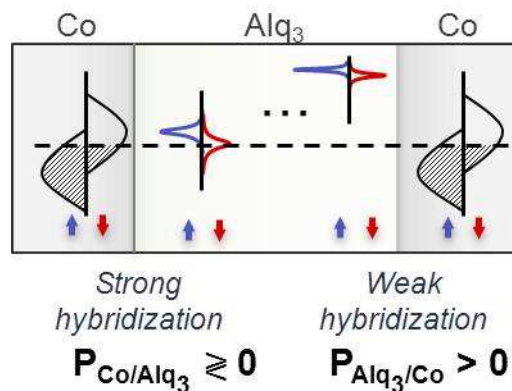


Figure 10 : Représentation schématique résumant la position estimée des niveaux moléculaires aux deux interfaces dans une jonction Co/Alq₃/Co.

3 - Jonctions tunnel magnétiques à base de SAMs

Dans une deuxième partie expérimentale de la thèse on a étudié aussi des jonctions tunnel magnétiques à base des monocouches auto-assemblées (SAMs). Les monocouches auto-assemblées de molécules apparaissent comme de bonnes candidates pour moduler la réponse d'un dispositif via d'une part l'ingénierie moléculaire traditionnelle et d'autre part le couplage dépendant du spin entre les SAMs et l'électrode ferromagnétique.

Alors qu'il y existe une littérature extrêmement riche sur l'électronique moléculaire seulement quelques articles sur le transport dépendant du spin à travers des SAMs ont été publiés. Les résultats expérimentaux obtenus concernent des jonctions tunnel intégrant des alcanes-thiols greffés sur Ni⁸. Bien qu'encourageant les effets de magnétorésistance tunnel (TMR) restent faibles dus probablement à l'oxydation du nickel lors du greffage des SAMs.

3-1 Greffage de SAMs sur une électrode ferromagnétique

Contrairement aux premiers résultats de transport dépendant du spin obtenus sur des jonctions tunnel avec des électrodes ferromagnétiques métalliques nous avons choisi d'utiliser l'oxyde ferromagnétique La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ (LSMO) comme électrode. La manganite LSMO présente l'avantage d'être stable à l'air (contrairement au Ni ou Co) et de posséder une forte polarisation de spin au niveau de Fermi (théoriquement 100%).

Nous avons cherché dans un premier temps quelles SAMs pouvaient se greffer sur les couches de LSMO. Parmi les surfactants les plus fréquemment utilisés (*alkyl-thiols (-SH)*, *carboxylic acids (-COOH)*, *silanes (-Si(OCH₃)₃, -SiCl₃)*, *amines (-NH₂)*, *phosphonic acid (-PO₃H₂)*) nous avons montré que l'acide phosphonique permettait de former une couche auto-assemblée. Nous avons effectué une batterie de caractérisation : angle de goutte statique et dynamique, AFM, ellipsométrie, XPS, spectroscopies d'absorption de rayons-X, spectroscopie infrarouge. Ces mesures nous ont permis de caractériser la compacité, l'ordre, l'angle que forment les SAMs avec la surface et l'épaisseur des SAMs.

3-2 Fabrication de jonctions tunnel à base de SAMs

Les jonctions tunnel ont été fabriquées en utilisant une technique de nano-indentation⁹ (Figure 11). L'idée est d'utiliser un AFM à pointe conductrice afin de réaliser un nano-trou dans une couche de résine préalablement déposée sur l'électrode de LSMO. La section du trou après plasma est de l'ordre de 10 nm. On greffe alors les SAMs puis on dépose une contre électrode de cobalt (protégée par de l'or). Ce procédé de lithographie nous permet de mesurer en parallèle environ 10⁴ molécules par nano-contact.

⁸ J. R. Petta, S. K. Slater and D. C. Ralph, Physical Review Letters, **93**, 136601 (2004); W. Wang and C. A. Richter, Applied Physics Letters **89**, 153105 (2006).

⁹ K. Bouzehouane *et al.*, Nano Letters **3**, 1599 (2003)

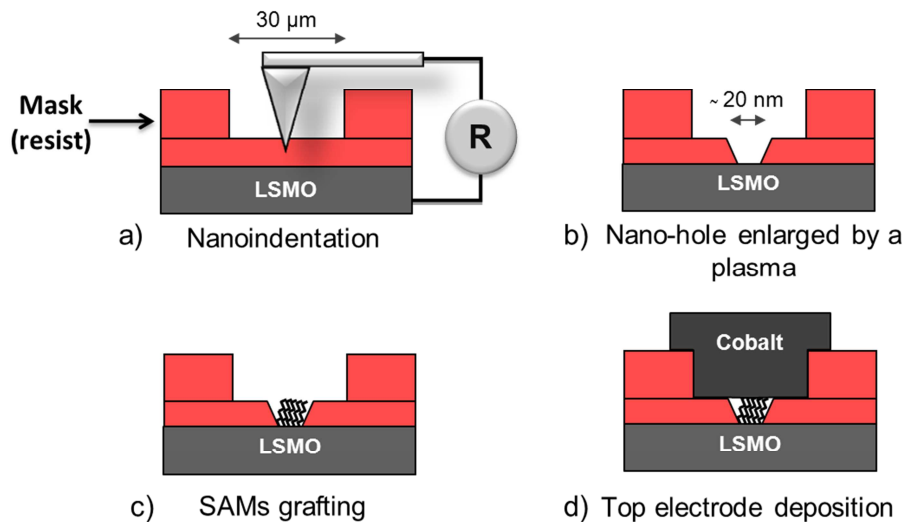


Figure 11 : schémas illustrant le procédé de nano-fabrication. Une fine couche isolante est d'abord déposée sur l'électrode de LSMO. On vient alors indenter la couche afin de créer un trou qu'on élargie par un plasma. On greffe alors les SAMs. On dépose finalement la contre-électrode de cobalt pour former une nano-jonction LSMO/SAMs/Co.

3-3 Transport tunnel dépendant du spin à travers les SAMs

On va décrire maintenant les résultats obtenus sur des jonctions tunnel intégrant des acides dodecylphosphonique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{PO}_3\text{H}_2$ (C12P). Sur la Figure 12 on montre une courbe de magnétorésistance de l'ordre de 35% à basse température et faible tension. Cette amplitude de magnétorésistance tunnel (TMR) est similaire aux résultats obtenus dans des jonctions tunnel magnétiques inorganique LSMO/SrTiO₃/Co confirmant ainsi le potentiel des SAMs comme barrière tunnel dans des jonctions tunnel magnétiques.

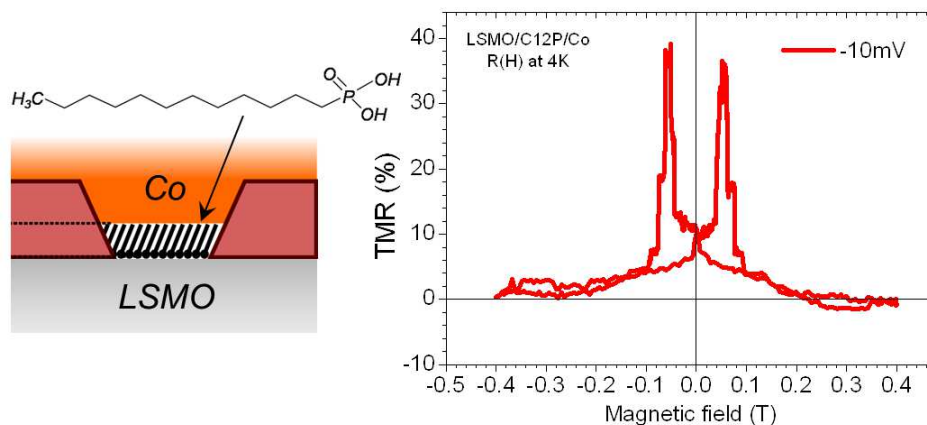


Figure 12 : Schéma d'une nano-jonction réalisée par nano-indentation où une monocouche auto-assemblée de molécules (acide dodecylphosphonique) est connectée à deux électrodes ferromagnétiques (Co et $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$). Courbe de magnétorésistance obtenue à basse température mettant en évidence un transport tunnel dépendant du spin à travers les molécules.

La Figure 13 montre la dépendance en température de la TMR et en insert des courbes de TMR obtenues à 4 K, 48 K 115 K et 200 K. La TMR s'annule autour de la température ambiante ce qui est proche de la température de Curie de la surface de LSMO¹⁰. Ces résultats sont encourageants puisqu'on pourrait s'attendre à obtenir de la TMR à température ambiante en utilisant une électrode ferromagnétique avec une température de Curie plus élevée.

¹⁰ J.-H. Park *et al.*, Phys. Rev. Lett. 81, 1953 (1998)

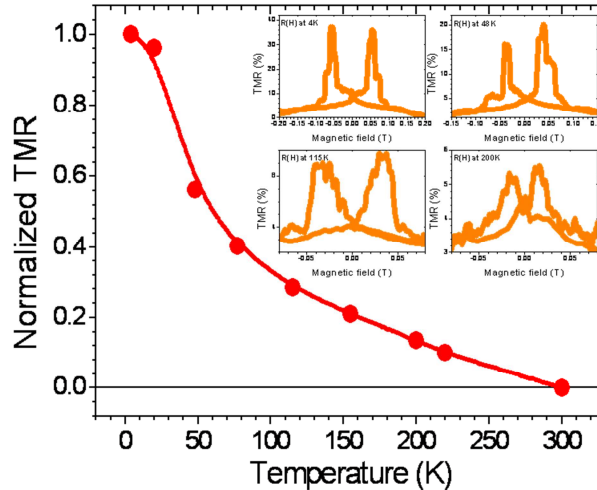


Figure 13 : variation de la magnétorésistance tunnel en fonction de la température. Courbes $R(H)$ à 4K, 48K, 115K et 200K. La magnétorésistance s’annule autour de 300K correspondant à la température de Curie de la surface de LSMO ¹⁰.

Les Figure 14-a, c et d montrent la dépendance en tension de la magnétorésistance tunnel à différentes températures ainsi que des $R(H)$ à différentes tensions et températures. Le point marquant est l’obtention de TMR à forte tension (jusqu’à 2V). Jusqu’à présent la magnétorésistance dans les jonctions tunnel avec SAMs¹¹ ou des semi-conducteurs organiques¹² s’annulait dès quelques centaines de mV. Une figure de mérite conventionnelle est la tension ($V_{1/2}$) à laquelle la TMR devient la moitié de la TMR à tension nulle. Nous obtenons un $V_{1/2}$ de l’ordre de 1.5V. Cette valeur est bien supérieure aux valeurs typiques (0.3 à 0.6 V) des jonctions tunnel magnétiques à base d’ Al_2O_3 et du même ordre de grandeur que les meilleures jonctions tunnel inorganiques épitaxiées à base de MgO ¹³ (1.25 à 1.5 V). Le plus intéressant est l’observation d’une dépendance quasiment plate avec la tension jusqu’à 2V pour des températures supérieures à 100K (Figure 14-a).

¹¹ J. R. Petta *et al.*, Physical Review Letters, **93**, 136601 (2004); W. Wang *et al.*, Applied Physics Letters **89**, 153105 (2006).

¹² V. A. Dediu *et al.*, Nature Materials, **8**, 707 (2009); F. J. Wang, Z. H. Xiong, D. Wu, J. Shi and Z. V. Vardeny, Synthetic Metals **155**, 172 (2005). W. Xu, G. J. Szulczewski, P. Leclair, I. Navarrete, R. Schad, G. Miao, H. Guo and A. Gupta, Appl. Phys. Lett. **90**, 072506 (2007).

¹³ Shinji Yuasa *et al.*, High Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L588 (2004). C. Tiusan *et al.*, Materials Science and Engineering B **126**, 112 (2006)

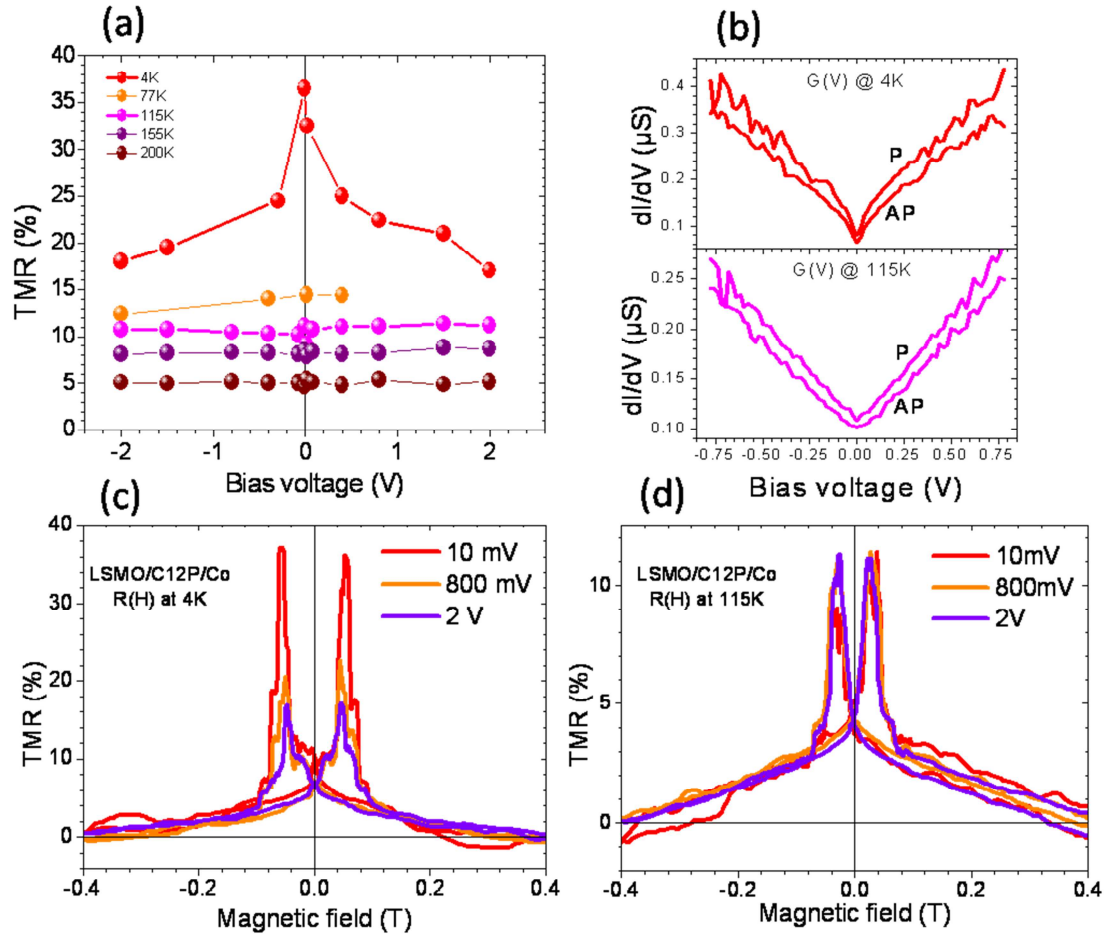


Figure 14 : (a) dépendance en tension de la TMR à différentes températures. (b) courbes dI/dV à 4K et 115K obtenues dans les configurations magnétiques parallèle et antiparallèle. (c) et (d) courbe de magnétorésistance à 4K et 115K et à 10mV, 800mV et 2V.

L'origine physique de cette dépendance en tension inattendue reste une question ouverte. Bien que l'origine exacte de la diminution de la TMR dans les jonctions tunnel magnétiques inorganiques n'est pas totalement élucidée, les magnons sont généralement évoqués¹⁴. Cependant il a été montré dans certaines conditions telles que les expériences de transport tunnel à travers du vide (qui peut être considérée comme une barrière tunnel idéale sans défaut) que la TMR ne diminuait pas avec la tension¹⁵. Un comportement similaire a été reporté dans des jonctions tunnel monocristalline Fe/MgO/Fe. Cela suggère que la grande qualité de la barrière tunnel et le bon raccordement des orbitales est un élément clé de cette stabilité de la TMR. Bien que possible, il n'est pas évident d'attribuer cette origine à nos jonctions moléculaires. Cependant le fait que la dépendance en tension de la TMR diffère à basse et haute température peut conduire à une explication alternative invoquant les vibrations moléculaires. En effet l'excitation des magnons qui induit une diminution de la TMR peut être court-circuitée par les vibrations moléculaires dont on sait qu'elles jouent un rôle prédominant dans les jonctions moléculaires. Par ailleurs il a été suggéré que les phonons pouvaient jouer un rôle positif dans la dépendance en tension de la TMR¹⁶.

Ces résultats sont particulièrement excitants puisqu'ils montrent que le couple LSMO/SAMs peut constituer un injecteur de spin efficace même à forte tension. En effet cet injecteur de spin pourrait être utilisé dans des dispositifs organiques tels que les OLEDs qui opèrent à haute tension

¹⁴ S. Zhang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 3744 (1997)

¹⁵ H. F. Ding *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 116603 (2003)

¹⁶ A.M. Bratkovsky. Appl. Phys. Lett. **72**, 2334 (1998)

(quelques Volt). L'injection de spin dans une OLED est particulièrement intéressante pour pouvoir émettre de la lumière polarisée et permettrait également d'augmenter le rendement du dispositif¹⁷.

3-4 Influence de la longueur de la chaîne alkyle sur la magnéto-résistance

Nous avons également étudié l'influence de la longueur de la chaîne alkyle (Figure 15) sur les propriétés de transport. Nous avons élaboré des jonctions tunnel $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{C}_x\text{P}/\text{Co}$ où $\text{C}_x\text{P}=\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{PO}_3\text{H}_2$ et X varie de 10 à 18.

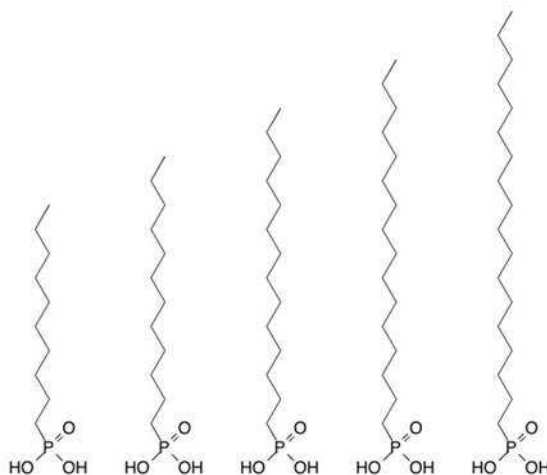


Figure 15 : Acides phosphoniques avec différentes longueurs de la chaîne alkyle : de C10 à C18.

3-4-1 Variation de la résistance en fonction de la longueur de la chaîne

La Figure 16-a représente la statistique des résistances des jonctions tunnel pour les différentes longueurs de chaînes. La forte distribution des résistances tunnel pourrait s'expliquer d'une part par une variation de la surface de la jonction tunnel et d'autre part par la présence de défauts dans la barrière tunnel. Néanmoins la variation de la résistance médiane en fonction de la longueur de la chaîne suit une loi exponentielle suggérant un transport tunnel à travers ces SAMs (Figure 16-b). De cette variation nous pouvons extraire le coefficient d'atténuation de la chaîne alkyle. Nous obtenons une valeur de β de $1.13 \pm 0.08 \text{ C}^{-1}$ (cela correspond à une valeur de 0.9 \AA^{-1}). Le coefficient d'atténuation a été très largement étudié dans le cas des alkanethiols où des valeurs de 0.5 à 1.15 ont été obtenues (voir par exemple la revue de H.B. Akkerman et al.). Notre valeur de β se situe dans la limite haute de cette statistique. Cependant il est difficile de comparer directement notre résultat à ceux de la littérature car nous utilisons des électrodes et groupe d'accroche différents ce qui peut modifier considérablement le profil de la barrière tunnel.

¹⁷ E. Arisi *et al.*, J. Appl. Phys. **93**, 7682 (2003)

¹⁷ I. Bergenti *et al.*, Organic Electronics **5**, 309 (2004).

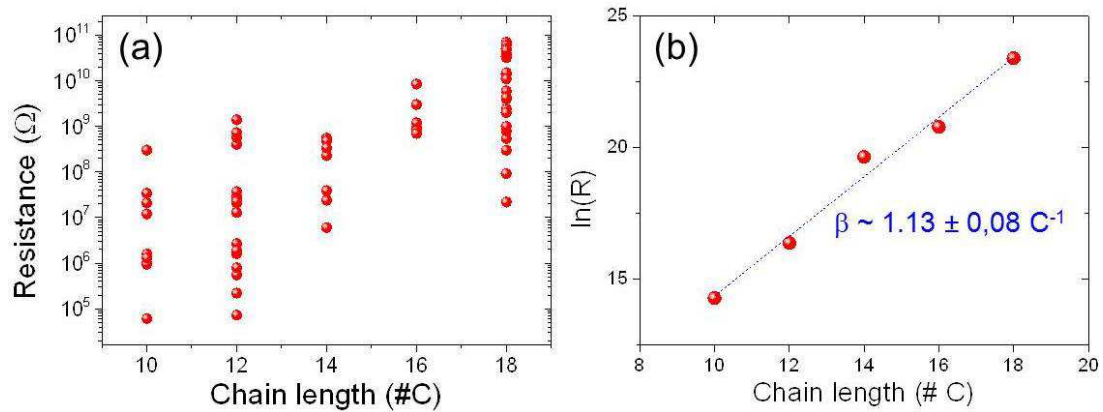


Figure 16 : (a) Statistique des résistances des jonctions tunnel pour les différentes longueurs de chaînes. (b) Variation de la résistance médiane en fonction de la longueur de la chaîne (ligne noire).

3-4-2 Variation de la Magnétorésistance en fonction de la longueur de la chaîne

Nous avons obtenu un signal magnétorésistif pour toutes les longueurs de chaîne. Des exemples de courbes de magnétorésistance à basse température et faible tension sont illustrés sur la Figure 17 pour des chaînes de 10, 14, 16 et 18 carbones. La statistique des valeurs de TMR pour les différentes longueurs de chaîne est également représentée sur la Figure 17. La distribution des valeurs de TMR pour une chaîne donnée peut s'expliquer par une variation de la polarisation de spin de la manganite d'un échantillon à un autre, par la présence de défauts dans la barrière ou aux interfaces.

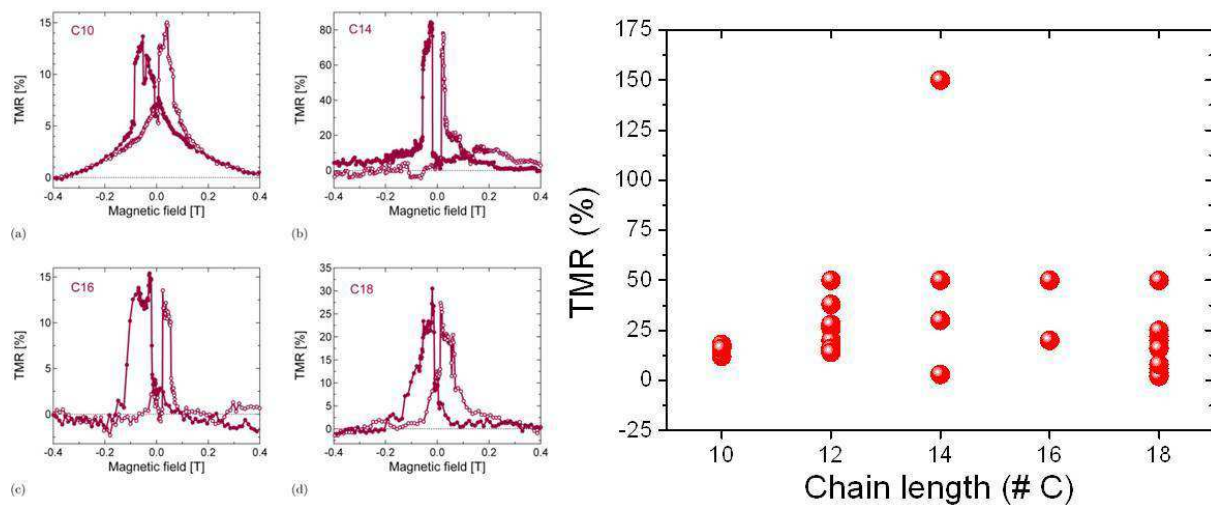


Figure 17 : (Gauche) Exemples de courbes de magnétorésistance à basse température et faible tension pour des chaînes de 10, 14, 16 et 18 carbones. (Droite) Statistique des valeurs de TMR pour les différentes longueurs de chaîne.

De cette distribution il est difficile d'extraire une évolution claire de la valeur de TMR en fonction de la longueur de la chaîne. La relative plus faible valeur de TMR pour les chaînes de 10 et 18 atomes de carbone peut s'expliquer d'une part par une configuration magnétique antiparallèle souvent moins bien définie pour les chaînes les plus courtes et d'autre part par une probabilité plus grande d'avoir des défauts pour les chaînes les plus longues. Afin de tirer une conclusion définitive il est clairement nécessaire d'avoir plus de statistique pour extraire une tendance de la variation de la TMR en fonction de la longueur de la chaîne.

3-5 Conclusion

Ces études nous ont permis dans un premier temps de montrer que la surface de LSMO pouvait être fonctionnalisée avec des acides phosphoniques. Nous avons pu réaliser des nano-jonctions tunnel magnétiques et montrer un transport dépendant du spin à travers ces SAMs. Un résultat marquant est l'obtention d'un signal magnétorésistif à forte tension (jusqu'à 2V). Ce résultat inhabituel pour des jonctions tunnel pourrait être attribué au rôle crucial des vibrations moléculaires qui peuvent court-circuiter l'excitation de magnons.

Des études de transport en fonction de la longueur de la chaîne alkyle ont permis de mettre en évidence un transport tunnel à travers ces SAMs et d'extraire un coefficient d'atténuation de l'ordre de 1.13 C^{-1} . Nous avons obtenu de la magnétorésistance tunnel pour toutes les longueurs de chaînes étudiées (de 10 à 18 atomes de carbone) mais sans toutefois pouvoir extraire une tendance claire de la variation de la TMR en fonction de la longueur de la chaîne.