



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Présentée et soutenue le 17/10/2013 par :

MATHIEU PALOSSE

**Élaboration et étude de vannes de spin organiques : vers le
transport de spin à température ambiante.**

JURY

LIONEL CALMELS	Professeur d'Université	Président du Jury
PHILIPPE BLANCHARD	Directeur de Recherche	Rapporteur
PIERRE SENEOR	Maitre de Conférence	Rapporteur
BRUNO LUCAS	Maitre de Conférence	Examineur
ISABELLE SÉGUY	Chargée de Recherche	Directeur de Thèse
JEAN-FRANÇOIS BOBO	Directeur de Recherche	CoDirecteur de Thèse

École doctorale et spécialité :

GEET : Micro et Nanosystèmes

Unité de Recherche :

Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (UMR 8001)

Directeur(s) de Thèse :

Isabelle SÉGUY et Jean-François BOBO

Rapporteurs :

Pierre SENEOR et Philippe BLANCHARD

Remerciements

Je tiens à remercier mes rapporteurs Philippe Blanchard et Pierre Seneor pour avoir accepté d'examiner ma thèse avec toute leur bienveillance. Je remercie également Lionel Calmels et Bruno Lucas pour m'avoir honoré de leur participation au jury de thèse et pour leur bienveillance également.

Je souhaite aussi remercier particulièrement toutes les personnes qui m'ont soutenu durant ces trois années.

À ma directrice de thèse, Isabelle, merci pour tes conseils éclairés, pour ta présence et ta disponibilité. Nos échanges tant personnels que scientifiques m'auront fortement influencé durant ces trois années. Ton regard critique et pertinent sur les travaux de la communauté internationale mais aussi sur le milieu du travail en laboratoire m'ont aidé à grandir au long de ces trois années. Merci aussi pour ta chaleur humaine, ton empathie et ton habileté dans les contacts humains qui m'ont donné l'occasion d'interagir avec de nombreux collaborateurs. Merci aussi pour ta solidarité dans les moments difficiles, ta persévérance et ta rigueur, ta patience et ta curiosité scientifique, qui ont été essentiels à l'aboutissement de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier mon co-directeur de thèse, Jean-François, pour l'immensité de tes connaissances scientifiques et pour ton savoir faire-technique sans pareil dont j'espère m'être imprégné autant que possible. Merci aussi pour ton dynamisme et ta jovialité inépuisables qui donnent envie de s'attaquer aux problèmes les plus difficiles. Un immense merci pour m'avoir reçu à San Francisco dans ton groupe d'accueil à GLAM-MSE dans la prestigieuse Université de Stanford.

Je souhaiterais également adresser mes remerciements à tous mes collègues chercheurs et collaborateurs de la sphère toulousaine et au delà. Élena Bedel-Pereira (LAAS) pour nos fréquents échanges et pour le temps passé en salle de PL. Pierre Temple, Philippe Menini ainsi que tout le groupe MICA (LAAS) pour leur accueil et leur bonne humeur. Un grand merci à Christina Villeneuve-Faure pour le temps que tu as passé à me former à l'AFM et pour ta chaleureuse collaboration. Au CEMES-CNRS, le groupe nMatMag dont Etienne Snoeck, Nicolas Bizière, Bénédicte Warot-Fonrose et Aurélien Masseboeuf ainsi que Chritophe Gatel du groupe MC2 pour leurs échanges et leur collaboration. Au LPCNO-INSA, je souhaite remercier l'équipe de Marc Respaud, dont Reasmey Tan et Thomas Blon. Je remercie également le département DMR de l'ONERA de Toulouse pour leur accueil. Enfin, un très grand merci à Pierre Frère de MOLTECH-Anjou (CNRS et Université d'Angers) et Harald Bock au Centre de Recherche Paul Pascal (Pessac) pour la synthèse de matériaux organiques utilisés durant cette thèse.

Merci également aux ingénieurs et techniciens : Ludovic Salvagnac, Sébastien Pinaud, Pierre-François Calmon et David Colin (TEAM), Denis Lagrange (2IC) et Xavier Dollat (atelier mécanique). Merci également aux services administratifs : reprographie (Christian Berty), administration système, secrétariat du groupe (Brigitte Cyrille) et de l'école doctorale GEET (Marie Estruga) pour leur écoute et leur disponibilité. Merci enfin à Serge Roger pour la fabrication du porte-objet.

J'aimerais aussi remercier l'Université Paul Sabatier et l'école doctorale GEET pour le financement de ma thèse, ainsi que le PRES pour m'avoir permis de suivre de nombreuses formations enrichissantes tout au long de ma thèse.

Je souhaiterais aussi adresser mes remerciements du fond du cœur aux enseignants du département de Génie Physique de l'INSA pour m'avoir permis d'enseigner 3 ans. Hélène Carrère, Pierre Renucci, Benoît Viallet et Bertand Raquet, merci de m'avoir donné la chance d'enseigner, grâce à quoi j'ai découvert ma passion pour l'enseignement.

Un grand merci à mes collègues doctorants, Guillermo et Jérôme, pour le temps passé en votre compagnie, pour se changer les idées comme pour les coups de main. Merci aussi à mes collègues du LAAS, Nicolas, Audrey, Aliko pour les sympathiques moments de pause en votre compagnie. Un merci aussi à mes collègues doctorants chargés d'enseignement, Julien Duguay, Romain Ceolato, Pierre Moutet, pour le temps passé ensemble en salle de TP, et Hubert Ranchon pour ton aide lors de la fête de la science. Bon courage à ceux qui soutiennent bientôt ou qui rédigent leur thèse.

Enfin, un immense merci à tous ceux qui m'ont soutenu, en dehors du travail, durant ces trois années. Mes amis, au jeu de rôle, au karaté, à la danse, ou ailleurs, vous avez su me distraire et m'amuser, me faire rire et m'émouvoir, mais plus important que tout, vous étiez là. Merci.

Avant de terminer, je souhaiterais remercier ma famille. Papa, c'est un peu grâce à toi que j'en suis arrivé là. Merci d'avoir cru en moi et d'avoir su éveiller, depuis tout petit, le scientifique qui se trouvait en moi. Merci aussi à Maman et Sylvain, pour avoir toléré sinon supporté toutes ces années les discussions scientifiques à table. Merci de m'avoir soutenu quoi qu'il en soit et merci pour votre générosité et votre présence. Merci aussi à ma belle famille, Josiane, Francis et Maxime, pour m'avoir accueilli, intégré et soutenu toutes ces années.

Pour terminer, j'aimerais remercier mon épouse qui m'a épaulé sans faillir, contre vents et marées durant cette thèse. Lucie, merci pour ton soutien permanent qui m'a été indispensable à l'aboutissement de cette thèse. Merci également pour nos discussions pertinentes qui m'ont permis de mieux attaquer certains problèmes, ainsi que ta rigueur méthodologique qui m'a fait prendre beaucoup de recul sur mon travail. Merci enfin pour ta présence de chaque instant, ton sourire, ta spontanéité et ta chaleur humaine qui ont été pour moi un roc immobile dans les moments les plus difficiles. Merci enfin pour ta relecture attentive. Cette thèse, je peux le dire, elle existe aussi un peu grâce à toi.

Merci à tous.

Table des matières

Remerciements	1
Liste des figures	7
Liste des tableaux	13
Liste des abréviations et symboles	15
Introduction générale	21
I État de l'art et contexte de l'électronique organique	23
1 L'électronique organique	25
1.1 Rappels	25
1.2 Les semiconducteurs organiques	27
1.2.1 Structure électronique des semiconducteurs organiques	27
1.2.2 Injection de charges dans un matériau organique	30
1.2.3 Transport de charges dans un matériau organique	32
1.3 Matériaux et dispositifs utilisés	34
1.3.1 Matériaux et méthodes de préparation d'échantillons	34
1.3.2 Les diodes électroluminescentes organiques	37
1.3.3 Les transistors à effet de champ organiques	38
II État de l'art et contexte de la spintronique organique	43
2 La spintronique	45
2.1 L'origine de la magnétorésistance	45
2.2 Le magnétisme dans la matière	46
2.2.1 Rappels de magnétisme	46
2.2.2 États magnétiques de la matière	47
2.2.3 Propriétés des matériaux magnétiques	50
2.3 La magnétorésistance	51
2.3.1 La magnétorésistance géante	51

2.3.2	La magnéto-résistance tunnel	54
2.3.3	Injection de courant polarisé en spin dans un semiconducteur	56
2.4	Dispositifs, matériaux et applications	56
2.4.1	Applications	56
2.4.2	Matériaux et applications	59
3	La spintronique organique	63
3.1	Historique et motivations	63
3.1.1	Premières observations	63
3.1.2	Conservation du spin dans un semiconducteur organique	65
3.1.3	Vers la magnéto-résistance organique à température ambiante	67
3.2	Magnéto-résistance organique (OMAR)	71
3.3	Magnéto-résistance tunnel organique	72
3.4	Magnéto-résistance géante organique	74
3.4.1	Influence de la température	74
3.4.2	Influence de l'interface métal/organique	76
3.4.3	Détermination du λ_s : modèle de Jullière modifié	78
3.5	Conclusion	79
III	Élaboration des échantillons et méthodes de caracté-	81
risation		
4	Présentation des matériaux	83
4.1	Choix des matériaux ferromagnétiques	83
4.2	Choix des matériaux organiques	85
4.2.1	Le tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq ₃)	85
4.2.2	Le tétraéthyl pérylène 3, 4, 9, 10 - tétracarboxylate (PTCTE)	86
4.2.3	Le benzofurane bithiophène (BF3)	87
5	Techniques de croissance de films minces	89
5.1	Présentation de la structure des échantillons	89
5.2	Croissance de films minces métalliques	91
5.2.1	Pulvérisation cathodique magnétron (sputtering)	91
5.2.2	Croissance du Fe ₃ O ₄	92
5.2.3	Changement de masque <i>in situ</i>	93
5.2.4	Mise en place de la croissance d'une barrière d'AlO _x	93
5.2.5	Mise en place de la croissance indirecte de Co	95
5.2.6	Évaporation par canon à électrons (e-beam)	96
5.3	Croissance de films minces organiques : évaporation par effet Joule	96
6	Méthodes de caractérisation	101
6.1	Mesures de topologie de surface	101
6.1.1	Microscope à force atomique (AFM)	101
6.1.2	Profilomètre optique	102

TABLE DES MATIÈRES

6.2	Études structurales	103
6.2.1	Analyse chimique par microscopie électronique (STEM-EELS)	103
6.2.2	Spectroscopie de photoluminescence (PL)	104
6.3	Mesures magnétiques	105
6.3.1	Vibrating sample magnetometer (VSM)	105
6.3.2	Mesures magnéto-optiques par effet Kerr (MOKE)	106
6.4	Mesures de transport et magnéto-transport	106
6.4.1	PPMS module transport	106
6.4.2	Tunnelling AFM (TUNA)	107
 IV Présentation des résultats et discussion		109
7	Étude de vannes de spin à base d'Alq₃	111
7.1	Propriétés morphologiques de surface des hétérojonctions	111
7.2	Comportement magnétique des vannes de spin à base d'Alq ₃	113
7.3	Propriétés de transport en température	114
8	Étude de vannes de spin à base de PTCTE	119
8.1	Propriétés morphologiques de surface	119
8.2	Caractérisation structurale des vannes de spin	120
8.2.1	Photoluminescence du PTCTE	120
8.2.2	Analyse de la distribution de courant dans les jonctions	121
8.2.3	Analyse chimique et structurale STEM-EELS	122
8.3	Comportement magnétique des vannes de spin NiFe/PTCTE/Co	124
8.4	Propriétés de transport	126
8.4.1	Caractéristiques $I(V)$	126
8.4.2	Magnéto-transport $I(H)$	128
9	Étude de vannes de spin à base de BF₃	131
9.1	Propriétés morphologiques de surface des hétérojonctions	132
9.2	Comportement magnétique des vannes de spin	134
9.3	Propriétés de transport	135
9.3.1	Caractéristiques $I(V)$	135
9.3.2	Magnéto-transport $I(H)$	139
9.4	Photoluminescence : effets de l'oxygène	140
9.5	Étude structurale STEM-EELS	141
10	Vers la magnétorésistance à température ambiante : utilisation de magnétite Fe₃O₄	143
10.1	Propriétés morphologiques	143
10.2	Propriétés magnétiques	144
10.3	Propriétés de transport	145
10.3.1	Distribution du courant dans les jonctions	145
10.3.2	Caractéristiques $I(V)$	146

TABLE DES MATIÈRES

Conclusion générale	147
Bibliographie	149
Communications scientifiques	161
Abstract	163

Liste des figures

1.1	Applications des OLEDs pour l'affichage flexible (a) Écran OLED flexible de Sony [29] ; (b) Écran AMOLED flexible [30]	26
1.2	Schéma représentatif (a) de l'hybridation sp^2 des orbitales d'un atome de carbone seul ; (b) des orbitales moléculaires σ et π issues de la double liaison entre deux atomes de carbones hybridés sp^2 ; (c) diagramme de niveau d'énergie mettant en évidence les états σ , σ^* , π et π^* [33].	28
1.3	Schéma représentatif d'un diagramme d'énergie caractéristique d'un transport de type (a) bandes de conduction ; (b) saut entre états localisés [34].	28
1.4	Schéma représentatif d'un procédé de fabrication R2R d'une cellule solaire polymère à 3 couches par étapes discrètes (haut) ou par procédé tout intégré (bas) [59].	35
1.5	Schéma simplifié d'OLEDs de la simple couche aux multicouches [32].	37
1.6	Schéma simplifié d'un transistor à effet de champ organique (OFET) unipolaire [63].	39
2.1	Diamagnétisme : à gauche, schéma d'atomes sans spin d'un matériau diamagnétique ; à droite, courbe $M(H)$ typique de ces matériaux, [79].	47
2.2	Paramagnétisme : à gauche, schéma des spins atomiques d'un matériau paramagnétique ; à droite, courbe $M(H)$ typique de ces matériaux, [79].	48
2.3	Courbe $M_s(T)$ d'un matériau ferromagnétique, [79].	48
2.4	Cycle d'hystérésis $M(H)$ typique d'un matériau ferromagnétique. . .	49
2.5	Schéma des densités d'états électroniques pour un métal non ferromagnétique à gauche (Cu) et ferromagnétique à droite (Co), [79]. . .	50
2.6	Schéma du modèle de Mott à deux courants représenté par des résistances en parallèle, [79].	52
2.7	Courbe $R/R(H = 0)$ pour des empilements de 30 à 60 bicouches Fe(3nm)/Cr(\approx 1nm) [1].	53
2.8	Cas idéalisé du comportement vanne de spin pour une GMR FeCo/NM/FeNi : en haut à gauche, cycles $M(H)$ des électrodes ; en haut à droite, cycle $M(H)$ de la GMR ; en bas à droite, courbe $R(H)$ de la GMR, [79].	54

2.9	Schéma représentatif du fonctionnement d'une jonction magnétorésistive par effet tunnel (TMR), [79].	55
2.10	Courbes $\Delta R/R$ pour (de bas en haut) : une jonction tunnel CoFe/Al ₂ O ₃ /Co, l'électrode de CoFe, l'électrode de Co [77].	56
2.11	Schéma d'une jonction GMR avec architecture CPP en configuration parallèle (a) et anti-parallèle (b). Montage électrique équivalent en configuration parallèle (c) et anti-parallèle (d) [98].	57
2.12	Schéma d'une jonction GMR avec architecture CIP en configuration parallèle (a) et anti-parallèle (b). Montage électrique équivalent en configuration parallèle (c) et anti-parallèle (d) [98].	57
2.13	Schéma d'une grille MRAM. Chaque élément de mémoire est lu à l'aide d'un transistor. L'écriture est réalisée par l'application d'un courant dans la piste correspondante [82].	58
3.1	a) Illustration des jonctions planaires LSMO/6T/LSMO réalisées par Dediu <i>et al.</i> ; b) Magnétorésistance en fonction de la largeur du canal et schéma représentatif de la molécule de 6T [57].	64
3.2	a) Illustration d'une jonction LSMO/Alq ₃ /Co ; b) Courbe $R(H)$ à 11 K mettant en évidence 40% de MR et schéma représentatif de la molécule d'Alq ₃ [11].	65
3.3	Valeurs de τ_s en fonction de λ_s issues de la littérature [58] : (a) [131], (b) [132], (c) [133], (d) [134], (e) [135], (f) [10], (g) [11, 136], (h) [137] et (i) [138].	67
3.4	Courbes d'OMAR à 300 K en fonction du champ magnétique appliqué à différentes tensions pour un échantillon ITO/PEDOT(100nm)/PFO(100nm)/Ca. Insert : résistance de l'échantillon en fonction de la tension [175].	72
3.5	Courbes de magnétorésistance mesurées (a-c) et simulées (e-g) pour des échantillons CoFeB/Al ₂ O ₃ /Alq ₃ (1 ; 2 ; 4nm)/Co [183].	73
3.6	a) Courbes de $MR(B)$ en fonction de la température ; b) dépendance de la conductivité $\ln(\sigma)$ en fonction de la température $1/T^{1/4}$. En rouge, la courbe d'ajustement du modèle VRH décrit les valeurs expérimentales de 5 à 50 K [189].	75
3.7	(a)-(c) Courbes simulées à partir des données RRX pour trois échantillons Fe/Alq ₃ (d)/Co d'épaisseur d similaire mais présentant des MRs différentes. (d) et (e) Détail du profil de l'interface FM/Alq ₃ [151]. . .	77
3.8	Courbe de MR en fonction de l'épaisseur de la couche organique [11].	78
4.1	Cycles d'hystérésis normalisés (M/M_S) à 300 K du NiFe, Fe ₃ O ₄ , Co _D , Co _E , Co _R et Co _C	84
4.2	Représentation schématique de la molécule d'Alq ₃	85
4.3	Représentation schématique de la molécule de PTCTE.	86
4.4	Représentation géométrique simplifiée d'une molécule et de la mésophase discotique hexagonale avec les distances intracolonnaires d (3 à 4 Å) et intercolonnaires D (20 Å) [204].	86

LISTE DES FIGURES

4.5	Représentation schématique de la molécule de BF_3	87
4.6	Représentation schématique de la structure de bande du PTCTE, BF_3 , Alq_3 , NiFe , Co , LSMO et Fe_3O_4 dans l'approximation des bandes plates et sans contact.	88
5.1	Étapes du procédé de fabrication d'un échantillon.	90
5.2	Représentation en coupe de la structure verticale d'une vanne de spin organique avec à gauche un barrière d' AlO_x et à droite des techniques alternatives de dépôt de cobalt (Co_R , Co_C , Co_E).	91
5.3	Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron.	92
5.4	a) Schéma représentatif du fonctionnement du changement de masque avec le porte-échantillon; b) photographie du porte-échantillon; c) design d'une série de masques CuBe	94
5.5	Configurations a) directe (Co_D), b) indirecte, échantillon retourné (Co_R) et c) indirecte avec cache (Co_C).	95
5.6	Cycles d'hystérésis VSM normalisés (M/M_S) du Co_D , Co_R , Co_C et Co_E	96
5.7	Photographie du bâti dans lequel sont fabriqués les échantillons : a) chambre de sputtering; b) chambre d'évaporation; c) canne de transfert; d) micromanipulateur.	97
5.8	Schéma de montage de la croissance de films minces organiques par évaporation.	98
6.1	Schéma de principe du fonctionnement de l'AFM	102
6.2	Schéma du montage du banc de spectroscopie de photoluminescence [211].	104
6.3	Photographie d'un échantillon connecté à son support de mesure pour le PPMS.	106
6.4	Schéma de principe du TUNA/Conductive AFM.	107
7.1	Mesure AFM d'une surface de NiFe ($\text{rms} = 0,702 \text{ nm}$).	112
7.2	Mesure AFM d'un échantillon NiFe/Alq_3 (50 nm) ($\text{rms} = 0,330 \text{ nm}$).	112
7.3	Mesure AFM d'un échantillon NiFe/Alq_3 (50 nm)/ AlO_x/Co_D ($\text{rms} = 0,323 \text{ nm}$).	112
7.4	Mesure AFM d'un échantillon NiFe/Alq_3 (50 nm)/ Co_E . $\text{rms} = 0,574 \text{ nm}$	112
7.5	Mesure au profilomètre optique d'un échantillon NiFe/Alq_3 (50 nm)/ AlO_x/Co_D ($\text{rms} = 0,62 \text{ nm}$).	113
7.6	Mesure au profilomètre optique d'un échantillon NiFe/Alq_3 (50 nm)/ Co_E ($\text{rms} = 0,78 \text{ nm}$).	113
7.7	Cycles d'hystérésis $M(H)$ d'un échantillon NiFe/Alq_3 (50 nm)/ AlO_x/Co_D à différentes températures.	114
7.8	Cycles d'hystérésis $M(H)$ d'un échantillon NiFe/Alq_3 (50 nm)/ Co_E à différentes températures.	114
7.9	Courbe $I(V)$ à 300K pour un échantillon NiFe/Alq_3 (45 nm)/ Co_E	115

7.10	Symétrie par rapport à la tension de la courbe $I(V)$ à 300K d'un échantillon NiFe/Alq ₃ (45 nm)/Co _E	115
7.11	Courbes $I(V)$ d'un échantillon NiFe/Alq ₃ (45 nm)/Co _E à différentes températures.	116
7.12	Résistance à différentes tensions et températures pour un échantillon NiFe/Alq ₃ (45 nm)/Co _E	116
7.13	Courbe $\log(R)$ en fonction de $1/T$ pour l'échantillon NiFe/Alq ₃ (45 nm)/Co _E	116
7.14	Courbe $\log(R)$ en fonction de $1/T^{1/4}$ pour l'échantillon NiFe/Alq ₃ (45 nm)/Co _E	116
8.1	AFM NiFe/PTCTE (rms = 2,14 nm).	120
8.2	AFM NiFe/PTCTE/Co _R (rms = 2,49 nm).	120
8.3	Spectres de photoluminescence de films de PTCTE déposés sur verre à deux vitesses de croissance différentes : 0,5 Å/s (en noir) et 10 Å/s (en gris) [212].	121
8.4	Image AFM et distribution de courant TUNA pour un échantillon Si/NiFe/PTCTE (100 nm)/Co/Al, avec dépôt Co direct [(a) et (b)] et indirect [(c) et (d)]. L'image TUNA a été obtenue pour 1 V [212].	122
8.5	Spectres EELS associés à une image TEM pour un échantillon NiFe/PTCTE/Co _R	123
8.6	Image EFTEM de l'échantillon NiFe/PTCTE/Co _R . Couleurs : Co (bleu) et NiFe (rouge).	123
8.7	Cycles VSM à 300 K de NiFe/PTCTE(x nm)/Co _R pour différentes épaisseurs x de PTCTE.	125
8.8	Cycles VSM de l'échantillon NiFe/PTCTE(200 nm)/Co _R à différentes températures.	125
8.9	$I(V)$ de l'échantillon NiFe/PTCTE(300 nm)/Co _R à différentes températures.	126
8.10	$R(T)$ de l'échantillon NiFe/PTCTE(300 nm)/Co _R à différentes tensions.	126
8.11	Courbe $R(T)$ à 10 mV pour un échantillon NiFe/PTCTE(300 nm)/Co _R	127
8.12	$\log(R)$ vs $1/T^{1/4}$ à 10 mV pour NiFe/PTCTE(300 nm)/Co _R	127
8.13	Courbes de MR de NiFe/PTCTE/Co _R : a) $MR(T)$; [b) et c)] $R(H)$ à 5 K et 200 K respectivement.	128
8.14	$MR(V)$ pour NiFe/PTCTE/Co _R à différentes températures.	129
9.1	Mesure AFM de NiFe/BF3(50 nm)/Co _C (rms = 22,5 nm).	131
9.2	Cycles VSM de NiFe/BF3(50 nm)/Co _C à différentes températures.	131
9.3	Mesure AFM de NiFe/BF3(50 nm) (rms = 6,10 nm).	132
9.4	Mesure AFM de NiFe/BF3/Co _E (rms = 3,88 nm).	132
9.5	Mesure AFM de NiFe/BF3(50 nm)/Co _D (rms = 5,76 nm).	133
9.6	Mesure au profilomètre optique de NiFe/BF3(50 nm)/Co _D (rms = 1,93 nm).	133
9.7	Mesure AFM de NiFe/BF3(50 nm)/AlO _x /Co _D (rms = 4,53 nm).	133

LISTE DES FIGURES

9.8	Mesure au profilomètre optique de NiFe/BF3(50 nm)/AlO _x /Co _D (rms = 1,11 nm).	133
9.9	Cycles VSM de NiFe/BF3(50 nm)/AlO _x /Co _D à différentes températures.	134
9.10	Cycles VSM de NiFe/BF3(50 nm)/Co _E à différentes températures. . .	134
9.11	Courbe $I(V)$ à 40 K pour NiFe/BF3(50 nm)/AlO _x /Co _D	135
9.12	Courbes $I(V)$ de NiFe/BF3(50 nm)/AlO _x /Co _D à différentes températures.	135
9.13	Courbes $R(T)$ pour NiFe/BF3(50 nm)/AlO _x /Co _D	136
9.14	Courbes $\log(R)$ vs $1/T^{1/4}$ pour NiFe/BF3(50 nm)/AlO _x /Co _D	136
9.15	Courbe $I(V)$ à 300 K pour NiFe/BF3(92 nm)/Co _E	137
9.16	Courbes $I(V)$ de NiFe/BF3(92 nm)/Co _E à différentes températures. .	137
9.17	$R(T)$ pour NiFe/BF3(92 nm)/Co _E	138
9.18	$\log(R)$ vs $1/T^{1/4}$ pour NiFe/BF3(92 nm)/Co _E	138
9.19	Courbe $R(H)$ de NiFe/BF3(50 nm)/AlO _x /Co _D à 40 K et 10 mV. . .	139
9.20	$MR(V)$ NiFe/BF3(50 nm)/AlO _x /Co _D à 40 K.	139
9.21	Spectre de photoluminescence à 12 K d'un film de BF3 avant et après oxydation.	140
9.22	Image TEM de NiFe/AlO _x /CCO-4/AlO _x /Co _D	141
9.23	Image EFTEM de NiFe/AlO _x /CCO-4/AlO _x /Co _D . Rouge = Ni, Vert = C, Bleu = Al.	141
10.1	Mesure AFM d'une surface de Fe ₃ O ₄ (rms = 0,159 nm).	144
10.2	Mesure AFM de Fe ₃ O ₄ /PTCTE(450 nm) (rms = 1,43 nm).	144
10.3	Mesure de AFM Fe ₃ O ₄ /PTCTE(450 nm)/Co _R (rms = 4,79 nm). . . .	144
10.4	Mesure AFM de Fe ₃ O ₄ /PTCTE(450 nm)/Co _E (rms = 3,92 nm). . . .	144
10.5	Cycles $M(H)$ VSM à 300 K de Fe ₃ O ₄ /PTCTE(450 nm)/Co _R , Fe ₃ O ₄ et Co _R	145
10.6	Cycles $M(H)$ VSM à 300 K de Fe ₃ O ₄ /PTCTE(450 nm)/Co _E , Fe ₃ O ₄ et Co _E	145
10.7	Images TUNA de Fe ₃ O ₄ /PTCTE(450 nm)/Co _R à a) -500 mV et b) 500 mV et Fe ₃ O ₄ /PTCTE(450 nm)/Co _E à c) -500 mV et d) 500 mV .	146
10.8	Courbes $I(V)$ obtenues par TUNA pour Fe ₃ O ₄ /PTCTE(450 nm)/Co _R et Fe ₃ O ₄ /PTCTE(450 nm)/Co _E	146

Liste des tableaux

1.1	Exemple de petites molécules semiconductrices couramment utilisées et leurs différentes propriétés et applications possibles	40
1.2	Exemple de polymères semiconducteurs couramment utilisés et leurs différentes propriétés et applications possibles	41
2.1	Unités courantes du magnétisme selon le système d'unités	47
3.1	Quelques exemples d'OGMRs à base d'Alq ₃ issus de la littérature . .	68
3.2	Quelques exemples de TMRs organiques issus de la littérature	69
3.3	Comparaison de valeurs de MR obtenues à 5 K avec différents OSCs dans des structures de type LSMO/OSC/Co [186].	74
3.4	Valeurs d'OGMRs à température ambiante les plus importantes de la littérature.	76
4.1	Champs coercitifs à 300 K de différents matériaux ferromagnétiques .	84
4.2	Températures de décomposition T_d des trois molécules étudiées. . . .	88
5.1	Paramètres de croissance des films minces	92
5.2	Paramètres de croissance pour les trois matériaux étudiés	99
7.1	Valeurs de la puissance α et du paramètre T_C du modèle TSCL à différentes températures pour l'échantillon NiFe/Alq ₃ (45 nm)/Co _E . .	117
8.1	Valeurs de la puissance α et du paramètre T_C du modèle TSCL à différentes températures pour l'échantillon NiFe/PTCTE(300 nm)/Co _R .	127
9.1	Valeurs de la puissance α et du paramètre T_C du modèle TSCL à différentes températures pour l'échantillon NiFe/BF ₃ (50 nm)/AlO _x /Co _D .	136
9.2	Valeurs de la puissance α et du paramètre T_C du modèle TSCL à différentes températures pour l'échantillon NiFe/BF ₃ (92 nm)/Co _E . .	138
10.1	Résumé des résultats de MR obtenus au cours de la thèse.	148

Liste des abréviations et symboles

α -NPD N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine

χ Susceptibilité magnétique d'un matériau (sans unité)

ϵ_0 Permittivité du vide. $\epsilon_0 \approx 8,852.10^{-12} kg^{-1}m^{-3}A^2s^4$

\hbar Constante de Planck réduite. $\hbar = h/2\pi \approx 1,054572.10^{-34} Js$

μ_0 Perméabilité magnétique du vide. $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} SI$

e Charge électronique. $e \approx -1,602.10^{-19} C$

E_A Affinité électronique

E_F Niveau de Fermi d'un matériau

E_I Énergie d'Ionisation

E_{gap} Gap électronique d'un matériau

E_{opt} Gap optique d'un matériau

H Excitation magnétique (Oe ou A/m)

H_c Champ coercitif

k_B Constante de Boltzmann. $k_B \approx 1,381.10^{-23} J.K^{-1}$

M Aimantation d'un matériau (emu/cm³ ou A/m)

M_r Aimantation rémanente

M_s Aimantation à saturation

R_P Résistance dans la configuration parallèle

R_{AP} Résistance dans la configuration anti-parallèle

S *Siemens*, unité de la conductivité électrique

T_d Température de décomposition

χ_M Susceptibilité molaire d'un matériau (cm³/mol)

ϕ_s Travail de sortie d'un métal

6T Sexithiophene

AES	Spectroscopie d'Électrons Auger
ALD	Atomic Layer Deposition
Alq ₃	tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum
AMOLED	Active Matrix Organic Light Emitting Diode
AMOLED	Active Matrix Organic Light Emitting Diode
AMR	Anisotropie de MagnétoRésistance
BF3	Benzofurane bithiophène
BFO	BiFeO ₃
BTO	BaTiO ₃
C ₆₀	Fullerène
CCD	Charge-Coupled Device
CEMES	Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Études Structurales
CGS	Système d'unités Centimètre-Gramme-Seconde
CIP	Courant dans le Plan/Current In Plane
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CNL	Charge Neutrality Level
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CNT	Carbon NanoTube
Co _C	Cobalt réalisé par pulvérisation cathodique indirecte utilisant un cache
Co _D	Cobalt réalisé par pulvérisation cathodique directe
Co _E	Cobalt réalisé par évaporation par canon à électrons
Co _R	Cobalt réalisé par pulvérisation cathodique indirecte par échantillon retourné
CPP	Courant Perpendiculaire au Plan
CRPP	Centre de Recherche Paul Pascal
CuPc	Phtalocyanine de Cuivre
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DW	Domain Wall
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EFTEM	Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy
EL	Matériau ÉlectroLuminescent

Liste des abréviations et symboles

EPR	Résonance Paramagnétique Électronique
ETL	Electron Transport Layer
FET	Transistor à Effet de Champ/Field Effect Transistor
FIB	Focused Ion Beam
FM	Ferromagnétique
GMR	MagnétoRésistance Géante
H ₂ Pc	Phtalocyanine sans métal/Metal-free phtalocyanin
HFI	Interaction HyperFine
HMDS	Hexamethyldisilazane
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HTL	Hole Transport Layer
ID	Indirect Deposition
IDIS	Induced Density of Interface States
IPES	Spectroscopie de PhotoÉlectrons Inverse
LAAS	Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes
LED	Diode ÉlectroLuminescente/Light Emitting Diode
LSMO	La _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃
LTD	Dépression à Long Terme/Long Term Depression
LTP	Potentialisation à Long Terme/Long Term Potentiation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MBE	Épitaxie par Jets Moléculaires/Molecular Beam Epitaxy
ME	Magnétoélectrique
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
MICA	MICro systèmes d'Analyse
MnPc	Phtalocyanine de Manganèse
MOKE	Effet Kerr Magnéto-Optique
MRAM	Magnetic Random Access Memory
MTJ	Jonction Magnétique Tunnel
MWCNT	Multi-Walled Carbon NanoTube
NM	Non Magnétique

NMH	Nano Magnétisme et Hyperfréquences
OFET	Transistor à Effet de Champ Organique
OGMR	MagnétoRésistance Géante dans un matériau Organique
OLED	Diode ÉlectroLuminescente Organique
OMAR	Organic MAgnetoResistance
OPV	Cellule PhotoVoltaïque Organique
OSC	SemiConducteur Organique
OSV	Vanne de Spin Organique/Organic Spin Valve
P3HT	poly(3-hexylthiophene)
PFO	poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)
PIPS	Precision Ion Polishing System
PL	Spectroscopie de PhotoLuminescence
PMOLED	Passive Matrix Organic Light Emitting Diode
PPMS	Physical Properties Measurement System
PPy	Polypyrrole
PTCDA	Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride
PTCDI-C4F7	N,N'-bis(nheptafluorobutyl)-3,4 :9,10-perylene tetracarboxylic diimide
PTCTE	tétraéthyl pérylène 3, 4, 9, 10-tétracarboxylate
PTO	PbTiO ₃
PVK	Poly(9-vinylcarbazole)
PZT	Pb(ZrTi)O ₃
R2R	Roll-to-Roll
RAM	Random Access Memory
RMS	Rugosité quadratique/Root Mean Square roughness
RRaP3HT	Regio Random P3HT
RRP3HT	Regio Regular P3HT
RRX	Réfectivité de Rayons X
Rubrene	5,6,11,12-tetraphenylnaphthacène
SAM	Self Assembled Monolayers
SC	SemiConducteur

Liste des abréviations et symboles

SCL	Space Charge Limited
SHIPS	Spin-Hybridization-Induced Polarized States
SI	Système d'unités International
SOC	Couplage Spin-Orbite
SP-STM	Microscopie par effet Tunnel Polarisé en Spin/Spin Polarized Scanning Tunnelling Microscopy
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
STDP	Spike-Timing-Dependent Plasticity
STEM	Microscopie Électronique à Balayage en Transmission
STT	Spin Transfert Torque
SV	Vanne de Spin
SWCNT	Single-Walled Carbon NanoTube
TAMR	Anisotropie de MagnétoRésistance Tunnel
TFSCl	Trap Free Space Charge Limited
TMR	MagnétoRésistance Tunnel
TOF	Time Of Flight
TPP	Tetraphenylporphyrin
TSCL	Trap Space Charge Limited
TUNA	Tunnelling AFM
UPR	Unité Propre de Recherche
UPS	Spectroscopie de Photoélectrons UV
VRH	Various Range Hopping
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
WOLED	White Organic Light Emitting Diode
XMCD	Dichroïsme Magnétique Circulaire de rayons X

Introduction générale

Au cours des 20 dernières années, le spin de l'électron a évolué du sujet ésotérique enseigné à l'université vers une large utilisation par les ingénieurs et spécialistes des sciences de la matière dans l'élaboration de nouveaux composants électroniques. La mise en évidence de la magnétorésistance géante (GMR) par Albert Fert et Peter Grünberg en 1988 [1, 2] a insufflé la création d'un nouveau domaine scientifique intéressant autant l'industrie que la recherche fondamentale : l'électronique de spin, appelée spintronique. Au cours des années 1990, l'espace de stockage des supports de données a augmenté considérablement grâce à l'utilisation de têtes de lectures GMR dans les disques durs. Ceci a été initié par IBM puis suivi par toute l'industrie du stockage de données. L'évolution permanente et rapide de ce domaine a ensuite permis à un autre type de composant magnétorésistif de voir le jour : une jonction tunnel dépendante du spin. L'effet mis en jeu est appelé magnétorésistance tunnel (TMR) et utilisé dans les têtes de lecture TMR des disques durs actuels.

Des études récentes s'intéressant à l'injection et au transport de spin dans des semiconducteurs (SC) inorganiques (Si, GaAs, etc) ont révélé des phénomènes très originaux [3] permettant d'envisager des applications telles que la spinLED [4, 5] et le spinFET [6], versions spintronique des composants LED (diode électroluminescente) et FET (transistor à effet de champ).

Un intérêt similaire a été porté aux semiconducteurs organiques (OSC) au cours de ces dernières années. Grâce à leurs propriétés électroniques mais aussi leur faible coût et facilité de fabrication, leur souplesse et leur légèreté, ces matériaux permettent d'envisager de nombreuses applications. On les trouve notamment dans la réalisation des cellules photovoltaïques organiques (OPV [7]), des diodes électroluminescentes organiques (OLED [8]) ou encore des transistors à effet de champ organiques (OFET [9]).

Depuis quelques années la communauté scientifique internationale s'intéresse à ajouter le contrôle du spin de l'électron à la liste des nombreuses caractéristiques de ces matériaux afin d'élaborer de nouveaux dispositifs magnétiques. Ainsi les premiers travaux sur les vannes de spin organiques (OSV) furent réalisés par l'équipe de Dediu en 2002 et celle Vardeny en 2004 [10, 11]. La spintronique organique venait de naître de l'association de l'électronique organique et de la spintronique, ajoutant de nouvelles propriétés originales aux dispositifs déjà connus et permettant une meilleure compréhension de la physique des matériaux utilisés.

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte dont la problématique principale est de comprendre et d'expliquer les phénomènes de transport de spin dans les OSCs afin d'améliorer le fonctionnement des OSVs et de les intégrer à terme dans les technologies actuelles. Cette thèse a été réalisée à Toulouse au Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes (LAAS-CNRS, UPR 8001) sous la direction d'Isabelle Séguy, chargée de recherche CNRS, au sein de l'équipe MICro systèmes d'Analyse (MICA), et en co-direction avec Jean-François Bobo, directeur de recherche CNRS au sein de l'équipe Nano Magnétisme et Hyperfréquences (NMH) du Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Études Structurales (CEMES-CNRS, UPR 8011) hébergée à l'ONERA (site de Toulouse).

L'objectif de la thèse est de fabriquer des vannes de spin organiques et de les étudier afin de mieux comprendre les mécanismes de transport de spin dans les OSCs. Les jonctions réalisées sont constituées de deux électrodes ferromagnétiques, dont la polarisation en spin se conserve au-delà de la température ambiante, entre lesquelles un film mince de 50 à 200 nm d'un matériau OSC est pris en sandwich. Au cours de cette thèse, plusieurs molécules ont été étudiées, au regard de leurs différentes propriétés électroniques : le tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq_3), le tetraethyl perylene 3, 4, 9, 10-tetracarboxylate (PTCTE) et le benzofurane bithiophène (BF3).

Dans un premier temps, afin de bien comprendre les enjeux et les phénomènes physiques liés à la *spintronique organique*, nous allons commencer par présenter ses origines à savoir *l'électronique organique* et *la spintronique*. Nous dresserons pour chacun de ces trois domaines leur historique, l'état de l'art, ainsi que les enjeux et les motivations qui les rendent attractifs. Nous décrirons ensuite les concepts physiques qui régissent le fonctionnement des dispositifs pour finir par les matériaux, les méthodes de fabrication et les types de dispositifs couramment utilisés. Cette thèse s'organise donc de la manière suivante : nous aborderons dans un premier chapitre (section 1) les fondements de l'électronique organique. Dans un second chapitre nous nous intéresserons aux phénomènes physiques mis en jeu dans la spintronique afin de comprendre l'ouverture à la spintronique organique (sections 2 et 3).

Ensuite, nous présenterons dans un troisième chapitre les matériaux choisis dans cette étude et leurs différentes propriétés physiques et chimiques (section 4), suivie de la description des techniques expérimentales de fabrication de films minces (section 5) pour finir par les méthodes de caractérisation employées pour analyser les échantillons réalisés (section 6).

Enfin, dans un quatrième et dernier chapitre, nous ferons une revue commentée des résultats obtenus lors de l'étude de vannes de spin organiques à base des trois différents matériaux semiconducteurs organiques décrits précédemment, à savoir l' Alq_3 , le PTCTE et le BF3.

Chapitre I

État de l'art et contexte de l'électronique organique

1 L'électronique organique

L'électronique organique est un domaine scientifique peu connu du grand public, mais cependant très actif, dans lequel on s'intéresse aux propriétés de transport de charges dans des matériaux π -conjugués, constitués en grande majorité de carbone et d'hydrogène, composants principaux du vivant. On parle aussi de plastiques. Bien que ces matériaux soient souvent des isolants électriques, certains peuvent conduire le courant électrique, de telle manière que l'on parle de semiconducteurs organiques, à l'instar des semiconducteurs inorganiques (silicium, germanium, etc).

Dans ce chapitre, après une revue bibliographique des travaux tant fondateurs que récents de l'électronique organique, nous aborderons les aspects théoriques des propriétés électroniques de ces matériaux, ainsi que les modèles permettant d'expliquer les mécanismes physiques qui gouvernent le transport de charges. Nous décrirons enfin les différents types de composants les plus courants constitués de semiconducteurs organiques, les conditions expérimentales ainsi que les matériaux utilisés pour la fabrication de composants.

1.1 Rappels

Les premiers travaux sur les propriétés semiconductrices des matériaux inorganiques remontent aux recherches de Faraday en 1833, lors desquelles il étudia l'augmentation de la conductivité avec la température dans le sulfate d'argent [12]. Cependant, il a fallu attendre le milieu du 20^{ème} siècle, en 1954, pour voir apparaître les premières preuves de comportement conducteur dans un matériau organique, à base de composés polycycliques aromatiques dopés aux halogènes [13].

Par la suite, on peut relever quelques travaux dans les années 1960-1970, [14–16], ainsi qu'une série de six publications par Weiss *et al.* [17–22] portant sur les propriétés semiconductrices d'un polymère (le polypyrrole dopé à l'iode) mettant en évidence une assez grande conductivité (jusqu'à $10^{-1} - 1 \text{ S.cm}^{-1}$). Les premiers travaux d'électroluminescence organique ont fait aussi leur apparition avec l'étude de cristaux d'anthracène en 1963 et 1965 [23,24]. Mais c'est à partir de 1977 que l'intérêt porté aux semiconducteurs organiques a connu son plus grand essor, avec les travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa relevant une très haute conductivité dans un polymère (560 S.cm^{-1}), le trans-polyacétylène, dopé à l'iode [25]. C'est ainsi qu'est née l'idée d'utiliser un semiconducteur organique comme alternative au silicium dans l'électronique conventionnelle. Leur travaux valurent à Heeger, MacDiarmid

et Shirakawa le prix Nobel de Chimie en 2000.

Au début des années 1980 les premières cellules photovoltaïques organiques ont été élaborées et brevetées [7], suivies des premières diodes électroluminescentes fonctionnant à faible tension avec en 1987 les travaux de Tang et VanSlyke sur le tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium (Alq_3) [8, 26]. En 1990, Burroughes *et al.* ont observé de l'électroluminescence dans un polymère conjugué [27]. En 1987 Koezuka *et al.* [9] ont attiré l'attention sur l'application des semiconducteurs organiques aux transistors à effet de champ. L'ensemble de ces travaux a ouvert la voie au développement d'une nouvelle génération de composants constitués de matériaux organiques.

Les semiconducteurs organiques possèdent un éventail non négligeable de propriétés intéressantes par rapport aux matériaux conducteurs ou semiconducteurs inorganiques utilisés dans l'électronique conventionnelle [28]. On peut noter tout d'abord leur faible coût d'élaboration, lié aux procédés de fabrication simples, par voie physique ou chimique. De plus, ces matériaux possèdent, sous forme de film, un faible rapport rigidité/poids, ce qui leur confère une bonne souplesse et les rend plus propices à une utilisation sur support flexible. Ceci permet d'aller vers la fabrication de composants, et par extension, d'appareils plus fins et plus légers, voire souples pour un affichage sur une surface non plane en statique (tableau de bord d'une voiture) ou en dynamique (écran enrollable, voir figure 1.1).

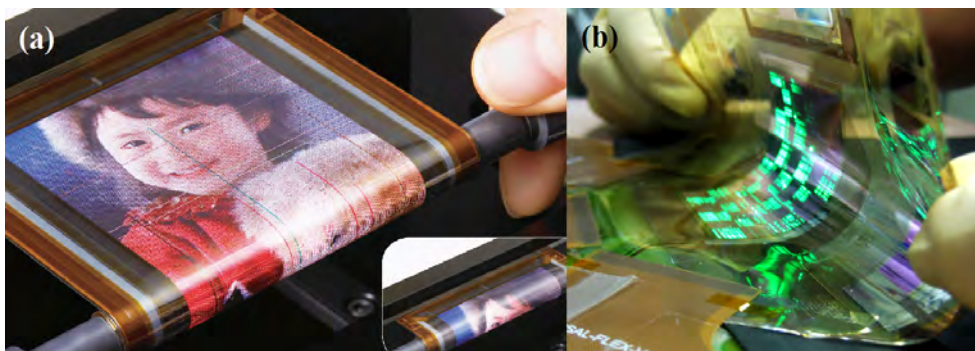


FIGURE 1.1 – Applications des OLEDs pour l'affichage flexible (a) Écran OLED flexible de Sony [29] ; (b) Écran AMOLED flexible [30]

D'autre part, ces matériaux organiques sont constitués d'un nombre d'atomes (essentiellement du carbone et de l'hydrogène) plus ou moins important, et peuvent être modifiés lors de leur synthèse par ingénierie moléculaire. Cette particularité des OSCs permet d'adapter les propriétés électroniques, optiques ou mécaniques du matériau au type d'application choisie. Ainsi, il est par exemple possible d'obtenir une compatibilité de certaines de ces molécules avec le vivant en vue d'applications médicales [31]. Ces matériaux s'imposent aussi peu à peu comme une excellente alternative aux matériaux inorganiques permettant ainsi de répondre au problème mondial de la gestion de l'énergie [32].

Les propriétés spécifiques de ces matériaux ont suscité, de longue date, des recherches pour les utiliser dans des applications particulières en substitution aux

semiconducteurs inorganiques. Certaines de ces applications sont décrites dans le paragraphe 1.3.

1.2 Les semiconducteurs organiques

Il est parfois maladroit d'employer le terme de *semiconducteur* organique, car les propriétés de ces derniers sont vraiment différentes de celles d'un semiconducteur inorganique. Il est plus approprié d'utiliser l'appellation *matériau organique transporteur de charges*. Cependant, compte tenu de l'emploi très répandu du terme *semiconducteur*, nous conserverons cette appellation tout en gardant à l'esprit sa véritable signification.

1.2.1 Structure électronique des semiconducteurs organiques

Pour comprendre les phénomènes de conduction électrique dans un matériau organique, il faut distinguer deux échelles : celle où l'on s'intéresse à une molécule seule, ou celle considérant de nombreuses molécules formant une couche mince.

Les propriétés semiconductrices de certaines molécules proviennent de la présence d'alternance entre simples liaisons et doubles liaisons carbone-carbone ($C=C$). C'est pourquoi de nombreux polymères et molécules semiconducteurs contiennent des cycles aromatiques. Cette faculté de conduire les charges provient des orbitales moléculaires issues de l'hybridation des orbitales atomiques des carbones présents dans ces molécules.

En effet, l'atome de carbone possède 4 électrons sur sa couche externe : 2 électrons se situent sur l'orbitale atomique $2s$ et 2 électrons sur l'orbitale atomique $2p$. Un des principaux types d'hybridation qui intervient au sein de chaque atome de carbone est l'hybridation de l'orbitale $2s$ avec les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ (les vecteurs \vec{x} et \vec{y} décrivent le plan géométrique contenant la liaison $C=C$, \vec{z} étant perpendiculaire à ce plan). Cette hybridation donne naissance à une orbitale atomique hybridée sp^2 (voir figure 1.2.a).

Dans le cas de la double liaison entre deux atomes de carbone, les orbitales atomiques sp^2 s'hybrident ensuite pour donner une orbitale moléculaire σ , alors que les orbitales atomiques $2p_z$ restantes s'hybrident quant à elles pour donner une orbitale π (voir figure 1.2.b). Ces deux orbitales, appelées aussi liaisons, peuvent être liantes σ , π , ou anti-liantes σ^* , π^* selon que la combinaison linéaire corresponde à une addition ou à une soustraction des fonctions d'ondes (voir figure 1.2.c).

La différence entre l'orbitale occupée ayant la plus haute énergie, appelée HOMO (Highest occupied molecular orbital) et l'orbitale inoccupée ayant la plus basse énergie, ou LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital) correspond à l'écart entre les orbitales liantes et anti-liantes. Elle forme la bande interdite ou *gap*.

Le recouvrement des orbitales π sur l'ensemble de la molécule permet ainsi aux charges de se déplacer d'un atome à l'autre, puis d'une molécule à l'autre par l'intermédiaire des interactions entre les orbitales π . Ceci leur confère un caractère semi-conducteur, c'est pourquoi ces matériaux sont qualifiés de matériaux π -conjugués.

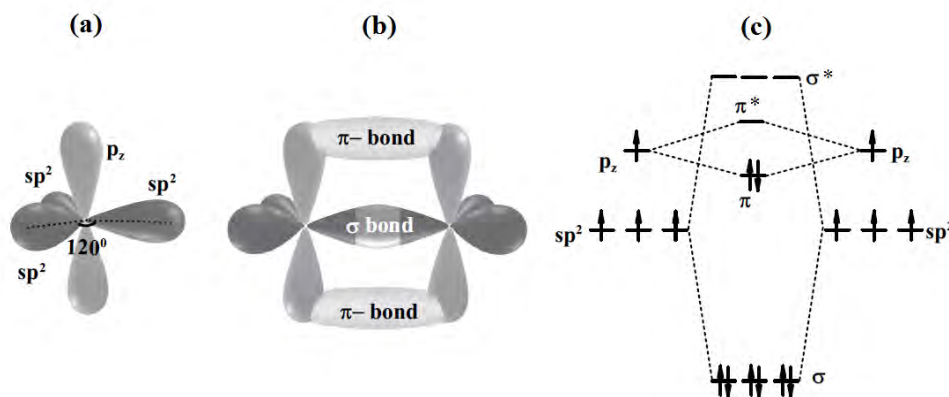


FIGURE 1.2 – Schéma représentatif (a) de l'hybridation sp^2 des orbitales d'un atome de carbone seul ; (b) des orbitales moléculaires σ et π issues de la double liaison entre deux atomes de carbones hybridés sp^2 ; (c) diagramme de niveau d'énergie mettant en évidence les états σ , σ^* , π et π^* [33].

Si l'on considère maintenant un film mince de molécules semiconductrices, on peut observer les deux mêmes régimes de conduction que précédemment, mais dont les effets sont amplifiés par la grande quantité de molécules présentes. Un premier type de conduction est lié au recouvrement des orbitales π entre plusieurs molécules, permettant ainsi aux charges de se déplacer dans une bande d'énergie composée d'un quasi-continuum d'états, par analogie à la bande de conduction d'un semiconducteur inorganique (voir figure 1.3.a). Ce type de conduction n'est possible que si le recouvrement des orbitales est suffisamment important. Le second type de conduction intervient par saut des charges entre états localisés d'une molécule à l'autre, dans une distribution restreinte d'états possibles (voir figure 1.3.b).

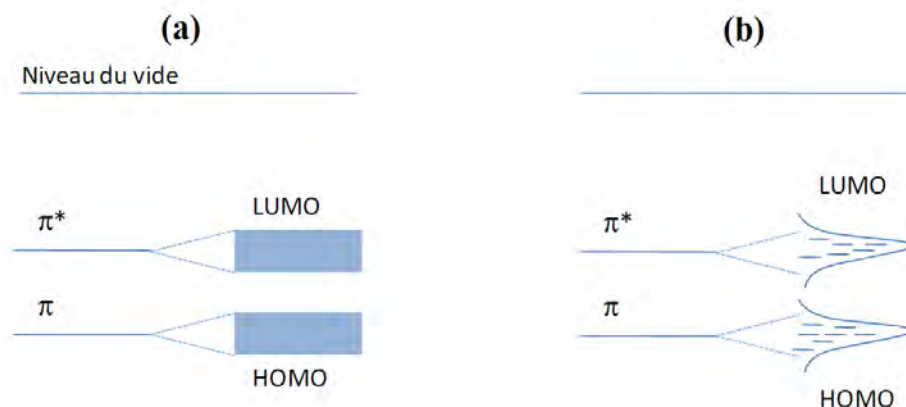


FIGURE 1.3 – Schéma représentatif d'un diagramme d'énergie caractéristique d'un transport de type (a) bandes de conduction ; (b) saut entre états localisés [34].

1.2 Les semiconducteurs organiques

Cette dispersion des états et souvent due à l'organisation amorphe des molécules en film mince, mais peut aussi être occasionnée par un recouvrement plus faible des orbitales au sein d'une molécule unique ou bien entre les molécules. Cette délocalisation plus faible des charges peut provenir des propriétés intrinsèques des molécules, liée à leur composition chimique, mais aussi à la présence d'impuretés ou de défauts dans la molécule ou dans le film. Cette dispersion est l'une des origines des faibles valeurs de mobilité des charges dans ces matériaux, généralement comprises entre 10^{-6} et $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [35] (Alq_3 : $\mu_e = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [36] ; poly(3-hexylthiophene) (P3HT) $\mu_h = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [37]). Ce sont des valeurs bien plus faibles que celles retrouvées dans les semiconducteurs inorganiques (Si : $\mu_e \approx 1500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\mu_h \approx 500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [38]).

On peut décrire le transport des électrons dans un matériau organique d'une manière similaire aux semiconducteurs inorganiques : quand un électron reçoit suffisamment d'énergie pour passer de la HOMO à la LUMO et se déplace ensuite d'une orbitale à une autre, il laisse une place vacante dans la HOMO que l'on appelle communément un *trou* (noté h pour *hole* en anglais). Cette vacance se déplace à son tour dans le sens opposé au déplacement d'électrons. On peut ainsi obtenir une conduction simultanée de trous et d'électrons dans un matériau organique. Ce phénomène n'est pas toujours observé. En effet, si les niveaux de Fermi (E_F) des électrodes sont proches de la HOMO ou de la LUMO du matériau, on aura alors un transport de type unipolaire, lié à l'injection majoritaire d'électrons ou des trous dans l'OSC. En sélectionnant des électrodes ayant un niveau de Fermi pour l'une proche de la HOMO et pour l'autre proche de la LUMO du matériau organique, on peut alors espérer un transport de type ambipolaire.

Cependant, selon le semiconducteur organique considéré, la mobilité de trous peut être plus importante ou plus faible que la mobilité d'électrons. Il existe donc un premier caractère dit donneur d'électrons, aussi appelé transporteur de trous (HTL pour Hole Transport Layer), ce qui correspond au type p chez les semiconducteurs inorganiques. Le second caractère est dit accepteur d'électrons ou transporteur d'électrons (ETL pour Electron Transport Layer), correspondant au type n des SC. La différence essentielle entre un OSC et un matériau inorganique est que ce caractère HTL ou ETL est intrinsèque et ne provient pas d'un dopage. Dans un OSC transporteur d'électron (tels que l' Alq_3 , le pérylène-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) ou le fullerène (C_{60})), les électrons ont une meilleure mobilité que les trous, alors que c'est l'inverse dans un OSC HTL (tels que le 5,6,11,12-tetraphénylnaphthacène (rubrène), le P3HT ou le N,N'-bis(1-naphthyl)-N,N'-diphényl-1,1'-biphényl-4,4'-diamine (α -NPD)). Il existe également des matériaux ambipolaires, qui sont à la fois accepteurs et donneurs d'électrons (le $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ (pentacène), le $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ (tetracène) ou le tetraethyl perylene 3, 4, 9, 10-tetracarboxylate (PTCTE)) [39].

Les forces de Van der Waals qui existent entre les molécules d'un film organique sont plus faibles que les liaisons covalentes ou ioniques qui résident dans un cristal inorganique ou métallique, ce qui rend les matériaux organiques moins rigides que les matériaux inorganiques. À ce titre, le déplacement d'une charge dans un matériau

engendre une déformation locale. Le porteur de charge accompagné de la déformation peut être traité comme une quasi-particule nommée *polaron*. Généralement, la formation d'un polaron entraîne une réduction de la mobilité des charges. De plus il a été constaté que les propriétés de conduction du semiconducteur organique ne sont pas les seules responsables des caractéristiques des polarons. L'interaction entre l'OSC et les couches diélectriques adjacentes a aussi une forte influence sur les polarons [40].

1.2.2 Injection de charges dans un matériau organique

Très souvent, l'interface métal/OSC joue un rôle prépondérant dans le comportement en courant d'un dispositif organique par rapport aux effets qui surviennent dans le matériau. En effet, de nombreux phénomènes viennent perturber l'injection des charges depuis un métal vers un semiconducteur organique. Quand c'est le cas, les mécanismes qui régissent le courant sont dit "limités par l'injection". Plusieurs modèles permettent d'expliquer cette limitation.

Effet tunnel : Fowler-Nordheim

Dans le modèle Fowler-Nordheim (FN), on se place dans le cadre de l'existence d'une barrière de potentiel entre le métal et l'OSC. Les électrons peuvent alors traverser cette barrière par effet tunnel pour être injectés dans l'OSC. La quantité d'électrons à transiter par unité de temps dépend essentiellement de la forme de la barrière et de la quantité d'états disponibles dans les orbitales d'arrivée. Dans le cas d'une barrière triangulaire, on obtient l'expression suivante pour la densité de courant J en fonction du champ appliqué E :

$$J_{FN}(E) = KE^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}}{3\hbar eE} \phi^{\frac{3}{2}}\right) \quad (1.1)$$

où K est une constante, m^* la masse effective des électrons (en kg), \hbar la constante de Planck réduite $\hbar = h/2\pi \approx 1,054572 \cdot 10^{-34} J.s$, e la charge électronique (en C) et ϕ la hauteur de la barrière de potentiel (en eV).

Effet thermoionique : Schottky-Richardson

Dans ce modèle, plus réaliste, on considère que la barrière n'est plus totalement triangulaire mais est abaissée par la force image (voir plus loin, section 1.2.2). L'effet thermoionique, également appelé effet Schottky-Richardson, permet aux électrons à l'interface métal/OSC ayant une énergie suffisante d'être injectés de l'électrode vers le matériau organique. Cette injection est donc fortement liée à l'abaissement de la barrière mais aussi à l'énergie des électrons. La température intervient de manière non négligeable dans ce type d'injection, d'où son appellation d'effet *thermoionique*. L'expression de la densité de courant en fonction du champ électrique appliqué E et de la température T est donnée dans la formule suivante :

$$J_{SR}(E, T) = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{2\beta_{SC}\sqrt{E}}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

où A^* est la constante de Richardson-Schottky, k_B la constante de Boltzmann, ϕ la hauteur de la barrière de potentiel (eV) et β_{SC} la constante de Schottky. Cette dernière caractérise l'abaissement $\Delta\phi$ de la barrière sous l'effet du champ électrique E et est donnée par la relation :

$$\beta_{SC} = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \quad ; \quad \Delta\phi(\text{eV}) = \beta_{SC}\sqrt{E} \quad (1.3)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité relative du matériau constituant la barrière.

Abaissement de la barrière d'injection à l'interface OSC/Métal

En 1997, Ishii et Seki [41] ont montré que le modèle de l'alignement des niveaux du vide à l'interface OSC/Métal était incorrect. On constate généralement un abaissement de la barrière d'énergie entre les orbitales moléculaires d'un OSC et le niveau de Fermi de l'électrode métallique. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer cet abaissement de barrière à l'interface OSC/Métal [42, 43] :

- Force image : quand une charge q approche une surface métallique d'une distance z , il apparaît un nuage de polarisation électrique à la surface du métal. Le champ électrique total peut alors être décrit comme celui généré par la charge auquel s'ajoute celui généré par la charge image, qui est une charge de signe opposé $-q$ située à une distance $-z$ dans le métal. L'attraction entre les deux charges tend à réduire l'énergie du système quand la distance entre les deux est réduite. De cette manière, quand une charge est injectée dans un matériau organique neutre depuis une électrode métallique électriquement stabilisée, l'ajout d'un électron dans la LUMO, ou la perte d'un électron dans la HOMO aura tendance à réduire la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire et le niveau de Fermi de l'électrode [44]. Cet effet de force image est principalement mis en évidence dans les matériaux à faible constante diélectrique, comme les OSC ($\epsilon_r = 1,6$ pour l' Alq_3 contre 10 pour l' Al_2O_3), dans lesquels il existe un faible écrantage diélectrique des charges à la surface et permet l'apparition de la charge image.
- Pillow effect : quand une molécule est placée à la surface d'un métal, les liaisons pendantes de surface du métal et les orbitales moléculaires de l'OSC se recouvrent. En suivant le principe d'exclusion de Pauli, un réarrangement des charges va survenir, repoussant les orbitales métalliques dans le matériau massif (bulk). Ceci a pour conséquence de modifier les dipôles de surface et ainsi de réduire le travail de sortie (ϕ_s , différence entre le niveau de Fermi et le niveau du vide) du métal. Cet effet favorise la réduction de la barrière d'injection

entre orbitales moléculaires et niveau de Fermi des électrodes [45].

- Liaisons chimiques ou physiques et échange de charge : on peut observer la formation de liaisons covalentes (chimisorption) ou bien de liaisons plus faibles (physisorption) entre les molécules et le métal (ou tout autre échange de charge) donnant lieu à une modification de la barrière d'injection [46].
- Molécule dipolaire : la présence à la surface d'un métal d'une molécule polaire portant un dipôle permanent, comme la molécule d'eau (H_2O), introduit une modification des dipôles d'interface OSC/Métal, modifiant ainsi la barrière d'injection des charges [47, 48].
- Densité d'états induite à l'interface (IDIS) : le modèle IDIS (Induced Density of Interface States) développé par Vásquez et Kahn [49, 50] considère la formation d'un niveau d'énergie dans le gap du matériau organique, appelé Charge Neutrality Level (CNL). Ce CNL est déterminé en considérant la moyenne entre E_I l'énergie d'ionisation et E_A l'affinité électronique d'un matériau. Ces travaux montrent que ce CNL a tendance à s'aligner avec le niveau E_F des électrodes, abaissant ainsi la barrière d'injection des charges.

1.2.3 Transport de charges dans un matériau organique

Dans le cas de contacts ohmiques, les mécanismes régissant le courant ne sont plus limités par l'injection. On parle alors de régime de transport limité par les charges d'espace (SCL : Space Charge Limited) [51].

La loi de Child (équation 1.4) décrit le transport de charge en régime SCL sans présence de pièges (TFSCS : Trap Free SCL) et donne, dans le cas où la mobilité μ est constante, l'expression de la densité de courant J suivante :

$$J_{TFSCS} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (1.4)$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, ϵ_r la permittivité relative du matériau considéré. V est la tension appliquée et d l'épaisseur de matériau traversé par les charges.

En présence de pièges peu profonds, on caractérise par θ le pourcentage de porteurs libres. On remplace alors μ par $\mu\theta$ et l'équation 1.4 s'écrit alors :

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (1.5)$$

Dans le cas de pièges plus profonds, la densité de courant en fonction de la tension peut s'écrire de la manière suivante (TSCL : Trap SCL) :

$$J_{TSCL} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (1.6)$$

1.2 Les semiconducteurs organiques

où $l = \frac{T_C}{T}$ avec T_C la température critique à laquelle un piège libère au maximum ses charges piégées. La distribution d'énergie d'un piège peut être décrite par le modèle exponentiel suivant :

$$h(E) = \frac{H}{k_B T_C} \exp\left(-\frac{E}{k_B T_C}\right) \quad (1.7)$$

où H décrit le nombre total de pièges par unité de volume et $h(E)$ représente le nombre de pièges par unité de volume à une énergie E .

Dans le cas d'un matériau contenant des pièges, on peut utiliser le modèle de Poole-Frenkel pour expliquer la dépendance courant-tension. Ce modèle considère que lors de l'application d'un champ électrique, des charges piégées sont libérées et participent à la conduction. Afin de se libérer de ces pièges, les charges sont soumises à un effet de type Schottky-Richardson. On peut alors écrire la densité de courant sous la forme suivante [52] :

$$J_{PF}(E) = J_0 \exp\left(-\frac{\phi_0}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\beta_{PF} \sqrt{E}}{k_B T}\right) \quad (1.8)$$

où J_0 est la densité de courant à champ nul, ϕ_0 la profondeur du piège considéré (en eV) et β_{PF} la constante de Poole-Frenkel. Cette dernière est similaire à la constante de Schottky et s'écrit :

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\epsilon_r \epsilon_0}} \quad (1.9)$$

La dépendance de la mobilité μ des charges en fonction du champ électrique E peut alors s'écrire :

$$\mu(E) = \mu_0 \exp(\gamma \sqrt{E}) \quad (1.10)$$

avec μ_0 la mobilité à champ nul et γ un paramètre intrinsèque qui caractérise la dépendance de la mobilité en fonction du champ.

On retrouve la même dépendance $\mu(E)$ dans le cas de forts champs électriques appliqué à un certain nombre de polymères dopés ou de verres moléculaires [53]. Cependant, il a été remarqué que cet effet, similaire à Poole-Frenkel, n'a pas pour origine la présence de pièges mais est lié au transport intrinsèque de charges dans ces matériaux désordonnés. Il existe cependant d'autres modèles de dépendance de la mobilité en fonction du champ électrique dans lesquels μ peut augmenter ou bien diminuer avec E .

Le transport de charges dans les OSC est très fortement dépendant de la température car il est dominé par une conduction par sauts, dans lequel les charges sautent de site en site, utilisant les liaisons π pour se déplacer. En utilisant un modèle de type Arrhenius, on peut considérer que pour une tension appliquée donnée, l'énergie thermique permet aux électrons de passer la barrière d'énergie qui les sépare de l'orbitale de destination. Ce modèle simple de variation de la mobilité avec la température s'écrit comme suit [35] :

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.11)$$

avec μ_0 la mobilité pour une température infinie et E_a l'énergie d'activation nécessaire pour passer d'une orbitale à une autre.

Cependant, d'autres modèles ont permis d'expliquer avec précision à la fois la dépendance en champ et en température de la mobilité des charges dans un OSC. Le principal modèle connu est celui du formalisme de désordre, énoncé par Bässler en 1993 [54, 55], permettant d'obtenir la relation suivante :

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^2\right) \quad (1.12)$$

Un autre modèle permettant de décrire correctement la dépendance en température de la mobilité est le Various Range Hopping (VRH) de Mott, qui considère le déplacement des charges par sauts d'un site localisé à un autre dans les 3 directions de l'espace [56]. Dans le VRH 3D, la mobilité en fonction de la température s'écrit alors :

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right) \quad (1.13)$$

En présence d'une conduction inhomogène par des canaux privilégiés appelés points chauds donnant parfois lieu à des court-circuits [57, 58] ces dépendances en température, en tension ou bien ces types de caractéristiques n'apparaissent pas.

1.3 Matériaux et dispositifs utilisés

1.3.1 Matériaux et méthodes de préparation d'échantillons

On peut globalement distinguer deux types de molécules, selon leur masse moléculaire : les grandes molécules (généralement des polymères, de masse moléculaire > 1000 g/mol, exemples tableau 1.2, page 41) et les petites molécules (on parle de matériau moléculaire, de masse moléculaire < 1000 g/mol, exemples tableau 1.1, page 40). Ces matériaux vont nécessiter des méthodes de dépôts très différentes, ce qui a conduit à la séparation des OSCs en deux familles : les molécules solubles pouvant être déposées par voie humide, et celles possédant une température de sublimation inférieure à leur température de dégradation, pouvant être déposées par voie physique.

La température de sublimation d'un matériau est fortement dépendante de sa masse moléculaire. Il en résulte que pour de grosses molécules (par exemple les polymères) la température nécessaire pour évaporer le matériau est supérieure à celle à partir de laquelle une dégradation des molécules est observée. C'est pourquoi on préfère les méthodes de dépôt par voie liquide, qui peuvent permettre notamment

1.3 Matériaux et dispositifs utilisés

la fabrication sur de très grandes surfaces. Les méthodes par voie physique sont quant à elles réservées aux matériaux de faible masse moléculaire et aux métaux ou oxydes servant d'électrodes. De plus elles sont souvent limitées à de plus petites surfaces de dépôt car elles nécessitent l'utilisation d'enceintes sous vide, rendant plus difficile la production de masse et la compatibilité avec des méthodes de type *roll-to-roll*.

La méthode par voie physique de référence pour la fabrication de films d'OSCs est l'évaporation par effet joule. Les électrodes métalliques (Al, Cu, Au) ou oxydes (Al_2O_3) sont quant à elles généralement fabriquées par dépôt de couches atomiques (ALD : Atomic Layer Deposition) ou par évaporation par effet Joule ou à l'aide d'un canon à électrons (e-beam).

Dans les méthodes par voie chimique (on dit aussi voie liquide, due à l'utilisation de solvants) on peut distinguer deux types de dépôts : les méthodes de type *coating* (on recouvre le substrat, à travers un masque ou non, avec encre dont le solvant va s'évaporer) et les méthodes de type *impression* (on transfère par pression sur le substrat le motif réalisé auparavant par encre sur un support).

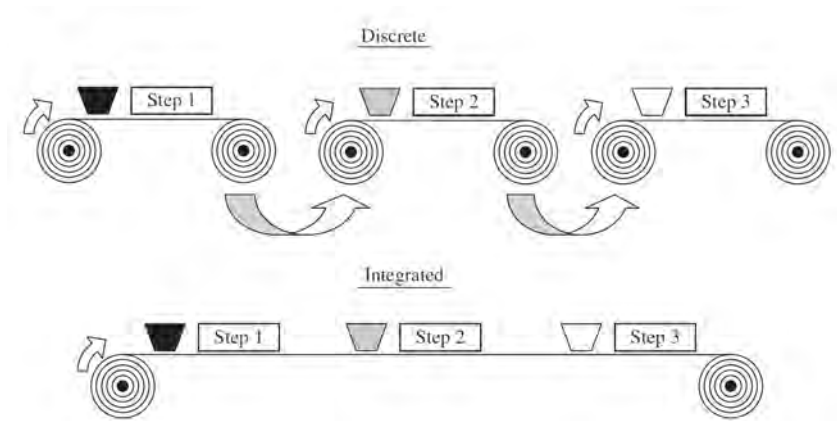


FIGURE 1.4 – Schéma représentatif d'un procédé de fabrication R2R d'une cellule solaire polymère à 3 couches par étapes discrètes (haut) ou par procédé tout intégré (bas) [59].

Concernant les méthodes de type *coating* les plus couramment utilisées sont le *casting* (simple évaporation de solution sur le substrat), le *spin-coating* (dépôt à la tournette), le *dip-coating* (trempage du substrat dans une solution, puis retrait à vitesse contrôlée), le *doctor-blading* (déplacement d'une lame au dessus d'un masque ou du substrat pour y étaler la solution de manière contrôlée). Pour les méthodes de type *impression* on trouve le *pad-printing* (un tampon permet l'application d'un motif sur le substrat), le *screen-printing* (à l'aide d'un écraseur, on presse linéairement sur le substrat l'écran contenant le produit et des trous représentant le motif à réaliser), ou encore l'*ink-jet* (jet d'encre). En complément on trouvera une nouvelle génération de techniques dites *roll-to-roll* (R2R). Elles permettent le dépôt sur de grandes surfaces de substrat flexible sous forme de rouleaux (voir figure 1.4), réalisant ainsi une certaine économie d'échelle.

Certaines des techniques précédemment citées sont compatibles R2R, mais on trouve d'autres méthodes telles que le *knife-over-edge coating*, le *slotdie coating* ou la *gravure coating*, ainsi que des méthodes permettant la réalisation de motifs et de multicouches. Ces techniques R2R décrites dans la revue de Krebs [59] ont montré un réel intérêt par rapport au spin-coating notamment grâce à leur potentiel de grand volume de production. De plus, au delà de leur possibilité de dépôt multicouches, on voit apparaître des techniques de fabrication utilisant des encres sèches, telles que le *curtain coating* ou *slide coating* qui pourraient se révéler très prometteuses, notamment dans le domaine des cellules solaires organiques à base de polymères.

Remarque concernant les dérivés du carbone :

On peut distinguer une troisième famille de matériaux conducteurs organiques que l'on ne peut ni associer aux polymères ni aux matériaux moléculaires. Ce sont les dérivés du carbone, parmi lesquels on compte principalement le graphène et les nanotubes de carbone (CNT).

Le graphène est constitué d'une feuille d'atomes de carbone disposés selon une maille hexagonale. Cette feuille n'est épaisse que de la taille d'un atome de carbone. De plus, les porteurs de charge n'ont quasiment pas de masse dans le graphène, ce qui conduit à un transport sans collision (transport balistique) sur parfois plusieurs microns. On atteint alors des mobilités de charges dans le plan supérieures à $10^3 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ à température ambiante [60]. Ce matériau se révèle ainsi être un excellent candidat pour des applications électroniques : on peut utiliser une feuille de graphène comme barrière tunnel monoatomique ou encore comme canal de transistor.

Les CNTs sont des cylindres de carbone de quelques nanomètres de diamètre et dont la longueur peut atteindre jusqu'à plusieurs micromètres. Schématiquement, on peut le représenter comme l'enroulement d'une feuille de graphène. En fonction de leur chiralité, leur type de conduction changera de métallique à semi-métal, jusqu'à isolant [61]. Il existe des CNTs à simple paroi (SWCNT pour single-walled CNT) et à multi parois (MWCNT pour multi-walled CNT). Un CNT est donc un conducteur à une dimension (1D) permettant une conduction mettant en évidence des phénomènes quantiques tels que le transport en régime balistique (très peu de résistance électrique) ou à blocage de Coulomb permettant ainsi des applications électroniques originales : transistor à canal 1D ou transistor à un électron. De plus leur très grande rigidité mécanique permet de les envisager comme matériaux vibrant dans des nano-résonateurs mécaniques, alternative aux cantilevers en silicium.

Nous allons maintenant présenter les deux grandes familles de composants organiques couramment rencontrés dans la littérature. Il s'agit des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) et des transistors à effet de champ organiques (OFETs).

1.3.2 Les diodes électroluminescentes organiques

Dans une diode électroluminescente organique (OLED), le passage d'un courant dans une couche émettrice donne lieu à des recombinaisons électrons-trous qui engendrent l'émission de lumière de longueur d'onde correspondant au gap optique du matériau. On trouve plusieurs types d'architectures d'OLEDs, allant historiquement de la simple couche à la multicouche (voir figure 1.5). Dans l'OLED simple couche, les recombinaisons se font au sein même d'une même couche de matériau électroluminescent (EL). Dans une OLED double couche, les recombinaisons se font à l'interface entre une couche d'un matériau transporteur d'électrons (ETL) et une autre couche d'un matériau transporteur de trous (HTL). Dans le cas d'une OLED triple couche, les recombinaisons ont lieu dans une couche d'émission EL située entre les deux couches ETL et HTL. Enfin, dans une OLED multicouche, des couches d'injection pour les trous et les électrons sont ajoutées pour améliorer l'efficacité lumineuse. L'augmentation successive du nombre de couches permet alors un meilleur confinement des paires électron-trou (ou *excitons*) dans la couche EL, de diminuer la tension seuil de fonctionnement et d'augmenter le rendement des OLEDs.

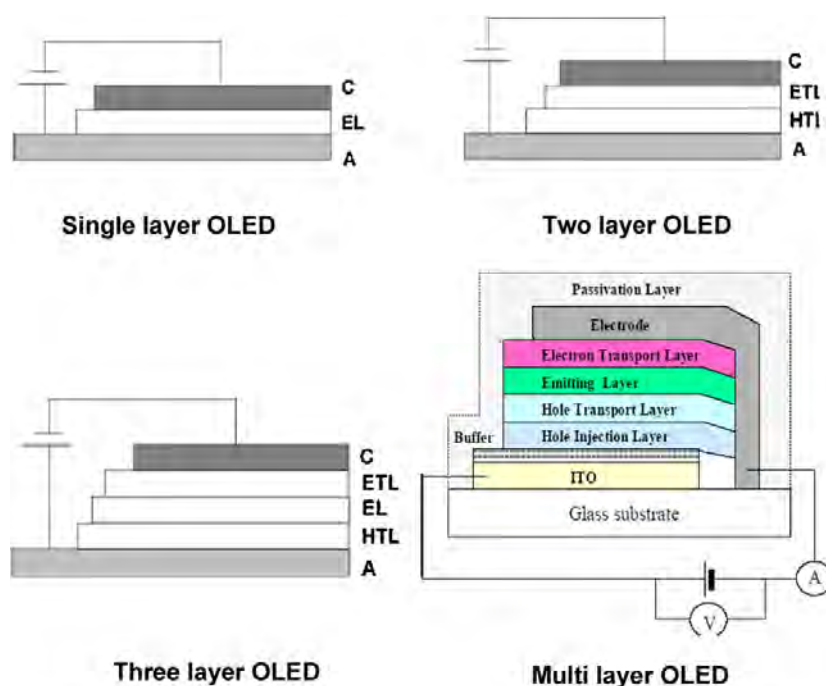


FIGURE 1.5 – Schéma simplifié d'OLEDs de la simple couche aux multicouches [32].

D'autres propriétés peuvent être données à ces OLED, les rendant ainsi adaptées pour certaines applications [62] :

- OLED possédant une architecture dont la conception permet l'adressage de pixel pour l'affichage sous forme d'écrans. Il s'agit des PMOLED et AMO-

LED pour Passive Matrix et Active Matrix OLED. Entre ces deux types d'OLEDs, la différence réside dans la technique d'adressage des pixels. Dans les PMOLEDs, la matrice de pixels est réalisée par l'intersection entre un réseau d'anodes inférieures et de cathodes supérieures (perpendiculaires aux anodes), séparées par les films organiques. Ces OLEDs sont peu coûteuses à fabriquer, consomment peu d'énergie par rapport à leurs équivalents inorganiques et sont très efficaces pour l'affichage de texte ou d'icônes, les rendant bien adaptées pour de petits écrans et des appareils portables (smartphones, baladeurs, etc). Dans les AMOLEDs, les pixels sont compris entre une matrice anode TFT (thin film transistor) qui détermine quel pixel sera allumé, et une cathode planaire supérieure. Ces AMOLEDs consomment moins d'énergie que les PMOLEDs et ont de meilleurs taux de rafraîchissement d'image, ce qui les rend plus adaptées pour de grands affichages (type grands écrans vidéos).

- OLEDs transparentes pour l'affichage en réalité augmentée dit "tête-haute" (superposition d'informations dans des lunettes de vue, pare-brise de voiture, etc).
- OLEDs à affichage par le haut/bas pour l'affichage sur des cartes "intelligentes" (smart-cards).
- OLEDs pliables pour des écrans souples, rétractables ou moins fragiles.
- OLEDs blanches (ou WOLEDs) pour des couleurs blanches intenses ou avec une ambiance de couleurs bien définie. En effet, dans les technologies de l'éclairage on s'efforce de reproduire des ambiances lumineuses réalistes, telles que la lumière du jour, ou celle du coucher de soleil. Les WOLEDs pourraient aussi, en les associant à des filtres, remplacer les cellules bleues dans les écrans OLEDs actuels, car ces cellules sont connues pour avoir une faible durée de vie.

1.3.3 Les transistors à effet de champ organiques

Le fonctionnement d'un OFET est très proche de celui d'un FET classique. La source et le drain, déposés sur la couche de transport permettent l'injection et le transport de charges dans l'OSC. Cette couche de transport est constituée d'un OSC qui peut être accepteur d'électron (type n), donneur d'électrons (type p) ou les deux (ambipolaire). En sélectionnant des matériaux de source et drain ayant un niveau de Fermi E_F proche uniquement à la HOMO ou à la LUMO de l'OSC, on pourra avoir un transport unipolaire (voir figure 1.6), ne mettant en jeu qu'un seul type de porteur de charge. Si l'OSC le permet, on pourra également obtenir un transport ambipolaire si le niveau de Fermi d'une électrode correspond à la HOMO, et celui de l'autre électrode à la LUMO, permettant ainsi le transport simultané des deux types de porteurs (voir section 1.2.1).

1.3 Matériaux et dispositifs utilisés

L'OSC est séparé de la grille inférieure par un isolant diélectrique. En appliquant une tension entre la grille et le drain, on peut moduler par effet de champ, le courant lu entre la source et le drain. Pour aller plus loin, certains phénomènes physiques tels que des modifications mécaniques (pliage, chocs, etc), peuvent influencer sur la tension grille-drain et être ainsi détectés, transformant l'OFET, simple interrupteur, en capteur de précision.

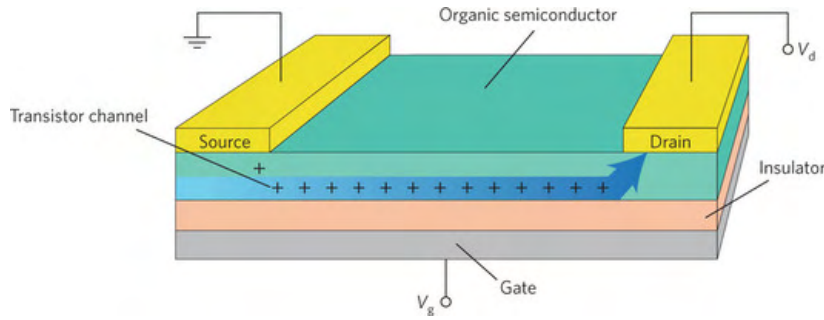
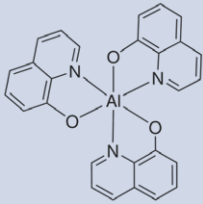
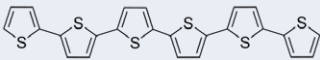
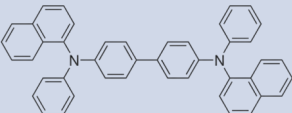
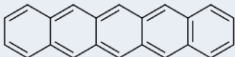
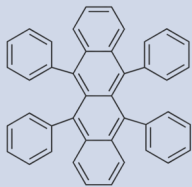
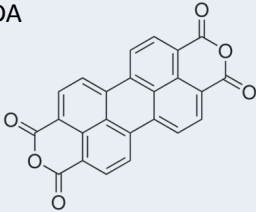



FIGURE 1.6 – Schéma simplifié d'un transistor à effet de champ organique (OFET) unipolaire [63].

Les OFETs sont en général unipolaires (car utilisant un même matériau pour la source et le drain), mais certaines équipes s'intéressent aux OFET ambipolaires [64]. On peut remarquer que les mobilités de porteurs (e ou h) mesurées par effet de champ sont encore bien inférieures aux valeurs actuellement annoncées dans les transistors à base de semiconducteurs inorganiques (exemple de $\mu_e = 6000 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ dans un canal InGaAs [65]). La communauté scientifique travaille à l'amélioration des performances de ces matériaux en vue de les utiliser dans les domaines à fort potentiel d'application (technologies de l'affichage, éclairage, capteurs solaires). On note par exemple le développement d'OFETs sur substrat souple [66] avec une très grande sensibilité aux variations mécaniques et optiques (sensibilité dans les infra-rouges). Ceci permet d'envisager le développement de capteurs sensibles à plusieurs effets physiques différents, afin d'améliorer les interfaces homme-machine. Des OFETs ont aussi été utilisés pour la réalisation de mémoires non volatiles [67] avec une mobilité d'effet champ $\mu_{FE} = 0,6 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ et un rapport I_{on}/I_{off} très important (de l'ordre de 10^5).

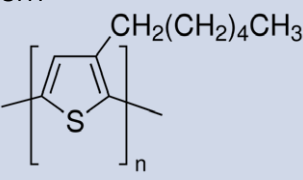
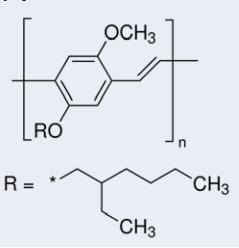
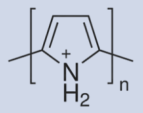
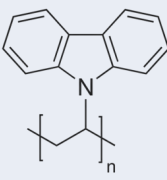
Dans ce chapitre, après avoir dressé un historique des travaux fondateurs sur le transport de charges dans les matériaux organiques, nous avons établi le potentiel fortement applicatif des dispositifs de l'électronique organique. Leurs propriétés mécaniques, électroniques, optiques ainsi que les travaux récents, motivés par le contexte de la gestion d'énergie mondiale, ont permis d'établir l'électronique organique comme un domaine de recherche d'avenir, dont le champ d'application n'a pas encore fini de s'étendre. Nous allons maintenant nous intéresser à la spintronique et nous découvrirons ce qu'apporte l'ajout d'éléments d'électronique organique dans des dispositifs d'électronique de spin.

TABLE 1.1 – Exemple de petites molécules semiconductrices couramment utilisées et leurs différentes propriétés et applications possibles

Molécule	Nom complet	Mobilité de porteurs ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Application
Alq ₃ 	tris (8-hydroxyquinoline) aluminum	10 ⁻⁵ ETL	Fluorescent OLEDs
6T 	Sexithiophene	10 ⁻¹ HTL	OFETs
α -NPD 	N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4''-diamine	10 ⁻⁵ HTL	Fluorescent OLEDs
Pentacène 	C ₂₂ H ₁₄	10 ⁻¹ HTL	OFETs OPVs
Rubrène 	5,6,11,12-tetraphenylanthracene	1 HTL	Dopant jaune OLEDs
PTCDA 	perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride	10 ⁻⁴ ETL	OFETs OPVs
C ₆₀ Fullerène 	C ₆₀	1 ETL	OLEDs OFETs OPVs

1.3 Matériaux et dispositifs utilisés

TABLE 1.2 – Exemple de polymères semiconducteurs couramment utilisés et leurs différentes propriétés et applications possibles

Molécule	Nom complet	Mobilité de porteurs (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹)	Application
<p>P3HT</p> 	poly(3-hexylthiophene)	10 ⁻⁴ - 10 ⁻¹ HTL	OFETs OPVs
<p>MEH-PPV</p> 	Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]	HTL	OLEDs OPVs
<p>PPy</p>  <p>• X organic acid anion</p>	Polypyrrole	HTL	OPVs biocompatible
<p>PVK</p> 	Poly(9-vinylcarbazole)	HTL	OLEDs

Note :

Les mobilités reportées dans ces tableaux sont issues de différentes publications qui ne précisent pas toutes les conditions pour lesquelles ces valeurs ont été déterminées. Elles sont mentionnées à titre indicatif.

Chapitre II

État de l'art et contexte de la spintronique organique

2 La spintronique

Avant d'aborder la spintronique organique, nous allons dans un premier temps nous intéresser à l'électronique de spin, couramment appelée *spintronique*. Il s'agit d'un domaine de la physique situé à l'interface entre l'électronique et le magnétisme. Le spin de l'électron est utilisé, en plus de sa charge, comme second degré de liberté pour la conduction du courant électrique. On peut ainsi imaginer de nouveaux composants électriques aux fonctionnalités originales, telles que les vannes de spin (SV).

Nous allons donc dans cette section commencer par établir une revue de l'histoire du magnétisme dans l'électronique ainsi que des travaux fondateurs de la spintronique. Puis nous présenterons les aspects théoriques qui permettent d'expliquer le fonctionnement de ces composants spintroniques ainsi que les nouveaux phénomènes physiques qui y sont mis en évidence, notamment la magnétorésistance géante. Enfin, nous aborderons les différents types de matériaux et de dispositifs couramment utilisés dans les vannes de spin. Nous poursuivrons dans la section suivante par la présentation de la spintronique organique afin de comprendre quels sont les avantages liés à l'ajout de matériaux organiques dans les composants de la spintronique, situant ainsi le contexte des travaux présentés dans cette thèse.

2.1 L'origine de la magnétorésistance

Bien que la spintronique ait connu ses plus rapides développements au cours des trente dernières années, on peut associer son origine aux travaux de William Thompson en 1856 [68]. Ceux-ci ont mis en évidence une variation de résistance dans un métal ferromagnétique (le fer) lors de l'application d'un champ magnétique externe, dont l'angle variait avec la direction du courant. Il s'agissait de la première mise en évidence de l'anisotropie de magnétorésistance (AMR).

Puis l'intérêt pour l'interaction entre le transport électrique et les propriétés magnétiques des matériaux a attiré d'avantage d'attention dès les années 1930, avec les travaux de Mott [69] et son modèle à deux courants (voir paragraphe 2.3.1). Cet intérêt croissant a pris ensuite plus d'importance à partir des années 1960-1970, avec notamment le développement de l'informatique et du stockage magnétique des données : on note ainsi en 1975 l'apparition d'une revue dédiée aux capteurs magnétiques [70] et une autre consacrée aux phénomènes physiques de magnétorésistance [71].

Mais la spintronique a pris un réel tournant avec la découverte de l'effet tunnel

polarisé en spin par Tedrow et Meservey en 1971 [72], dans des structures de type Al/Al₂O₃/Ni. Cet effet a été confirmé par Jullière en 1975 [73] qui mit en évidence la présence de magnétorésistance tunnel (TMR) dans des empilements Fe/Ge/Pb et Fe/Ge/Co, et proposa un modèle qui porte désormais son nom (voir paragraphe 2.3.2).

En 1988, Albert Fert et Peter Grünberg ont découvert simultanément la magnétorésistance géante (GMR, *géante* par opposition à l'AMR dont les effets ne dépassent pas 1%) [1, 2], mettant en évidence jusqu'à 80% de MR à 4,2 K dans des multicouches Fe/Cr. A suivi alors l'établissement du modèle Valet-Fert en 1993 [74, 75] qui a permis de décrire avec précision les mécanismes de transport de spin dans des multicouches magnétiques, séparant l'influence du volume et des interfaces. Cette découverte ne resta pas dans l'ombre puisqu'elle subit un transfert technologique très rapide vers l'industrie dans le domaine de l'enregistrement magnétique dès le début des années 1990. Ces développements furent menés dans un premier temps par IBM, puis suivis par tous ses concurrents [76]. Plus sensibles que les autres types de capteurs magnétiques, les têtes de lecture GMR permettent de détecter des bits de plus petite taille et par conséquent d'augmenter la densité de l'enregistrement magnétique des disques durs. L'effet tunnel polarisé en spin a ensuite retrouvé une seconde jeunesse grâce à la redécouverte de la magnétorésistance tunnel (TMR) par Moodera en 1995 [77] et son transfert vers l'industrie du stockage magnétique. L'augmentation de la quantité de stockage disponible sur les disques durs actuels est une conséquence de ces découvertes. Le Prix Nobel de Physique 2007 a été attribué à Fert et Grünberg pour cette découverte au transfert technologique très rapide et dont l'application est désormais largement répandue.

2.2 Le magnétisme dans la matière

2.2.1 Rappels de magnétisme

Dans le vide, on peut écrire le champ magnétique (parfois appelé vecteur induction magnétique, [78]) de la manière suivante :

$$\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H} \quad (2.1)$$

où H est l'excitation magnétique et μ_0 la perméabilité magnétique du vide avec $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} SI$ ou $\mu_0 = 1 CGS$ (voir table 2.1 des correspondances entre unités SI et CGS).

Dans la matière, on écrit le champ magnétique à l'intérieur du matériau de la même manière :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0(1 + \chi) \vec{H} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M} \quad (2.2)$$

avec $\mu = \mu_0(1 + \chi)$ la perméabilité magnétique du milieu considéré, χ la susceptibilité magnétique (sans unité) et M l'aimantation du matériau. On peut relier

2.2 Le magnétisme dans la matière

cette aimantation à l'excitation magnétique à l'aide de la relation $\vec{M} = \chi \vec{H}$.

Dans la littérature, on trouve deux systèmes d'unités différents pour caractériser les grandeurs d'intérêt du magnétisme : le système international (SI) et le système Gaussien (CGS). Ces unités ainsi que leurs correspondances sont présentées dans le tableau 2.1 :

TABLE 2.1 – Unités courantes du magnétisme selon le système d'unités

Grandeur	Système d'unités	
	SI	CGS
Champ magnétique B	Tesla (T)	Gauss (G), 1 G = 10^{-4} T
Excitation magnétique H	Ampère/mètre (A/m)	Oersted (Oe), 1 Oe \approx 80 A/m
Aimantation M	Ampère/mètre (A/m)	emu/cm ³ , 1 emu/cm ³ = 1 kA/m

De plus, bien que la susceptibilité soit sans unité quel que soit le système d'unités, on introduit souvent la notion de susceptibilité pour une unité de masse ou pour une mole de substance. La susceptibilité molaire χ_M s'exprime alors en cm^3/mol .

2.2.2 États magnétiques de la matière

Il existe plusieurs types d'états magnétiques de la matière :

- **Le diamagnétisme** : les atomes du matériau ne possèdent pas de moment magnétique individuel (voir figure 2.1). Sous l'influence d'un champ magnétique externe, une très faible aimantation apparaît, opposée au sens du champ magnétique ($\chi < 0$ et $\chi_M \approx -10^{-6} \text{cm}^3/\text{mol}$). Ce phénomène intervient généralement dans les matériaux diélectriques.

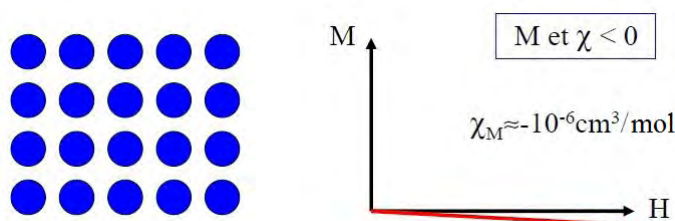


FIGURE 2.1 – Diamagnétisme : à gauche, schéma d'atomes sans spin d'un matériau diamagnétique ; à droite, courbe $M(H)$ typique de ces matériaux, [79].

- **Le paramagnétisme** : les atomes du matériau possèdent un moment magnétique individuel propre, mais aucun ordre global n'en découle (voir figure 2.2).

Sous l'influence d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques s'alignent avec le champ magnétique et une aimantation apparaît alors dans le sens du champ appliqué ($\chi > 0$ et $\chi_M \approx +10^{-4} \text{cm}^3/\text{mol}$). Ce phénomène est limité par l'agitation thermique, selon la loi de Curie : $M \propto B/T$, il est généralement présent dans les métaux.

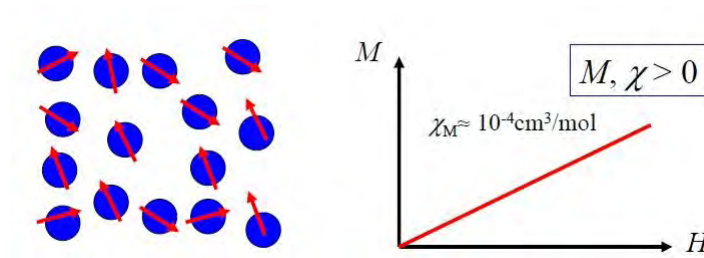


FIGURE 2.2 – Paramagnétisme : à gauche, schéma des spins atomiques d'un matériau paramagnétique ; à droite, courbe $M(H)$ typique de ces matériaux, [79].

- **Le ferromagnétisme** : les matériaux présentent une aimantation spontanée (c'est à dire sans application d'un champ externe) en dessous de leur température de Curie T_C . Au delà, les moments magnétiques ne s'alignent plus les uns par rapport aux autres mais s'orientent autrement, donnant lieu à un paramagnétisme (voir figure 2.3). Le fer, le cobalt, le nickel, les terres rares ainsi que certains alliages sont ferromagnétiques.

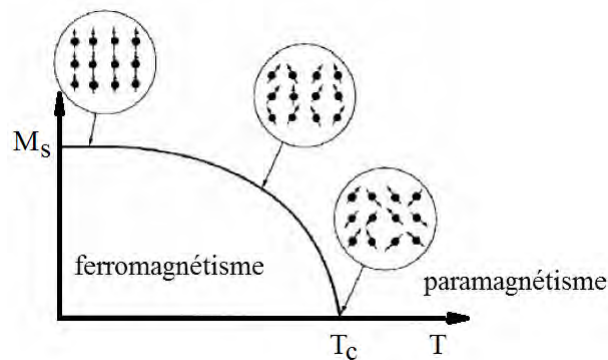


FIGURE 2.3 – Courbe $M_s(T)$ d'un matériau ferromagnétique, [79].

La particularité des matériaux ferromagnétiques est qu'ils présentent un cycle d'hystérésis magnétique (voir figure 2.4) pouvant être décrit de la manière suivante : on considère un matériau ferromagnétique présentant une aimantation nulle à champ magnétique nul. Lors de l'augmentation de l'intensité du champ, l'aimantation du matériau devient non nulle et atteint une valeur seuil appelée aimantation de saturation M_s (courbe de première aimantation). En diminuant la valeur du champ, on

2.2 Le magnétisme dans la matière

constate une diminution de l'aimantation avec un certain retard (que l'on appelle *hystérésis*). A champ nul, le matériau présente encore une aimantation rémanente M_r . Pour observer une aimantation nulle, il faut continuer de réduire le champ jusqu'à une valeur négative $-H_c$ appelée champ coercitif. Continuer de réduire le champ a pour effet d'atteindre une aimantation négative de saturation $-M_s$. Puis en augmentant à nouveau le champ on obtient un comportement symétrique : une aimantation rémanente $-M_r$ à champ nul, une aimantation nulle au champ coercitif H_c et enfin l'aimantation de saturation M_s . Un cycle complet d'hystérésis est alors réalisé.

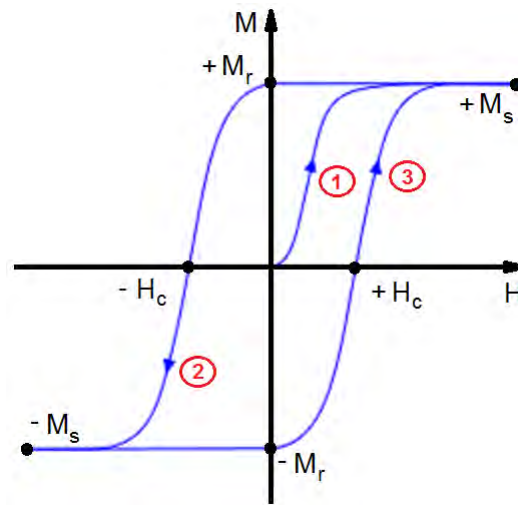


FIGURE 2.4 – Cycle d'hystérésis $M(H)$ typique d'un matériau ferromagnétique.

Au cours du retournement de l'aimantation, de l'énergie est dissipée dans le milieu sous forme de chaleur. Il est possible de montrer que cette énergie de dissipation est proportionnelle à l'aire du cycle. Selon la valeur de H_c on peut définir deux types de matériaux ferromagnétiques :

- **Ferromagnétique doux** : Ce type de matériau présente un cycle d'hystérésis très étroit (champ coercitif faible, $\approx 1 - 10 \text{ Oe}$) permettant un retournement facile de l'aimantation. Il est notamment utilisé comme couche sensible ou couche libre de capteurs magnétiques (capteurs GMR) dont l'aimantation pourra changer sous l'influence d'un champ magnétique très faible.
- **Ferromagnétique dur** : Ce type de matériau possède un cycle plus large ($H_c \gg 10 \text{ Oe}$) afin d'obtenir des objets dont l'aimantation est très difficile à retourner. Par exemple, les bits magnétiques d'un disque dur doivent avoir une aimantation qui ne puisse pas être changée sauf en appliquant un champ magnétique suffisamment fort, sécurisant ainsi l'enregistrement de l'information magnétique.

2.2.3 Propriétés des matériaux magnétiques

Pour comprendre l'intérêt des technologies de l'électronique de spin, il faut remonter aux propriétés magnétiques des matériaux. En électronique, dans un matériau conducteur, on considère que le déplacement d'un électron, particule élémentaire porteur de la charge électrique, soumis à une tension électrique est dû à sa charge ($e = -1,6 \cdot 10^{-19} C$). Or l'électron possède aussi un spin ($s_{\uparrow\downarrow} = \pm \frac{1}{2}$). La spintronique prend en compte à la fois la charge et le spin dans le déplacement des électrons de conduction [76, 80]. La structure électronique des éléments de la classification périodique est généralement la même pour les électrons de spin up et down. Cependant, pour les éléments magnétiques, tels que le cobalt, le fer et le nickel qui sont des métaux ferromagnétiques, la structure électronique portant les électrons de spin majoritaire (on les appellera "up") est plus basse en énergie que celle des spins minoritaires (appelés "down"). La conséquence est qu'au niveau de Fermi E_F de ces matériaux, il existe une différence de population entre les spin up et les spins down (voir figure 2.5). On introduit alors la polarisation en spin qui traduit cette différence de population électronique. Elle est notée P et s'écrit :

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \quad (2.3)$$

$n_{\uparrow}(E_F)$ et $n_{\downarrow}(E_F)$ étant les densités d'électrons (de spin up et down) au niveau de Fermi.

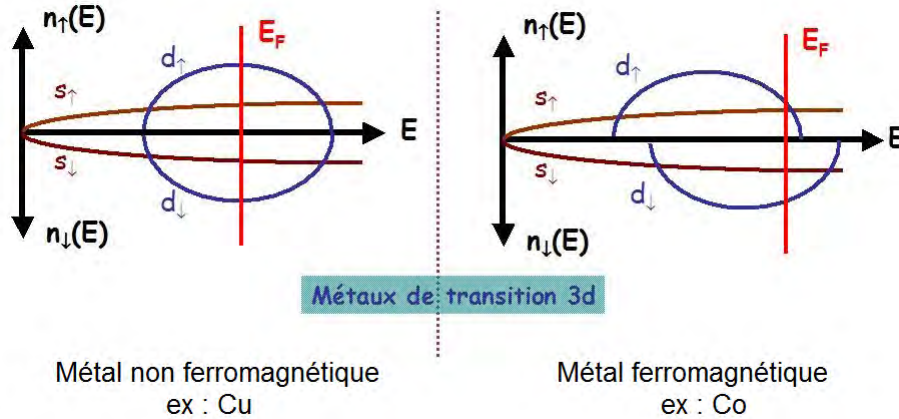


FIGURE 2.5 – Schéma des densités d'états électroniques pour un métal non ferromagnétique à gauche (Cu) et ferromagnétique à droite (Co), [79].

Voici quelques exemples de valeurs de polarisation en spin qui ont été calculées à 0 K dans des métaux ferromagnétiques couramment utilisés [81] :

2.3 La magnétorésistance

- Pour le cobalt : $P_{Co} \approx 35\%$
- Pour le nickel : $P_{Ni} \approx 23\%$
- Pour le fer : $P_{Fe} \approx 40\%$
- Pour le nickel-fer : $P_{Ni_{80}Fe_{20}} \approx 32\%$

Cette différence de population se constate dans la conductivité du matériau qui varie en fonction du type de spin. En effet, comme les bandes d des métaux sont plus étroites en énergie que les bandes s , les électrons d_{\uparrow} et d_{\downarrow} sont beaucoup moins mobiles que les électrons s . Ainsi, la conduction du courant dans un matériau ferromagnétique $3d$ (métaux de transition) est principalement due aux électrons s_{\uparrow} et s_{\downarrow} . De plus, la densité d'états au niveau de Fermi $n_{d\downarrow}(E_F)$ dans l'orbitale d_{\downarrow} est supérieure à celle $n_{d\uparrow}(E_F)$ dans l'orbitale d_{\uparrow} . Par conséquent la probabilité de diffusion d'un électron de l'orbitale s_{\uparrow} vers l'orbitale d_{\uparrow} est plus faible que celle de la diffusion d'un électron s_{\downarrow} vers l'orbitale d_{\downarrow} . Ceci entraîne une différence notable de conductivité en fonction du spin : $\sigma_{\uparrow} > \sigma_{\downarrow}$ selon l'orientation de l'aimantation du matériau. Ainsi, en utilisant des matériaux magnétiques il est possible d'utiliser le spin de l'électron comme second degré de liberté, et d'obtenir de nouvelles fonctionnalités de composants électroniques.

Remarque : dans le cas particulier du Co on constate (voir figure 2.5) une population de l'orbitale $3d_{\uparrow}$ inférieure à celle de l'orbitale $3d_{\downarrow}$, conduisant à une polarisation en spin négative.

2.3 La magnétorésistance

2.3.1 La magnétorésistance géante

La magnétorésistance géante (GMR) utilise le fait que le transport des électrons dans un matériau ferromagnétique dépend du spin des électrons. Il s'agit du Modèle de Mott à deux courants [69] : on suppose que les électrons de spin up et down empruntent deux canaux indépendants en parallèle, avec une densité de courant différente. On suppose aussi que les électrons ne changent pas de spin durant leur déplacement.

Une GMR "classique" est constituée d'un empilement de deux couches de conducteurs ferromagnétiques (FM), séparées par une couche de conducteur non ferromagnétique (NM) (les premiers travaux d'Albert Fert [1] se basaient sur des échantillons constitués d'une multitude (30 à 60 bicouches) de bicouches Fe(3nm)/Cr(1nm) (voir figure 2.7). On peut représenter ce système par un circuit électrique constitué de deux fils en parallèle : un pour les spin up, un pour les spin down (modèle à deux courants, voir figure 2.6). Dans les couches où ils sont majoritaires, les électrons d'un type de spin vont avoir une meilleure conductivité que dans les couches où ils sont minoritaires. On "filtre" alors les spins en fonction de l'orientation de l'aimantation des couches ferromagnétiques.

Ce phénomène peut être décrit simplement par une résistance r pour les électrons dont le spin est orienté avec l'aimantation de la couche, et une résistance $R > r$ pour

les électrons de spin opposé (on néglige ici la résistance de la couche NM). On peut alors écrire comme suit, R_P et R_{AP} la résistance équivalente de ce système dans la configuration parallèle et anti-parallèle respectivement :

$$R_P = \frac{2Rr}{R+r} \quad ; \quad R_{AP} = \frac{R+r}{2} \quad (2.4)$$

On constate que $R_P < R_{AP}$ et que ces deux états de résistivité correspondent à une configuration magnétique différente. Cette différence peut alors être traduite sous la forme d'un écart relatif entre les deux valeurs de résistance (voir équation 2.5). Elle est appelée Magnétorésistance Géante (GMR).

$$GMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (2.5)$$

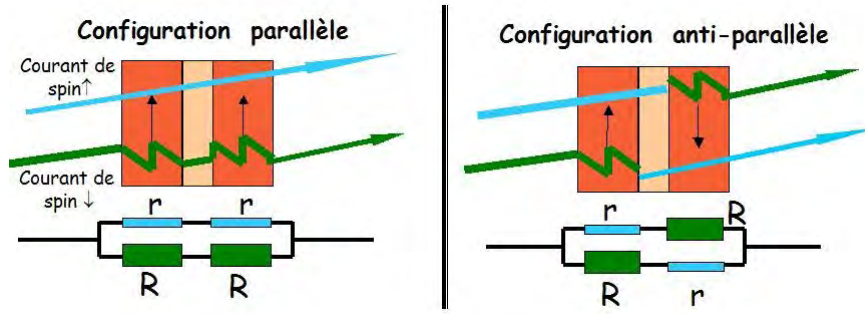


FIGURE 2.6 – Schéma du modèle de Mott à deux courants représenté par des résistances en parallèle, [79].

La GMR représente la différence relative en pourcentage entre la résistance dans la configuration parallèle et celle dans la configuration antiparallèle. Elle fut nommée "géante" car elle peut atteindre des valeurs importantes : Fert *et al.* rapportèrent en 1988 environ 80% de GMR à 4,2 K (voir figure 2.7).

Bien que la *magnétorésistance géante* soit la propriété principale des vannes de spin, le modèle simple de vanne de spin tricouche FM1/NM/FM2 possède une seconde caractéristique tout aussi importante : le *découplage magnétique des électrodes*.

D'un point de vue magnétique, si les électrodes sont bien découplées, le retournement de l'aimantation de l'une n'aura pas d'influence sur l'aimantation de l'autre. Comme on utilise des électrodes possédant des champ coercitifs différents, le cycle d'hystérésis typique d'une SV est représenté figure 2.8. En appliquant un fort champ magnétique, on se situe alors dans la configuration magnétique parallèle. Lorsque le champ diminue on observe le retournement de l'aimantation de l'électrode magnétique la plus douce : on se situe alors dans l'état anti-parallèle. Puis vient le retournement de l'aimantation de la couche magnétique la moins douce, retrouvant

2.3 La magnétorésistance

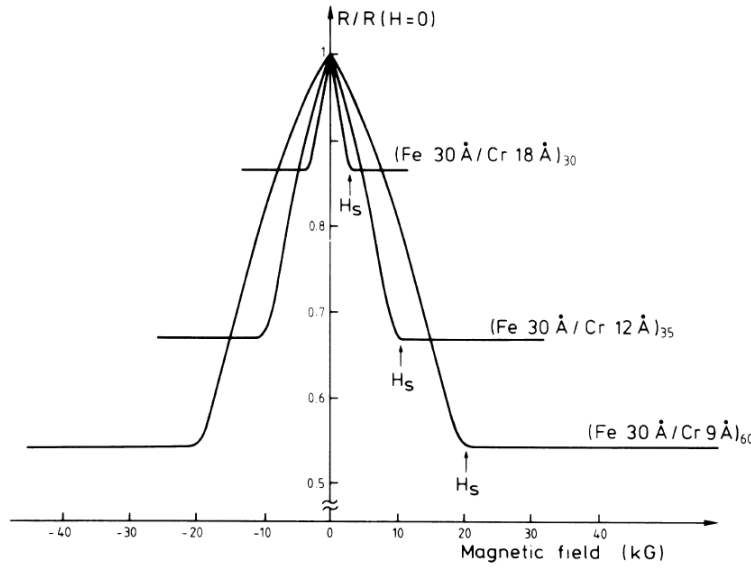


FIGURE 2.7 – Courbe $R/R(H=0)$ pour des empilements de 30 à 60 bicouches Fe(3nm)/Cr(\approx 1nm) [1].

un état magnétique parallèle, mais inverse à la situation initiale. Les mêmes phénomènes se produisent en balayant le champ magnétique dans le sens inverse.

Étant donné que dans les GMR classiques, l'épaisseur de couche conductrice non magnétique (NM) est de l'ordre du nm, les électrodes magnétiques se couplent généralement de manière antiferromagnétique, modifiant ainsi leurs champs coercitifs. Pour éviter ces couplages, on ajoute une couche dite de blocage (*pinning*). Il s'agit souvent d'un antiferromagnétique de synthèse (exemple : CoFe(25 Å)/Ru(8 Å)/CoFe(25 Å) [82]) placé entre l'électrode magnétique la moins douce et le substrat, afin d'en bloquer l'aimantation. Cette solution a pour conséquence de compliquer les étapes de fabrication des composants et d'augmenter la taille des dispositifs GMR.

Remarque : Le couplage entre les électrodes peut être utilisé comme un avantage. Fert *et al.* l'ont par exemple utilisé dans les multicouches Fe/Cr [1]. Le couplage antiferromagnétique entre les films de fer a pour effet de stabiliser à champ nul l'ensemble des couches dans une configuration antiparallèle, l'aimantation de chaque film étant inversée par rapport à celle des films voisins. L'application d'un champ magnétique permet alors d'aligner la moitié des films avec l'autre moitié, dans une direction ou dans l'autre, donnant lieu à deux configurations parallèles.

Dans une structure FM1/NM/FM2, lorsque l'on fait varier le champ magnétique, on constate sur la courbe $R(H)$ l'apparition de deux pics de largeur identique situés de part et d'autre de l'axe $H=0$. Les valeurs de résistance les plus grandes sont bien obtenues lors de configurations antiparallèles (voir figure 2.8).

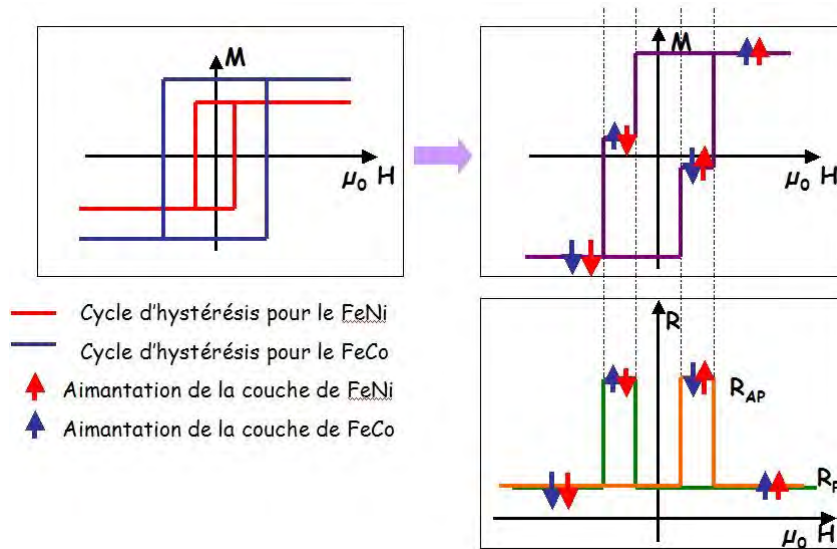


FIGURE 2.8 – Cas idéalisé du comportement vanne de spin pour une GMR FeCo/NM/ FeNi : en haut à gauche, cycles $M(H)$ des électrodes ; en haut à droite, cycle $M(H)$ de la GMR ; en bas à droite, courbe $R(H)$ de la GMR, [79].

2.3.2 La magnétorésistance tunnel

La TMR, très proche de la GMR, s'appuie sur le Modèle de Jullière [73] qui utilise la différence de densité d'état électronique en fonction du spin pour les matériaux ferromagnétiques. On considère que lors d'une transition tunnel, l'électron qui a traversé la barrière tunnel ne change pas de spin. Pour obtenir une TMR, on réalise un empilement de deux couches ferromagnétiques séparées cette fois par une couche très mince (de l'ordre du nanomètre) d'isolant, jouant le rôle de barrière tunnel pour les électrons. Le filtrage de spin utilise ici la polarisation en spin (notée P , introduite dans le paragraphe 2.2.3) :

- Dans la configuration parallèle : les électrons up et down au niveau de Fermi vont trouver la même densité d'états de l'autre côté de la barrière tunnel. Le courant tunnel est donc important.
- Dans la configuration antiparallèle : les électrons up vont trouver une densité plus importante alors que les électrons down vont en trouver une plus faible. Il en résulte un courant tunnel plus faible (voir figure 2.9).

L'expression du courant tunnel dans les configurations parallèles et antiparallèles, en fonction des densités d'état n et N des électrons respectivement minoritaires et majoritaires est la suivante :

2.3 La magnétorésistance

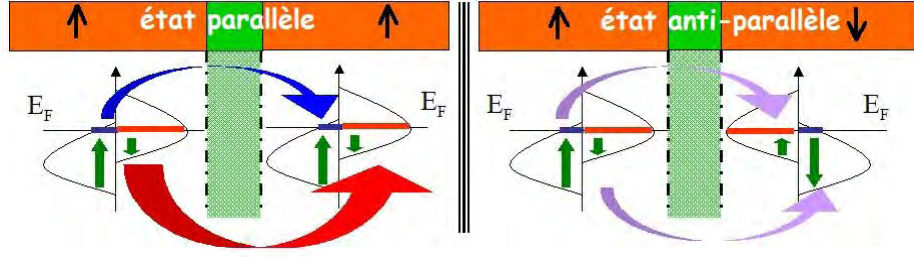


FIGURE 2.9 – Schéma représentatif du fonctionnement d'une jonction magnétorésistive par effet tunnel (TMR), [79].

$$I_P \propto n * n + N * N \quad (2.6)$$

$$I_{AP} \propto n * N + N * n \quad (2.7)$$

On peut écrire alors la TMR :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{I_P - I_{AP}}{I_{AP}} = \frac{2P^2}{1 - P^2} \quad (2.8)$$

Cette formule s'applique si les deux électrodes ferromagnétiques possèdent la même polarisation de spin P . Si ces polarisations sont différentes (dans le cas de matériaux ferromagnétiques différents 1 et 2), cette formule doit alors s'écrire :

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (2.9)$$

Plus la polarisation de spin est importante, plus la TMR augmente. Théoriquement, pour $P = 100\%$, la valeur de la TMR doit tendre vers l'infini. Mais dans les matériaux magnétiques il existe un certain désordre magnétique à température ambiante. Cette polarisation en spin de 100% est rarement atteinte, exception faite de certaines oxydes magnétiques (mesure record de 99% dans du $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) [83]). On peut ainsi atteindre des valeurs de TMR allant de 10% (Moodera [77]) à plusieurs centaines de pourcents, 604% à 300 K pour Ikeda *et al.* [84] et 220% pour Parkin *et al.* [85].

Un modèle plus réaliste que celui de Jullière a été introduit par Slonczewski en 1989 [86] et prend en compte dans le calcul de la polarisation en spin du courant tunnel à travers les électrodes.

Du point de vue magnétique, une TMR se comporte comme une jonction magnétique GMR (voir figure 2.8). Les caractéristiques $R(H)$ présentent aussi le même type de dépendance que dans les GMRs (voir figure 2.10 pour un exemple de 10% à 295 K par Moodera *et al.* [77]), cependant les valeurs de MR annoncées sont en général supérieures aux valeurs des GMRs d'un facteur 10 [82, 87].

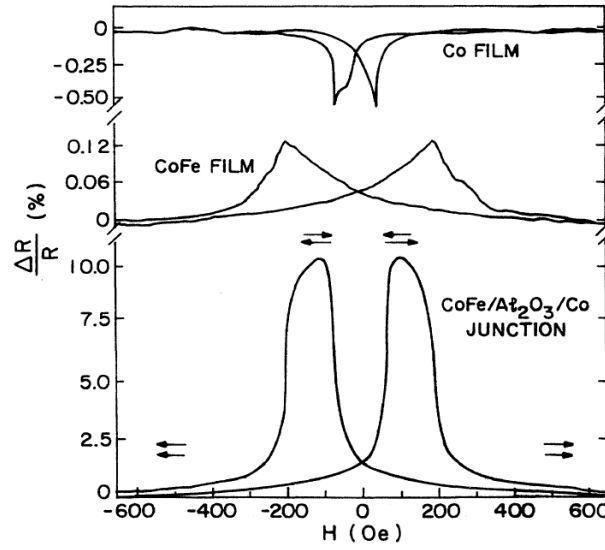


FIGURE 2.10 – Courbes $\Delta R/R$ pour (de bas en haut) : une jonction tunnel CoFe/ Al_2O_3 /Co, l'électrode de CoFe, l'électrode de Co [77].

2.3.3 Injection de courant polarisé en spin dans un semi-conducteur

Fert et Jaffrès ont mis en évidence que réaliser une jonction métal ferromagnétique/semiconducteur inorganique ne donnait pas de résultat satisfaisant [88]. En effet, la grande différence de résistivité à l'interface entre les deux matériaux provoque une chute de la polarisation en spin du courant. La solution la plus employée pour contourner cette limitation est de placer une barrière tunnel entre le métal et le semiconducteur. Cette barrière est constituée de matériaux tels que l' Al_2O_3 [89,90], le MgO [91,92] et le SiO_2 [93]. On observe ainsi l'injection de courant polarisé en spin dans le semiconducteur, ce qui a permis d'étendre la spintronique aux matériaux semi-conducteurs [3]. Une autre solution pour injecter du courant polarisé en spin consiste à assister l'injection par excitation optique polarisée [94], permettant la mesure de photocourant polarisé en spin dans des structures telles que $\text{Fe}/\text{AlO}_x/\text{GaAs}$ [95], NiFe/GaAs et Fe/GaAs [96] ou encore $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{GaAs}$ [97].

2.4 Dispositifs, matériaux et applications

2.4.1 Applications

Les dispositifs les plus répandus possèdent une architecture de type *courant perpendiculaire au plan* (CPP) ou *courant dans le plan* (CIP). Les deux sont réalisées par un empilement vertical de type FM1/NM/FM2. Dans le premier cas (CPP) la polarisation électrique est appliquée entre l'électrode supérieure et l'électrode inférieure.

2.4 Dispositifs, matériaux et applications

rieure, faisant ainsi transiter les charges à travers la structure perpendiculairement au plan du substrat (voir figure 2.11).

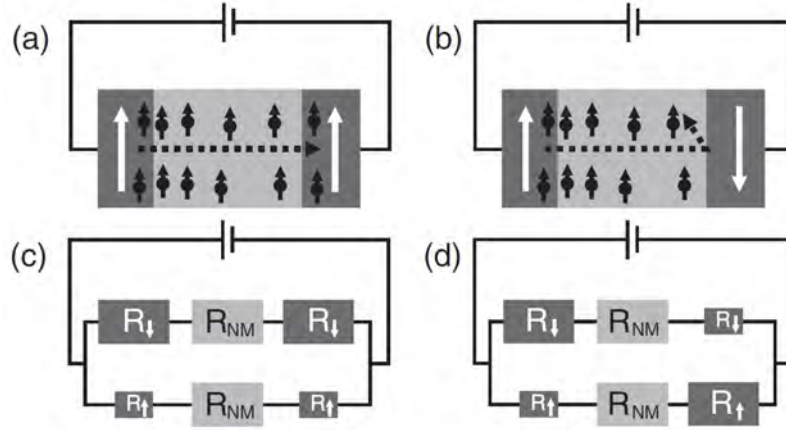


FIGURE 2.11 – Schéma d’une jonction GMR avec architecture CPP en configuration parallèle (a) et anti-parallèle (b). Montage électrique équivalent en configuration parallèle (c) et anti-parallèle (d) [98].

Dans le second cas (CIP), la polarisation électrique est appliquée entre deux contacts disposés à la surface de l’empilement. Les électrons vont alors transiter d’un contact vers l’autre dans le plan, mais avec une certaine dispersion verticale due à leur libre parcours moyen et à la faible épaisseur de la jonction. Ils passeront alors d’une électrode magnétique à l’autre ce qui conduit au même effet magnétorésistif que dans le cas précédent (voir figure 2.12).

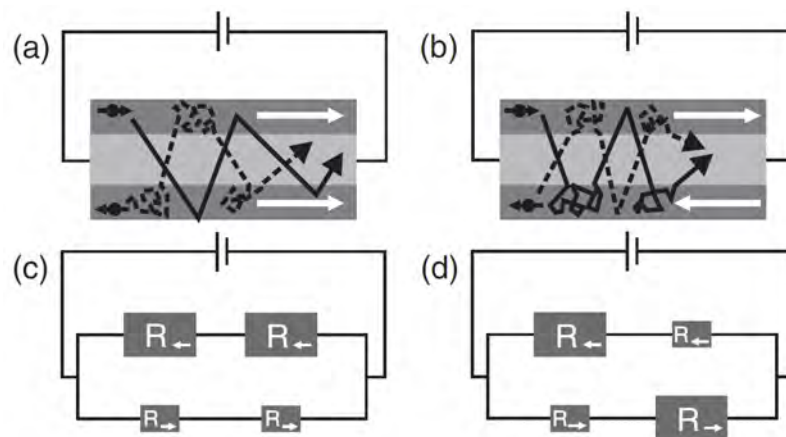


FIGURE 2.12 – Schéma d’une jonction GMR avec architecture CIP en configuration parallèle (a) et anti-parallèle (b). Montage électrique équivalent en configuration parallèle (c) et anti-parallèle (d) [98].

Les composants de spintronique ont l'avantage de donner de larges effets observables à température ambiante (typiquement de 10% à 30 % de GMR et 100 % à 300 % de TMR à température ambiante [82,87,99]), pour des épaisseurs de matériaux très faibles. En effet, les films utiles possèdent des épaisseurs de l'ordre du nanomètre. Les empilements réalisés dans les dispositifs de spintronique possèdent donc des dimensions submicroniques, affichent des consommations électriques faibles et des sensibilités magnétiques très importantes. Si l'on prend en compte l'encombrement et le coût de fabrication, on constate que les GMRs sont des composants très compétitifs par rapport aux autres capteurs du domaine de la mesure de champs magnétiques faibles, tels que les capteurs à effet Hall [99]. C'est donc naturellement que l'on retrouvera les dispositifs GMR et TMR dans des capteurs de très faible champ magnétique ou dans les têtes de lecture des disques durs modernes. Les effets étant plus grands pour la TMR, ces dernières se sont imposées dans le domaine du stockage de données depuis 2005 [82], permettant aux industriels de suivre l'incessante miniaturisation inhérente à l'industrie de la microélectronique (Loi de Moore).

Les jonctions tunnel magnétiques (MTJ), composants utilisant la TMR, ont permis l'invention d'un nouveau type de mémoire informatique dans laquelle chaque élément de mémoire (bit) est constituée d'une MTJ : la MRAM (Magnetic Random Access Memory, voir figure 2.13), proposée par Engel *et al.* en 2002 [100]. Cette mémoire a l'avantage d'être non volatile puisqu'aucune tension n'est nécessaire pour maintenir l'état de chacun des bits. Ceci la rend bien moins consommatrice en énergie que les mémoires RAM (Random Access Memory) à base de CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) actuellement commercialisées.

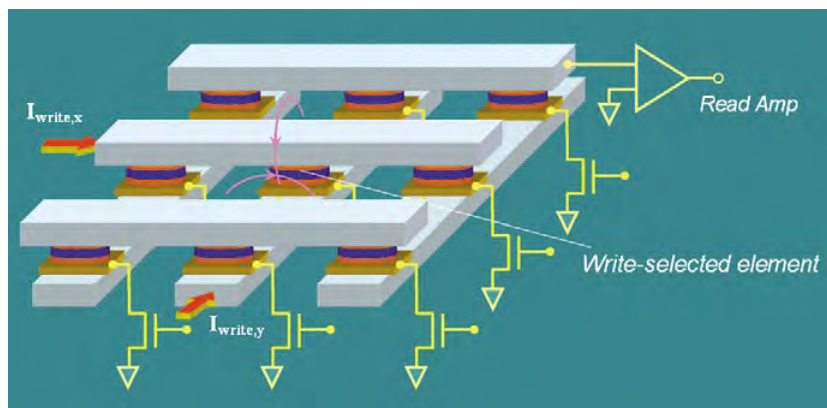


FIGURE 2.13 – Schéma d'une grille MRAM. Chaque élément de mémoire est lu à l'aide d'un transistor. L'écriture est réalisée par l'application d'un courant dans la piste correspondante [82].

L'écriture par effet *Spin Transfert Torque* (STT) a été découverte en 1996 par Slonczewski et Berger [101,102] et est désormais bien décrite [103]. Celle-ci permet le retournement de l'aimantation d'un film magnétique par le passage d'un courant polarisé en spin. C'est ainsi qu'aujourd'hui apparaît le développement des STT-MRAM, mémoires non volatiles qui pourraient concurrencer les mémoires RAM

2.4 Dispositifs, matériaux et applications

actuelles [104]. D'autres types de mémoires MRAM ont été proposées : par exemple celles fonctionnant par déplacement de parois de domaines (DW ou Domain Wall) induit par courant polarisé en spin, notamment en utilisant des nanofils à anisotropie magnetocristalline perpendiculaire [105].

Les MTJs sont également utilisées dans les spin memristors [106]. Un memristor (ou memory resistor) est un type de composant dont la résistance peut changer de manière permanente sous l'application d'un certain courant ou tension électrique. La résistance d'une MTJ pouvant être modifiée avec l'aimantation d'une électrode magnétique par effet STT, on peut alors intégrer les MTJs dans la catégorie des memristors contrôlés par courant électrique. De plus ces dispositifs reproduisent fidèlement les comportements de plasticité synaptique (STDP ou Spike-Timing-Dependent Plasticity) à savoir la potentialisation à long terme (LTP) et la dépression à long terme (LTD). Les MTJs reproduisent également le comportement des neurones par la présence de pics de courant et de *back-hopping* [107], phénomène dans lequel des électrons ayant servi à renverser par STT l'aimantation d'une électrode magnétique de MTJ, peuvent retourner dans leur électrode d'origine. C'est pourquoi ces composants ont été proposés comme système synapse-neurone nanoscopique artificiels dont l'étude pourrait amener une meilleure compréhension des réseaux de neurones biologiques tels que le cerveau humain, et donner naissance au développement d'une nouvelle informatique [108].

Le champ d'application de la spintronique touche également le domaine des applications biomédicales. On peut utiliser des capteurs GMR pour réaliser des biopuces de diagnostic (détection d'espèces biologiques marquées par une nanoparticule magnétique), pour la détection des signaux neuronaux, ou le développement de magnéto-encéphalographes et magnéto-cardiographes remplaçant le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device, appareil de mesure de très faibles champs magnétiques) par des GMRs pour une meilleure résolution et un plus faible encombrement [109].

2.4.2 Matériaux et applications

Dans les jonctions magnétorésistives, le contrôle des interfaces est très important. La moindre imperfection d'interface peut en effet jouer le rôle de centre de diffusion pour les spins, mais aussi contribuer à l'irrégularité de l'aimantation ou à la formation de dipôles d'interface. Aussi, les méthodes utilisées pour fabriquer ces composants permettent un excellent contrôle de la rugosité, stœchiométrie et qualité cristalline des films réalisés. Ces méthodes de fabrication assez génériques opèrent par voie physique, sous vide ou ultra-vide (10^{-6} à 10^{-10} Torr), telles que la pulvérisation cathodique ou l'épitaxie par jet moléculaire (MBE). Ces techniques sont issues de l'industrie de la micro-électronique et sont compatibles avec des procédés de réalisation de motifs à l'aide de résines.

De nombreuses propositions de dispositifs et d'applications sont faites par l'emploi de matériaux différents des métaux usuels. Différents matériaux peuvent en effet être utilisés dans la conception d'une structure de type GMR ou TMR. La spintronique repose essentiellement sur des matériaux ferromagnétiques comme électrodes magnétiques, tels que les métaux de transition $3d$ (Co, Fe ou Ni) ou des alliages contenant des métaux $3d$ (par exemple CoFeB, NiFe, CoFe). L'utilisation de matériaux antiferromagnétiques (tel que CoFe/Ru/CoFe) est aussi mise en avant car les effets spintroniques de ces matériaux ont été prévus théoriquement comme aussi importants que ceux des ferromagnétiques [110].

Les matériaux utilisés comme espaceur dépendent du type de jonction : pour les GMRs on utilise des métaux non magnétiques tels que Cu [111, 112], Cr [1, 2, 113], Ru [113]. Pour les TMRs on retrouve l'utilisation d' AlO_x et de TiO_x comme barrières amorphes, ou Al_2O_3 , SiO_2 et MgO comme barrières cristallines [3, 82].

La polarisation en spin des métaux $3d$ étant limitée, on utilise depuis quelques années de plus en plus d'oxydes magnétiques possédant une forte polarisation en spin tels que les manganites, dont le LSMO qui possède une polarisation proche de 100% [83, 114]), des alliages de type Heuslers et demi-Heuslers [115] ou encore les matériaux multiferroïques magnétoélectriques (ME) [116]. Cette dernière famille contient entre autres le BiFeO_3 (BFO), BaTiO_3 (BTO), PbTiO_3 (PTO), $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (PZT), et le $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO). Ces derniers sont envisagés pour la fabrication de composants magnétorésistifs dont l'aimantation peut être contrôlée par champ électrique, rajoutant ainsi un autre degré de liberté aux composants spintroniques actuels [116]. Mais cette utilisation est très controversée [117] car certaines difficultés comme le couplage induit par contraintes ou par échange à l'interface ME/FM représente un frein possible au développement de tels dispositifs.

Ces dernières années, l'étude de nanoparticules pour l'électronique ultime est apparue dans des dispositifs spintroniques : les transistors à un électron pourraient se révéler comme les composants ultimes de l'électronique de demain. Aussi, a-t-on cherché à leur ajouter une composante magnétique afin de développer le domaine de la nanospintronique [118].

L'utilisation des semiconducteurs dans des dispositifs spintroniques est également de plus en plus étudiée [3, 94]. L'ingénierie des matériaux semiconducteurs permet un contrôle du gap entre la bande de valence et la bande de conduction et un contrôle du dopage. Les dispositifs basés sur ces matériaux peuvent être contrôlables par champ électrique ou par excitation optique. De plus, ces matériaux étant à la base de toute la chaîne de technologie de l'électronique actuelle, leur utilisation dans des dispositifs spintroniques permettrait d'intégrer le contrôle du spin de manière plus générale en microélectronique. C'est ainsi que sont apparus de nouveaux composants dont le spinFET en 1990 [6] et la spinLED en 1999 [4, 5], bien que le contrôle du spin dans les semiconducteurs ait fait l'objet de controverses [117].

Concernant le spinFET, l'idée proposée par Datta et Das [6] fût très discutée. Selon certaines publications [117, 119] ces composants ne peuvent pas atteindre des

propriétés supérieures à celles des MOSFET actuels car ils n'offrent aucun avantage supplémentaire, demandent des conditions de fonctionnement idéales (basse température dans des systèmes quasi-parfaits) et nécessitent de nouvelles technologies de fabrication. Ceci constitue un frein à leur implémentation dans les chaînes de fabrication actuelles. De plus, l'injection de spin depuis l'électrode FM dans le semiconducteur est difficile à cause de la grande différence de résistivité à l'interface métal/SC (voir section 2.3.3, [88]), ce qui amène la nécessité d'utiliser une barrière Shottky pour l'injection.

Concernant la spinLED, les premiers travaux de détection optique du courant polarisé en spin dans une LED [4, 5] ont permis d'envisager la spinLED, composant dans lequel le contrôle de la polarisation en spin du courant permet de modifier la polarisation circulaire de la lumière émise. Jonker *et al.* ont démontré en 2007 la faisabilité d'une spinLED en obtenant 10% de polarisation en spin par mesure optique, dans une structure Fe/Al₂O₃/Si [89, 120].

Ces composants spinLED et spinFET sont encore à l'état d'étude mais la preuve de leur faisabilité est encourageante pour leur futur développement. L'intérêt d'ajouter le contrôle du spin de l'électron dans des dispositifs compatibles avec les technologies à base de semiconducteurs, qui sont le pilier de la microélectronique moderne, est maintenant largement établi [3, 94].

Dans cette section, après avoir dressé une revue de la littérature et avoir abordé les concepts fondamentaux de la spintronique, nous avons pu établir que la spintronique est un domaine scientifique dynamique, bénéficiant d'un soutien industriel fort, ayant permis l'un des transferts technologiques les plus rapides du XX^{ème} siècle : la magnétorésistance géante. L'état de l'art montre que les composants spintroniques sont maintenant bien établis comme très attractifs et à fort potentiel d'applications, ce qui ouvre de nouvelles voies pour le développement de nouvelles technologies mais également pour la compréhension de phénomènes physiques, comme biologiques.

Nous allons maintenant aborder la spintronique organique afin de comprendre ce qui constitue l'attractivité de l'utilisation de semiconducteurs organiques dans les dispositifs de la spintronique.

3 La spintronique organique

La spintronique organique est un domaine très récent issu des efforts communs réalisés en électronique de spin et en électronique organique. Elle consiste en l'emploi de matériaux organiques transporteurs de charges (des semiconducteurs organiques) comme couche de transport, barrière tunnel ou encore comme électrode magnétique dans des dispositifs spintroniques. On espère ainsi réaliser l'injection et le transport de porteurs de charge polarisés en spin dans des OSCs et modifier ainsi les propriétés de transport, de magnéto-transport ou encore d'électroluminescence des composants obtenus.

3.1 Historique et motivations

3.1.1 Premières observations

Les travaux pionniers concernant l'injection de courant polarisé en spin dans un semiconducteur organique ont été réalisés en 2002 par l'équipe de Dediu et Taliani de l'ISMN de Bologne (Italie) [10]. Il s'agit de l'étude de jonctions planaires symétriques LSMO (100 nm)/6T/ LSMO (100 nm) (voir figure 3.1.a). Le canal de taille variable entre 70 et 500 nm a été réalisé par lithographie électronique.

L'utilisation de LSMO ($\phi_s = 4,8$ eV), une manganite perovskite, comme électrode magnétique est justifiée par sa polarisation en spin proche de 100% [121], ce qui en fait le polariseur de spin idéal. Le semiconducteur choisi est le sexithiophène (6T ou T₆) [57]. C'est un oligomère du thiophène transporteur de trous dont la HOMO et la LUMO se situent respectivement à 4,9 eV et 2,3 eV (voir schéma de la molécule figure 3.1.b) et qui avait auparavant été utilisé dans des OFETs [122,123].

Les auteurs ont mesuré des valeurs de MR comprises entre -15 et -30% pour une taille de canal variant de 70 à 140 nm. Des valeurs de 7-10% ont été obtenues pour 200 nm de 6T, et au delà de 300 nm une disparition de tout effet MR est constatée (voir figure 3.1.b). La longueur de diffusion de spin λ_s dans le 6T a alors été estimée à 200 nm à température ambiante. Pour une mobilité de trous d'environ $10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$, une durée de vie de spin τ_s d'environ 10^{-6} s a ensuite été calculée. Cette valeur est - selon Dediu *et al.* - en accord avec des valeurs de l'ordre de 10^{-5} - 10^{-7} s mesurées par résonance paramagnétique électronique (EPR) sur des polymères π -conjugués [124], bien que la comparaison deux matériaux π -conjugués soit délicate car ils sont souvent très différents les uns des autres.

Comme on constate une influence de la longueur du canal sur l'amplitude de la MR, les auteurs en concluent que la perte de MR ne peut pas être attribuée à l'interface LSMO/6T, mais bien à la diffusion des spins durant le transport à travers le film de 6T.

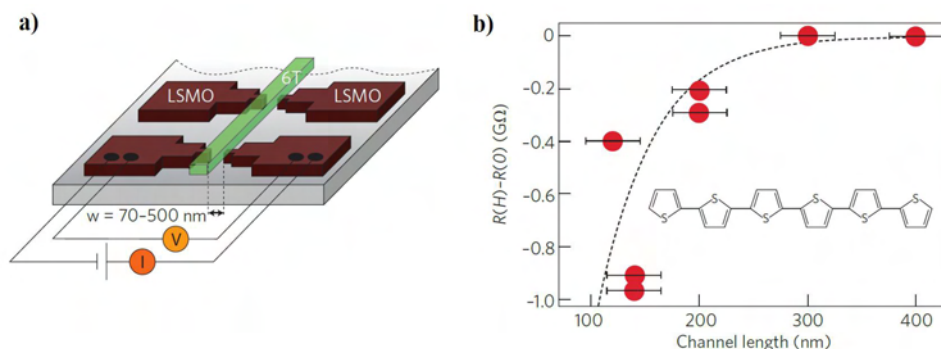


FIGURE 3.1 – a) Illustration des jonctions planaires LSMO/6T/LSMO réalisées par Dediu *et al.* ; b) Magnétorésistance en fonction de la largeur du canal et schéma représentatif de la molécule de 6T [57].

Il s'agit de la première mise en évidence de courant polarisé en spin dans un matériau organique sur de longues distances (un peu plus de 100 nm). Cependant ces échantillons n'ont pas permis d'effectuer le retournement de l'aimantation des électrodes pour des champs magnétiques différents, ceci à cause de la nature identique des électrodes. L'utilisation d'électrodes aux champs coercitifs différents permettrait d'obtenir les configurations parallèle et antiparallèle de l'aimantation, une électrode jouant le rôle de polariseur et l'autre d'analyseur, permettant un contrôle meilleur de la MR en fonction du champ magnétique appliqué.

Afin d'obtenir des configurations parallèle et antiparallèle, Xiong *et al.* de l'équipe de Vardeny, Université de Utah, Salt Lake City (USA) ont proposé en 2004 l'étude de jonctions verticales asymétriques LSMO/Alq₃/Co [11]. L'OSC, l'Alq₃, est une petite molécule très connue pour son utilisation dans les OLEDs [8] et possède une HOMO et LUMO se situant respectivement autour de 5,8 eV et de 1,2 eV [125] (voir figure 4.6). Il est cependant important de noter que la position de la LUMO varie dans la littérature jusqu'à 3 eV [126].

Une valeur de -40% de MR a été obtenue pour une jonction LSMO (100nm)/Alq₃ (130nm) /Co (3,5nm), valeur qui décroît avec l'épaisseur du film d'Alq₃. Les résultats obtenus ont été confrontés au modèle de Jullière modifié (voir section 3.4.3) permettant ainsi aux auteurs de déterminer un $\lambda_s = 45 \text{ nm}$. Cependant, pour des épaisseurs inférieures à 100 nm, les caractéristiques $I-V$ linéaires, l'absence de MR et d'électroluminescence indiquent la présence d'une couche morte d'épaisseur $\approx 100 \text{ nm}$ présentant des inclusions d'atomes de Co ou de *pinholes* (trous ponctuels provoqués par la pénétration d'atomes de Co à travers le film organique). De plus, la polarisation en spin du LSMO tendant vers 0 à 300 K, il est très difficile d'ob-

3.1 Historique et motivations

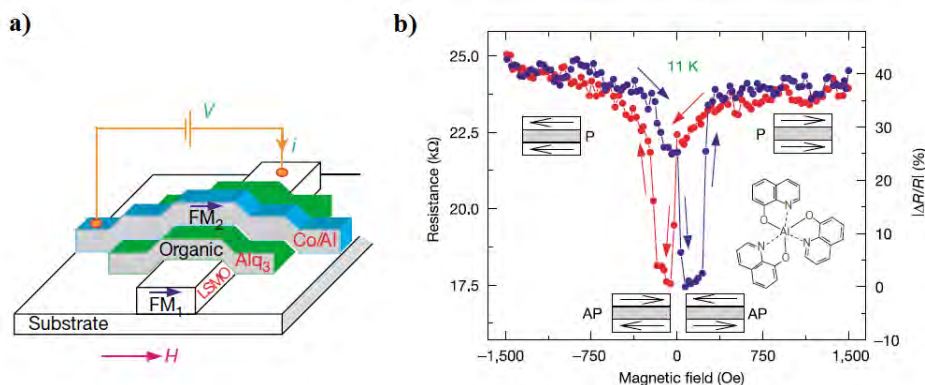


FIGURE 3.2 – a) Illustration d’une jonction LSMO/Alq₃/Co ; b) Courbe $R(H)$ à 11 K mettant en évidence 40% de MR et schéma représentatif de la molécule d’Alq₃ [11].

tenir du courant polarisé en spin à température ambiante, c’est pourquoi ils notent l’impossibilité de mesurer de la MR à température ambiante dans leurs jonctions.

L’intérêt d’utiliser des semiconducteurs organiques dans des dispositifs spintroniques est dès lors soulevé, mettant en avant la faculté que possèdent ces matériaux à conserver le spin sur des temps plus long que les matériaux inorganiques (voir section 3.1.2).

3.1.2 Conservation du spin dans un semiconducteur organique

Bien que la mobilité des charges soit faible dans les OSCs, ces derniers ont la capacité de conserver le spin des électrons sur des temps et des longueurs généralement plus importants que les matériaux inorganiques. Deux effets en sont responsables : le faible couplage spin-orbite (SOC) et la faible interaction hyperfine (HFI) qui existe dans ces molécules.

Le couplage spin-orbite est un effet relativiste qui naît de l’interaction entre le moment orbital de l’électron autour du noyau atomique et le moment de spin de ce même électron. Plus ce couplage est fort, plus une relaxation de spin aura de chance d’intervenir. Ce couplage suit une loi dépendant du numéro atomique Z en Z^4 [127]. On constate donc une plus grande durée de vie des spins durant le transport dans les matériaux à faible Z . Les matériaux organiques étant principalement constitués de carbone ($Z_C = 6$), les électrons possèdent donc une plus grande durée de vie du spin que dans les SC inorganiques ($Z_{Si} = 14$) et que dans les métaux ($Z_{Au} = 79$, $Z_{Cu} = 29$).

De plus, l’interaction hyperfine, qui provient de l’interaction entre le moment de spin de l’électron et le moment magnétique du noyau atomique, est elle aussi faible car dans les matériaux π -conjugués, on trouve une majorité de l’isotope ^{12}C (à 99%) qui possède un moment magnétique nucléaire nul [98].

La relaxation de spin est caractérisée par sa durée. Cette durée de vie du spin τ_s qui s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{\tau_{\uparrow\downarrow}} + \frac{1}{\tau_{\downarrow\uparrow}} \quad (3.1)$$

avec $\tau_{\uparrow\downarrow}$ et $\tau_{\downarrow\uparrow}$ les temps caractéristiques nécessaires pour qu'un électron change de spin de l'état *up* vers l'état *down* et inversement.

Ce temps τ_s peut être relié à la longueur de diffusion de spin λ_s , dans le cas d'un métal non magnétique ou d'un gaz de Fermi dégénéré par la relation suivante [88, 128] :

$$\lambda_s = \sqrt{\frac{\tau_s}{4e^2 N(E_F) \rho_N}} \quad (3.2)$$

où e est la charge électronique, $N(E_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi et ρ_N la résistivité du matériau. Dans le cas d'un semiconducteur non dégénéré cette relation devient :

$$\lambda_s = \sqrt{\frac{k_B T \tau_s}{2ne^2 \rho_N}} \quad (3.3)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et n le nombre de porteurs.

Dans les OSCs, de longues durées de vie de spin de l'ordre de 10^{-6} s ont été calculées [129] et mesurées par EPR [130], et comparées aux durées de vie de spin observées pour les métaux (10^{-14} - 10^{-11} s). Cependant, la faible mobilité des charges dans ces matériaux limite la longueur de diffusion de spin à des valeurs de l'ordre de 10-100 nm, comme on peut le voir sur la figure 3.3 sur laquelle sont reportées des valeurs de τ_s et λ_s de la littérature pour des métaux, SC et OSC utilisés en spintronique [58].

Des calculs plus récents [139] montrent que le couplage spin orbite peut être important dans certains matériaux tels que l'Alq₃ et le CuPc (Phtalocyanine de cuivre) conduisant à des valeurs de λ_s proches de 10 nm. Ceci correspond aux 7,5 - 12,6 nm mesurés dans le CuPc [140] mais reste assez éloigné des 45 nm mesurés dans l'Alq₃ [11]. À l'inverse, ces calculs montrent que certains OSCs possèdent une longueur de diffusion de spin bien plus grande que celle qui était attendue, tel que le rubrène, pour lequel un λ_s de l'ordre de 1 μ m a été calculé, contrairement aux 13 nm mesurés par Shim *et al.* [137]. De plus, l'interaction hyperfine semble jouer un rôle non négligeable dans les phénomènes de relaxation de spin si l'on tient compte du moment magnétique des atomes d'hydrogène $^1\text{H} = 1/2$ [141], ce qui pourrait réduire le λ_s dans les OSCs présentant un HFI important. Ces travaux mettent en évidence l'importance prise par le couplage spin orbite et l'interaction hyperfine dans les processus de transport de charge dépendant de spin dans certains OSCs.

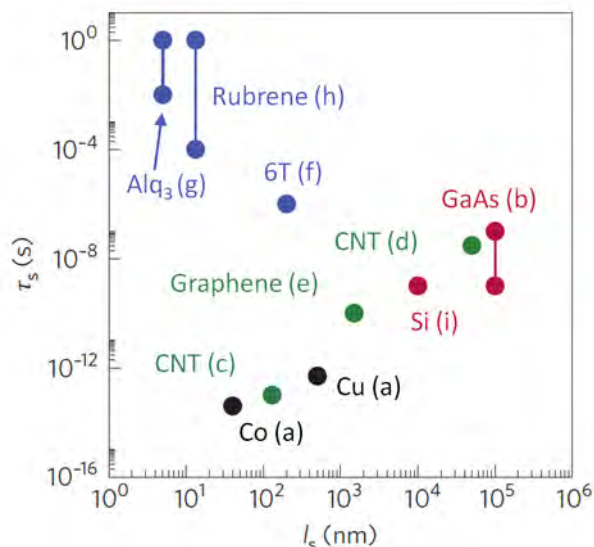


FIGURE 3.3 – Valeurs de τ_s en fonction de λ_s issues de la littérature [58] : (a) [131], (b) [132], (c) [133], (d) [134], (e) [135], (f) [10], (g) [11, 136], (h) [137] et (i) [138].

On peut cependant espérer conserver le spin à la fois sur de longues durées et de longues distances dans des composants spintroniques organiques, permettant la réalisation de composants à courant très fortement polarisé en spin.

3.1.3 Vers la magnétorésistance organique à température ambiante

On constate que l'attractivité des composants de spintronique organique rend ce domaine très actif : on peut noter la publication de nombreuses revues aux cours des dernières années, présentant l'évolution de ce domaine [57, 58, 98, 142–146]. Cependant, malgré l'intérêt porté à cette discipline, on remarque une grande dispersion des résultats obtenus, notamment entre les équipes étudiant des structures identiques contenant les mêmes matériaux [34, 57]. On peut différencier plusieurs types d'études.

Le premier type est l'étude de jonctions magnétorésistives contenant un espaceur organique dédié au transport de charges (OGMR). Les travaux récents tendent vers l'obtention de MR à température ambiante (300 K), en vue de l'utilisation des OSVs comme capteurs magnétiques fonctionnant dans des conditions d'utilisation classiques.

L'Alq₃ est un matériau de référence déjà beaucoup étudié par les physiciens et chimistes, ce qui a probablement motivé son choix par un grand nombre de groupes de recherche travaillant sur les OGMRs. Dans la plupart des travaux récents se concentrant sur des dispositifs à structure CPP (voir section 2.4.1), on peut noter l'ajout d'une barrière d'injection tunnel pour prévenir toute pénétration des atomes de l'électrode supérieure (très souvent constituée de cobalt) dans la couche orga-

nique, améliorant ainsi les performances des OSVs réalisées.

Dans le tableau 3.1 sont présentés quelques exemples d'OSVs issus de la littérature ainsi que les valeurs de MR atteintes à basse température et le cas échéant, pour la plus haute température à laquelle la MR est encore mesurable. Ces performances ont été atteintes grâce à l'insertion d'une barrière tunnel constituée d' Al_2O_3 [147, 148], l'introduction d'une technique de dépôt de Cobalt par évaporation indirecte, dite ID [149] (Indirect Deposition), ou encore l'emploi de nanocomposites $\text{Alq}_3\text{-Co}$ [150].

TABLE 3.1 – Quelques exemples d'OGMRs à base d' Alq_3 issus de la littérature

Structure	MR	Température
LSMO/ Alq_3 (100nm)/ Al_2O_3 /Co [147]	-11 %	20 K
	-0,15 %	300 K
Co/ Al_2O_3 / Alq_3 (96nm)/Co [148]	+19 %	5 K
	≈ 0 %	>80 K
LSMO/ Alq_3 (40nm)/ Co_{ID} [149]	-0,07 %	300 K
Fe/ Alq_3 (64nm)/Co [151]	+9 %	80 K
	+1 %	290 K
LSMO/ $\text{Alq}_3\text{-Co}$ (120nm)/Co [150]	-9,3 %	10 K
	+9,7 %	300 K
LSMO/ Alq_3 (160nm)/Co [11]	-7,5 %	10 K
	≈ 0 %	>200 K
Fe/ Alq_3 /Co [152]	0 %	10 - 290 K

On peut toutefois noter que dans les OSVs étudiées par Liu *et al.* [151], 1% de MR a été mesuré à 290 K sans l'emploi de barrière tunnel ou d'autres précautions particulières lors de la fabrication des dispositifs. Cependant, les auteurs insistent sur la très faible reproductibilité des échantillons et la grande difficulté à obtenir des échantillons fonctionnels. On peut remarquer que le signe de la MR n'est pas toujours positif, mais peut aussi être négatif. Cet effet sera discuté dans la section 3.4.

Bien que l' Alq_3 soit un matériau très étudié, de nombreux autres travaux ont été réalisés à partir d'autres OSCs : on peut noter l'utilisation de polymères, tels que le P3HT [153, 154] et le PPV [143] mais également des petites molécules telles que le rubrène [155], le C_{60} [156], le 6T [10], le $\alpha\text{-NPD}$ [157], le CuPc [140], le PTCDA [158], le pentacène [159] et le TPP (Tetraphenylporphyrin) [160]. Par exemple, Gobbi *et al.* ont récemment obtenu +9% et +5,5% de MR à 300 K dans 8 nm et 28 nm de C_{60} , pour des OSVs utilisant une barrière d' AlO_x ($\text{Co}/\text{AlO}_x/\text{C}_{60}/\text{NiFe}$) [156], prouvant

3.1 Historique et motivations

que le C_{60} peut être un excellent candidat pour des composants de spintronique organique. Yoo *et al.* ont quant à eux mesuré à 10 K +2% de MR et +12% de TMR pour 30 nm et 5 nm de Rubrene dans des jonctions LSMO/Rubrene/Fe. Les effets GMR disparaissent vers 100 K alors que les effets TMR perdurent jusqu'à 250 K [155].

TABLE 3.2 – Quelques exemples de TMRs organiques issus de la littérature

Structure	MR	Température
LSMO/Rubrene(5nm)/Fe [155]	+12 %	10 K
	<1 %	>200 K
Co/Al ₂ O ₃ (0,6nm)/Alq ₃ (1,6nm)/NiFe [161]	+8 %	4,2 K
	+4 %	300 K
CoFeB/MgO/Alq ₃ (2-8nm)/Co [162]	+12,5 %	300 K
NiFe/CoFe/AlO _x (0,6nm)/PTCDA(1,25nm)/ AlO _x (0,6nm)/CoFe [158]	+20 %	20 K
	+12 %	300 K
Co/H ₂ Pc/MnPc/Co/CoO [34]	+500 %	4,2 K
LSMO/Alq ₃ (2nm)/Co [34]	+300 %	4,2 K
	<1 %	>180 K

Ces travaux portant sur la TMR dans des structures contenant un matériau organique comme barrière tunnel forment un second type d'études retrouvées dans la littérature. Leur objectif est la compréhension des phénomènes d'interface entre l'électrode FM et l'OSC, afin d'identifier les mécanismes d'injection de spin qui s'y produisent. En effet, une meilleure description de ces phénomènes d'interface FM/OSC est essentielle pour expliquer le fonctionnement des GMRs organiques [163].

Les effets de TMR organique sont bien plus importants que ceux constatés dans des jonctions GMR. Comme on peut le voir dans le tableau 3.2, les valeurs de TMR obtenues à température ambiante sont très souvent plus élevées que celles observées dans les GMRs. De plus la dépendance en température est notable. On constate que la TMR est généralement réduite d'un facteur 2 entre les basses températures et la température ambiante.

L'obtention de 6% de TMR à 1 K à l'aide d'une barrière tunnel dépendante en spin dans une jonction Al/EuS/Rubrene(9nm)/Fe par l'équipe de Moodera [164] a montré qu'on pouvait envisager l'injection de spin dans un OSC à l'aide d'une électrode non magnétique. Ces travaux apportent un nouvel éclairage sur les matériaux

nécessaires pour injecter du courant polarisé en spin dans les OSCs.

Les résultats les plus importants ont été publiés par Barraud *et al.* de l'Unité Mixte de Physique CNRS-Thalès (Université Paris-Sud), avec environ +500% de TMR dans des nanojonctions Co/H₂Pc/MnPc/Co/CoO et +300% dans des nanojonctions LSMO/Alq₃/Co à 4,2 K [34]. Dans la première jonction, un film de Phtalocyanine sans métal (metal-free phthalocianin) H₂Pc est utilisé pour découpler magnétiquement les molécules de MnPc (Phtalocyanine de Manganèse) de l'électrode de Co inférieure. Bien que les effets soient très importants à basse température, tout effet MR disparaît au delà de 180 K, ce qui est expliqué par la chute de la polarisation en spin de l'électrode de LSMO avec la température. Ces nanojonctions réalisées par nano-indentation ont permis d'identifier certains comportements des états d'interface entre l'électrode FM et l'OSC (voir section 3.3).

L'intérêt porté à ces semiconducteurs organiques a poussé les équipes de recherche à trouver les meilleurs matériaux organiques pour la spintronique. Aussi, de nouvelles études ont vu le jour mettant en jeu des molécules aimants uniques [165], des nanotubes de carbone [166], du graphène [167] ou encore des monocouches auto-assemblées (SAM : *Self Assembled Monolayers*) [168].

D'autres études ont pour objectif la réalisation de jonctions GMR tout organiques. Leur but est d'évoluer vers l'intégration d'OSVs dans des dispositifs organiques, utilisant ainsi les procédés de fabrication propre à l'électronique organique et leurs nombreux avantages (voir section 1). On note en particulier le développement de films magnétiques organiques Co[TCNE]₂ et V_yCo_{1-y}[TCNE]₂ pour le remplacement des électrodes FM [169]. Li *et al.* de l'équipe d'Epstein ont obtenu 0,6% de MR à 100 K dans une OSV Fe/ Alq₃ /V[TCNE]_x /Al [170] et -0.02% de MR à 120 K et 4 V dans une OSV Al/ MLD-V[TCNE]_x /Rubrene/ CVD-V[TCNE]_x/Al [171]. Dans ces jonctions les électrodes magnétiques et l'espaceur sont des matériaux organiques, ce qui démontre la possibilité de fabriquer des OSVs n'utilisant que des matériaux organiques.

D'autres observations de phénomènes physiques tels que la magnétorésistance organique (OMAR, Organic MAGnetoResistance, voir section 3.2) ont attiré l'intérêt de la communauté de la spintronique organique. Il s'agit de la découverte de magnétorésistance dans des OSCs en l'absence d'électrodes magnétiques. Les travaux menés initialement par Mermer et Wohlgenannt, maintenant suivi par Epstein, Bobbert, Koopmans et bien d'autres, ont permis d'expliquer en partie l'origine de cette OMAR, mais des débats sont toujours en cours pour expliquer les phénomènes physiques qui régissent la magnétorésistance organique [172].

Bien que la spintronique organique soit principalement l'objet de thèmes de recherche à caractère fondamental, quelques applications commencent à apparaître. Les premières propositions de principe de la spinOLED ont été illustrées par Bergenti *et al.* en 2004 [126], et on assiste désormais aux premiers développements de ces spinOLEDs par Vardeny *et al.* [173]. On peut envisager dans un futur assez proche

3.2 Magnétorésistance organique (OMAR)

l'emploi de ces OLEDs dont les propriétés électro-optiques sont influencées par un champ magnétique. Baker *et al.* ont quant à eux proposé un capteur magnétique organique à base de MEH-PPV aussi sensible qu'un capteur GMR et résistant à la dégradation dans le temps [174], démontrant ainsi que la spintronique organique pouvait donner lieu à des applications technologiques différentes de la vanne de spin.

3.2 Magnétorésistance organique (OMAR)

Un autre type de magnétorésistance dans les OSCs a été mis en évidence en 2004 par Francis *et al.* et nommé OMAR [175]. Il s'agit d'effets de MR similaires à la GMR mais cette fois sans électrode ferromagnétique pour injecter du courant polarisé en spin. La simple application d'un champ magnétique de quelques mT a suffi pour observer des effets de l'ordre de 10% à température ambiante. De nombreux travaux expérimentaux et de modélisation ont été menés, en grande partie par Wohlgemant, Koopmans, Bobbert *et al.* [141, 172, 176, 177], pour essayer d'expliquer ces phénomènes. Les premiers effets observés ont donné 10% d'OMAR pour un champ magnétique appliqué $B = 10$ mT à 300 K dans le polymère poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO) [175] (voir figure 3.4), puis confirmés dans l'Alq₃ [178].

L'OMAR a la particularité de présenter une faible dépendance en température et d'être indépendante de la direction du champ magnétique appliqué. De plus, les effets peuvent être négatifs comme positifs [176] et sont liés au transport dans l'OSC, contrairement aux effets d'interface FM/OSC intervenant dans la GMR et la TMR. L'OMAR obéit à la loi semi-empirique suivante (variant selon le matériau) [172] :

$$OMAR = \frac{R(B) - R(B = 0)}{R(B = 0)} = \frac{B^2}{(B^2 + B_0^2)} \quad \text{ou} \quad \frac{B^2}{(|B| + B_0)^2} \quad (3.4)$$

où $B_0 \approx 5$ mT.

Plusieurs modèles ont été proposés pour tenter d'expliquer l'OMAR, donnant lieu à un débat assez intense sur le sujet. Pour l'instant la communauté s'accorde sur le fait que l'OMAR provient des interactions entre le spin des porteurs de charges. Ces interactions entre spins subissent l'influence des champs de structure hyperfine, aléatoirement orientés dans un OSC, produits par les noyaux des atomes d'hydrogène. Les effets des champs de structure hyperfine sur les interactions entre spins agissent ensuite sur les orbitales π -conjuguées des molécules [177]. Le brassage de spin induit par ces champs de structure hyperfine peut provoquer chez des paires de porteurs de charge des transitions *singulet-triplet*, modifiant ainsi le courant électrique.

Les premiers modèles proposés mettent en jeu des paires *e-h* (*électron-trou*, appelé *exciton*) [179] alors que d'autres décrivent des paires *électron-électron* ou *trou-trou*, appelées *bipolarons* [180]. D'autres équipes ont aussi suggéré qu'aucun de ces deux types de modèles ne pouvaient complètement expliquer l'OMAR et que les différents mécanismes agissaient probablement en parallèle [181]. Des études complémentaires sont donc actuellement nécessaires pour correctement décrire les phénomènes qui régissent l'OMAR, mais leurs effets ne doivent pas pour autant être ignorés.

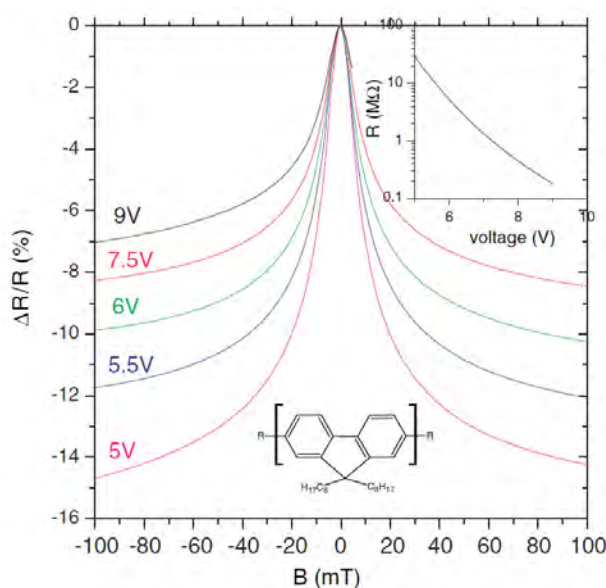


FIGURE 3.4 – Courbes d’OMAR à 300 K en fonction du champ magnétique appliqué à différentes tensions pour un échantillon ITO/PEDOT(100nm)/PFO(100nm)/Ca. Insert : résistance de l’échantillon en fonction de la tension [175].

3.3 Magnétorésistance tunnel organique

Un certain nombre d’études expérimentales de jonctions magnétorésistives organiques tunnel ont été menées notamment par les équipes de Santos et Moodera [137, 161], Szulcowski et Coey [160, 162], Seneor, Mattana, Petroff et Fert [168, 182] ou encore celle de Bobbert et Koopmans [183]. Dans ces études, l’obtention de TMR à température ambiante semble plus courante que dans des structures GMR ce qui les rend intéressantes pour des applications grand public.

Les phénomènes d’injection tunnel dépendent très fortement de la qualité des interfaces FM/OSC et des niveaux et états d’énergie disponibles. Les mesures de TMR permettent de sonder la structure électronique à l’interface entre FM et OSC, améliorant ainsi la compréhension du fonctionnement des composants de spintronique organique. Le mécanisme d’injection des charges peut être un régime tunnel balistique simple pour des épaisseurs de barrière de l’ordre de 1 nm, mais peut aussi opérer en deux étapes ou plus pour des épaisseurs de barrière supérieures (voir figure 3.5), donnant lieu à un *two-step tunnelling* ou à un *multistep tunnelling* [183]. Ces derniers sont des régimes dans lesquels les charges ne traversent pas la barrière tunnel de manière balistique en une seule étape, mais sautent par effet tunnel d’états localisés en états localisés à travers la barrière. L’étude des propriétés d’injection tunnel permettent d’en déduire la hauteur de la barrière à franchir, et ainsi à quel point les niveaux d’énergie du métal FM et de l’OSC sont déformés à l’interface.

Barraud *et al.* ont mesuré des valeurs de TMR relativement importantes (+300% à 4,2 K). Ils étudient notamment l’hybridation dépendante du spin entre les états

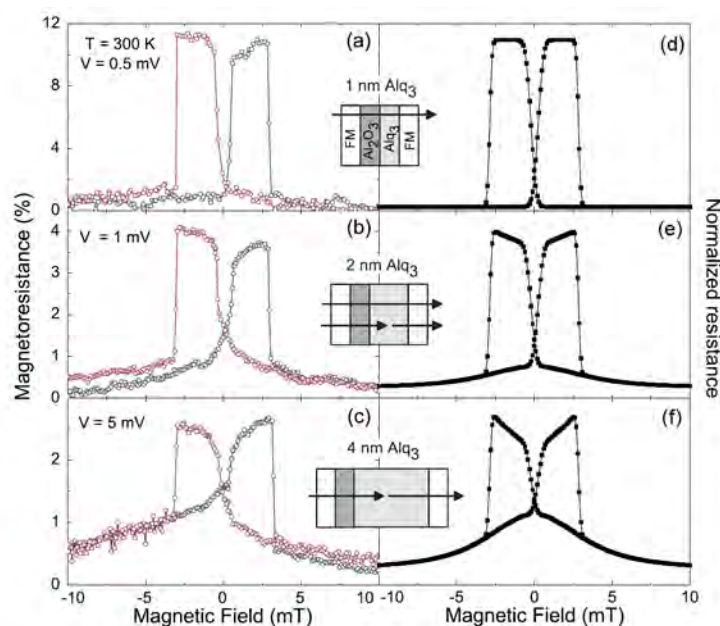


FIGURE 3.5 – Courbes de magnétorésistance mesurées (a-c) et simulées (e-g) pour des échantillons $\text{CoFeB}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Alq}_3(1;2;4\text{nm})/\text{Co}$ [183].

moléculaires et les bandes d'énergie du métal FM (SHIPS ou *Spin-Hybridization-Induced Polarized States*) [182]. Les auteurs ont étudié la TMR dans des nanojonctions $\text{LSMO}/\text{Alq}_3(2\text{nm})/\text{Co}$ et ont proposé un modèle de Jullière tenant compte, dans le calcul de la polarisation en spin des électrodes, du couplage dépendant de spin plus ou moins fort entre les états moléculaires de l'OSC et les bandes d'énergie des électrodes. Ce modèle permet d'expliquer les variations de signe de la TMR dans des jonctions identiques, en fonction du couplage plus ou moins important à l'interface FM/OSC.

Un autre effet d'interface mis en avant par Grünewald *et al.* est l'anisotropie de magnétorésistance tunnel (TAMR) [184] dans des jonctions $\text{LSMO}/\text{PTCDI-C4F7}/\text{Al}$ ($\text{PTCDI-C4F7} = \text{N,N'-bis(nheptafluorobutyl)-3,4 :9,10-perylene tetracarboxylic diimide}$). Son origine provient du couplage spin-orbite dans l'électrode magnétique possédant une anisotropie magnéto-cristalline. De la même manière que l'AMR (voir section 2.1), la TAMR est un phénomène originaire uniquement de l'électrode magnétique, et peut apparaître dans le processus d'injection entre l'électrode et l'OSC. Ce phénomène contribue alors à la MR de la jonction et il est difficile de la dissocier de la "vraie" TMR. Si la résistance de l'OSC augmente de manière importante vers les basses températures, la TAMR devient indétectable.

La fabrication et l'étude de TMRs organiques permet l'investigation des phénomènes d'interface FM/OSC mis en jeu dans les OSV, mais d'autres solutions existent pour étudier ces phénomènes. Des mesures réalisées par XMCD (Dichroïsme Magnétique Circulaire de rayons X) et par SP-STM (Microscopie par effet Tunnel Polarisé en Spin) sont couramment employées et ont permis une meilleure description de la

nature des interactions électroniques à l'interface entre métal FM et OSC [163].

3.4 Magnétorésistance géante organique

3.4.1 Influence de la température

Dans de nombreuses études, on retrouve un signe négatif de la MR. Ceci est expliqué par la polarisation en spin négative du cobalt. Dans ce métal de transition, la densité d'états $3d$ au niveau de Fermi est plus faible pour les spins majoritaires que pour les spins minoritaires. Ceci entraîne une conduction des spins principalement minoritaires et donc une polarisation en spin négative, ce qui implique que la résistance de l'état antiparallèle est plus faible que la résistance de l'état parallèle. Ce phénomène a notamment pu être observé dans des jonctions TMR inorganiques LSMO/SrTiO₃/Co [185] pour lesquelles la TMR peut être calculée via le modèle de Jullière qui utilise les polarisations en spin des électrodes. Dans des jonctions de type LSMO/OSC/Co on attend donc généralement une MR négative.

Cependant, dans ces structures, il arrive que la MR soit parfois positive selon l'OSC utilisé (voir tableau 3.3). Le signe de la MR en fonction de l'OSC est expliqué par une modification de la polarisation en spin de l'électrode de Co, qui devient soit positive soit négative selon les interactions de surface entre OSC et Co (création de dipôles d'interface, courbure de bande, SHIPS) [182, 186].

TABLE 3.3 – Comparaison de valeurs de MR obtenues à 5 K avec différents OSCs dans des structures de type LSMO/OSC/Co [186].

Matériau	Épaisseur	MR
Alq ₃	130 nm	-38 %
RRaP3HT	150 nm	+50 %
RRP3HT	100 nm	+22 %

La décroissance de la MR avec l'augmentation de la température est aussi un sujet largement discuté. En 2004 [11], Vardeny annonçait que la chute de polarisation en spin du LSMO à température ambiante était responsable de la disparition de la MR à 300 K dans les jonctions LSMO/Alq₃/Co. Majumdar *et al.* ont relié cette chute de polarisation en spin à l'interface LSMO/organique, à la qualité de la croissance du LSMO et à la nature du substrat sur lequel il est déposé [153]. On peut également remarquer que les valeurs de température de Curie du LSMO annoncées dans la littérature sont dispersées sur une plage assez importante, de 300 K à 370 K [10, 11, 143, 153]), ce qui soulève la question de l'influence de la qualité du LSMO sur sa polarisation en spin.

Cependant, une étude complémentaire menée par l'équipe de Vardeny, dans laquelle le LSMO est remplacé par du fer met en évidence la même disparition de

3.4 Magnétorésistance géante organique

MR à température ambiante, bien que le fer et le cobalt conservent tous deux leur polarisation de spin à 300 K [187]. Ce résultat pose la question de la réelle origine de la décroissance de la MR à température ambiante. L'explication proposée est que la longueur de diffusion de spin λ_s décroît quand la température augmente. Effectivement, quel que soit le régime de fonctionnement d'une OSV à basse température (limité par l'injection ou par les charges d'espace), au delà d'une certaine température une injection de type Schottky-Richardson (thermoïonique) peut devenir prépondérante [188]. Ce mécanisme d'injection est connu pour être peu sélectif en spin ce qui occasionne une diminution de la polarisation en spin du courant et par conséquent une réduction de la MR.

Dans une publication récente Majumdar *et al.* commentent la dépendance en température de la MR dans des structures LSMO/RRP3HT(100nm)/Co [189] (voir figure 3.6). Selon cette étude, à basse température (inférieure à 50 K), le courant est limité par un processus tunnel faisant appel à du saut de charges assisté par effet tunnel de site en site. Le modèle de Mott VRH (Various Range Hopping) [56] - semble correctement décrire le fonctionnement de leurs dispositifs. La conductivité s'écrit alors sous la forme $\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^{1/4}$. Cependant, pour des températures supérieures à 50 K, l'activation thermique permet à de nombreuses charges de se déplacer, occupant ainsi les états disponibles pour le transport par saut tunnel. Ceci augmente significativement la probabilité de retournement des spins et ainsi que le processus de relaxation de spin, d'où la perte de MR à plus haute température.

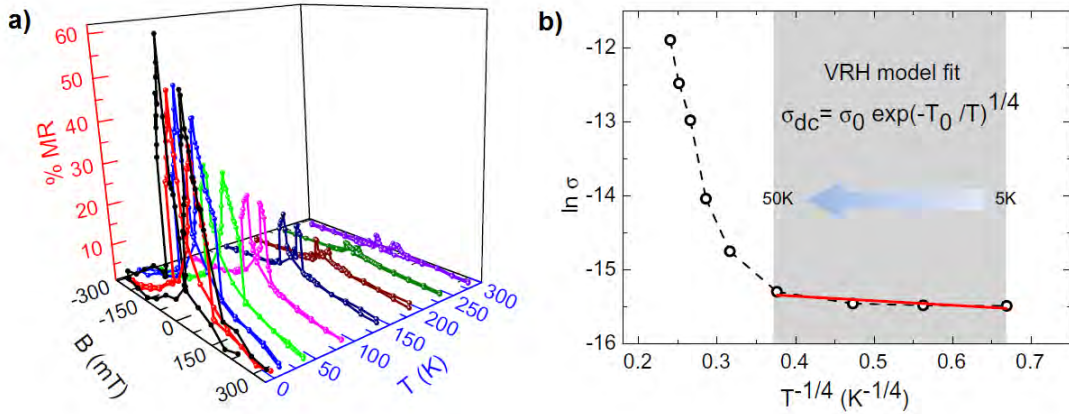


FIGURE 3.6 – a) Courbes de $MR(B)$ en fonction de la température; b) dépendance de la conductivité $\ln(\sigma)$ en fonction de la température $1/T^{1/4}$. En rouge, la courbe d'ajustement du modèle VRH décrit les valeurs expérimentales de 5 à 50 K [189].

Malgré cette chute de la magnétorésistance à 300 K, quelques études présentées dans le tableau 3.4 ont permis l'obtention de quelques % de MR à température ambiante.

Les résultats les plus notables ont été obtenus en 2011 et 2013 avec le C₆₀, donnant des valeurs de MR supérieures à 5 % dans jonctions possédant un film

TABLE 3.4 – Valeurs d’OGMRs à température ambiante les plus importantes de la littérature.

Structure	GMR	Température	Référence
Fe/Alq ₃ /Co	1 %	290 K	[151]
LSMO/RR-P3HT/Co	1,5 %	300 K	[190]
FeCo/RR-P3HT/NiFe	0,04 %	300 K	[154]
LSMO/Alq ₃ /Al ₂ O ₃ /Co	0,15 %	300 K	[147]
Co/AlO _x /C ₆₀ /NiFe	5,5 %	300 K	[156]
Fe ₃ O ₄ /Al-O/C ₆₀ /Co	5,3 %	300 K	[191]
LSMO/C ₆₀ /Co	0,3 %	300 K	[143]

de C₆₀ d’épaisseur proche de 30 nm. Ces résultats appuyés par une autre étude de 2013 [192] mettent en avant la faible proportion de C¹³ dans cette molécule, ce qui entraîne une très faible interaction hyperfine, réduisant ainsi la relaxation de spin par rapport à d’autres matériaux. C’est pourquoi ces études placent le C₆₀ comme un matériau de choix pour la spintronique organique.

3.4.2 Influence de l’interface métal/organique

La qualité des interfaces FM/OSC reste un sujet de grandes discussions. En 2004 Vardeny annonçait dans son utilisation du modèle de Jullière modifié (voir section 3.4.3) une épaisseur de 100 nm de "couche morte", c’est-à-dire de film endommagé par des atomes de cobalt ayant pénétré dans l’Alq₃. L’épaisseur de cette couche morte, zone de mélange entre des atomes FM et des molécules OSC à l’interface FM/OSC, semble jouer un rôle assez important dans la MR. Liu *et al.* ont réalisé des mesures de réflectivité de rayons X (RRX) pour des jonctions de type Fe/Alq₃(50-150nm)/Co [151] et les ont comparées à des mesures de spectroscopie d’électrons Auger (AES) afin d’analyser la composition chimique des jonctions. Les profils obtenus par RRX pour trois échantillons sont donnés figures 3.7a), b) et c). Les auteurs ont ensuite relié la décroissance de la MR à l’augmentation de l’épaisseur de la couche de mélange à l’interface Alq₃/Co (voir figures 3.7.d) et e)).

Afin d’améliorer la qualité de cette interface, l’insertion d’une barrière tunnel d’Al₂O₃ ou de LiF a été proposée par Dediu *et al.* [147]. Cet ajout a permis d’améliorer le fonctionnement des OSVs et d’observer jusqu’à -0,15% de MR à 300 K dans une structure LSMO/Alq₃/Al₂O₃/Co. Cette barrière réduit la pénétration de cobalt et permet une meilleure injection de charges du Co vers l’Alq₃ [193]. L’Al₂O₃ a été choisi car ses propriétés de barrière tunnel sont bien connues et ont beaucoup été étudiées dans des jonctions magnétiques tunnel [72, 77]. Le LiF est quant à lui un matériau dont l’usage est très répandu en tant que barrière d’injection dans des

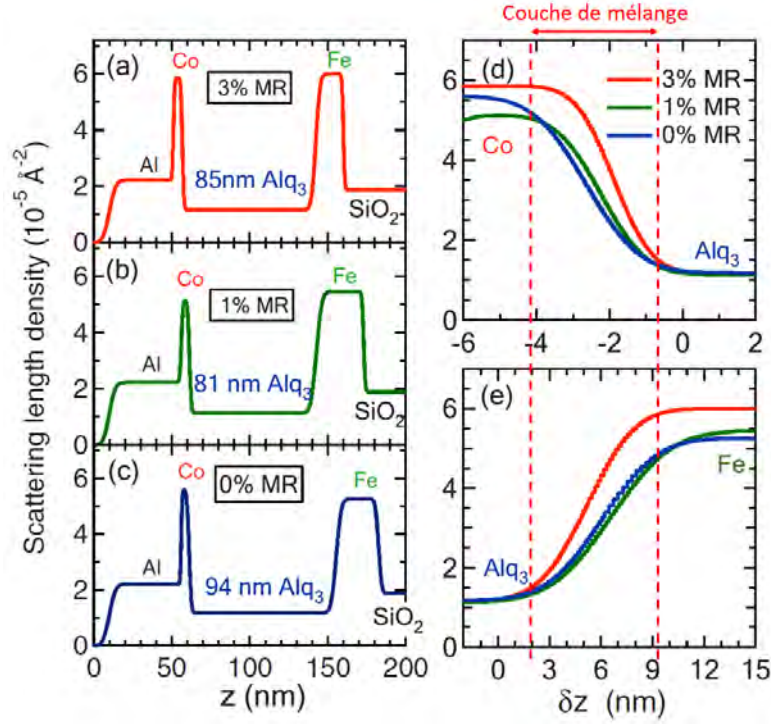


FIGURE 3.7 – (a)-(c) Courbes simulées à partir des données RRX pour trois échantillons Fe/Alq₃/Co d'épaisseur d similaire mais présentant des MRs différentes. (d) et (e) Détail du profil de l'interface FM/Alq₃ [151].

OLEDs [126]. Cependant, d'éventuelles interactions chimiques de l'oxygène ou LiF avec l'Alq₃ pourraient être à l'origine de la dégradation des performances des OSVs. Ces constatations seront détaillées lors de l'analyse des résultats dans le chapitre IV.

Si la majorité des travaux présents dans la littérature corroborent les faits cités précédemment, l'absence de MR relevée par Bader *et al.* dans des jonctions Fe/Alq₃/Co a soulevé de nombreuses questions [152]. Les auteurs remarquent que l'Alq₃ possède (en supposant qu'il n'ait pas de contact avec le métal) des HOMO et LUMO de 5,8 et 1,2 eV respectivement [194], et que le cobalt possède un travail de sortie de 4,9 eV. Ainsi, la barrière d'injection entre HOMO et E_F étant plus petite que celle entre la LUMO et E_F , il est plus probable d'obtenir une injection de trous que d'électrons dans l'Alq₃. Hors, dans ce matériau transporteur d'électrons, la mobilité de trous dans l'Alq₃ est bien plus faible que celle des électrons ($\mu_e = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\mu_h = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [36]). Une analyse plus réaliste considère le contact entre l'Alq₃ et le Co, donnant lieu à la présence de dipôles d'interface. Ces dipôles sont responsables de la réduction de la barrière entre la LUMO de l'Alq₃ et le niveau de Fermi du Co et une augmentation de la barrière entre la HOMO et le niveau de Fermi [125, 193, 195, 196] de 1 à 2 eV. On retrouve ainsi souvent des valeurs de LUMO pour l'Alq₃ se situant entre 2,5 à 3 eV [197, 198].

Dans ces conditions, l'injection de trous reste malgré tout probable ce qui pose la question de la nature des charges qui transitent dans les GMR à base d' Alq_3 .

On remarque la difficulté d'expliquer les effets observés dans les OSVs par un seul modèle. Il semblerait que le fonctionnement d'une OSV soit régi par une superposition de plusieurs phénomènes décrits précédemment, ce qui rend difficile l'analyse des données et leur interprétation physique.

3.4.3 Détermination du λ_s : modèle de Jullière modifié

Le transport électronique dans un semiconducteur organique est gouverné par des mécanismes différents de ceux intervenant dans un semiconducteur inorganique : la conduction par sauts est considérée au lieu du modèle des électrons libres. Les modèles de Mott ou de Valet-Fert (voir section 2.3.1) ou encore celui de Jullière (voir section 2.3.2) s'avèrent insuffisants pour décrire le magnéto-transport dans ce type de jonctions. Un bon moyen pour modéliser la magnétorésistance issue d'un transport par sauts est d'utiliser un modèle de Jullière (modèle pour une jonction tunnel) modifié, comme proposé par Vardeny en 2004 [11]. Celui-ci exprime la dépendance de la MR en fonction de l'épaisseur de matériau organique traversé (voir figure 3.8).

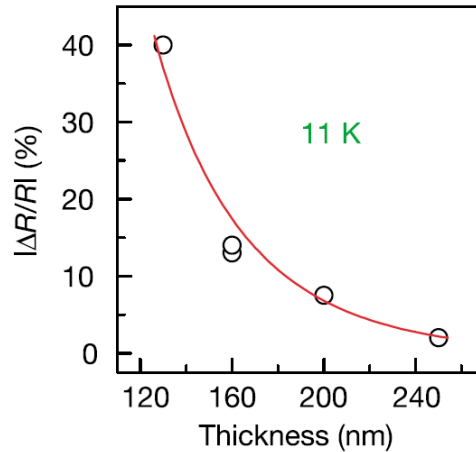


FIGURE 3.8 – Courbe de MR en fonction de l'épaisseur de la couche organique [11].

On suppose dans ce modèle que les charges traversent une "couche morte" jouant le rôle de barrière d'injection, à la suite de laquelle il existe une polarisation en spin du courant P_1 dans le matériau organique, qui correspond à la polarisation en spin de l'électrode d'injection dans le cas où l'injection n'introduit pas de relaxation de spin. Puis sous l'effet du champ électrique appliqué, les charges dérivent à travers le matériau en sautant de site en site. La durée de vie du spin des électrons dans le matériau dépend notamment de la longueur de diffusion de spin dans ce matériau. D'une manière similaire à la première électrode, la seconde électrode qui possède une polarisation en spin P_2 filtre une seconde fois le courant. On peut alors écrire la GMR organique (OGMR) en utilisant le modèle de Jullière, dans lequel la polarisation en

3.5 Conclusion

spin du courant entre l'électrode 1 et 2 subit une décroissance exponentielle en fonction de l'épaisseur de matériau à traverser (voir équation 3.5).

$$OGMR = \frac{2P_1P_2 \exp(-\frac{d-d_0}{\lambda_s})}{1 - P_1P_2 \exp(-\frac{d-d_0}{\lambda_s})} \quad (3.5)$$

où λ_s est la longueur de diffusion de spin dans la couche organique d'épaisseur d , et d_0 l'épaisseur de couche morte.

Ce modèle ne considère cependant pas la nature de l'injection des spins à l'interface FM/OSC (contact Ohmique ou injection tunnel/thermoionique?). Hors il a déjà été expliqué dans la section 2.3.3 que la grande différence de résistance entre un métal et un semiconducteur est responsable d'une chute de la polarisation en spin à l'interface métal/SC. La probabilité d'injecter du courant polarisé en spin devient alors très faible [88]. L'emploi d'une barrière tunnel pour l'injection permet alors de contourner cette limite. Il est donc légitime de se poser la question de la présence de cet effet dans des jonctions métal/OSC. Cependant, bien que les semiconducteurs organiques et inorganiques portent un nom similaire, leur propriétés électroniques sont pourtant bien distinctes. Plusieurs travaux mettent en évidence l'injection et le transport de spin dans un OSC sans utiliser de barrière tunnel pour l'injection [149–151]. Ces résultats proviennent probablement de la présence de dipôles ou d'autres phénomènes physiques se produisant à l'interface OSC/FM (voir les sections 1.2.2 et 3.4.2), conduisant par exemple à la réduction de la barrière d'injection [125, 195] ou encore à la hybridation de spin entre FM et OSC conduisant à la polarisation en spin des états d'interface (SHIPS) [182]. L'investigation de ces phénomènes d'interface constitue un point clé dans la compréhension du fonctionnement des OSVs et est actuellement le sujet de nombreux travaux de recherche [163].

3.5 Conclusion

Au regard de la revue de la littérature établie précédemment, différentes problématiques semblent apparaître. Dans un premier temps, on peut remarquer le manque de description de l'effet du type de porteur sur les propriétés de magnéto-transport dans une vanne de spin organique. La grande variabilité dans les valeurs de magnéto-résistance obtenues dans la littérature, ainsi que l'absence de magnéto-résistance remarquée par Bader *et al.* [152] soulèvent la question du transport de trous dans les vannes de spin à base d'Alq₃.

On note également l'utilisation quasi-exclusive d'une barrière d'Al₂O₃ pour améliorer la qualité des composants. Cependant, très peu d'études concernent l'effet de l'exposition du film organique à une atmosphère d'O₂ lors de la fabrication de cette barrière. De plus, on remarque que la plupart des études utilisent une barrière d'injection. Liu *et al.* [151] remarquent la très faible reproductibilité des échantillons réalisés et la grande difficulté à élaborer des échantillons fonctionnels ce qui soulève le problème des techniques de fabrication employées.

Les études utilisant des OSCs polymères sont difficiles à comparer. On peut

soulever le problème de la mauvaise reproductibilité chimique des polymères selon les lots. Leur faible stabilité lorsqu'ils sont exposés à une atmosphère d'O₂ est aussi à prendre en compte ce qui limite l'utilité des OSCs polymères dans la fabrication de vannes de spin organiques. C'est pourquoi nous avons choisi de nous intéresser à de petites molécules.

Enfin, dans un grand nombre d'études, le LSMO est utilisé comme électrode magnétique inférieure pour sa très grande polarisation en spin. Cependant, la chute de cette polarisation à température ambiante rend difficile le magnéto-transport à 300 K. En outre, la température de Curie du LSMO semble subir l'influence de la technique de fabrication et de la nature du substrat, c'est pourquoi il existe une certaine divergence dans les valeurs annoncées dans la littérature (de 300 K à 370 K). L'utilisation du LSMO comme électrode magnétique limite donc l'étude de l'OSV dans la gamme de température où la polarisation en spin du LSMO varie peu, ce qui réduit la pertinence des études de magnéto-transport en fonction de la température.

L'objectif de ce travail est de mettre en évidence les phénomènes qui gouvernent le transport de courant polarisé en spin dans un semiconducteur organique, selon la nature de ce dernier.

Comme couche de transport, des matériaux semiconducteurs organiques à caractère accepteur ou donneur d'électrons vont être utilisés et comparés, afin d'étudier l'effet du type de porteur sur le transport de spins dans les vannes de spin organiques.

Pour cela, on se propose de réaliser des jonctions magnétorésistives utilisant des électrodes magnétiques à haute température de Curie conservant leur polarisation en spin au delà de 300 K ce qui permettrait d'étudier le magnéto-transport en fonction de la température, jusqu'à la température ambiante. L'insertion d'une barrière tunnel sera étudiée en parallèle avec d'autres méthodes de dépôt de l'électrode supérieure dont le procédé limite la dégradation du film organique.

Chapitre III

Élaboration des échantillons et méthodes de caractérisation

4 Présentation des matériaux

L'objectif de cette thèse est de réaliser des jonctions magnétorésistives verticales de géométrie CPP : Metal Ferromagnétique 1 (FM1) / Semiconducteur organique (OSC) / Metal Ferromagnétique 2 (FM2). Le choix de métaux de transition comme électrodes magnétiques sera discuté dans la section 4.1. Différents matériaux semiconducteurs organiques seront utilisés comme couche de transport. Ils s'agit de matériaux moléculaires, conducteurs d'électrons ou de trous qui seront décrits dans la section 4.2.

4.1 Choix des matériaux ferromagnétiques

Comme électrodes magnétiques, le choix des métaux de transition $3d$ NiFe et Co est motivé par leur haute température de Curie $T_C^{NiFe} \approx 553 - 871 K$ [199, 200] et $T_C^{Co} = 1388 K$ [201]. Ceci permet de préserver à température ambiante (300 K) leur polarisation en spin dont la valeur théorique à 0 K vaut respectivement $P_{NiFe} = 32\%$ et $P_{Co} = 35\%$ [81]. Ainsi, on peut espérer obtenir du magnéto-transport à température ambiante avec de telles électrodes. Leur travail de sortie vaut 5,0 eV pour le NiFe et 4,9 eV pour le Co (voir figure 4.6). La structure NiFe/OSC/Co est donc symétrique dans le cas idéal où il n'existerait pas de dipôles ou de courbure de bandes à l'interface FM/OSC.

Un oxyde magnétique pourra aussi être employé comme électrode inférieure. Il s'agit de la magnétite Fe_3O_4 qui possède une polarisation en spin de 100 %, bien plus importante que NiFe et Co. Son travail de sortie vaut 5,2 eV et reste assez similaire à celui des métaux de transition (fig. 4.6). Le Fe_3O_4 possède une température de Curie élevée $T_C^{Fe_3O_4} = 860 K$ [202], ce qui le rend plus intéressant que le LSMO pour des applications à température ambiante. Ce dernier possède en effet une température de Curie se situant entre 300 K et 370 K [10, 11, 143, 153].

Différentes techniques seront employées pour déposer l'électrode de cobalt (voir section 5) : par pulvérisation cathodique directe (Co_D), par pulvérisation cathodique indirecte en retournant le substrat de telle sorte que celui-ci ne soit pas face à la cible de Co (Co_R), en utilisant un cache (Co_C), ou encore par évaporation à l'aide d'un canon à électrons (Co_E).

Les cycles d'hystérésis magnétiques des électrodes à 300 K sont reportés figure 4.1. Pour NiFe et Co_D ces cycles ont été réalisés par Effet Kerr Magnéto-Optique (MOKE, voir section 6), et pour les autres par magnétométrie par échantillon vibrant

TABLE 4.1 – Champs coercitifs à 300 K de différents matériaux ferromagnétiques

	NiFe	Co _D	Co _E	Co _R	Co _C	Fe ₃ O ₄
H_c (Oe)	2	20	15	70	100	270

(VSM pour Vibrating Sample Magnetometer, voir section 6).

Les champs coercitifs H_c à 300 K de ces différents matériaux sont reportés dans le tableau 4.1. On remarque que quel que soit le type de cobalt considéré, le H_c du NiFe est plus petit que celui du Co, le premier jouant alors le rôle de couche magnétique douce, et le second, le rôle de couche magnétique dure. C'est l'inverse qui se produit pour le couple Fe₃O₄/Co. Ainsi, les deux structures NiFe/OSC/Co et Fe₃O₄/OSC/Co auront, en l'absence de couplage, une configuration magnétique parallèle et antiparallèle.

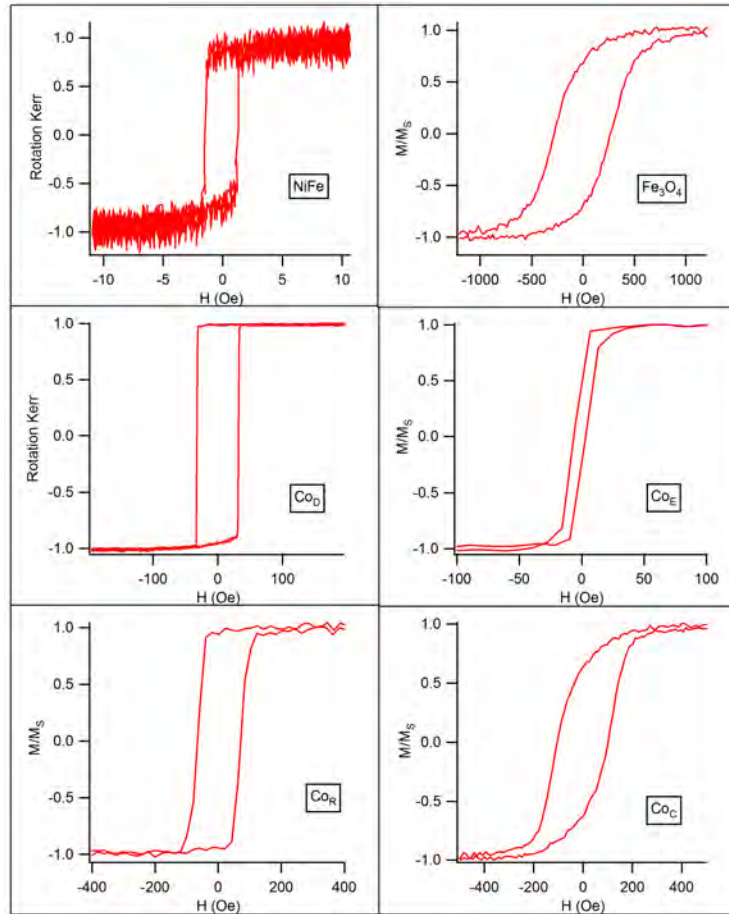


FIGURE 4.1 – Cycles d'hystéresis normalisés (M/M_S) à 300 K du NiFe, Fe₃O₄, Co_D, Co_E, Co_R et Co_C.

4.2 Choix des matériaux organiques

Dans cette thèse, nous avons choisi d'étudier des petites molécules semiconductrices car elles peuvent être déposées par évaporation sous vide. Les films organiques peuvent donc être insérés entre deux électrodes ferromagnétiques dans des structures verticales (CPP) sans la présence de polluants atmosphériques. Trois matériaux semiconducteurs organiques vont être étudiés : un transporteurs d'électrons, un matériau ambipolaire, bien qu'il transporte un peu mieux les électrons que les trous, et un transporteur de trous. Ils ont été choisis afin d'évaluer l'effet de leurs propriétés électroniques différentes sur le transport polarisé en spin.

4.2.1 Le tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃)

Le tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃) est un matériau commercial π -conjugué transporteur d'électrons (fig. 4.2). Il est considéré comme référence car il a été très utilisé en électronique organique depuis les premières OLEDs en 1987 par Tang *et al.* [8], mais a aussi été très employé dans des vanes de spin organiques GMR [147–151] et TMR [161, 162, 168] depuis son utilisation par Vardeny *et al.* en 2004 [11]. Sa mobilité d'électrons vaut $\mu_e = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ et sa mobilité de trous vaut $\mu_h = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$; valeurs obtenues par Kepler *et al.* [36] par temps de vol (TOF pour *Time Of Flight*) dans un film de 400 nm d'épaisseur et pour un champ électrique valant $4 \cdot 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$. Les valeurs de la HOMO, LUMO et du E_{gap} de l'Alq₃ ont été déterminées par des mesures UPS (spectroscopie de photoélectrons UV) et IPES (spectroscopie de photoélectrons inverse) [194] et valent respectivement 1,2 eV, 5,8 eV et 4,6 eV (voir figure 4.6). Le gap décrit précédemment est le gap électronique de l'Alq₃. Or, des valeurs de la LUMO proches de 3 eV sont souvent annoncées [197, 198], ces dernières ayant été déterminées à partir du gap optique. Ceci donne lieu à une surestimation de la position de la LUMO pour le fonctionnement électronique de l'Alq₃. Pour finir, sa température de décomposition est suffisamment importante pour pouvoir l'évaporer sans dégrader les molécules (voir tableau 4.2).

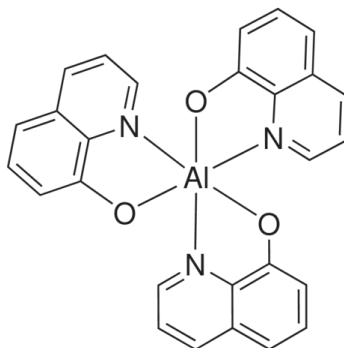


FIGURE 4.2 – Représentation schématique de la molécule d'Alq₃.

4.2.2 Le tétraéthyl pérylène 3, 4, 9, 10 - tétracarboxylate (PTCTE)

Le tétraéthyl pérylène 3, 4, 9, 10-tétracarboxylate (PTCTE) est un matériau non commercial π -conjugué dérivé du pérylène. Il a été synthétisé par Harald Bock au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) à Bordeaux et a été utilisé dans la fabrication d'OLEDs par Séguy *et al.* [203]. Son choix a été fait au regard d'autres dérivés de pérylène utilisés dans la fabrication d'OSVs, parmi lesquels on retrouve le PTCDA [158] et le PTCDI-C4F7 [184], tous deux transporteurs d'électrons.

Le PTCTE est un matériau ayant la particularité de posséder une phase cristal liquide colonnaire. La molécule de PTCTE est constituée d'un cœur de pérylène formant un disque plat et rigide ainsi que de 4 chaînons aliphatiques (fig. 4.3).

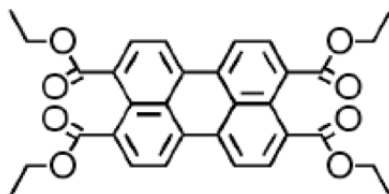


FIGURE 4.3 – Représentation schématique de la molécule de PTCTE.

Pour des températures comprises entre 243 et 313 °C les molécules peuvent s'arranger sous forme de colonnes, formant un réseau hexagonal, donnant à cette mésophase le nom de phase *discotique hexagonale* (fig. 4.4). Au delà de la température de décomposition $T_d = 313$ °C, les molécules se dégradent (voir tableau 4.2). Cette température élevée permet au PTCTE de ne pas se dégrader facilement et de pouvoir être déposé par évaporation sous vide.

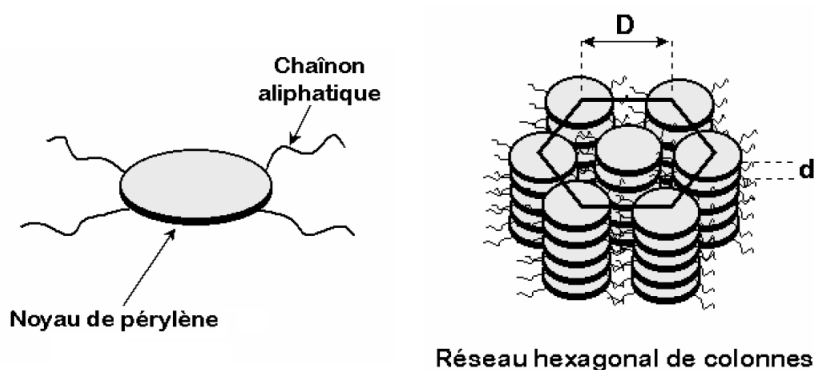


FIGURE 4.4 – Représentation géométrique simplifiée d'une molécule et de la mésophase discotique hexagonale avec les distances intracolonnaires d (3 à 4 Å) et intercolonnaires D (20 Å) [204].

4.2 Choix des matériaux organiques

Le PTCTE est un matériau organique ambipolaire dont les propriétés électroniques ont été étudiées durant la thèse d'Isabelle Séguy [204] dans le cadre de l'étude d'OLEDs à base de matériaux organiques discotiques. Il a été utilisé comme ETL et HTL dans ces OLEDs. Sa mobilité d'électrons a été déterminée par une étude de temps de vol (TOF) sous un champ électrique $62,5 \cdot 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$ et pour 400 nm d'épaisseur de PTCTE, et vaut $\mu_e = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. La position de la HOMO a été déterminée par UPS [204] et vaut 5,8 eV. Le gap optique vaut $E_{opt} = 2,3 \text{ eV}$ ce qui permet de placer la LUMO entre 3,0 et 3,5 eV, en considérant une énergie de liaison de l'exciton entre 0 et 0,5 eV (voir figure 4.6).

4.2.3 Le benzofurane bithiophène (BF3)

Le benzofurane bithiophène (BF3) est un matériau π -conjugué non commercial, dérivé du thiophène (fig. 4.5). Il a été synthétisé lors de la thèse de Charlotte Mallet [205] au laboratoire MOLTECH-Anjou à Angers. Il s'agit d'un matériau transporteur de trous dont la mobilité a été déterminée par effet de champ d'après les caractéristiques de transistors réalisés sur substrats SiO_2 vierges ou traités par HMDS (Hexamethyldisilazane) [206]. La mobilité de trous ainsi calculée est de $\mu_h = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour les composants avec substrats traités. Il est important de noter que contrairement aux deux molécules précédentes, cette mobilité a été déterminée dans le plan du substrat et non dans une structure verticale comme c'est le cas en TOF. De plus, cette méthode de détermination de la mobilité peut entraîner une surestimation de la valeur intrinsèque de la mobilité des charges dans le matériau [207].

Les valeurs de la HOMO, LUMO et du E_{gap} ont été déterminées par des calculs *ab initio* DFT [206] et valent respectivement 5,3 eV, 2,3 eV et 3,3 eV (voir figure 4.6).

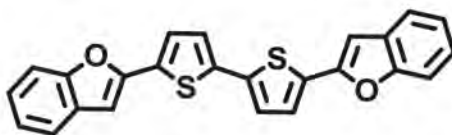


FIGURE 4.5 – Représentation schématique de la molécule de BF3

Nous avons choisi ce matériau en comparaison avec d'autres dérivés de thiophène qui ont été utilisés comme OSC dans des vannes de spin organiques, tels que le 6T [10], un transporteur de trous présentant une bonne mobilité de trous ($10^{-1} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) et une HOMO proche des niveaux de Fermi des électrodes ferromagnétiques généralement utilisées. Ainsi, le BF3 a été choisi pour sa bonne mobilité de trous, comparable à celle du 6T, pour la position de sa HOMO, proche des niveaux de Fermi des électrodes magnétiques choisies (voir figure 4.6), limitant la barrière d'injection des trous à l'interface BF3/FM. Enfin, le BF3 est une molécule très stable à l'air, tels qu'en témoignent les mesures de voltamétrie cyclique réalisées en condition

atmosphérique [206], et sa température de décomposition lui permet d'être déposé par évaporation sous vide (293 °C, voir tableau 4.2). En outre, la petite taille de la molécule de BF3 par rapport à la molécule de 6T lui permet d'être plus facilement évaporée que cette dernière.

TABLE 4.2 – Températures de décomposition T_d des trois molécules étudiées.

	Alq ₃	PTCTE	BF3
T_d (°C)	332 [208]	313 [204]	293 [206]

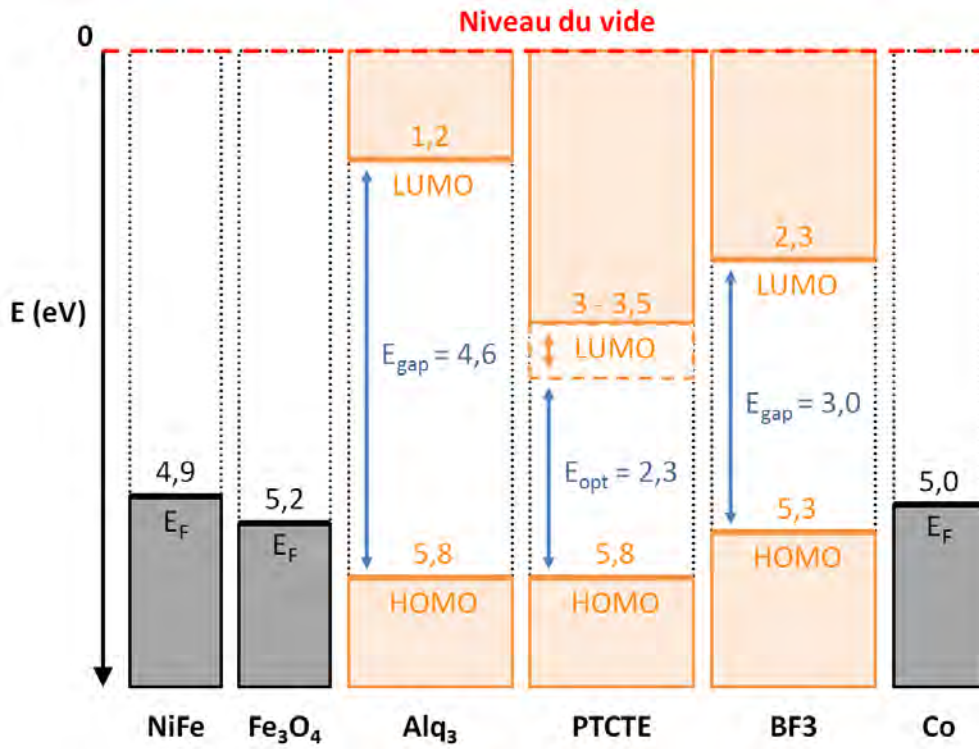


FIGURE 4.6 – Représentation schématique de la structure de bande du PTCTE, BF3, Alq₃, NiFe, Co, LSMO et Fe₃O₄ dans l'approximation des bandes plates et sans contact.

Les procédés de fabrication utilisés pour élaborer des vannes de spin organiques à partir des matériaux décrits ci-dessus seront présentés dans la section suivante (section 5.1).

5 Techniques de croissance de films minces

Dans cette section, nous allons dans un premier temps décrire la structure générale des échantillons qui ont été réalisés dans cette thèse ainsi que la procédure de fabrication. Puis seront détaillées les différentes techniques de dépôts employées pour fabriquer les films minces métalliques et organiques ainsi que la justification du choix de ces techniques par rapport à leurs différents avantages.

5.1 Présentation de la structure des échantillons

Tout d'abord, nous rappelons que le but de cette thèse est de réaliser des structures vanes de spin organiques verticales, possédant une géométrie CPP. Pour réaliser ces empilements, nous avons suivi le procédé décrit figure 5.1, en utilisant des techniques d'élaboration qui seront détaillées dans les sections 5.2 et 5.3. Les films minces sont réalisés sur substrats de verre de $6 \times 6 \text{ mm}^2$ ayant subi au préalable un nettoyage à l'acétone et l'isopropanol.

L'électrode inférieure, NiFe ou Fe_3O_4 , est élaborée par pulvérisation cathodique avec un masque. Le NiFe est fabriqué dans un bâti relié à la chambre d'évaporation du matériau organique, préservant ainsi l'interface NiFe/OSC de polluants atmosphériques. Le dépôt du Fe_3O_4 est réalisé dans un autre bâti, ce qui nécessite un passage à l'air. Cependant, le Fe_3O_4 est un oxyde très stable à l'air ce qui limite l'effet de la pollution atmosphérique. Pour ce matériau, la pulvérisation est réalisée sur un substrat MgO cristallin et est assistée d'un chauffage du substrat afin de s'assurer de la croissance cristalline du Fe_3O_4 .

Le matériau organique est ensuite déposé par évaporation sous vide ne mettant en jeu aucune dégradation des matériaux durant le dépôt car leur température de décomposition proche de 300°C (voir tableau 4.2) est bien supérieure aux températures d'évaporation des matériaux (entre 100 et 160°C).

Pour finir, différentes solutions pour le dépôt de l'électrode supérieure ont été comparées. L'objectif de ces différentes techniques est d'éviter la dégradation du film organique lors du dépôt de cobalt, responsable de la présence systématique de court-circuits électriques dans les échantillons réalisés. Ces techniques sont :

- Dépôt d'une barrière tunnel d' AlO_x de 2 nm d'épaisseur sur toute la surface

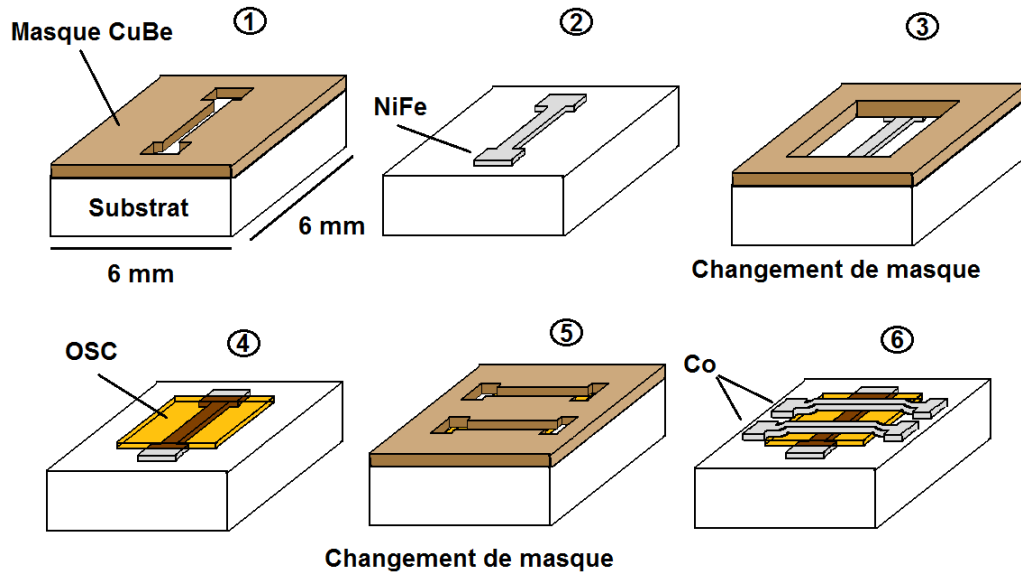


FIGURE 5.1 – Étapes du procédé de fabrication d'un échantillon.

du film organique (voir section 5.2.4). Cette barrière permet de protéger le film organique durant le dépôt de l'électrode supérieure. Cette dernière est un film de cobalt réalisé par pulvérisation cathodique directe (Co_D). Le tout est réalisé *in situ* sans passage à l'air.

- Dépôt du film de Co par pulvérisation cathodique indirecte. Elle permet de réaliser une croissance du cobalt moins agressive pour le film organique, limitant ainsi la pénétration des atomes de cobalt dans l'OSC. Cette technique a été réalisée soit par retournement de l'échantillon (Co_R), nécessitant un passage à l'air pour changer la configuration de l'échantillon sur le porte-objet, soit à l'aide d'un cache (Co_C) permettant de réaliser tout le procédé *in situ* (voir section 5.2.5).
- Dépôt du film de Co par évaporation par canon à électrons (Co_E). Cette technique est peu agressive pour le matériau organique mais nécessite un passage à l'air pour changer de machine de dépôt (voir section 5.2.6).

L'échantillon final possède une structure verticale Substrat/FM/OSC(/ AlO_x)/Co présentée figure 5.2.

Les électrodes pourront être complétées d'une couche d'aluminium de 70 nm d'épaisseur permettant d'éviter l'oxydation de l'électrode magnétique supérieure.

On connecte ensuite l'extrémité des pistes à un support adapté afin d'effectuer des mesures électriques à température, pression, et champ magnétique contrôlés. Les contacts sont réalisés à la main à l'aide de fils d'or et de laque d'argent.

5.2 Croissance de films minces métalliques

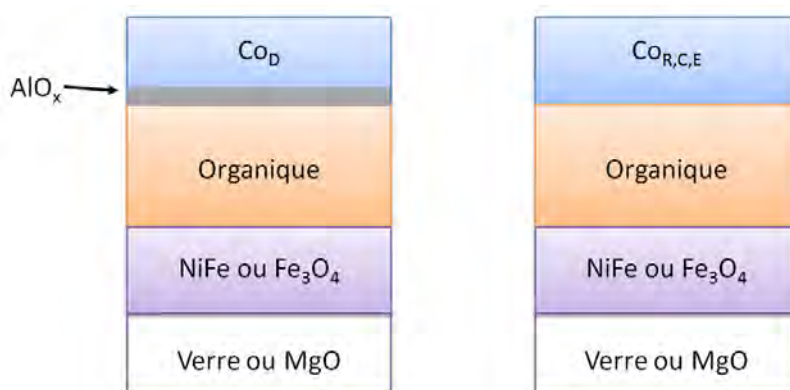


FIGURE 5.2 – Représentation en coupe de la structure verticale d'une vanne de spin organique avec à gauche un barrière d' AlO_x et à droite des techniques alternatives de dépôt de cobalt ($\text{Co}_R, \text{Co}_C, \text{Co}_E$).

5.2 Croissance de films minces métalliques

5.2.1 Pulvérisation cathodique magnétron (sputtering)

La réalisation de films minces métalliques est faite par pulvérisation cathodique magnétron dans un bâti non commercial situé au NMH-CEMES-ONERA (fig. 5.7). La technique consiste à introduire un gaz neutre, ici de l'argon, à l'intérieur d'une enceinte sous vide et de créer un plasma. Le pompage se poursuit durant toute la durée du dépôt pour assurer un contrôle actif de l'atmosphère, le tout se faisant à température ambiante. Le plasma généré est continu (DC), entraîné par l'application d'un potentiel négatif à la cathode, le substrat jouant le rôle d'anode. Ce plasma induit un bombardement ionique (Ar^+) de la cible constituée du métal à déposer (voir fig. 5.3). Les atomes arrachés à la cible se déposent alors sur la surface du substrat préalablement introduit dans l'enceinte. Le contrôle de l'épaisseur du film est déterminé par la durée du dépôt, selon les résultats de mesures de marches sur des couches d'étalonnage réalisées dans des condition équivalentes.

Les sources DC utilisées sont des magnétrons qui, à l'aide d'un champ magnétique appliqué au niveau de la cible, permettent de fonctionner à des pressions de l'ordre de 10^{-3} Torr.

Les films réalisés sont des films d'aluminium, de cobalt et de nickel-fer (mumetal : Ni 85%, Fe 15% et moins de 1% de Mo) dont la forme peut être définie à l'aide de masques (pour la croissance de pistes). Les pressions de fonctionnement sont de l'ordre du mTorr, les durées de croissance varient selon l'épaisseur souhaitée et le matériau déposé (les épaisseurs obtenues sont d'une dizaine de nanomètres, voir tableau 5.1). Un vide secondaire (entre 10^{-7} et 10^{-8} Torr) est maintenu dans le bâti entre les différentes phases de croissance.

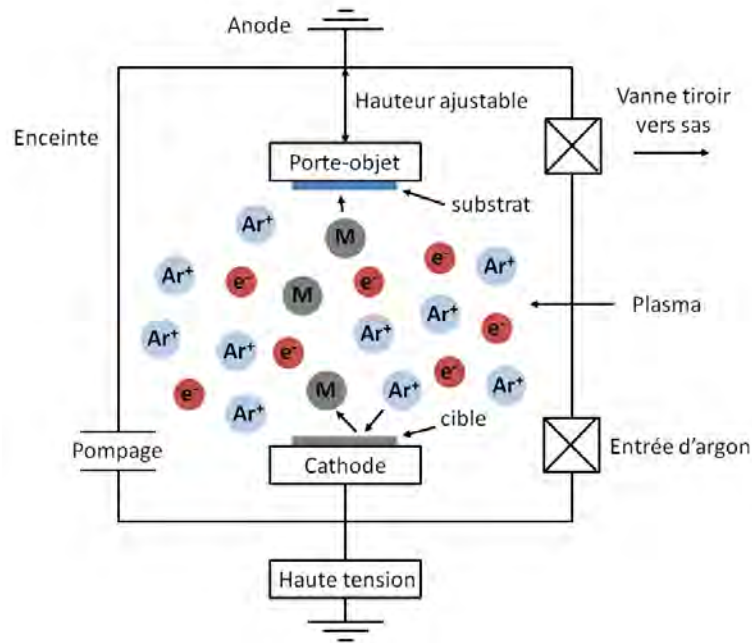


FIGURE 5.3 – Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

TABLE 5.1 – Paramètres de croissance des films minces

Paramètres	Matériau Cible		
	Al	NiFe	Co _D
Pression (mTorr)	6	6	10
Durée de croissance (s)	3600	1800	1800
Épaisseur (nm)	70	30	30

5.2.2 Croissance du Fe₃O₄

La croissance des films de magnétite Fe₃O₄ a été réalisée au CEMES-CNRS par Christophe Gatel. Avant le dépôt, les substrats cristallins MgO(001) sont chauffés à 750 °C pendant 20 min afin d'éliminer tout polluant organique de la surface des substrats.

Puis, les films de Fe₃O₄ d'épaisseur 100 nm sont réalisés sous ultra-vide (10⁻⁸ Torr) par sputtering RF. Cette technique diffère légèrement du sputtering DC puisqu'elle permet, à l'aide de l'application d'une haute tension alternative, de réaliser la pulvérisation de cibles isolantes ou peu conductrices. Les substrats sont maintenus à une température de 400 °C durant toute la durée de la croissance afin d'assurer la cristallinité du Fe₃O₄. Pour finir, après la fin du dépôt, les films réalisés sont refroidis jusqu'à température ambiante à 10 °C/min.

5.2.3 Changement de masque *in situ*

Avant le début de cette thèse, la fabrication des différents films minces était partagée entre deux bâtis de fabrication : le bâti multi-procédés, pour la pulvérisation de films minces métalliques, et un bâti d'épitanie, pour l'évaporation de films minces organiques. L'échantillon devait alors passer d'un bâti à l'autre entre chaque étape de fabrication, et était alors exposé aux polluants atmosphériques. De plus, les temps de pompes nécessaires à chaque chargement d'un échantillon dans un bâti rendaient la fabrication d'un échantillon très longue (plusieurs jours).

Afin de gagner du temps et d'améliorer la qualité des échantillons, nous avons décidé de déplacer la source d'évaporation dans le sas du bâti multi-procédé. Des piquages supplémentaires ont dû être réalisés sur ce sas afin de permettre l'ajout de la source d'évaporation, de la balance à quartz et du micromanipulateur nécessaire au changement de masque.

Le changement de masque est réalisé par le déplacement du substrat dans diverses cases du porte-échantillon. Ce déplacement est effectué verticalement (en z fig. 5.4) à l'aide du micromanipulateur et horizontalement (en x) à l'aide de la canne de transfert. Afin d'accrocher l'échantillon et de le tenir le temps du déplacement, nous avons fixé une bobine au micromanipulateur assortie d'une tige jouant le rôle d'électroaimant. Lorsque ce dernier est alimenté, il vient attirer l'échantillon au dos duquel nous avons préalablement fixé un adhésif magnétique. L'arrêt de l'alimentation de l'électroaimant permet de relâcher l'échantillon lorsque celui-ci a atteint sa position d'arrivée.

Le porte-échantillon a quant à lui été réalisé afin de posséder trois cases pouvant contenir un échantillon de dimension maximale $6 \times 6 \text{ mm}^2$ (fig. 5.4). L'échantillon doit être déposé dans une case face vers le bas, afin de rentrer en contact avec le masque. Les masques réalisés en CuBe possèdent les trois formes nécessaires à la réalisation des échantillons : une piste, un cadre, deux pistes perpendiculaires à la première (fig. 5.4.c).

5.2.4 Mise en place de la croissance d'une barrière d' AlO_x

Comme il a été évoqué précédemment, la croissance de cobalt par sputtering direct peut être responsable de la dégradation des films organiques. Une solution pour éviter cette dégradation est l'utilisation d'une barrière tunnel d'alumine, Al_2O_3 ou AlO_x , méthode déjà proposée et utilisée notamment par l'équipe de Dediu *et al.* [193]. Nous avons décidé de mettre en place la croissance d'une barrière d' AlO_x en se basant sur les travaux réalisés lors de la thèse de Laurianne Gabillet [209], durant laquelle des jonctions tunnel magnétiques $\text{NiFe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ avaient été réalisées.

Le protocole de la croissance de la barrière d' AlO_x s'insère dans le procédé de fabrication des échantillons décrit dans la section 5.1 et est le suivant :

1. croissance par sputtering d'un premier film d'Al d'épaisseur 1,2 nm (50 s) ;

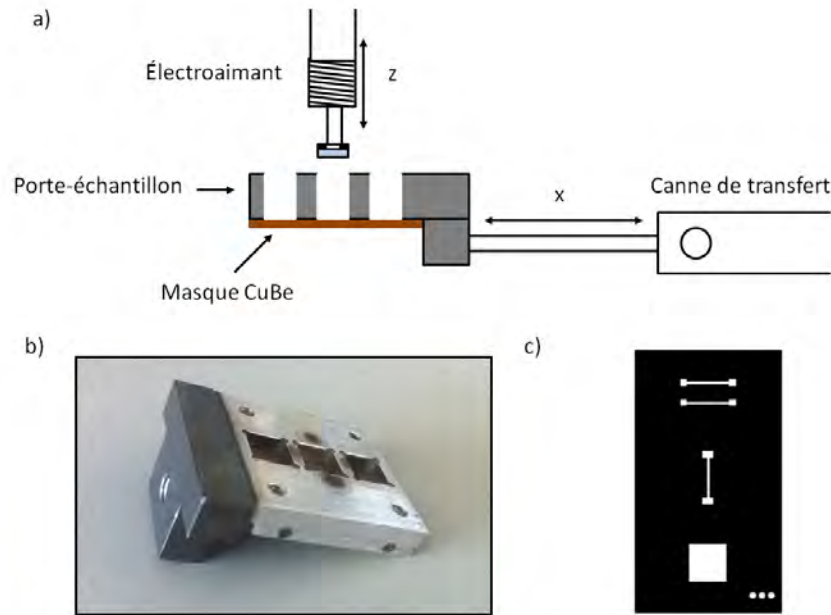


FIGURE 5.4 – a) Schéma représentatif du fonctionnement du changement de masque avec le porte-échantillon ; b) photographie du porte-échantillon ; c) design d'une série de masques CuBe.

2. oxydation à 300 K sous 25 mTorr d' O_2 durant 25 minutes ;
3. croissance par sputtering d'un second film d'Al d'épaisseur 0,3 nm (12 s de croissance) afin de combler les éventuelles lacunes dans le premier film d' AlO_x ;
4. nouvelle oxydation à 300 K sous 25 mTorr d' O_2 durant 25 minutes.

Pour réaliser ces étapes nous avons utilisé une entrée de gaz O_2 et la cible d'aluminium de la chambre de pulvérisation cathodique. Nous avons étalonné la vitesse de croissance de l'Al pour connaître les durées de dépôt nécessaires à la croissance des épaisseurs souhaitées. Des jonctions $NiFe/AlO_x/Co_D$ ont ensuite été réalisées, en variant les paramètres de croissance de l'Al. Pour de trop faibles épaisseurs d'Al, les électrodes de NiFe et de Co étaient magnétiquement totalement couplées. Puis les paramètres ci-dessus ont permis d'obtenir un découplage magnétique des électrodes. Cependant tous nos échantillons se sont avérés être en court-circuit et nous n'avons pas pu mesurer d'effet magnétorésistif tunnel. La barrière d' AlO_x réalisée est donc un film séparant efficacement deux films minces entre eux (fig. 5.2), mais cette dernière est peu résistive à l'inverse d'une vraie barrière tunnel. Ceci exclut par la suite tout comportement magnétorésistif tunnel lié à cette barrière.

5.2.5 Mise en place de la croissance indirecte de Co

Une autre solution proposée pour limiter la dégradation du film organique lors de la croissance de Co est de réaliser un dépôt indirect par sputtering. Ceci permet de protéger le film organique des espèces agressives du plasma : électrons, rayonnements UV, atomes de Co les plus énergétiques. La croissance indirecte de Co peut se faire dans un premier temps en retournant l'échantillon de manière à le placer hors du plasma (Co_R), par rapport à la configuration directe (Co_D). L'échantillon est alors fixé sur le porte-échantillon de manière à ce qu'il soit placé dos au plasma (fig. 5.5.b)) ce qui n'est pas compatible avec le porte-échantillon permettant le changement de masque *in situ*. L'échantillon doit donc être exposé à l'air le temps de changer manuellement sa position.

Une seconde solution permet de réaliser toutes les étapes *in situ* par l'utilisation d'un cache fermé manuellement avant la croissance de Co, séparant ainsi l'échantillon du plasma (Co_C , fig. 5.5.c)).

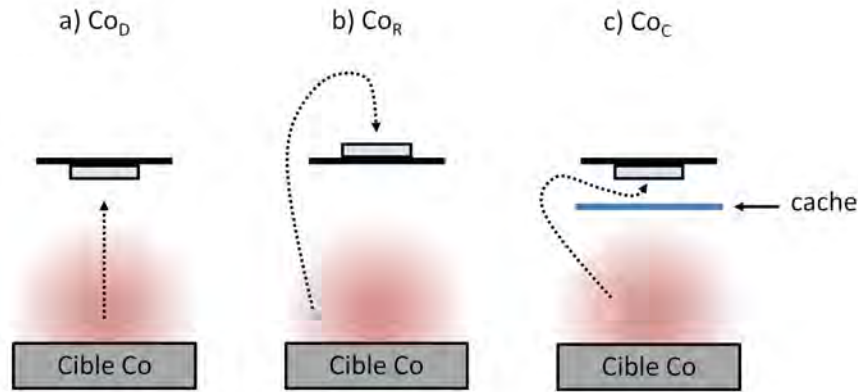


FIGURE 5.5 – Configurations a) directe (Co_D), b) indirecte, échantillon retourné (Co_R) et c) indirecte avec cache (Co_C).

Ainsi, les atomes arrivant à la surface de l'échantillon seront beaucoup moins rapides que dans la configuration directe. La vitesse de la croissance s'en trouve considérablement réduite, nécessitant une durée de croissance de 5400 s pour 30 nm d'épaisseur déposée. De plus, les propriétés magnétiques du cobalt sont affectées. On peut noter une nette augmentation du champ coercitif passant, à 300 K, de la dizaine d'Oe pour le Co_D et le Co_E à environ 70 Oe pour le Co_R et 100 Oe pour le Co_C (voir figure 5.6), ce qui est caractéristique d'un cobalt amorphe et de mauvaise qualité. Le Co_D est quant à lui polycristallin. Ces modifications des propriétés magnétiques de ces différents types de cobalt sont donc à prendre en compte lors de la réalisation et l'étude de vannes de spin constituées de cobalt indirect.

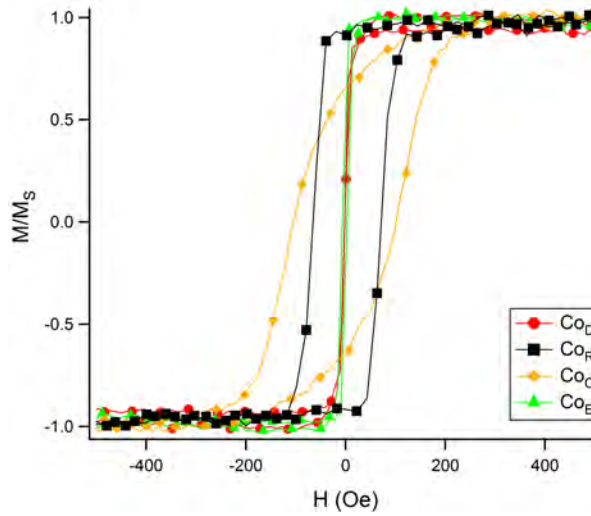


FIGURE 5.6 – Cycles d'hystérésis VSM normalisés (M/M_S) du Co_D , Co_R , Co_C et Co_E .

5.2.6 Évaporation par canon à électrons (e-beam)

Une dernière solution employée pour déposer le cobalt sur le film organique sans endommager ce dernier est l'évaporation sous vide par canon à électrons. L'évaporateur de métaux utilisé est un EVA600 situé dans la salle blanche du LAAS-CNRS. Il nécessite un canon à électrons qui bombarde un creuset contenant des granules du matériau à évaporer (cobalt). L'échauffement qui en résulte permet une évaporation du métal dont les atomes viendront par la suite se déposer sur le substrat.

Cette technique de dépôt permet d'éviter l'échauffement du substrat, et donc du film organique, qui intervient lors de l'évaporation de métaux par effet Joule. Ceci est particulièrement critique pour des métaux comme le cobalt qui s'évaporent à très haute température (1495 °C [210]). De plus, dans ce bâti la distance importante, 50 cm, entre le creuset et le substrat permet d'espérer une métallisation plus "douce", préservant l'intégrité de la couche organique.

5.3 Croissance de films minces organiques : évaporation par effet Joule

Comme il a été précisé dans le paragraphe 5.2.3 au début de la thèse, les films organiques étaient fabriqués dans un bâti d'épitaxie, séparé du bâti de métallisation. La fabrication sous ultra-vide (10^{-9} - 10^{-10} Torr) nécessitait l'utilisation d'une pompe ionique, d'un sublimateur de titane, d'un refroidissement de la paroi de la chambre à l'azote liquide pour éviter une remontée de vide trop importante au cours de la croissance. Afin de simplifier cette étape du procédé d'élaboration des OSVs et de fabriquer nos échantillons sans exposition des films minces à l'air, nous avons décidé

5.3 Croissance de films minces organiques : évaporation par effet Joule

de réaliser les modifications décrites dans le paragraphe 5.2.3.

Dans cette configuration, la chambre d'évaporation utilisée est située dans le sas de la chambre de pulvérisation cathodique. Elle est reliée à cette dernière par une vanne tiroir. Une canne de transfert permet de déplacer le porte-objet d'une chambre à l'autre (fig. 5.7). Un micromanipulateur placé à proximité du premier hublot permet le changement de masques dans la chambre d'évaporation.

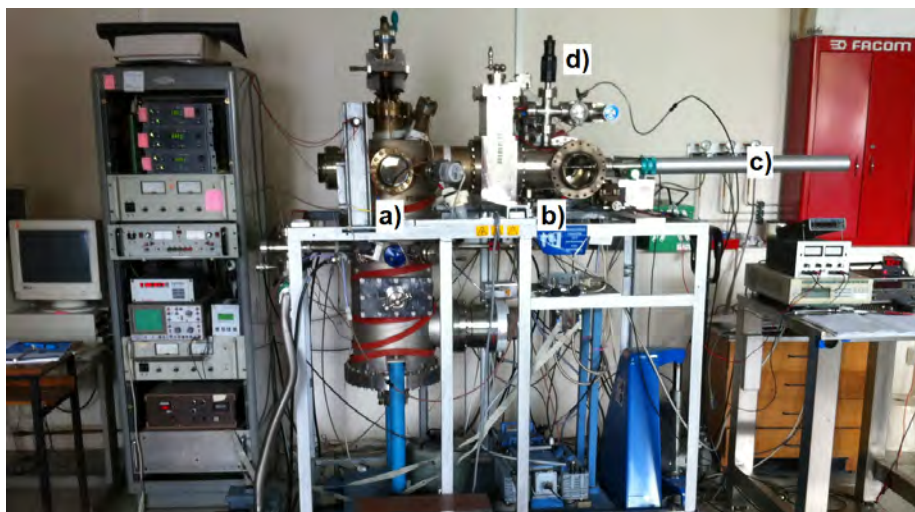


FIGURE 5.7 – Photographie du bâti dans lequel sont fabriqués les échantillons : a) chambre de sputtering ; b) chambre d'évaporation ; c) canne de transfert ; d) micromanipulateur.

Pour réaliser la croissance par évaporation d'un film mince organique nous avons utilisé une source à effusion. Nous commençons par charger le creuset en quartz avec une dose de poudre du matériau organique souhaité. Ce creuset ainsi que l'échantillon sont chargés dans l'enceinte qui est ensuite maintenue sous un vide secondaire (10^{-7} Torr). En appliquant un courant I dans un fil qui entoure le creuset, on élève alors la température de ce dernier par effet Joule. La montée en température doit être progressive : le courant maximum appliqué (entre 2,2 A et 2,7 A selon l'OSC) est atteint au bout de 60 à 80 minutes. La température d'évaporation selon les molécules se situe entre 100 et 160 °C. Pour contrôler l'épaisseur déposée, on utilise une balance à quartz dont on mesure la fréquence de résonance f à l'aide d'un fréquencesmètre (fig. 5.8). Au fur et à mesure que la matière est évaporée, elle se dépose sur le substrat et sur la balance. La fréquence du quartz diminue, donnant une indication relative sur la quantité déposée. La méthode la plus simple consiste alors à contrôler la croissance avec le courant en observant les variations de fréquence Δf directement sur le fréquencesmètre.

L'épaisseur e du film mince réalisé, mesurée a posteriori, permet d'obtenir une estimation du rapport k entre la variation de fréquence Δf (en Hz) observée au cours de la croissance et l'épaisseur (en nm) ($k = \Delta f/e$). On peut alors choisir l'épaisseur du film à déposer, qui correspond à un certain Δf qu'il est possible d'appliquer en

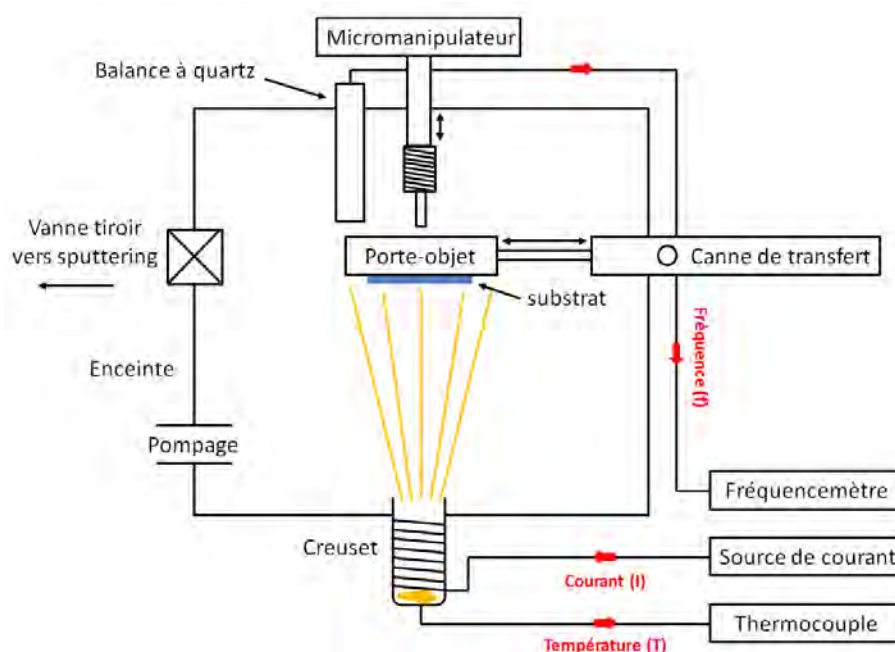


FIGURE 5.8 – Schéma de montage de la croissance de films minces organiques par évaporation.

ajustant le temps d'exposition de l'échantillon au flux évaporé.

L'utilisation d'un masque carré durant la croissance des films minces organiques permet de ne pas recouvrir la totalité de la surface des substrats. Ainsi, pour en mesurer l'épaisseur, il n'est pas nécessaire d'en retirer une partie en rayant le film organique à l'aide d'une pointe fine. On se contente de mesurer la marche au bord du cadre à l'aide d'un profilomètre mécanique. On évite ainsi toute erreur de mesure de l'épaisseur du film pouvant provenir d'une rayure inhomogène de l'échantillon.

En fonction du matériau et de la qualité de la croissance, les couches vont être plus ou moins rugueuses et afficher des variations de l'épaisseur le long de la surface de l'échantillon. Ces écarts vont de 1 nm à 50 nm en fonction des films. L'origine de ces variations n'est pas évidente, cependant on peut envisager quelques hypothèses :

- Le placement de l'échantillon par rapport au flux de molécules lors de la croissance peut affecter l'uniformité de l'épaisseur.
- La vitesse de dépôt peut jouer sur l'arrangement des molécules sur la surface du substrat, donnant lieu à une croissance 3D plus forte qu'une croissance 2D, causant la croissance d'îlots préférentiellement à une surface homogène.

En spintronique, les effets sont en grande partie gouvernés par la qualité des interfaces entre les différents films dans les dispositifs, c'est pourquoi le contrôle de la qualité du film organique (rugosité, uniformité) est très important dans la

5.3 Croissance de films minces organiques : évaporation par effet Joule

TABLE 5.2 – Paramètres de croissance pour les trois matériaux étudiés

Matériau	e (nm)	Δt (s)	Δf (Hz)	k (Hz/nm)	v (Å/s)
Alq ₃	48,1	1500	136	2,83	0,32
	44,3	1800	132	2,98	0,25
	43,2	2400	132	3,05	0,18
	55,6	900	129	2,32	0,62
<i>Moyenne</i>	-	-	-	$2,80 \pm 0,33$	$0,34 \pm 0,19$
PTCTE	163,4	720	394	2,41	2,27
	138,0	720	348	2,52	1,92
	57,2	450	137	2,40	1,27
	53,8	480	86	1,60	1,12
<i>Moyenne</i>	-	-	-	$2,23 \pm 0,43$	$1,64 \pm 0,54$
BF3	48,2	1800	133	2,76	0,27
	92,0	1200	232	2,52	0,77
	83,1	1080	181	2,18	0,77
	52,4	900	84	1,60	0,58
<i>Moyenne</i>	-	-	-	$2,27 \pm 0,50$	$0,60 \pm 0,24$

réalisation de vannes de spin organiques.

Pour calibrer l'épaisseur e déposée au cours de la croissance, quelques dépôts ont été réalisés pour chaque OSC, permettant de déterminer empiriquement le facteur k donnant la décroissance de la fréquence Δf pour 1 nm de matériau déposé. On en déduit aussi la vitesse de croissance $v = e / \Delta t$, à partir de l'épaisseur e et de la durée de croissance Δt . Le tableau 5.2 présente quelques exemples de paramètres de croissance pour les trois OSCs utilisés dans cette thèse.

On constate que pour les trois matériaux, le facteur de proportionnalité k prend des valeurs situées entre 1,6 et 3 Hz/nm selon le matériau et le dépôt considéré, avec une moyenne autour de 2,5 Hz/nm. On peut également remarquer que le PTCTE a été déposé avec une vitesse plus grande que le BF3 et l'Alq₃, ce qui peut engendrer une rugosité de surface plus importante que pour les autres matériaux. Les plus grands écarts de valeurs pour ces paramètres de croissance peuvent provenir de l'erreur de mesure de l'épaisseur, provoquée par une mauvaise uniformité de surface. L'estimation du Δf , peut aussi être responsable de cette dispersion des valeurs.

En effet, pour que le fréquence-mètre utilisé délivre une mesure de la fréquence du quartz ($f \approx 5$ MHz) à 1 Hz près (soit 10^{-6}), l'échantillonnage est réalisé toutes les 1 à 2 s, ce qui limite la résolution de lecture de la fréquence.

Ces estimations ont permis d'affiner les conditions de croissance des matériaux organiques afin d'obtenir des épaisseurs reproductibles et des rugosités de surface les plus faibles possibles, améliorant ainsi la qualité des films organiques réalisés.

Une fois les échantillons fabriqués à l'aide des techniques décrites dans cette section, ils seront caractérisés à l'aide des techniques décrites dans la section 6 suivante.

6 Méthodes de caractérisation

Dans les dispositifs de spintronique organique, la qualité des interfaces OSC/FM joue un rôle très important. Le comportement des charges, du spin, mais aussi le comportement magnétique peuvent être affectés par une inhomogénéité de surface, une rugosité trop importante, ou encore un changement de la structure chimique ou électronique des films organiques. C'est pourquoi on distingue plusieurs types de caractérisations, classées selon ce qu'elles permettent d'observer : étude de la topologie de surface, étude de la structure physique, chimique et électronique, étude des propriétés magnétiques, et enfin l'étude du transport électronique dans les échantillons.

6.1 Mesures de topologie de surface

6.1.1 Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) est un appareil qui permet l'étude de la topologie d'une surface à l'échelle du micromètre au nanomètre. Le principe est d'utiliser une pointe dont l'extrémité (apex) n'est constituée que de quelques atomes, fixée sur un bras de levier. En approchant verticalement (en z) l'apex de la surface à sonder, les diverses interactions entre les atomes de la surface et les atomes de la pointe interviennent (forces de Van der Waals, interaction électrostatique, magnétique, forces de capillarité, etc) entraînant une déformation (attraction ou répulsion) du bras de levier qui sera détectée à l'aide d'un laser. Il existe deux modes principaux de fonctionnement :

- le mode contact, dans lequel on approche la pointe très près de la surface, de façon à être en interaction répulsive. Le relief de la surface se traduira alors sur un changement de la courbure du bras de levier.
- le mode tapping, dans lequel le bras de levier est mis en oscillation proche de la surface de manière à être en interaction attractive. Le relief de la surface se traduira par un changement de la fréquence de résonance et de l'amplitude des oscillations du levier.

En déplaçant ensuite la pointe horizontalement sur la surface (en (x, y)), on réalise une boucle de rétroaction permettant de garder l'interaction entre la pointe

et la surface constante en adaptant la hauteur z à l'aide de moteurs piézoélectriques. On peut alors dresser une carte du relief de la surface à étudier (fig. 6.1). Le mode tapping est le plus couramment utilisé car il permet une mesure sans "contact" avec la surface, le mode contact ayant une tendance à endommager les surfaces les plus fragiles lors du balayage en (x, y) . C'est pourquoi nous avons choisi le mode tapping lors de nos mesures de topologie de surface.

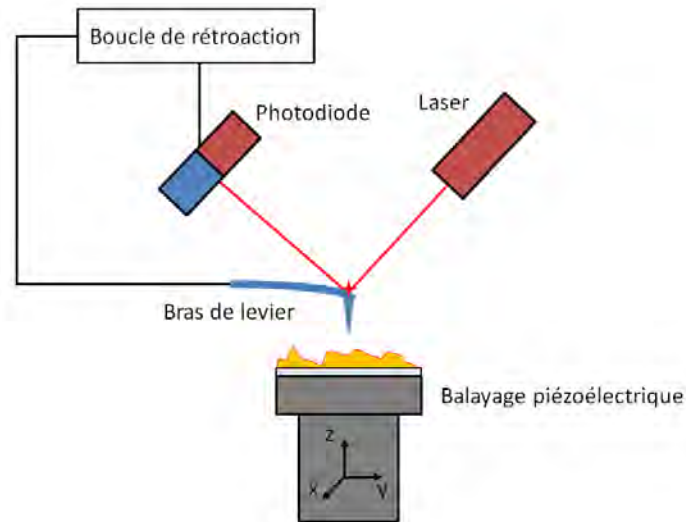


FIGURE 6.1 – Schéma de principe du fonctionnement de l'AFM

L'AFM utilisé est un Veeco Nanoscope Dimension 3100 situé dans la salle blanche du LAAS-CNRS.

6.1.2 Profilomètre optique

Le profilomètre Veeco est un profilomètre optique matriciel : il n'y a pas de balayage de la surface et la mesure est réalisée en une seule fois, ce qui en fait un appareil très rapide d'utilisation et permet l'observation de surfaces de plusieurs centaines de μm^2 . Il est donc très bien adapté à la vérification de l'uniformité d'une grande surface de matériau. Cependant, il est bien moins adapté pour l'analyse de la qualité de surface à des échelles inférieures au μm .

Cet appareil fonctionne par interférométrie : le support sur lequel est placé l'échantillon est contrôlé par un moteur piézoélectrique, permettant de régler avec une grande précision la position de l'échantillon par rapport au système optique. Un système interférométrique de type Michelson est utilisé afin d'étudier le décalage de phase entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi par la surface. Une caméra CCD recueille l'image produite. L'analyse des interférences permet alors de reconstituer l'altitude z à partir des différents décalages de phases en chaque point (x, y) , ce qui donne accès à la topologie de la surface étudiée.

6.2 Études structurales

6.2.1 Analyse chimique par microscopie électronique (STEM-EELS)

Afin de sonder localement la structure physique et chimique des jonctions, on utilise la microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) sur une lame amincie de l'échantillon à caractériser.

La préparation d'une lame mince pour STEM à partir d'un échantillon organique nécessite de nombreuses précautions. L'échantillon doit avoir été préalablement réalisé sur un substrat semiconducteur Si $10 \times 10 \text{ mm}^2$ de $700 \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'utilisation d'un substrat conducteur ou semiconducteur permet l'évacuation des électrons au cours de la mesure, car les substrats isolants ont tendance à se charger ce qui perturbe ensuite les analyses. La découpe au fil diamanté de l'échantillon permet d'obtenir deux tranches de $2 \times 5 \text{ mm}^2$ qu'il faut ensuite coller l'une sur l'autre, électrode supérieure contre électrode supérieure. Une tranche d'environ 1 mm d'épaisseur est ensuite réalisée, cette dernière est appelée *cross section*. Celle-ci est fixée à un tripode pour procéder à un usinage manuel à l'aide d'une machine à disques abrasifs. Cette étape nécessite généralement de l'eau pour réduire l'échauffement produit par les disques. Cependant, étant donné la sensibilité des films organiques aux solvants, une colle à base d'eau a été utilisée, ce qui interdit l'utilisation d'eau pour l'usinage. Afin d'éviter un échauffement trop important de la cross section, l'usinage est donc réalisé à faible vitesse sur une durée de 3 à 4 jours d'usinage. Pour finir, la lame est amincie à quelques centaines de nm d'épaisseur à l'aide d'un canon à ions PIPS (Precision Ion Polishing System) à $\approx 3 \text{ keV}$. La durée de la préparation d'un échantillon avoisine une semaine, de plus, malgré toutes les précautions prises, les films organiques sont souvent endommagés par les étapes de préparation.

Une méthode de préparation alternative réalisée au LMA (Advanced Microscopy Laboratory) à Saragosse, Espagne, met en jeu un faisceau d'ions focalisé (FIB) avec porte-objet refroidi. Cette méthode permet un usinage plus respectueux des films organiques, sans solvant ni eau ni usinage mécanique.

Le STEM est un type de microscopie qui permet d'effectuer simultanément avec l'image une analyse par spectroscopie par perte d'énergie (EELS pour *Electron Energy Loss Spectroscopy*) ce qui autorise une corrélation directe entre l'image STEM et l'analyse chimique EELS et permet ainsi de déterminer la nature des matériaux présents à différentes positions de l'image STEM. En effet, la perte d'énergie que les électrons subissent en traversant le matériau est caractéristique de la structure électronique des atomes rencontrés. Chaque atome de la classification périodique des éléments possédant une empreinte EELS unique, il est possible de déterminer en chaque point de l'image STEM la proportion de chaque type d'atome rencontrés, ce qui donne le profil chimique de l'échantillon. Ces mesures sont réalisées par Bénédicte Warot-Fonrose au CEMES-CNRS.

6.2.2 Spectroscopie de photoluminescence (PL)

Les matériaux organiques étant souvent photoluminescents, il est possible de sonder leur structure électronique par l'étude de spectres de photoluminescence. Le principe consiste à mesurer la lumière émise par un échantillon au cours du processus de relaxation après excitation à une longueur d'onde donnée. La structure est éclairée par un faisceau laser avec des photons d'énergie supérieure au gap du matériau. Les photons absorbés vont générer des paires électron/trou qui, en se recombinant radiativement, émettent de la lumière.

Le banc de spectroscopie de PL est décrit figure 6.2. La source d'excitation peut-être sélectionnée parmi les lasers suivants, la puissance pouvant être atténuée à l'aide de filtres :

- laser semiconducteur, 405 nm, 40 mW
- laser Ar⁺, 488 nm, 514 nm, $P_{tot} = 9$ W

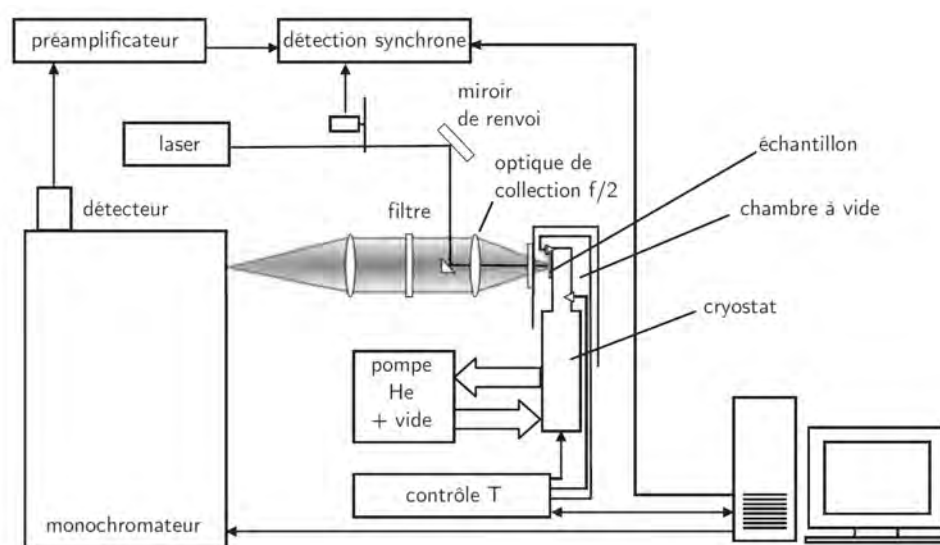


FIGURE 6.2 – Schéma du montage du banc de spectroscopie de photoluminescence [211].

La lumière émise par l'échantillon est collectée par un système de lentilles et conduite à l'entrée d'un monochromateur (Jobin Yvon HR 1000) de 1 m de focale, avec un réseau de 1200 traits/mm. Selon la région spectrale d'intérêt et la sensibilité requise, plusieurs détecteurs ont été utilisés :

- photomultiplicateurs Hamamatsu R636, R928 et S1 (refroidi)

6.3 Mesures magnétiques

- photodiode Si, 10 x 10mm

Le signal mesuré par le détecteur est conduit à une détection synchrone. La modulation du laser se fait soit mécaniquement (laser Ar) soit électriquement (laser 405 nm). L'échantillon est placé à l'intérieur d'un cryostat à circulation d'hélium, sous vide et peut être refroidi jusqu'à 12 K. L'analyse de ces spectres en température peut révéler les pics caractéristiques de formation de pièges électroniques ou d'autres phénomènes physiques modifiant les propriétés de structure électronique des OSCs.

La PL est une technique très utilisée pour la caractérisation de matériaux semi-conducteurs. Elle permet notamment d'identifier les états excités électroniques et vibrationnels de chaque molécule. Ces états dépendent fortement de la structure des matériaux ainsi que de la morphologie des films. Malgré le principe très simple de cette mesure, certaines précautions sont à prendre afin de s'assurer que les spectres mesurés correspondent vraiment à l'émission de l'échantillon et non à des artefacts introduits par le système. La principale précaution à prendre en compte est la réponse spectrale du système. Les optiques, le monochromateur et le détecteur ne disposent effectivement pas de caractéristiques indépendantes de la longueur d'onde. La correction spectrale a été faite avec une source de lumière blanche et appliquée à tous les spectres mesurés.

Ces mesures sont réalisées avec l'aide d'Elena Bedel-Pereira au LAAS-CNRS.

6.3 Mesures magnétiques

6.3.1 Vibrating sample magnetometer (VSM)

L'équipe nMatMag du CEMES dispose d'un PPMS (Physical Properties Measurement System) de Quantum Design permettant des mesures à basse température (jusqu'à 4 K) et sous champ magnétique (jusqu'à 90 kOe) des échantillons réalisés. Il dispose d'un module VSM (Vibrating Sample Magnetometer) pour la mesure d'aimantation. Le principe du VSM repose sur les variations de flux magnétique induites par les oscillations mécaniques d'un échantillon le long d'une bobine. Les mesures permettent de déterminer l'aimantation à saturation, le champ coercitif, le champ d'anisotropie ou encore l'aimantation à la rémanence d'un échantillon.

Le VSM permet des mesures d'aimantation de volume d'un matériau à basse température, mais nécessite des échantillons de petite taille ($2 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$), il faut donc découper les substrats utilisés, généralement plus grands ($6 \times 6 \times 1 \text{ mm}^3$). Lors de la fabrication des échantillons nous utilisons donc un morceau de Si $2 \times 2 \text{ mm}^2$ provenant d'un wafer découpé à la scie diamantée, qui est placé avec de l'adhésif double-face sur le porte-objet. Ainsi, à chaque échantillon fabriqué correspond un second échantillon dédié aux études VSM, ce qui permet de ne pas détruire l'échantillon principal, destiné aux mesures de transport.

Les mesures les plus souvent réalisées sont des cycles d'hystérésis magnétiques $M(H)$ entre $\pm 5 \text{ kOe}$ de 300 K à 10 K. Elles permettent de vérifier les propriétés

magnétiques de nos électrodes et le découplage magnétique de ces dernières dans les structures FM1/OSC/FM2.

6.3.2 Mesures magnéto-optiques par effet Kerr (MOKE)

Il est aussi possible de réaliser des mesures d'aimantation à l'aide d'un banc de magnétométrie par effet Kerr. Cet effet magnéto-optique se constate par le changement de la polarisation de la lumière lorsqu'elle se réfléchit sur la surface d'un matériau magnétique, ce qui met en évidence la différence de permittivité diélectrique présente à la surface d'un matériau magnétique en fonction de l'orientation de l'aimantation de surface (biréfringence des matériaux magnétiques). On mesure alors l'angle de rotation Kerr qui est proportionnel à l'aimantation M .

Le banc de magnétométrie par effet Kerr permet de réaliser des mesures à l'air, donnant lieu à une utilisation plus rapide que le VSM. Cependant il ne procure qu'une information sur le magnétisme de la surface de l'échantillon. De plus, l'information obtenue sur l'aimantation est qualitative. On peut en déduire des valeurs normalisées de l'aimantation, mais pas de valeur exacte car le facteur de proportionnalité entre l'angle de rotation Kerr et l'aimantation n'est pas connu. L'avantage principal du MOKE est sa grande précision dans la mesure du champ magnétique, permettant une détermination de H_c bien meilleure que le VSM.

6.4 Mesures de transport et magnéto-transport

6.4.1 PPMS module transport

Le PPMS décrit dans la section 6.3.1 permet des mesures de transport en température et sous champ magnétique à l'aide d'un multimètre Keithley 2400 communiquant avec le PPMS par une interface GPIB. Les contacts entre l'échantillon et leur support sont réalisés dans la salle blanche de l'ONERA, à l'aide de fils d'or et de laque d'argent, sous loupe binoculaire (fig. 6.3).

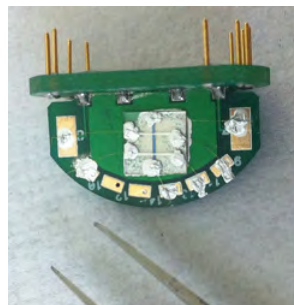


FIGURE 6.3 – Photographie d'un échantillon connecté à son support de mesure pour le PPMS.

6.4 Mesures de transport et magnéto-transport

Des séquences de mesures réalisées par nos soins permettent d'effectuer des cycles de mesure $I(H)$ pour différentes températures et tensions, permettant des tests systématiques et reproductibles. Des cycles d'hystérésis $I(V)$ jusqu'à $\pm 20V$ pour des températures variant entre 300 K et 10 K permettent aussi des analyses détaillées des caractéristiques de transport dans nos échantillons.

6.4.2 Tunnelling AFM (TUNA)

Afin de réaliser des mesures de transport électronique à l'échelle submicronique, on utilise un mode secondaire de l'AFM qui prend des noms différents en fonctions des gammes de courant employées : le conductive AFM pour des courants variant entre 100 pA et 100 μA , et le Tunnelling AFM (TUNA) pour des courants compris entre 1 et 100 pA. On utilise donc l'AFM en mode contact avec une pointe conductrice de Si recouverte d'une fine couche de Pt-Ir. L'échantillon doit être électriquement connecté au support à l'aide de laque d'argent afin d'assurer la fermeture du circuit électrique (fig. 6.4).

Ce mode permet l'étude de la distribution de courant sur la surface des jonctions verticales FM1/OSC/FM2, permettant de révéler ou non la présence de points chauds, mettant en évidence la présence de court-circuits ou d'une conduction filamenteuse via des canaux de conduction privilégiés. Le TUNA est donc adapté pour étudier l'impact lié aux techniques de dépôt de l'électrode supérieure sur la distribution locale de courant.

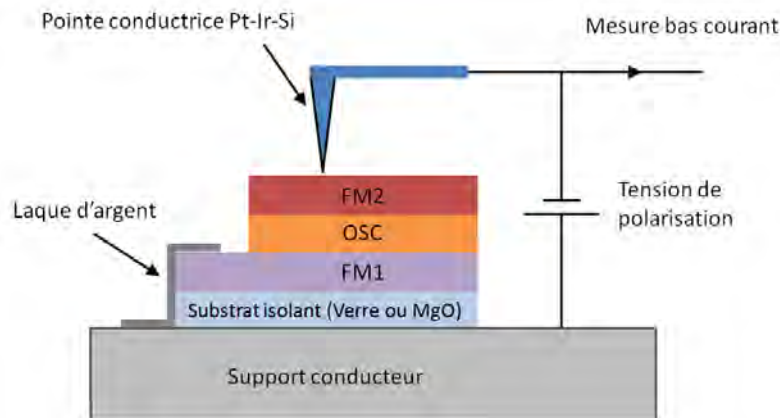


FIGURE 6.4 – Schéma de principe du TUNA/Conductive AFM.

Les différentes techniques de caractérisations présentées dans cette section sont complémentaires. Elles permettent d'étudier le fonctionnement électronique des échantillons réalisés en fonction de nombreux paramètres physiques d'intérêt (température, champ magnétique, courant, tension) et devraient donc autoriser l'investigation détaillée des propriétés de transport des jonctions, afin d'identifier les différents mécanismes mis en jeu.

Les caractérisations magnétiques permettent, via des mesures de surface et de volume, de relier les propriétés de magnéto-transport aux propriétés magnétiques, mais aussi de s'assurer du bon comportement magnétique vanne de spin des jonctions, indépendamment des propriétés de transport.

De plus, les caractérisations morphologiques et structurales viennent corréler les mesures précédentes à la qualité des interfaces (rugosité de surface), à la composition chimique des jonctions (présence de polluants ou non dans les films), ou à la structure électronique des films (position et amplitude des pics dans les spectres de photoluminescence).

Nous allons dans le chapitre suivant présenter les résultats obtenus au cours de cette thèse pour des vannes de spin à base des trois matériaux organiques décrits en début de chapitre : l'Alq₃, le PTCTE et le BF3. Pour chaque matériau, un paragraphe présentera l'investigation des propriétés morphologiques, structurales, magnétiques et de transport ayant été menée, permettant de mettre en avant les avantages de certaines techniques de fabrication de l'électrode supérieure ainsi que l'amélioration de la qualité des échantillons. L'analyse des mesures réalisées aura pour but d'identifier les mécanismes physiques intervenant dans le fonctionnement des vannes de spin organiques fabriquées, et de les relier aux différentes propriétés des échantillons (structure, interfaces, pureté chimique, etc).

Chapitre IV

Présentation des résultats et discussion

7 Étude de vannes de spin à base d'Alq₃

Dans cette section, nous allons concentrer notre attention sur des jonctions vannes de spin de type NiFe/Alq₃/Co, l'Alq₃ étant un matériau commercial dont l'utilisation est très répandue dans le domaine de la spintronique organique (voir section 4.2).

Les essais préalables qui ont été réalisés utilisent la pulvérisation cathodique directe pour déposer l'électrode supérieure de Co. Les échantillons produits sont systématiquement en court-circuit, c'est pourquoi nous avons envisagé deux différentes techniques alternatives, largement utilisées pour la fabrication de l'électrode supérieure dans des jonctions FM/Alq₃/Co :

- insertion d'une barrière d'Al₂O₃, ou AlO_x entre le film d'Alq₃ et de Co (voir section 5.2.4), protégeant ainsi le film organique lors du dépôt de l'électrode supérieure [147, 148, 152, 193].
- fabrication de l'électrode de Co par évaporation sous vide (Co_E, voir section 5.2.6), technique permettant une croissance moins agressive que la pulvérisation cathodique [11, 149, 151, 152].

Nous allons donc étudier et comparer deux types de jonctions : NiFe/Alq₃/AlO_x/Co et NiFe/Alq₃/Co_E. Dans un premier temps nous allons présenter les résultats des mesures de topologie de surface, puis les mesures magnétiques pour finir par les mesures de transport.

7.1 Propriétés morphologiques de surface des hétérojonctions

L'étude de la rugosité de surface a été réalisée par AFM après le dépôt de chacun des films constituant la structure NiFe/Alq₃/Co. Dans un premier temps, on peut constater figure 7.1 la faible rugosité quadratique (rms, root mean square) de surface du NiFe (rms = 0,702) pour une surface de mesure de 4 x 4 μm². La faible rugosité de ce film révèle que le NiFe peut permettre une croissance sans défaut de l'Alq₃.

Après le dépôt d'un film d'Alq₃ de 50 nm d'épaisseur sur l'électrode de NiFe, on constate figure 7.2 une rugosité encore inférieure ($\text{rms} = 0,330 \text{ nm}$), signe d'une croissance très régulière de ce matériau organique au niveau local ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$). Le dépôt du matériau organique donne une surface très peu rugueuse, permettant l'établissement d'une interface Alq₃/Co la plus fine possible, ne dépendant que de la qualité de la croissance du Co.

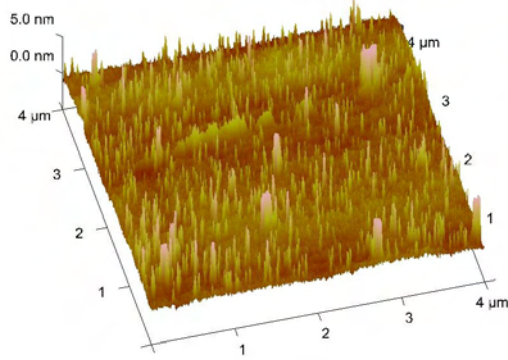


FIGURE 7.1 – Mesure AFM d'une surface de NiFe ($\text{rms} = 0,702 \text{ nm}$).

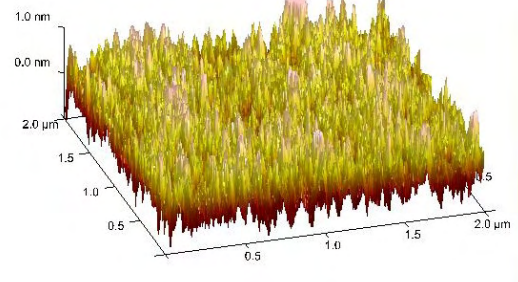


FIGURE 7.2 – Mesure AFM d'un échantillon NiFe/Alq₃ (50 nm) ($\text{rms} = 0,330 \text{ nm}$).

Enfin, à partir de deux échantillons ayant été exposés aux mêmes étapes de fabrication NiFe/Alq₃ (50 nm), on compare les propriétés de surface pour l'électrode AlO_x/Co_D et l'électrode Co_E. On remarque figures 7.3 et 7.4 que pour des surfaces identiques ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$), la surface de jonction NiFe/Alq₃/AlO_x/Co_D présente une rugosité de 0,323 nm légèrement inférieure celle de la jonction NiFe/Alq₃/Co_E ($\text{rms} = 0,574 \text{ nm}$). Cependant, les faibles valeurs de ces rms confirment que dans les deux cas, la croissance de l'électrode supérieure ne crée pas d'irrégularité de surface, permettant ainsi l'établissement d'une interface la plus régulière possible.

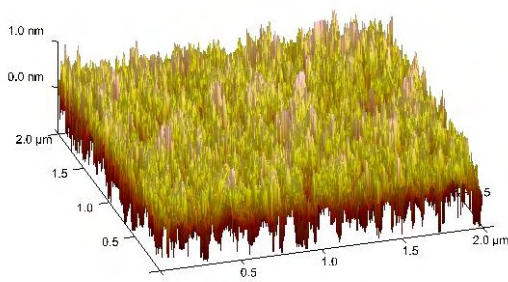


FIGURE 7.3 – Mesure AFM d'un échantillon NiFe/Alq₃ (50 nm)/AlO_x/Co_D ($\text{rms} = 0,323 \text{ nm}$).

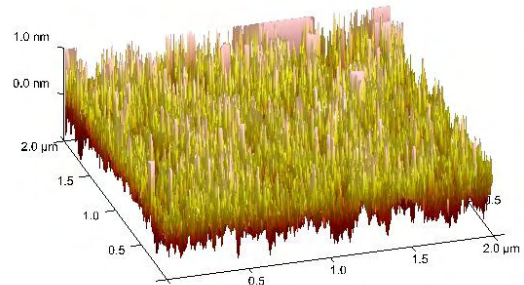


FIGURE 7.4 – Mesure AFM d'un échantillon NiFe/Alq₃ (50 nm)/Co_E. $\text{rms} = 0,574 \text{ nm}$.

Les surfaces étudiées par AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) sont bien plus petites que les tailles de

7.2 Comportement magnétique des vannes de spin à base d'Alq₃

jonctions réalisées dans nos dispositifs ($200 \times 200 \mu\text{m}^2$). Afin de vérifier la régularité et l'uniformité de la croissance des films sur une échelle comparable à la taille des échantillons, nous avons analysé les mêmes échantillons au profilomètre optique. Pour des surfaces de $124 \times 94 \mu\text{m}^2$, les films réalisés sont homogènes, réguliers, et présentent une faible rugosité de surface ($\text{rms}_{\text{AlO}_x} = 0,62 \text{ nm}$ et $\text{rms}_{\text{Co}_E} = 0,78 \text{ nm}$, figures 7.5 et 7.6).

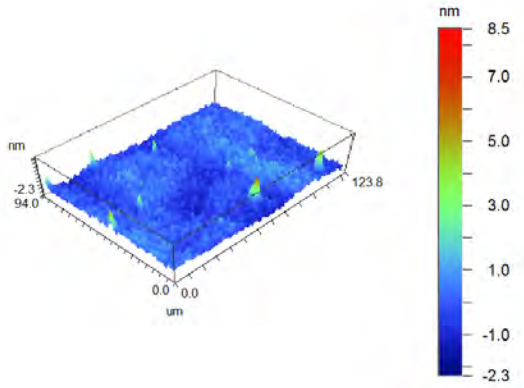


FIGURE 7.5 – Mesure au profilomètre optique d'un échantillon NiFe/Alq₃ (50 nm)/ AlO_x/Co_D (rms = 0,62 nm).

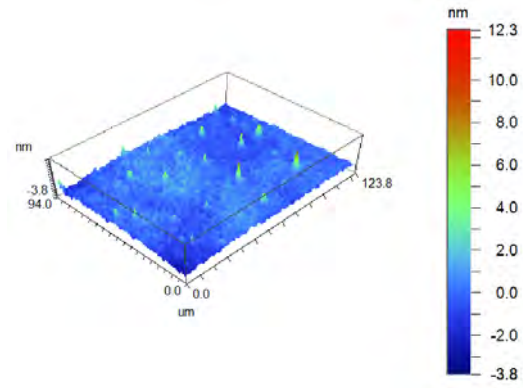


FIGURE 7.6 – Mesure au profilomètre optique d'un échantillon NiFe/Alq₃ (50 nm)/Co_E (rms = 0,78 nm).

Même à ces échelles de surface, la faible différence entre la rugosité de surface pour l'électrode AlO_x/Co_D et pour l'électrode Co_E ne permet pour l'instant pas de conclure quant à la différence de qualité des interfaces entre l'une et l'autre méthode.

7.2 Comportement magnétique des vannes de spin à base d'Alq₃

Les propriétés magnétiques des deux jonctions NiFe/Alq₃/AlO_x/Co et NiFe/Alq₃/Co_E ont été étudiées à l'aide d'un VSM (voir section 6.3.1). Les cycles d'hystérésis magnétique $M(H)$ à différentes températures (300, 40 et 10 K) des échantillons sont présentés figures 7.7 et 7.8 respectivement.

Pour les deux échantillons on constate à faible champ magnétique l'apparition d'une marche, dans les deux sens de balayage du champ magnétique. Ces marches sont caractéristiques du retournement de l'aimantation du film de NiFe, alors que le film de Co n'a pas encore subi de changement d'aimantation. Ceci correspond à la configuration magnétique antiparallèle de la vanne de spin, alors qu'à fort champ magnétique on trouve la configuration parallèle. Ce comportement met en évidence le bon fonctionnement magnétique de la vanne de spin, les électrodes étant découplées par la présence du film organique de 50 nm d'épaisseur.

On constate un élargissement des cycles $M(H)$ lorsque la température varie de 300 K vers 10 K. Il s'agit du champ coercitif de l'électrode de Co qui augmente quand la température diminue. On remarque notamment que pour l'électrode Co_E,

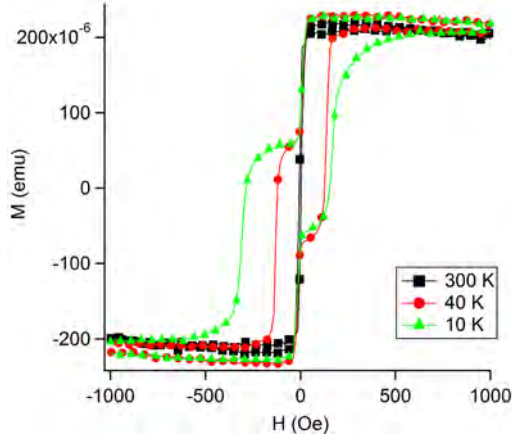


FIGURE 7.7 – Cycles d'hystérésis $M(H)$ d'un échantillon NiFe/Alq₃ (50 nm)/AlO_x/Co_D à différentes températures.

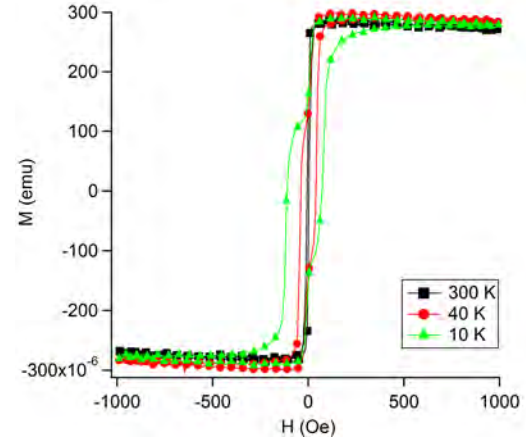


FIGURE 7.8 – Cycles d'hystérésis $M(H)$ d'un échantillon NiFe/Alq₃ (50 nm)/Co_E à différentes températures.

cet élargissement est moins important que pour l'électrode AlO_x/Co_D. On peut en déduire que le Co_E présente une meilleure qualité polycristalline que le Co_D, qui possède un plus grand désordre cristallin.

De plus, cet élargissement est asymétrique : l'élargissement du champ coercitif négatif $-H_c$ est plus important que celui du champ coercitif positif $+H_c$. Les électrodes n'ayant pas été recouvertes par un film protecteur d'Al, on peut expliquer cette asymétrie par le décalage du cycle d'hystérésis du Co dû à la formation d'un film d'oxyde CoO antiferromagnétique à la surface, donnant lieu à un couplage d'échange avec le cobalt. Cet effet est amplifié dans le cas du AlO_x/Co_D, où un film CoO peut également se former à l'interface entre la barrière d'alumine et l'électrode de cobalt.

Ce comportement magnétique vanne de spin des jonctions ayant lieu des basses températures jusqu'à température ambiante met en évidence les configurations parallèles et antiparallèles, essentielles au fonctionnement d'une vanne de spin.

7.3 Propriétés de transport en température

Afin de sonder les propriétés de transport des vanes de spin précédentes, des mesures $I(V)$ ont été menées dans le PPMS. Des cycles de tensions ont été réalisés entre + 5 V et - 5 V. Ce balayage permet de s'assurer de la reproductibilité de chaque mesure. L'échantillon avec une électrode supérieure AlO_x/Co_D présente jusqu'à 20 V une résistance de jonction trop importante ($> 100 \text{ M}\Omega$) ne permettant pas le passage du courant, rendant impossible les mesures de transport.

Pour l'échantillon NiFe/Alq₃(45 nm)/Co_E, nous avons pu mesurer des caractéristiques $I(V)$ non linéaires (fig. 7.9), caractéristiques d'une jonction non court-circuitée. De plus, au cours du balayage en tension, la courbe aller est toujours

7.3 Propriétés de transport en température

superposée à la courbe retour, suggérant la bonne reproductibilité des mesures électriques réalisées.

Dans un premier temps, on peut constater qu'à 300 K les courbes $I(V)$ sont presque totalement symétriques par rapport à la tension appliquée sur toute la gamme de mesure (fig. 7.10). Cette symétrie peut s'expliquer par les valeurs très proches de travail de sortie des électrodes ($\phi_s^{NiFe} = 4,9$ eV ; $\phi_s^{Co} = 5,0$ eV ; voir figure 4.6). On peut en déduire que la présence éventuelle de dipôles d'interface entre chaque électrode et l'Alq₃ contribue de manière égale, donnant lieu à une barrière d'injection identique quel que soit le signe de la polarisation électrique appliquée aux bornes de la jonction.

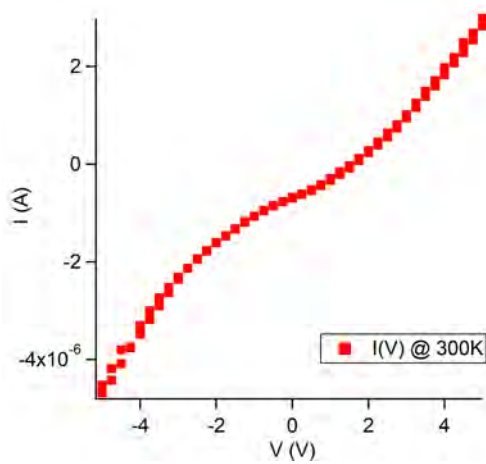


FIGURE 7.9 – Courbe $I(V)$ à 300K pour un échantillon NiFe/Alq₃ (45 nm)/Co_E.

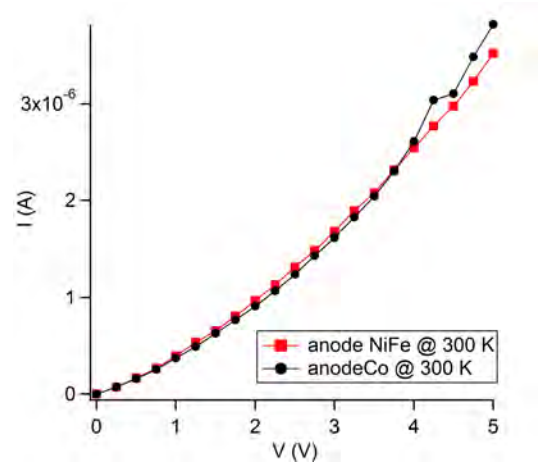


FIGURE 7.10 – Symétrie par rapport à la tension de la courbe $I(V)$ à 300K d'un échantillon NiFe/Alq₃ (45 nm)/Co_E.

Pour le même échantillon, l'évolution de ces courbes $I(V)$ a été observée lors de la décroissance de la température, de 300 K à 20 K par pas de 20 K. Quelques exemples de ces courbes sont donnés figure 7.11. On peut remarquer que l'amplitude du courant décroît de manière continue avec la température. Afin de mieux identifier cette dépendance en température, la résistance R de la jonction a été calculée pour différentes valeurs de tension et a été tracée en fonction de la température (voir figure 7.12).

On constate que pour les plus faibles tensions (3,25 V), la résistance R augmente d'un facteur 10 entre 300 K et 20 K. Pour des tensions inférieures à 3,25 V, le courant n'était plus mesurable à basse température, c'est pourquoi les mesures à plus faibles tensions n'ont pas pu être intégrées à ces courbes $R(T)$. La forte dépendance en température de la résistance, caractéristique d'un semiconducteur, est la preuve que le transport à travers la jonction ne s'effectue pas par effet tunnel à travers le film organique. Afin d'identifier l'origine de la dépendance en température de la résistance du film organique, nous avons tracé $\log(R)$ en fonction de $1/T$, $1/T^{1/2}$ et $1/T^{1/4}$, qui correspondent respectivement au modèle $R(T)$ pour un semiconducteur

inorganique, le modèle VRH de Mott à une dimension (1D) et le modèle VRH de Mott à trois dimensions (3D) (voir section 3.4.1).

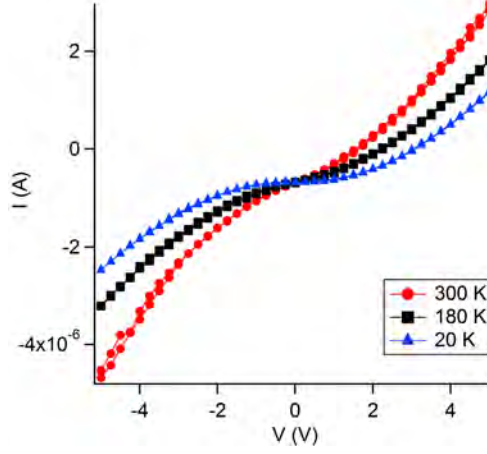


FIGURE 7.11 – Courbes $I(V)$ d'un échantillon NiFe/Alq₃ (45 nm)/Co_E à différentes températures.

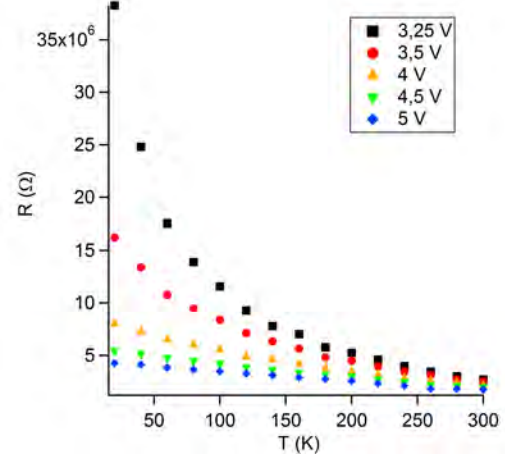


FIGURE 7.12 – Résistance à différentes tensions et températures pour un échantillon NiFe/Alq₃ (45 nm)/Co_E.

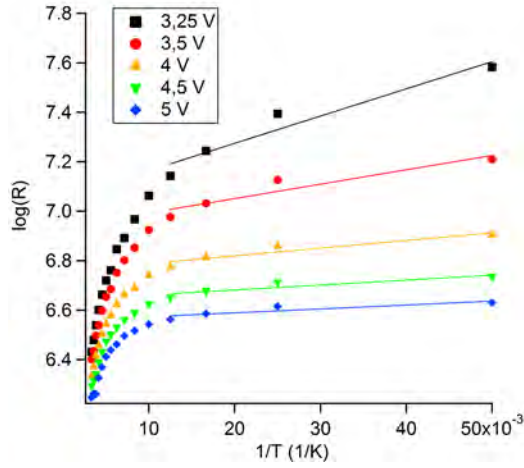


FIGURE 7.13 – Courbe $\log(R)$ en fonction de $1/T$ pour l'échantillon NiFe/Alq₃ (45 nm)/Co_E.

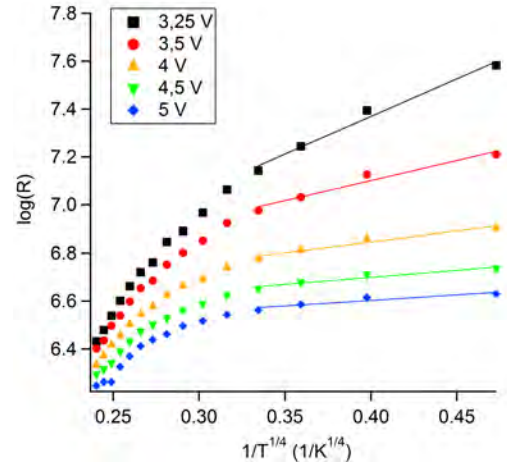


FIGURE 7.14 – Courbe $\log(R)$ en fonction de $1/T^{1/4}$ pour l'échantillon NiFe/Alq₃ (45 nm)/Co_E.

Le modèle VRH 3D ($\log(R)$ vs $1/T^{1/4}$, voir figure 7.14) est celui pour lequel une courbe de tendance linéaire semble représenter le mieux les basses températures, de 20 K à 80 K. Le modèle semiconducteur ($\log(R)$ vs $1/T$, figure 7.13) ne met pas en évidence un comportement linéaire. Le modèle VRH 1D laisse apercevoir un début de caractère linéaire à basse température qui semble cependant moins bien décrit qu'avec le modèle VRH 3D, mais ne permettant pas d'exclure une combinaison des

7.3 Propriétés de transport en température

deux phénomènes. Ces éléments révèlent une conduction à basse température s'effectuant par sauts entre états localisés à travers le film organique, excluant un transport via des bandes de conduction par analogie avec les semiconducteurs inorganiques.

Afin d'identifier les mécanismes responsables du fonctionnement électronique des vanes de spin réalisées, les différents modèles d'injection, Fowler-Nordheim (FN) et Shottky-Richardson (SR) (voir section 1.2.2), ainsi que les modèles de transport, loi de Child sans pièges (TFSCl), avec pièges profonds (TSCL) et Poole Frenkel (PF) (voir section 1.2.3), ont été comparés aux données expérimentales.

Il apparaît que quelle que soit la température, le modèle qui semble correspondre le mieux est le TSCL, dans lequel $I \propto V^\alpha$, où $\alpha = \frac{T_C}{T} + 1$. T_C correspond à la température à laquelle un piège libère au maximum ses charges (voir section 1.2.3). Ici le T_C n'est pas représentatif d'un seul piège mais caractérise l'ensemble des pièges du matériau, ce qui rend son interprétation difficile. Ce modèle met en évidence que le fonctionnement électronique de l'échantillon est limité par le transport dans la couche organique, et pas par les phénomènes d'injection. Les valeurs obtenues pour α à différentes températures ainsi que les valeurs de T_C qui en sont déduites sont reportées dans le tableau 7.1.

TABLE 7.1 – Valeurs de la puissance α et du paramètre T_C du modèle TSCL à différentes températures pour l'échantillon NiFe/Alq₃ (45 nm)/Co_E.

T (K)	α	T_C (K)
300	1,47	141
200	1,56	112
100	1,77	77
40	2,02	41

On peut remarquer qu'à 40 K, la puissance α du modèle prend une valeur très proche de 2, correspondant ainsi au modèle TFSCl. Ceci signifie qu'à 40 K, la loi de Child sans piège décrit bien le transport dans l'échantillon, révélant un transport limité par les charges d'espace en l'absence de pièges, ou en présence de pièges gelés dans le film organique. Au delà de 40 K, la puissance du modèle diminue. Les valeurs de α inférieures à 2 peuvent provenir de l'existence "non visible" d'une distribution exponentielle d'énergie des pièges, ce qui se traduit par une décroissance de $h(E)$ (voir section 1.2.3) plus rapide que la croissance du facteur de Boltzmann à l'approche des niveaux profonds [51]. L'augmentation de T_C avec la température suggère le dépiégeage ou l'activation progressive des pièges.

La limitation du courant par les charges d'espace dans cet échantillon révèle le faible effet de l'injection par rapport au transport dans le volume du film d'Alq₃. En effet, la barrière d'injection est faible entre la HOMO de l'Alq₃ et le niveau de Fermi des électrodes de NiFe et Co (de l'ordre de 1 eV). Ainsi, en présence de dipôles

réduisant généralement cette barrière d'environ 1 eV [125], il apparait que l'injection des trous est très favorable dans la structure NiFe/Alq₃/Co. L'injection d'électrons est beaucoup moins probable car la barrière d'injection pour les électrons prend des valeurs comprises entre 2 et 3,5 eV selon la quantité de dipôles considérés. Comme Bader *et al.* l'ont exprimé [152], ceci pose très sérieusement la question de la nature des porteurs de charge dans l'Alq₃.

L'absence de magnétorésistance dans nos échantillons à base d'Alq₃ permet d'exclure tout effet OMAR. En outre, la mobilité des trous étant inférieure à celle des électrons d'un facteur 100, cela réduit considérablement la durée de vie du spin dans le film organique. De plus, en considérant la longueur de diffusion de spin de l'électron (11,2 nm) et du trou (60 nm) dans l'Alq₃ [139], et en utilisant le modèle de Jullière modifié (voir section 3.4.3), on peut s'attendre dans le cas idéal à 0,4 % de MR pour les électrons et 11,2 % pour les trous. L'absence de polarisation en spin du courant peut donc être attribuée soit au transport d'électrons qui ne peut donner lieu à plus de 0,4 % de MR, soit au transport de trous. Dans ce dernier cas, la présence de centres diffuseurs (pièges, défauts), d'agitation thermique, ou d'une barrière d'énergie à l'interface FM/Alq₃ peuvent entraîner une relaxation de spin plus importante, qui serait donc responsable de l'absence de MR dans nos échantillons. De plus, la forte tension nécessaire (> 3 V) à l'apparition d'un courant à basse température dans ces vanes de spin peut être un signe de la présence d'une barrière d'injection dépendante de la température (barrière Shottky), dont les effets seraient masqués par le transport. Ce type de barrière est connu pour ne pas être dépendant du spin, ce qui pourrait entraîner une perte de la polarisation en spin du courant à l'interface FM/Alq₃ et ainsi expliquer l'absence de MR dans nos échantillons.

Le cas de l'Alq₃ pose la question de la nature des porteurs de charges injectés via des électrodes ferromagnétiques aux travaux de sortie généralement situés proche de 5 eV. Cet OSC présentant une très faible mobilité de trous, la détermination de la durée de vie du spin dans ce matériau doit donc être réalisée en prenant en compte la nature du porteur considéré. La détermination de la LUMO semble aussi donner lieu à des confusions : le gap optique est souvent utilisé pour déduire la position de la LUMO, donnant des valeurs variables dans la littérature. Ceci contribue à rendre peu claire la position de la LUMO de l'Alq₃. Pour finir, si l'on considère que les électrons sont les porteurs de charges majoritaires dans ces vanes de spin, leur faible λ_s entraîne une chute de la MR pour des épaisseurs de film organiques supérieures à 30 nm, épaisseur minimale pour un film organique espaceur dans une OSV. Pour des épaisseurs de film organique inférieures, les effets tunnel peuvent apparaître, conduisant à un fonctionnement électronique différent dans les échantillons.

Au regard de ces résultats, il paraît pertinent de s'intéresser à un matériau organique ambipolaire (transportant aussi bien les électrons que les trous) dans les mêmes structures NiFe/OSV/Co. Dans la section suivante, nous allons donc présenter l'étude de vanes de spin utilisant le tétraéthyl pérylène 3, 4, 9, 10 - tétracarboxylate (PTCTE), un OSC ambipolaire luminescent non commercial.

8 Étude de vannes de spin à base de PTCTE

L'étude de l' Alq_3 soulève la question de la nature des porteurs contribuant au courant et à la magnéto-résistance dans les vannes de spin qui en sont constituées. Dans cette section nous allons étudier des vannes de spin utilisant un matériau organique ambipolaire : le PTCTE (décrit section 4.2). Cette molécule non commerciale possède un gap optique plus faible que l' Alq_3 . Si l'on considère que la valeur maximale de l'énergie de liaison des excitons est au plus de 0,5 eV, la LUMO du PTCTE est plus proche que celle de l' Alq_3 des niveaux de Fermi des électrodes FM. Ceci réduit considérablement la barrière d'injection pour les électrons dans les structures NiFe/PTCTE/Co et devrait contribuer à un transport électronique de trous et d'électrons dans le matériau organique.

D'une manière similaire à ce qui a été décrit dans la section précédente, la totalité des échantillons NiFe/PTCTE/Co_D dont l'électrode de cobalt a été réalisée par pulvérisation cathodique directe présentaient des court-circuits, rendant toute mesure électrique impossible. Les mêmes solutions que celles utilisées dans les OSVs à base d' Alq_3 ont été appliquées, à savoir l'insertion d'une barrière d'alumine AlO_x entre le film organique et l'électrode supérieure de cobalt, ou alors le dépôt de cette dernière électrode par évaporation au canon à électron.

Les mesures électriques n'ont pu être réalisées pour aucun des échantillons produits car leur résistance de jonction était trop importante.

Une dernière solution a donc été employée : il s'agit de la fabrication de l'électrode de cobalt par pulvérisation cathodique indirecte avec échantillon retourné par rapport au plasma (Co_R, voir section 5.2.5). Les propriétés morphologiques de surface et de structure seront dans un premier temps présentées afin de vérifier la qualité des échantillons fabriqués. Puis suivront les mesures magnétiques et celles de transport, décrivant le fonctionnement des vannes de spin réalisées.

8.1 Propriétés morphologiques de surface

Nous avons déjà pu constater via des mesures AFM que le film de NiFe présentait une faible rugosité de surface, permettant de s'assurer de la qualité de l'interface NiFe/PTCTE (fig. 7.1).

Puis, la surface du même échantillon a été observée par AFM, après la croissance

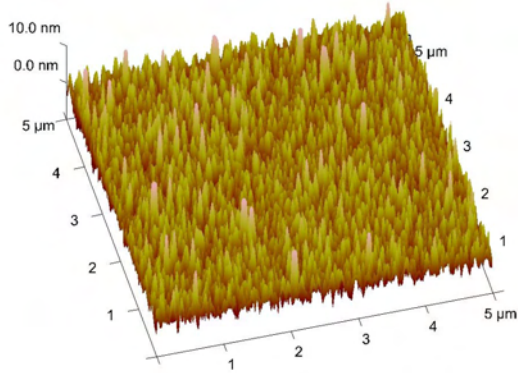


FIGURE 8.1 – AFM NiFe/PTCTE
(rms = 2,14 nm).

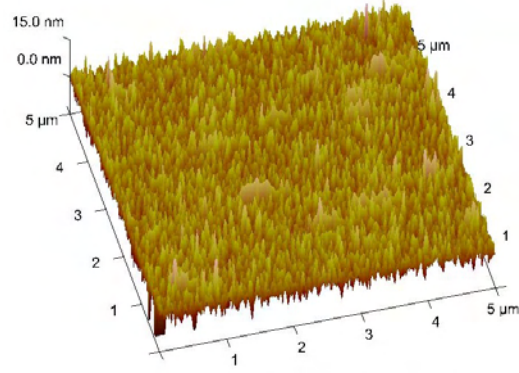


FIGURE 8.2 – AFM
NiFe/PTCTE/Co_R (rms = 2,49 nm).

du film organique sur NiFe, puis après la croissance de Co_R sur PTCTE (fig. 8.1 et 8.2). Pour une surface de scan de $5 \times 5 \mu m^2$, on mesure une rugosité rms de 2,14 nm pour le film de PTCTE sur NiFe, et 2,49 pour le film de Co_R sur PTCTE. Malgré cette légère augmentation de la rugosité, due à la mauvaise cristallisation, voire le caractère amorphe du Co_R, on constate que la croissance de l'électrode se fait de manière conforme au film organique. Les surfaces observées présentent une bonne homogénéité et régularité, preuve de la bonne qualité morphologique des structures réalisées.

Cependant, l'étude AFM seule ne donne que des informations sur la topologie des surfaces mesurées localement. Pour sonder en profondeur les structures réalisées, nous allons dans la section suivante nous intéresser aux spectres de photoluminescence des films organiques, à l'analyse chimique des structures par STEM-EELS, et à la distribution de courant à la surface des empilements de films par Tunnelling AFM.

8.2 Caractérisation structurale des vannes de spin

8.2.1 Photoluminescence du PTCTE

Comme il a été évoqué dans la section 5.3, la vitesse de croissance des films de PTCTE peut varier d'un échantillon à l'autre. Afin d'évaluer l'effet de cette vitesse de croissance, l'étude des spectres de photoluminescence (PL) a été menée pour deux films de PTCTE évaporés sur substrat de verre, sans électrodes, et pour deux vitesses de croissance différentes : 0,5 Å/s (film A) et 10 Å/s (film B). Tels qu'en témoignent les spectres de photoluminescence obtenus à faible intensité et à température ambiante (voir fig. 8.3), la réponse pour les deux échantillons est différente.

Les courbes de PL ont nécessité trois pics gaussiens pour pouvoir correctement ajuster la courbe de tendance par rapport aux données expérimentales. Deux pics, centrés à 620 nm (pic 2) et 660 nm (pic 3) sont prépondérants dans les spectres :

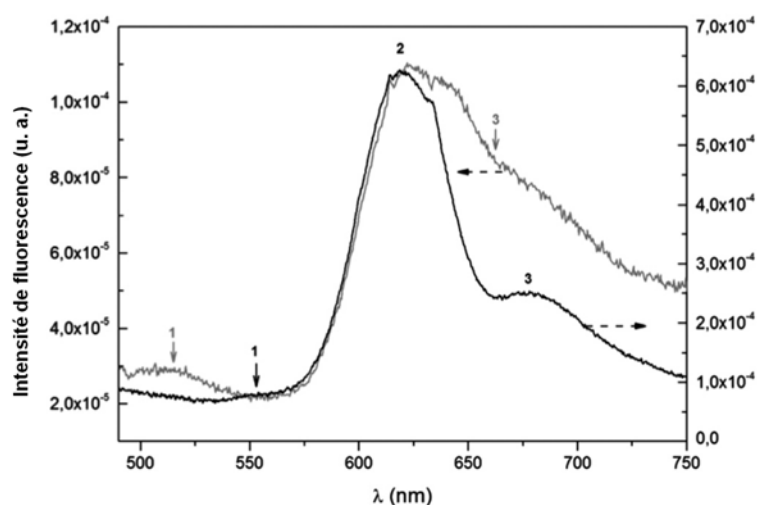


FIGURE 8.3 – Spectres de photoluminescence de films de PTCTE déposés sur verre à deux vitesses de croissance différentes : 0,5 Å/s (en noir) et 10 Å/s (en gris) [212].

la longueur d'onde de ces pics varie peu en fonction de la vitesse de croissance. Cependant, pour le film B, le pic 2 présente une réduction significative de son intensité par rapport au film A.

Les spectres possèdent en outre un épaulement, situé à 553 nm pour le film A et à 512 nm pour le film B (noté pic 1 dans fig. 8.3). Ces résultats ont été reproduits pour de plus grandes durées d'exposition au faisceau laser et ne révèlent aucune influence de cette durée d'exposition sur les spectres de PL. Ils mettent cependant en évidence que des variations de la vitesse de croissance du PTCTE influencent fortement ses propriétés de fluorescence et modifient de fait ses propriétés électroniques et de transport, comme cela a déjà été relevé dans l'Alq₃ [213]. La vitesse de croissance jouant un rôle important dans les propriétés électroniques du PTCTE, le contrôle et la reproductibilité de cette vitesse sont des enjeux importants de la croissance du film organique.

Les valeurs des vitesses de dépôt que nous avons utilisées sont présentées dans le tableau 5.2, donnant une moyenne de $1,64 \pm 0,54$ Å/s. Cette faible dispersion de la vitesse permet d'avancer que les conditions de croissance ne devraient pas donner une forte modification des propriétés de fluorescence et électroniques des films de PTCTE réalisés, s'assurant ainsi de la reproductibilité de ces films à chaque dépôt.

8.2.2 Analyse de la distribution de courant dans les jonctions

Malgré la bonne qualité des films organiques et l'emploi d'une technique de croissance de cobalt moins agressive (pulvérisation cathodique indirecte Co_R), on constate la présence de nombreux courts-circuits. Une étude par Tunnelling AFM (TUNA, voir section 6.4.2) a donc été menée. Elle donne une information sur la

distribution de courant à la surface des jonctions NiFe/PTCTE/Co_R et permet de vérifier que la technique de pulvérisation cathodique indirecte (Co_R) est préférable à la technique directe (Co_D).

La figure 8.4 présente pour un échantillon NiFe/PTCTE/Co_D et NiFe/PTCTE/Co_R pour une épaisseur de 100 nm de PTCTE, la comparaison entre image AFM et distribution de courant TUNA pour une tension appliquée de 1 V.

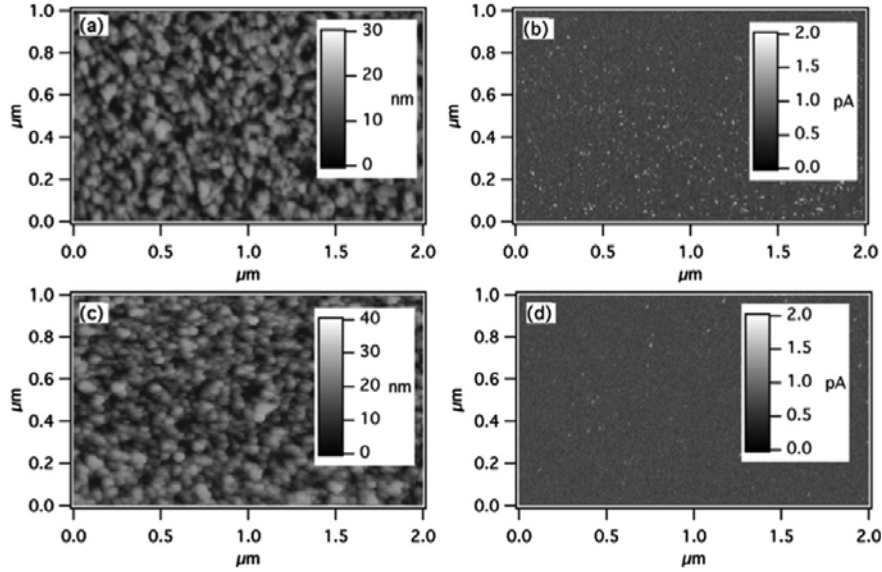


FIGURE 8.4 – Image AFM et distribution de courant TUNA pour un échantillon Si/NiFe/PTCTE (100 nm)/Co/Al, avec dépôt Co direct [(a) et (b)] et indirect [(c) et (d)]. L'image TUNA a été obtenue pour 1 V [212].

Les propriétés de surface mesurées par AFM sont similaires pour l'électrode Co_D et Co_R. Les images TUNA à 1 V présentent des points clairs, correspondant à des points chauds où le passage du courant se fait préférentiellement par rapport au reste de la surface. Dans le cas de l'électrode Co_R, la distribution de courant est plus homogène et présente moins de points chauds que pour l'électrode Co_D. Ceci met en évidence la plus faible pénétration des atomes de Co dans le film organique pour la méthode de métallisation indirecte. De plus, la tension de claquage de ces échantillons a été relevée à 2 V pour Co_D et 5 V pour Co_R. Ce dernier point met en évidence la meilleure robustesse des échantillons possédant une électrode Co_R.

On peut donc conclure que la méthode de croissance indirecte de cobalt améliore le fonctionnement électrique des jonctions réalisées en permettant une croissance du film de Co moins agressive pour le film organique que la méthode directe.

8.2.3 Analyse chimique et structurale STEM-EELS

Malgré la croissance indirecte du cobalt, de nombreux court-circuits ont été constatés dans nos échantillons, ainsi que la présence de points chauds relevés

8.2 Caractérisation structurale des vannes de spin

en TUNA. Afin de comprendre l'origine de ces phénomènes, une étude chimique en profondeur de la structure a été réalisée par STEM-EELS, les cross sections ayant été préparées par usinage mécanique, sans cryoFIB (voir section 6.2.1). La figure 8.5 présente une image de microscopie électronique d'une coupe de la jonction NiFe/PTCTE/Co_R, à laquelle sont associés des spectres EELS pour différents points de l'image.

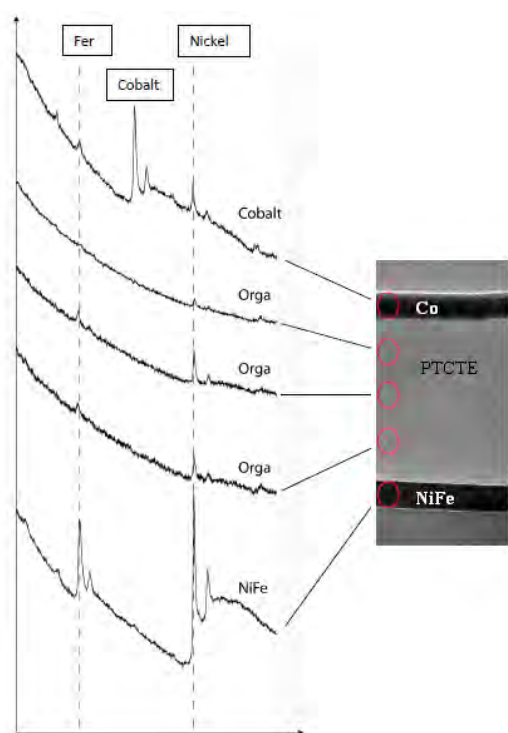


FIGURE 8.5 – Spectres EELS associés à une image TEM pour un échantillon NiFe/ PTCTE/Co_R.

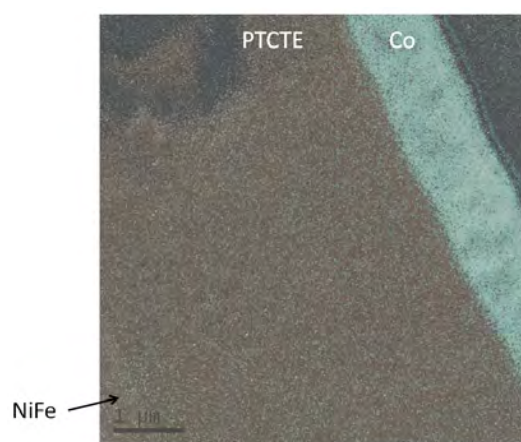


FIGURE 8.6 – Image EFTEM de l'échantillon NiFe/PTCTE/Co_R. Couleurs : Co (bleu) et NiFe (rouge).

On peut remarquer dans un premier temps que l'image TEM présente des films bien définis, preuve de la bonne qualité structurale et morphologique des électrodes et du film organique. L'analyse EELS met en évidence le spectre caractéristique du cobalt dans le film supérieur uniquement, preuve de la bonne stabilité de cette électrode. Le film organique est repéré par sa meilleure transparence au flux d'électrons. Cependant, bien que les spectres du fer et du nickel soient présents dans l'électrode inférieure de NiFe, leur trace subsiste dans le film organique et également dans l'électrode supérieure de Co.

Cette présence d'atomes Ni et Fe dans le PTCTE a été confirmée par une analyse d'images de microscopie électronique en transmission à filtrage d'énergie (EFTEM). Cette technique permet une analyse chimique complémentaire au STEM-EELS. Sur l'image présentée en figure 8.6, la présence d'atomes de Co est repérée par la couleur bleue, et la présence de NiFe par la couleur rouge. On constate, à l'instar de l'étude STEM-EELS, la présence d'atomes Ni et Fe depuis l'électrode NiFe jusqu'au film de

Co.

La présence de NiFe dans la couche de PTCTE pourrait être à l'origine des court-circuits et de l'inhomogénéité de la distribution de courant dans les jonctions. Cependant, cela vient contredire les hypothèses formulées précédemment, qui placent la technique de fabrication de l'électrode de Co comme responsable des court-circuits. En outre, comme le NiFe est l'électrode inférieure, cette pénétration d'atomes ne peut pas avoir pour cause la méthode de croissance de cette électrode. Il pourrait s'agir d'une diffusion des atomes Ni et Fe dans le matériau organique causée par l'affinité chimique entre les molécules et ces atomes métalliques. Une autre possibilité évoquée est la technique de préparation des couches minces pour la microscopie, mettant en jeu un usinage mécanique au tripode, pouvant être responsable de la dissémination d'atomes Ni et Fe dans le film organique. Ceci expliquerait la présence suspecte de ces atomes dans l'électrode de Co.

Aucune des deux pistes précédentes ne peut pour l'instant être privilégiée. Une étude plus approfondie par STEM-EELS avec une préparation au cryo-FIB permettrait d'obtenir plus d'informations concernant cette diffusion d'atomes de NiFe dans la couche organique.

8.3 Comportement magnétique des vannes de spin NiFe/PTCTE/Co

De nombreux échantillons présentent des court-circuits, c'est pourquoi nous avons souhaité vérifier que les éventuels canaux filamenteux de Co ou de NiFe n'étaient pas responsables d'un couplage magnétique entre les électrodes ferromagnétiques. Nous avons donc, pour différentes épaisseurs de PTCTE, étudié les cycles d'hystérésis $M(H)$ de jonctions NiFe/PTCTE/Co_R à l'aide de mesures VSM à 300 K (fig. 8.7).

On peut remarquer figure 8.7 que les cycles $M(H)$ présentent toujours un comportement vanne de spin à 300 K, quelle que soit l'épaisseur du film organique entre 200 nm et 20 nm. Cela signifie que même les échantillons ayant une faible épaisseur de PTCTE auront une configuration magnétique parallèle et antiparallèle. On constate cependant un léger élargissement du cycle du cobalt quand l'épaisseur de PTCTE décroît. Cet élargissement peut provenir du caractère peu cristallin du Co, qui varierait selon le film de PTCTE sur lequel il est déposé. Il peut aussi avoir pour origine l'apparition d'un couplage d'échange ferromagnétique entre les électrodes NiFe et Co quand l'épaisseur du film organique les séparant devient très petite (quelques nanomètres). L'éventuelle pénétration d'atomes ferromagnétiques dans le film organique pourrait prolonger ce phénomène, réduisant l'épaisseur effective de PTCTE.

Pour discriminer les deux solutions, deux études peuvent être envisagées. La première est d'étudier l'influence de la qualité du film de PTCTE (rugosité de surface, épaisseur, vitesse de croissance) sur le cycle d'hystérésis $M(H)$ pour des empilements PTCTE/Co. De plus, l'étude de cycles magnétiques mineurs sur les

8.3 Comportement magnétique des vannes de spin NiFe/PTCTE/Co

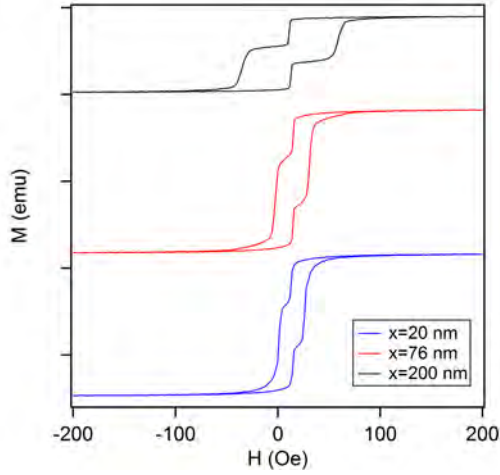


FIGURE 8.7 – Cycles VSM à 300 K de NiFe/PTCTE(x nm)/Co_R pour différentes épaisseurs x de PTCTE.

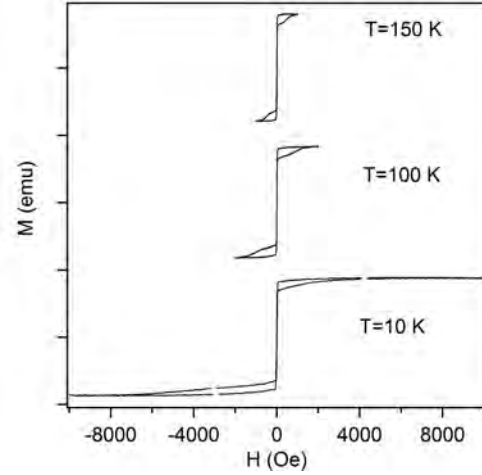


FIGURE 8.8 – Cycles VSM de l'échantillon NiFe/PTCTE(200 nm)/Co_R à différentes températures.

jonctions NiFe/PTCTE/Co doit permettre de vérifier la présence ou non du couplage d'échange entre NiFe et Co. Pour réaliser ces cycles, un balayage en champ magnétique entre $-H_c^{NiFe}$ et un fort champ positif, puis retour à $-H_c^{NiFe}$, doit être réalisé. De cette manière, seul le cycle d'hystérésis du NiFe, matériau au plus petit champ coercitif, est mis en évidence. Si ce cycle apparaît plus large que ce qu'il n'est quand il est mesuré pour un film de NiFe seul, c'est que l'existence d'un couplage d'échange entre NiFe et Co a tendance à renforcer le champ coercitif des deux films magnétiques.

Concernant l'influence de la température sur les propriétés magnétiques des jonctions, l'étude des cycles $M(H)$ d'un échantillon NiFe/PTCTE(200 nm)/Co_R a été menée pour différentes températures (fig. 8.8). À l'instar de ce qui a été noté dans les jonctions NiFe/Alq₃/Co dans la section 7.2, le cycle magnétique s'élargit fortement avec la diminution de la température. Cet élargissement est bien plus important pour l'électrode Co_R que pour l'électrode Co_E ou AlO_x/Co_D. On peut effectivement noter un champ coercitif négatif du Co_R avoisinant les - 5 kOe à 10 K, et un champ coercitif positif se situant aux alentours de + 2 kOe. Cette forte augmentation du champ coercitif est révélatrice d'un Co_R très peu cristallin, amorphe et présentant peu d'ordre magnétique.

Ces mesures ont permis de vérifier que les structures NiFe/PTCTE/Co_R possèdent bien un caractère magnétique vanne de spin quelle que soit l'épaisseur de PTCTE ou la température considérée. Cependant, l'influence de l'épaisseur du film organique et de la température est à prendre en considération lors de l'étude des propriétés de magnéto-transport de ces échantillons.

8.4 Propriétés de transport

8.4.1 Caractéristiques $I(V)$

En premier lieu, les caractéristiques $I(V)$ d'un échantillon NiFe/PTCTE(300 nm)/Co_R ont été étudiées. Ces courbes $I(V)$ réportées figure 8.9 pour différentes températures montrent un caractère non linéaire du courant en fonction de la tension. Ce caractère persiste de 10 K jusqu'à 250 K et révèle que l'échantillon n'est pas court-circuité.

L'analyse de ces courbes à l'aide des modèles d'injection et de transport met en évidence que le modèle qui décrit le mieux le fonctionnement des échantillons correspond à un comportement en courant limité par les charges d'espace de type TSCL où l'on a $I \propto V^\alpha$. Cette analyse ne permet pas d'exclure la présence d'autres mécanismes limitant le courant dans nos composants telles que les éventuelles limites liées à l'injection, masquées par les phénomènes de transport ou intervenant trop peu.

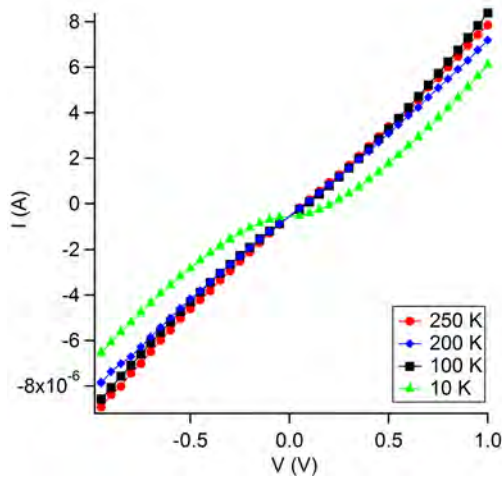


FIGURE 8.9 – $I(V)$ de l'échantillon NiFe/PTCTE(300 nm)/Co_R à différentes températures.

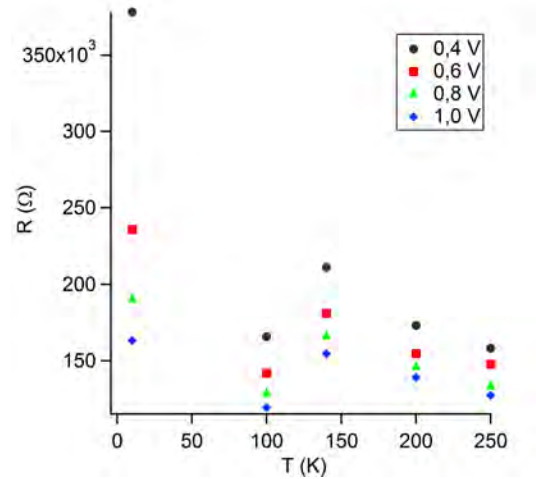


FIGURE 8.10 – $R(T)$ de l'échantillon NiFe/PTCTE(300 nm)/Co_R à différentes tensions.

L'analyse des courbes de tendance utilisant le modèle TSCL donne des puissances α , présentées dans le tableau 8.1, variant de 1,43 à 10 K à 1,12 à 250 K. Ce paramètre α varie de manière peu importante lorsque la température augmente, et se rapproche de 1, valeur caractéristique d'un régime ohmique.

Pour les plus hautes tensions, la courbe $I(V)$ à 100 K possède des valeurs de courants plus importantes qu'à 200 K et 250 K. Les courbes de la résistance en fonction de la température $R(T)$, pour le même échantillon, à différentes tensions appliquées sont présentées figure 8.10. Elles confirment cette réduction de la résistance à 100 K. Si l'origine de cet effet est pour l'instant difficile à déterminer, on constate que la résistance augmente quand la température diminue. Cependant, pour des tensions

8.4 Propriétés de transport

TABLE 8.1 – Valeurs de la puissance α et du paramètre T_C du modèle TSCL à différentes températures pour l'échantillon NiFe/PTCTE(300 nm)/Co_R.

T (K)	α	T_C (K)
250	1,12	29,5
200	1,08	16,6
100	1,19	19,1
10	1,43	4,3

plus élevées de 0,5 à 1 V, la résistance n'augmente que d'un facteur 1,5 à 2 entre 250 et 10 K. Il est donc délicat d'attribuer cette dépendance $R(T)$ à un caractère semi-conducteur, l'effet tunnel donnant généralement une dépendance $R(T)$ de l'ordre de 1 à 2 entre 300 K et 10 K.

Pour discriminer l'effet tunnel, nous avons vérifié que les modèles de type Shottky-Richardson et Fowler-Nordheim ne représentaient pas correctement les données expérimentales. En outre, des mesures $R(T)$ ont été menées à plus faible tension (10 mV) (fig. 8.11).

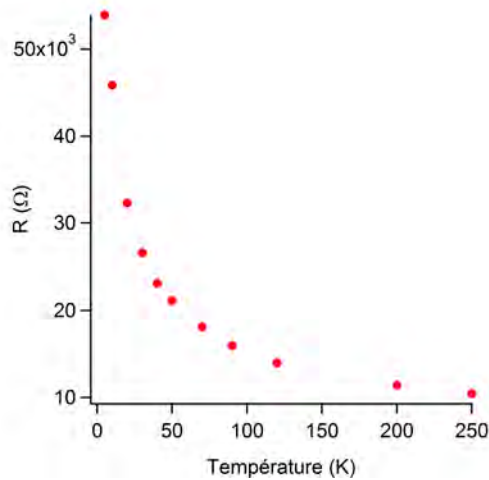


FIGURE 8.11 – Courbe $R(T)$ à 10 mV pour un échantillon NiFe/PTCTE(300 nm)/Co_R.

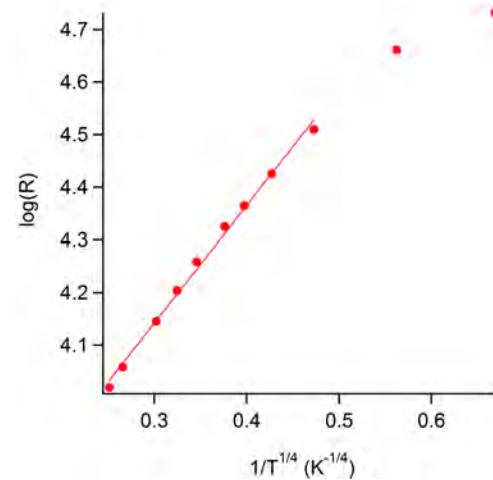


FIGURE 8.12 – $\log(R)$ vs $1/T^{1/4}$ à 10 mV pour NiFe/PTCTE(300 nm)/Co_R.

On peut remarquer que l'augmentation de la résistance à 10 mV en fonction de la température se fait de manière continue, augmentant d'un facteur 5 entre 250 K et 10 K. L'analyse de cette courbe $R(T)$ a été faite en comparant le modèle semiconducteur ($\log(R)$ vs $1/T$) et les Various Range Hopping de Mott. Le VRH 3D obtenu en traçant $\log(R)$ en fonction de $1/T^{1/4}$ est celui pour lequel la courbe donne le meilleur ajustement avec une droite pour les points compris entre 20 K

et 250 K (voir fig. 8.12). Si l'on exclut les points à 5 K et 10 K, le coefficient de corrélation linéaire R^2 atteint 0,995, ce qui indique la présence d'un autre mécanisme de transport à basse température. Pour les températures plus élevées, le VRH 3D est le modèle qui décrit le mieux le fonctionnement de l'échantillon. On en déduit que les charges participant au transport se déplacent par sauts entre états localisés à travers le film de PTCTE. Des études complémentaires en fonction de l'épaisseur du film de PTCTE sont nécessaires pour identifier les autres mécanismes régissant le transport.

8.4.2 Magnétotransport $I(H)$

Les mesures de transport sous champ magnétique ont été réalisées à l'aide du PPMS. Un balayage en champ entre ± 15 kOe a permis d'obtenir les courbes $I(H)$ présentées figure 8.13.b) et 8.13.c).

Nous avons pu obtenir pour un échantillon NiFe/PTCTE(300 nm)/Co_R jusqu'à ≈ 3 % de magnétorésistance à 5 K. L'amplitude de cette MR décroît avec la température, pour atteindre 0,5 % à 200 K 8.13.c) et disparaît au delà de 250 K.

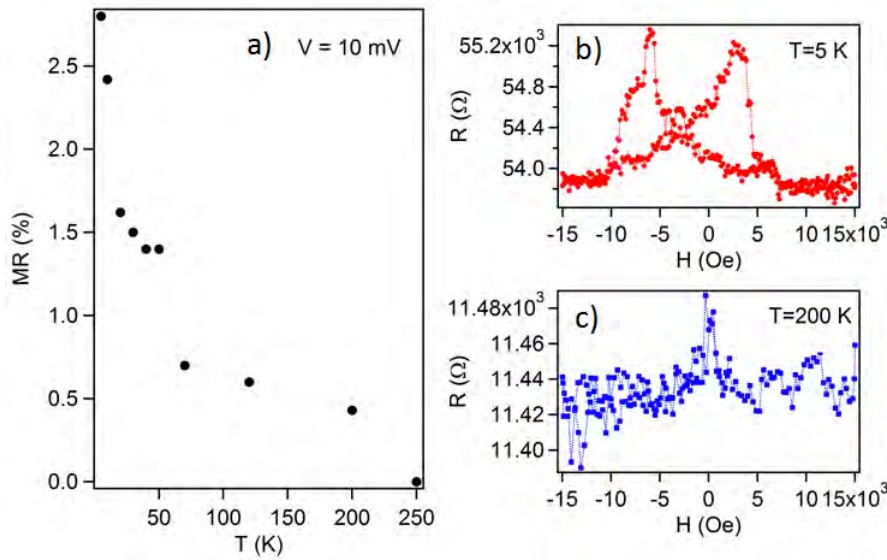


FIGURE 8.13 – Courbes de MR de NiFe/PTCTE/Co_R : a) $MR(T)$; [b) et c)] $R(H)$ à 5 K et 200 K respectivement.

Cette dépendance en température de la magnétorésistance, présentée figure 8.13 a) est caractéristique des vanes de spin organiques. Dans les OSVs utilisant le LSMO comme électrode magnétique, cette décroissance de la MR à température ambiante peut être attribuée à la perte de polarisation en spin du LSMO à 300 K (voir section 3.4.1). Cependant, dans le cas présent, les électrodes magnétiques NiFe et Co sont des métaux de transition dont la polarisation en spin se conserve bien au delà de 300 K. La décroissance de la MR peut alors être attribuée à des

8.4 Propriétés de transport

phénomènes de relaxation de spin activés par la température, pouvant avoir comme origine l'injection thermoionique, non sélective en spin, on encore l'activation de pièges jouant le rôle de centres diffuseurs pour les spins. L'analyse des courbes $I(V)$ en température révèle la présence de pièges profonds dont l'activité semble augmenter avec la température.

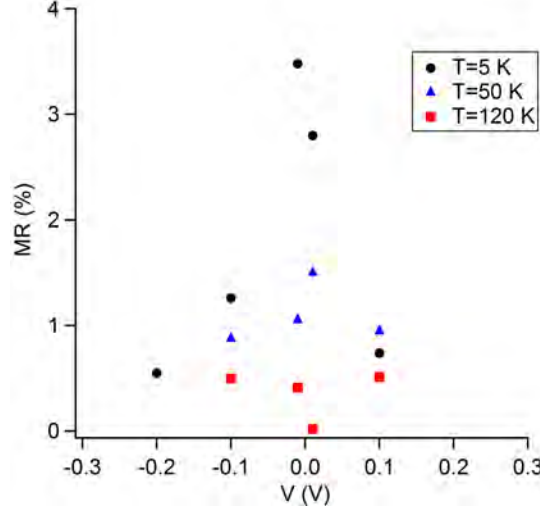


FIGURE 8.14 – $MR(V)$ pour NiFe/PTCTE/Co_R à différentes températures.

La décroissance de la magnétorésistance est aussi relevée lorsque la tension appliquée augmente, variant de 3 % pour 10 mV à 1,4 % pour 100 mV. Les points $MR(V)$ donnés en figure 8.14 montrent que cette dépendance en tension se maintient avec la température. Ce phénomène peut s'expliquer par une plus grande diffusion des électrons due à l'augmentation de la tension appliquée, rendant plus importante la probabilité que les électrons rencontrent des centres diffuseurs, comme des pièges. Les phénomènes de relaxation de spin sont alors exacerbés par le plus grand nombre de rencontres entre électrons et centres diffuseurs.

L'obtention de 3 % de magnétorésistance à 5 K dans un film de PTCTE de 300 nm d'épaisseur permet une estimation indirecte de la longueur de diffusion de spin dans le PTCTE, $\lambda_s \approx 150$ nm, en utilisant le modèle de Jullière modifié, présenté dans la section 3.4.3.

Au regard des résultats présentés dans cette section, le PTCTE, semiconducteur organique ambipolaire, présente une longueur de diffusion de spin pour les électrons dix fois plus importante que l'Alq₃ [139], ce qui le place comme un excellent candidat pour jouer le rôle de couche de transport dans des vannes de spin organiques. Cependant, la détermination de λ_s est indirecte et nécessite d'autres mesures pour en obtenir une détermination plus précise.

En outre, le PTCTE présente une mobilité de charges (électrons et trous) assez faible ($\approx 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). C'est pourquoi nous allons dans la section suivante porter notre intérêt sur le BF3, un OSC transporteur de trous possédant une mobilité de trous ($\approx 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) plus élevée que l'Alq₃ et le PTCTE.

9 Étude de vannes de spin à base de BF3

Dans les sections précédentes, nous avons présenté les résultats de l'étude de vannes de spin utilisant l' Alq_3 et le PTCTE comme couche de transport organique. La faible mobilité d'électrons dans ces matériaux ($\mu_e \approx 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) et la position de la LUMO (1,2 et 3,0 eV respectivement) plus éloignée que la HOMO (5,8 eV) du niveau de Fermi des électrodes ferromagnétiques utilisées ($E_F \approx 5 \text{ eV}$) ont posé la question du transport de trous dans ces composants.

Afin de compléter l'analyse des effets de magnéto-transport dans les vannes de spin organiques, nous avons choisi de focaliser notre attention sur le benzofurane bithiophène (BF3), un matériau organique transporteur de trous ayant une mobilité de trous assez élevée ($\mu_h \approx 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) comparée à celle d'autres semiconducteurs organiques existant.

L'étude de structures $\text{NiFe/BF}_3(\text{AlO}_x)/\text{Co}$ sera présentée d'une manière similaire aux sections précédentes.

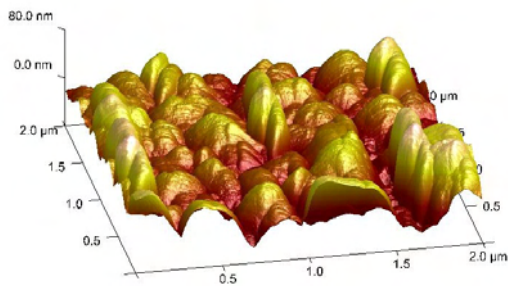


FIGURE 9.1 – Mesure AFM de $\text{NiFe/BF}_3(50 \text{ nm})/\text{Co}_C$ (rms = 22,5 nm).

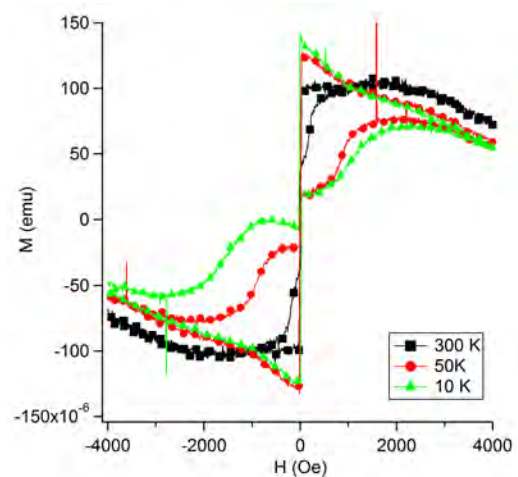


FIGURE 9.2 – Cycles VSM de $\text{NiFe/BF}_3(50 \text{ nm})/\text{Co}_C$ à différentes températures.

Afin de comparer ces structures à celles à base d' Alq_3 et de PTCTE, les électrodes supérieures AlO_x/Co_D , Co_E et Co_C ont été utilisées. Cependant, le dépôt indirect

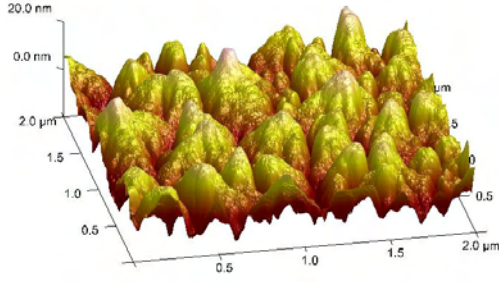


FIGURE 9.3 – Mesure AFM de NiFe/BF3(50 nm) (rms = 6,10 nm).

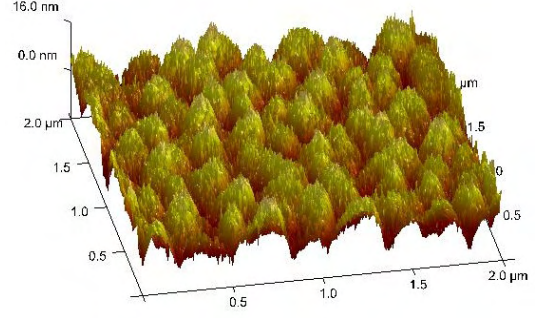


FIGURE 9.4 – Mesure AFM de NiFe/BF3/Co_E (rms = 3,88 nm).

de cobalt par pulvérisation cathodique avec cache (Co_C), permettant le dépôt *in situ* des différentes couches constituant les vanes de spin, n'a donné que des échantillons court-circuités. L'importante rugosité de surface (rms = 22,5 nm, mesurée par AFM, fig. 9.1) et le cycle magnétique du Co très ouvert avec un champ coercitif H_c proche de 2000 Oe (voir fig. 9.2) sont significatifs d'un film de cobalt de mauvaise qualité. La croissance du Co_C nécessite d'être améliorée et ne sera donc pas présentée dans cette section. Nous nous concentrerons sur des structures possédant comme électrode supérieure AlO_x/Co_D et Co_E.

9.1 Propriétés morphologiques de surface des hétérojonctions

Tout d'abord, les propriétés de morphologie de surface du film de BF3 sur NiFe ont été observées par AFM (fig. 9.3). Une rugosité rms de 6,10 nm a été relevée pour une surface de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Cette rugosité est légèrement plus importante que celle observée pour le PTCTE, et un ordre de grandeur supérieure à celle de l'Alq₃. De plus, l'arrangement des molécules planes de BF3 se fait de manière à favoriser le transport dans le plan, et ne doit donc pas être optimisé pour une configuration CPP.

Puis, sur deux films ayant subi les mêmes étapes de fabrication NiFe/BF3, nous avons déposé séparément l'électrode Co_D avec ou sans l'insertion d'une barrière d'AlO_x entre le BF3 et le cobalt. Les figures 9.5 et 9.7 donnent les mesures AFM de ces deux échantillons et révèlent une rugosité rms de 5,76 nm pour l'échantillon sans barrière d'AlO_x et 4,53 nm avec l'ajout de cette barrière. Le dépôt des deux électrodes est conforme au dépôt du film BF3 et les rugosités pour les deux électrodes sont du même ordre de grandeur, bien qu'un peu inférieures lorsqu'on ajoute une barrière d'AlO_x.

Les mesures au profilomètre optique pour les deux échantillons NiFe/BF3(50 nm)/Co_R et NiFe/BF3(50 nm)/AlO_x/Co_R sont présentées respectivement sur les figures 9.6 et 9.8. La surface de mesure de $124 \times 94 \mu\text{m}^2$ est bien plus représentative

9.1 Propriétés morphologiques de surface des hétérojonctions

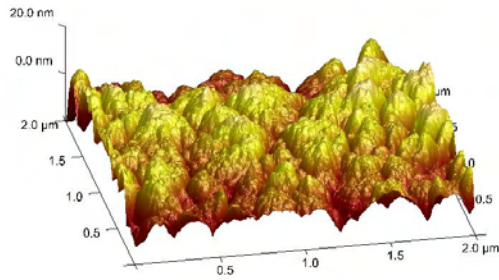


FIGURE 9.5 – Mesure AFM de NiFe/BF3(50 nm)/Co_D (rms = 5,76 nm).

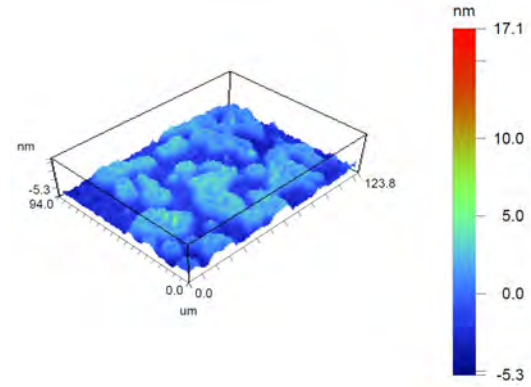


FIGURE 9.6 – Mesure au profilomètre optique de NiFe/BF3(50 nm)/Co_D (rms = 1,93 nm).

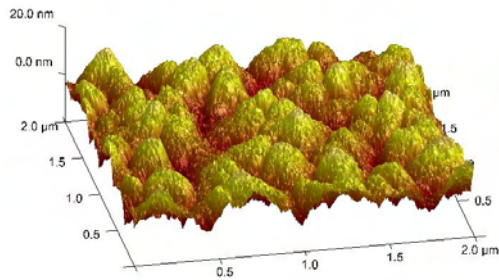


FIGURE 9.7 – Mesure AFM de NiFe/BF3(50 nm)/AlO_x/Co_D (rms = 4,53 nm).

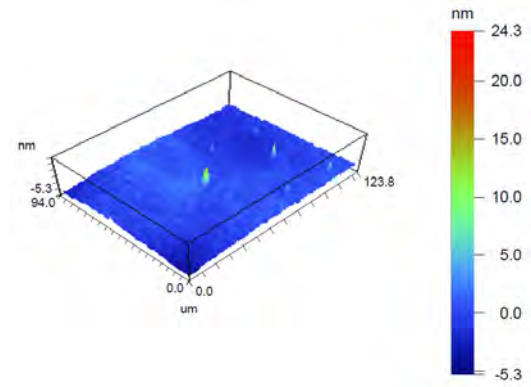


FIGURE 9.8 – Mesure au profilomètre optique de NiFe/BF3(50 nm)/AlO_x/Co_D (rms = 1,11 nm).

de la taille de la zone active des échantillons ($200 \times 200 \mu m^2$) et permet d'obtenir une information complémentaire aux mesures AFM sur la qualité de surface des jonctions. Ces images révèlent que la rugosité est plus importante sans l'ajout d'une barrière d'AlO_x. En outre, sans cette barrière, on note la présence de cloques sur la surface de Co pouvant s'expliquer par l'endommagement du film organique lors de la croissance par pulvérisation cathodique directe du cobalt sur le BF3. L'ajout de la barrière d'AlO_x réduisant la rugosité de surface permet également d'éviter la formation de ces cloques, rendant la surface plus homogène sur toute l'aire de la zone active des échantillons, et améliore ainsi la qualité des interfaces entre BF3 et Co.

Le dépôt de l'électrode supérieure de cobalt a aussi été réalisé par évaporation au canon à électrons (Co_E). Les mesures AFM mettent en évidence une rugosité valant 3,88 nm (fig. 9.4), légèrement inférieure à celle obtenue avec la solution AlO_x/Co_D

(rms = 4,53 nm), mais restant du même ordre de grandeur. Du point de vue morphologique, les deux techniques sont donc équivalentes et donnent pour l'instant de meilleures propriétés de surface que les autres solutions envisagées (Co_D et Co_C), nous permettant de supposer une croissance d'une interface de bonne qualité entre le film organique de BF3 et l'électrode supérieure de cobalt.

9.2 Comportement magnétique des vanes de spin

Les cycles d'hysteresis $M(H)$ ont été réalisés à l'aide d'un VSM à 300, 50 et 10 K pour les deux échantillons $\text{NiFe/BF3(50 nm)/AlO}_x/\text{Co}_D$ et $\text{NiFe/BF3(50 nm)/Co}_E$ (fig. 9.9 et 9.10).

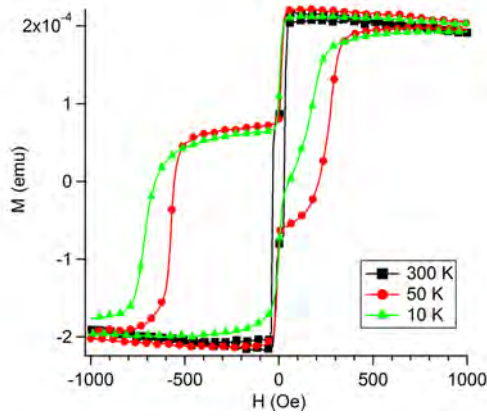


FIGURE 9.9 – Cycles VSM de $\text{NiFe/BF3(50 nm)/AlO}_x/\text{Co}_D$ à différentes températures.

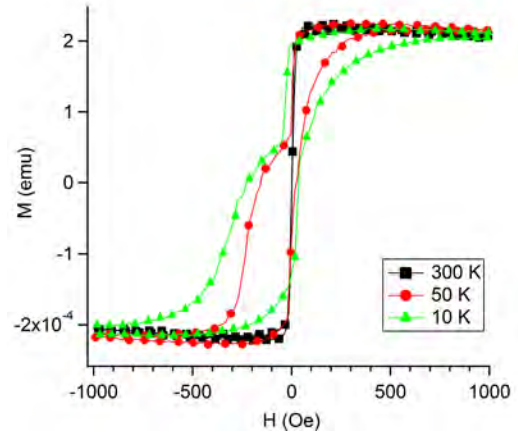


FIGURE 9.10 – Cycles VSM de $\text{NiFe/BF3(50 nm)/Co}_E$ à différentes températures.

Le comportement vanne de spin avec une configuration parallèle et antiparallèle de l'aimantation des électrodes magnétiques, découplées l'une de l'autre, est présent pour les deux échantillons. D'une manière similaire à ce qui a été présenté dans la section 7, les cycles $M(H)$ s'élargissent lorsque la température diminue, phénomène plus important pour les champs magnétiques négatifs que pour les champs magnétiques positifs dû à la formation d'une couche CoO par oxydation du cobalt lors de son passage à l'air. Ce phénomène est également amplifié dans le cas de l'utilisation d'une barrière AlO_x/Co_D . Ceci peut être expliqué par l'oxydation supplémentaire du cobalt au contact de la barrière d'alumine.

L'élargissement du cycle d'hystérésis magnétique, ne dépassant pas les 1000 Oe, sera pris en compte dans le choix de la plage de mesure de transport sous champ magnétique.

9.3 Propriétés de transport

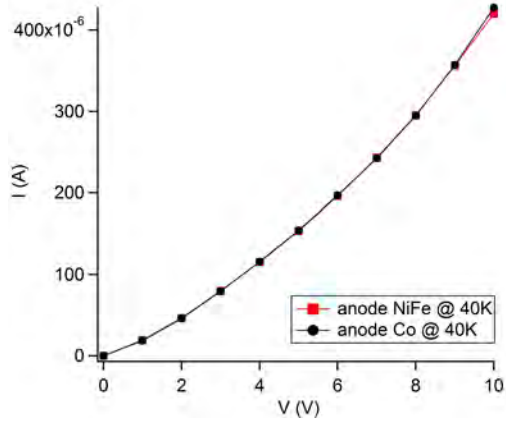


FIGURE 9.11 – Courbe $I(V)$ à 40 K pour NiFe/BF3(50 nm)/AlO_x/Co_D.

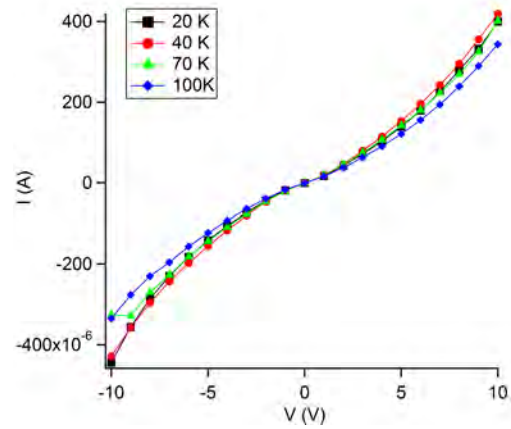


FIGURE 9.12 – Courbes $I(V)$ de NiFe/BF3(50 nm)/AlO_x/Co_D à différentes températures.

9.3 Propriétés de transport

9.3.1 Caractéristiques $I(V)$

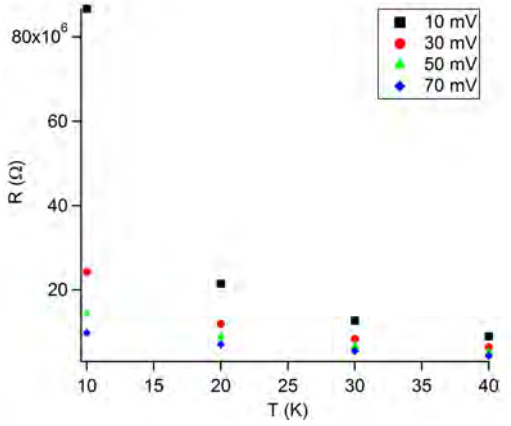
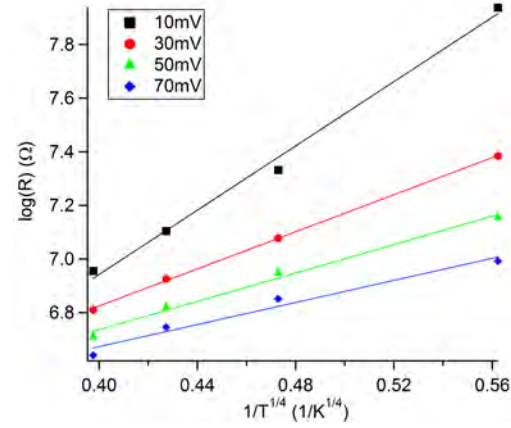
Pour commencer, nous allons nous intéresser aux propriétés de transport d'un échantillon NiFe/BF3(50 nm)/AlO_x/Co_D. Les caractéristiques $I(V)$ révèlent un comportement non linéaire parfaitement symétrique en fonction de la tension appliquée (voir fig. 9.11 pour un exemple à 40 K). On peut expliquer cette symétrie par les valeurs très proches de travail de sortie du NiFe et du Co, en prenant en compte la même quantité, supposée faible, de dipôles électriques aux interfaces NiFe/BF3 et BF3/AlO_x/Co_D (voir section 1.2.2).

Ce comportement non linéaire est présent de 20 K à 100 K, mettant en évidence l'augmentation de la résistance quand la température diminue (fig. 9.12). La faible durée de vie de l'échantillon n'a pas permis d'obtenir des mesures de courant pour des températures plus élevées. Afin d'analyser cette dépendance en température, nous avons tracé les courbes $R(T)$ pour différentes tensions (fig. 9.13).

Pour les plus faibles tensions (10 mV) on peut noter une augmentation importante (d'un facteur 10) de la résistance entre 40 K et 10 K, traduisant un caractère semiconducteur. En traçant $\log(R)$ en fonction de $1/T$, $1/T^{1/2}$ et $1/T^{1/4}$, nous avons obtenu pour ces basses températures le meilleur ajustement avec les points expérimentaux, quelle que soit la tension appliquée pour le modèle VRH 3D de Mott (en $1/T^{1/4}$) (fig. 9.14).

Bien que des mesures plus détaillées sur une plus grande gamme de température soient nécessaires pour pouvoir conclure sur le comportement électrique de cet échantillon, on peut pour l'instant suspecter qu'à basse température, les charges se déplacent par sauts tunnel entre états localisés à travers la couche organique, appelé le *multiple step tunnelling*.

L'analyse des courbes $I(V)$ a été faite en utilisant les différents modèles d'injec-


 FIGURE 9.13 – Courbes $R(T)$ pour NiFe/BF3(50 nm)/AlO_x/Co_D.

 FIGURE 9.14 – Courbes $\log(R)$ vs $1/T^{1/4}$ pour NiFe/BF3(50 nm)/AlO_x/Co_D.

tion et de transport présentés dans la section 1. Nous avons constaté que le modèle prépondérant suivi par les courbes $I(V)$ est de type TSCL où $I \propto V^\alpha$. Celui-ci met en évidence un comportement limité par les charges d'espace dans le volume du matériau organique. Le tableau 9.1 donne les paramètres α , et T_C pour les différentes températures auxquelles ont été analysées les courbes $I(V)$.

Le paramètre α varie peu en fonction de la température. Ce phénomène traduit la faible variation de résistance avec la température pour des tensions supérieures à 50 mV (constaté figure 9.13). Ceci peut révéler une différence de régime de conduction en fonction de la tension appliquée, régimes qui n'ont pour l'instant pas été identifiés. On note toutefois que même jusqu'à 20 K, α reste éloigné de 2, suggérant une activation des pièges profonds même à basse température.

 TABLE 9.1 – Valeurs de la puissance α et du paramètre T_C du modèle TSCL à différentes températures pour l'échantillon NiFe/BF3(50 nm)/AlO_x/Co_D.

T (K)	α	T_C (K)
100	1,46	46
70	1,45	31
40	1,42	17
20	1,48	9,5

La faible durée de vie des échantillons possédant une barrière AlO_x nous a fait nous questionner sur l'influence de cette barrière sur la stabilité de nos échantillons. Un second type d'échantillon a donc été fabriqué et mesuré, remplaçant l'électrode AlO_x/Co_D par Co_E (cobalt évaporé au canon à électrons). Les résultats suivants ont été obtenus pour un échantillon NiFe/BF3(92 nm)/Co_E.

9.3 Propriétés de transport

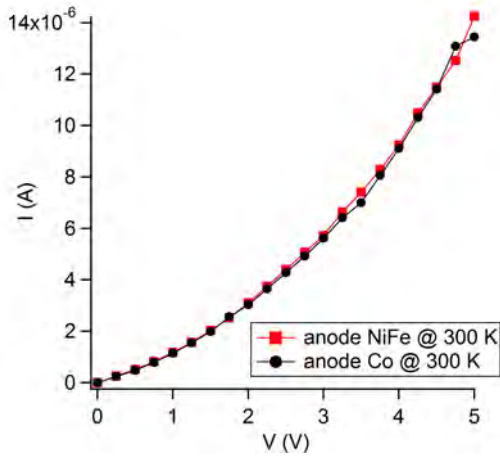


FIGURE 9.15 – Courbe $I(V)$ à 300 K pour NiFe/BF3(92 nm)/Co_E.

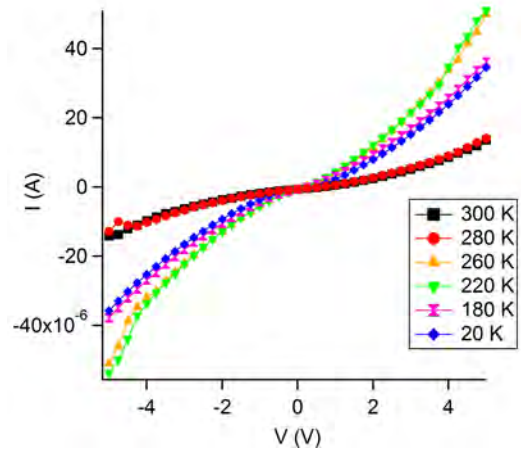


FIGURE 9.16 – Courbes $I(V)$ de NiFe/BF3(92 nm)/Co_E à différentes températures.

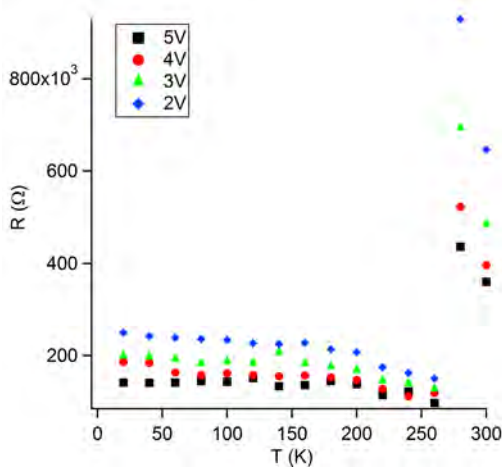
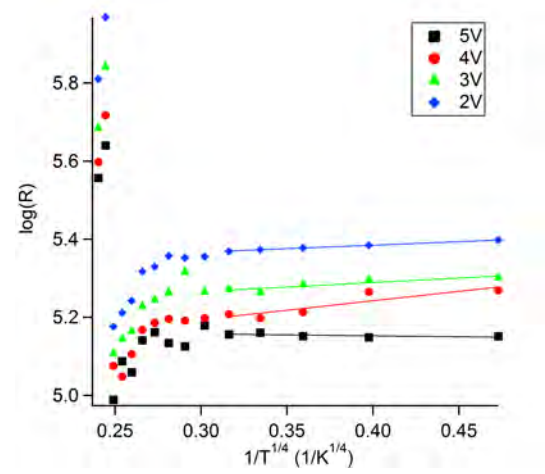
À l'instar de l'échantillon précédent on constate une symétrie en tension des courbes $I(V)$ (voir fig. 9.15 à 300 K), pouvant aussi s'expliquer par le travail de sortie similaire du NiFe et du Co. Les courbes $I(V)$ en température présentées figure 9.16 révèlent, outre une augmentation de la résistance quand la température diminue, la présence de trois gammes de températures auxquelles les courbes $I(V)$ sont similaires : de 300 à 280 K, de 260 à 220 K et de 180 à 20 K.

Bien que lors des mesures, les $I(V)$ aient été reproductibles en réalisant des cycles de tensions, on peut se poser la question de la reproductibilité des mesures en température sur ces structures. Ces trois régimes peuvent mettre en évidence la dégradation de l'échantillon au cours du passage du courant.

Les courbes $R(T)$ à différentes tensions (fig. 9.17) mettent en avant le caractère semiconducteur de l'échantillon, avec une augmentation de la résistance lorsque la température diminue. Cependant, comme on peut le constater figure 9.16, les mesures à 300 et 280 K présentent une résistance de jonction supérieure à celles mesurées pour des températures inférieures. Ce comportement, contradictoire avec celui d'un semiconducteur pourrait provenir d'une erreur survenue durant la mesure, mais pourrait aussi s'expliquer par la dégradation de l'échantillon.

En ne considérant pas les points suspects (300 et 280 K), le comportement $R(T)$ semble à nouveau suivre une tendance linéaire à basse température lorsque l'on trace $\log(R)$ en fonction de $1/T^{1/4}$ (VRH 3D de Mott, fig. 9.18).

Ce comportement *multiple step tunnelling* apparaît donc quelle que soit l'électrode supérieure choisie AlO_x/Co_D ou Co_E pour des OSVs constituées de BF3. Nous en déduisons que l'ajout ou non d'une barrière AlO_x n'est pas responsable de ce comportement tunnel, et que nous assistons bien à un transport de charges par saut à travers la couche organique.


 FIGURE 9.17 – $R(T)$ pour NiFe/BF3(92 nm)/Co_E.

 FIGURE 9.18 – $\log(R)$ vs $1/T^{1/4}$ pour NiFe/BF3(92 nm)/Co_E.

Ce transport semble à nouveau suivre un modèle de type TSCL, limité par les charges d'espace avec les paramètres α et T_C donnés dans le tableau 9.2. On constate également que pour les températures inférieures à 200 K, le paramètre α varie peu autour de 1,5, confirmant ce qui a été observé pour l'échantillon possédant une barrière AlO_x. Le point à 300 K semble ne pas suivre cette règle. Il peut provenir d'un régime particulier à température ambiante ou d'une dégradation du film organique à partir de ce point.

 TABLE 9.2 – Valeurs de la puissance α et du paramètre T_C du modèle TSCL à différentes températures pour l'échantillon NiFe/BF3(92 nm)/Co_E.

T (K)	α	T_C (K)
300	1,68	205
200	1,46	92
100	1,49	49
40	1,51	20

Nous nous sommes assurés dans ce paragraphe que les charges traversent effectivement le film de BF3 par sauts entre états localisés. Il s'agit bien dans ce cas de transport de charges dans le film organique et non d'une injection de charges à travers une barrière tunnel. Les propriétés de magnéto-transport pourront donc être attribuées au transport de charges à travers le film organique.

9.3.2 Magnétotransport $I(H)$

Bien que le transport de charges ait lieu dans le film organique, aucun effet magnétorésistif n'a été observé pour l'échantillon NiFe/BF3(92 nm)/Co_E. L'absence de MR en présence de transport dans le film renseigne sur l'absence de tout effet OMAR dans ce matériau.

Cependant, pour l'échantillon NiFe/BF3(50 nm)/AlO_x/Co_D, il a été observé jusqu'à 3 % de magnétorésistance à 40 K et 10 mV (anode Co). La courbe $R(H)$ présentée figure 9.19 montre la présence de deux marches, zones de résistance plus élevée, pour les faibles champs magnétiques (entre ± 500 Oe). Ces marches apparaissent dans la gamme de champ magnétique où les électrodes ont leur aimantation antiparallèles (voir VSM fig. 9.9). Ainsi, on assiste bien à du transport polarisé en spin à travers 50 nm de BF3.

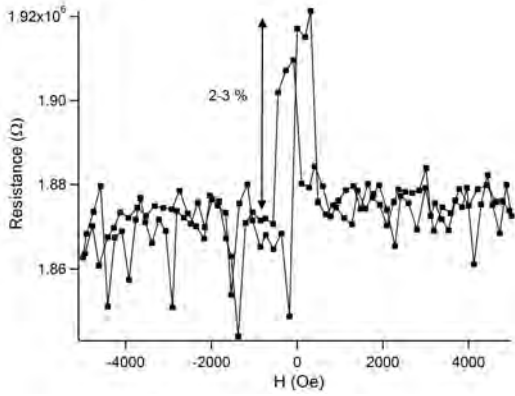


FIGURE 9.19 – Courbe $R(H)$ de NiFe/BF3(50 nm)/AlO_x/Co_D à 40 K et 10 mV.

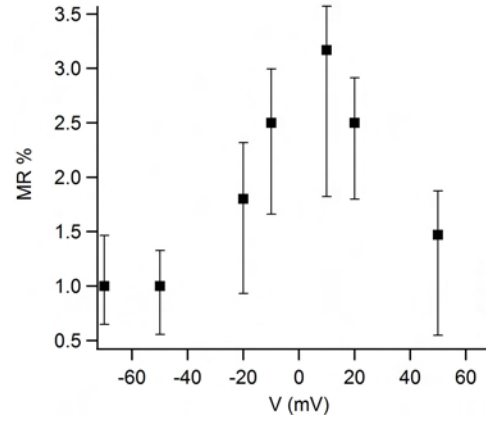


FIGURE 9.20 – $MR(V)$ NiFe/BF3(50 nm)/AlO_x/Co_D à 40 K.

Cette magnétorésistance décroît quand la tension augmente (fig. 9.20), mettant en évidence la perte de polarisation en spin du courant activée par la tension électrique. Cet effet est symétrique en fonction de la tension appliquée, comme il était attendu au regard de la symétrie des courbes $I(V)$ dans cet échantillon.

Des mesures $R(H)$ à d'autres températures n'ont révélé qu'un faible effet magnétorésistif qui a disparu assez rapidement, rendant difficile l'analyse du comportement de la MR en fonction de la température. Cependant, un échantillon avec un film de BF3 d'épaisseur 110 nm a donné ≈ 1 % de MR à 40 K, ce qui nous permet d'estimer indirectement par le modèle de Jullière la longueur de diffusion de spin dans le BF3 : $\lambda_s \approx 30$ nm.

Sur la figure 9.20 on peut noter les barres d'erreurs importantes dues au bruit présent sur les courbes de courant. Des cycles $R(H)$ répétés dans le temps permettraient de réduire ce bruit et d'avoir une meilleure précision sur les mesures. Malheureusement, ces échantillons ont eu une très faible durée de vie, et une certaine fragilité lors des mesures, ce qui a été limitant dans la quantité de données obtenues.

9.4 Photoluminescence : effets de l'oxygène

Nous avons suspecté que l'oxygène nécessaire à la fabrication de l' AlO_x , avait un effet sur les molécules de BF3. Afin d'étudier cet effet, des mesures de photoluminescence des films organiques à basse température ont été réalisées, cette technique étant très sensible aux dégâts causés par l'oxydation sur les OSC [214].

La figure 9.21 présente les spectres de PL à 12 K pour un film oxydé durant 25 min sous 25 Torr d' O_2 et un film non oxydé. Elle met en évidence un léger décalage en énergie ($< 0,05$ eV) entre les pics présents sur le spectre d'émission du film oxydé et celui non oxydé, suggérant une différence d'homogénéité entre les deux films. Cependant, on ne relève aucune apparition ou disparition de pics sur les spectres. Ceci permet de déduire que l'oxygène ne produit aucune modification de la structure électronique des films de BF3. Ceci est confirmé par la similitude de topologie de surface des échantillons avec et sans AlO_x et par des mesures de mobilité de trous sur des échantillons exposés à l'air [206].

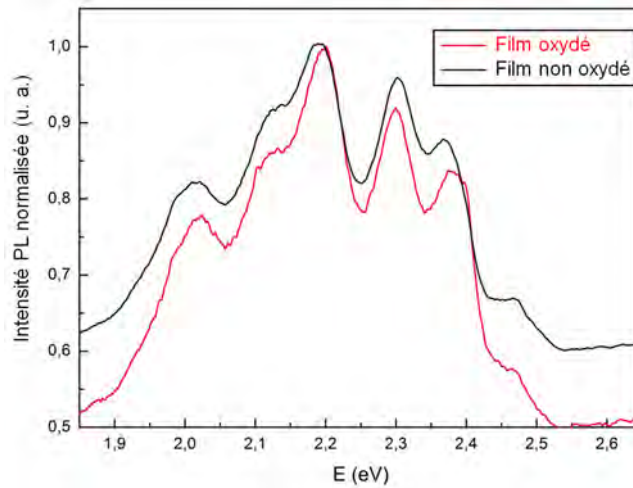


FIGURE 9.21 – Spectre de photoluminescence à 12 K d'un film de BF3 avant et après oxydation.

Nous pouvons en conclure que la barrière d' AlO_x protège efficacement le film de BF3 de l'électrode supérieure et n'introduit pas de défaut par la présence d'oxygène. Cette barrière n'introduit pas de TMR et permet l'obtention de MR alors que l'on remarque l'absence de MR avec Co_E . L' AlO_x doit être responsable d'une meilleure interface qu'avec le Co_E , permettant une meilleure conservation du spin lors de l'injection de trous dans le BF3.

Pour finir, l'instabilité de nos échantillons au cours du temps ne peut pas être attribuée à l'effet de l'oxydation sur des molécules de BF3, mais pourrait provenir de défauts de structure dans le volume ou à l'interface BF3/FM. Ces défauts pourraient être responsables de la présence de pièges profonds à basse température découverts par l'analyse des courbes $I(V)$.

9.5 Étude structurale STEM-EELS

Dans la section 8, des résultats STEM-EELS ont mis en évidence la présence de Ni et Fe à travers le film organique. Cependant la préparation pour la microscopie électronique pouvait être responsable de la présence de ces atomes dans le matériau organique.

Une préparation des films minces a donc été réalisée au cryoFIB à Saragosse à partir d'échantillons "cobayes". Cette préparation est très peu agressive, permettant de respecter la fragilité des films organiques durant la préparation. Ces échantillons étaient constitués d'un autre dérivé de thiophène non commercial, le CCO-4 ($C_{24}H_{14}S_4$), proche du BF3. Une barrière inférieure d' AlO_x a été ajoutée entre l'électrode de NiFe et le film organique pour limiter l'éventuelle diffusion d'atomes de Ni et Fe dans le matériau organique.

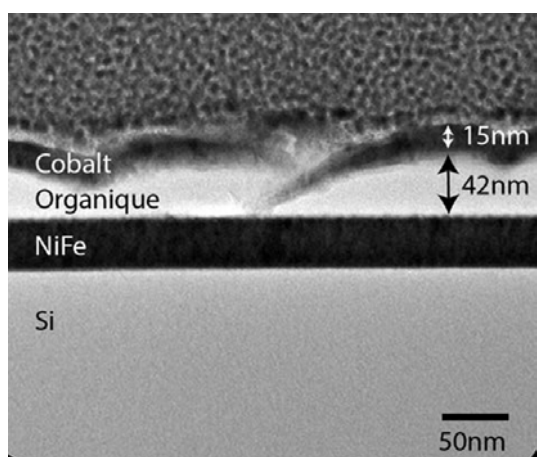


FIGURE 9.22 – Image TEM de NiFe/ AlO_x /CCO-4/ AlO_x /CoD

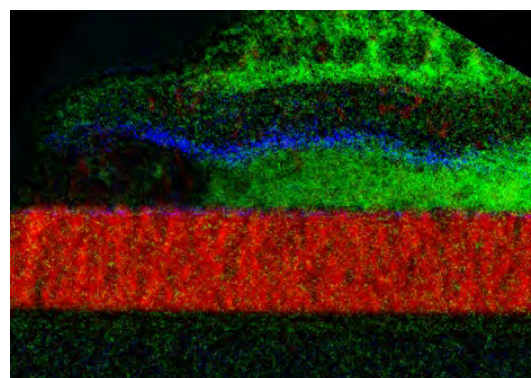


FIGURE 9.23 – Image EFTEM de NiFe/ AlO_x /CCO-4/ AlO_x /CoD. Rouge = Ni, Vert = C, Bleu = Al.

L'analyse STEM-EELS présentée figure 9.22 montre que les couches NiFe, AlO_x , OSC et Co sont toutes continues sur toute la longueur de la section observée. Cependant, l'épaisseur du film organique est bien plus petite (42 nm) que celle déterminée au profilomètre mécanique (100 nm). Le film de cobalt semble pénétrer par endroits le film organique, mais ne le traverse pas totalement. On peut donc expliquer la réduction de l'épaisseur de l'OSC par cette pénétration du cobalt associée à l'inhomogénéité de l'épaisseur du film organique sur toute la surface de l'échantillon.

L'analyse EFTEM venant compléter les mesures STEM-EELS données figure 9.23 montre bien la présence d'Al aux deux interfaces, de cobalt dans le film supérieur, et d'organique dans l'espaceur. Cependant, on note en rouge la présence de Ni dans le film organique et dans le film de Co. Des images similaires donnent les mêmes résultats concernant le Fe.

Ainsi, malgré l'utilisation d'une barrière inférieure d' AlO_x , sensée empêcher les atomes de Ni et Fe de diffuser dans le film organique, et malgré la préparation au cryoFIB des sections pour la microscopie, nous retrouvons toujours des atomes de

nickel et de fer à travers toute la jonction de l'échantillon.

Ces résultats préliminaires pourraient permettre d'expliquer l'instabilité et la faible reproductibilité dans la fabrication des échantillons. Cependant, des mesures réalisées sur des échantillons contenant du BF3 sont nécessaires afin d'expliquer le comportement dans le temps des échantillons présentés dans cette section.

La grande difficulté à obtenir des échantillons ne présentant pas de court-circuits est responsable du peu de mesures disponibles pour ces échantillons. Cependant, le choix des électrodes AlO_x/Co_D et Co_E a permis l'amélioration de la qualité des échantillons et d'obtenir les résultats présentés dans cette section, à savoir l'obtention de 3 % de magnétorésistance à 40 K dans une vanne de spin $\text{NiFe/BF}_3(50 \text{ nm})/\text{AlO}_x/\text{Co}_D$.

10 Vers la magnétorésistance à température ambiante : utilisation de magnétite Fe_3O_4

Au regard de la polarisation en spin peu élevée des métaux de transition ($\approx 30\%$), on comprend l'intérêt du choix d'une électrode dont la polarisation en spin serait plus importante. Dans le cas du LSMO, un oxyde magnétique très utilisé dans la littérature, bien que sa polarisation en spin soit idéale (100%), sa température de Curie T_C se situe proche de la température ambiante ($\approx 320\text{ K}$), ce qui limite son utilisation pour des applications à température ambiante.

Afin de réaliser des échantillons fonctionnant à température ambiante, notre intérêt s'est porté sur le Fe_3O_4 , appelé magnétite, un oxyde magnétique possédant une polarisation en spin de 100% . Sa température de Curie élevée (860 K) permet d'envisager l'obtention de transport polarisé en spin à température ambiante. Comme électrode supérieure, nous avons choisi le cobalt, par comparaison aux structures LSMO/ Alq_3 /Co couramment étudiées dans la littérature. Pour finir, l'OSC que nous avons retenu pour ces travaux est le PTCTE, ce dernier étant celui pour lequel nous avons obtenu de la magnétorésistance à plus haute température ($\approx 1\%$ à 200 K).

Il s'agit dans cette section d'une étude préliminaire permettant de vérifier la faisabilité d'une vanne de spin Fe_3O_4 /PTCTE/Co. Nous y comparons les propriétés morphologiques, magnétiques et de transport d'échantillons dont l'électrode de cobalt a été préparée soit par pulvérisation cathodique indirecte Co_R , soit par évaporation au canon à électrons Co_E .

10.1 Propriétés morphologiques

Pour commencer, nous avons réalisé une étude par AFM de la morphologie de surface de chaque film réalisé, pour une aire de mesure de $1 \times 2\ \mu\text{m}^2$. On peut constater que le film de Fe_3O_4 possède une très faible rugosité de surface ($\text{rms} = 0,16\text{ nm}$, voir fig. 10.1), ce qui permet une croissance du PTCTE assez lisse, avec une rugosité de surface de $1,43\text{ nm}$ (voir fig. 10.2).

Puis, à partir de deux échantillons ayant subi les mêmes étapes de fabrication Fe_3O_4 et PTCTE(450 nm), nous avons déposé une électrode Co_R sur l'un et Co_E

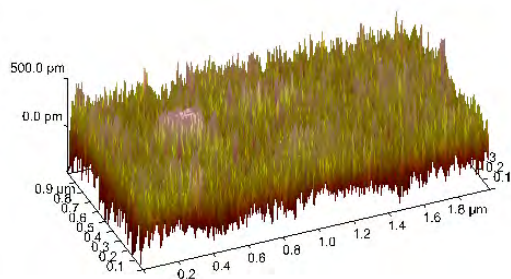


FIGURE 10.1 – Mesure AFM d’une surface de Fe_3O_4 (rms = 0,159 nm).

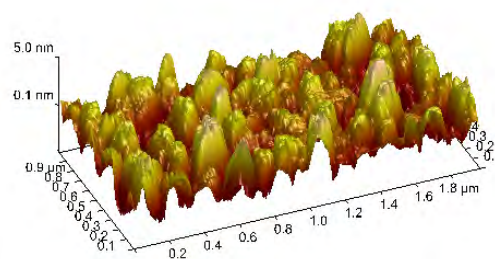


FIGURE 10.2 – Mesure AFM de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PTCTE}(450 \text{ nm})$ (rms = 1,43 nm).

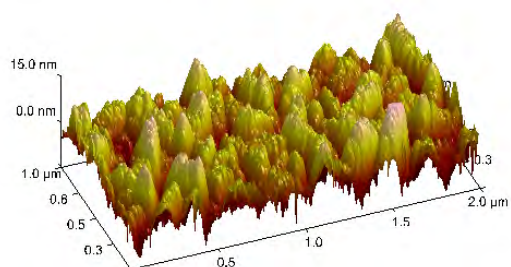


FIGURE 10.3 – Mesure de AFM $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PTCTE}(450 \text{ nm})/\text{Co}_R$ (rms = 4,79 nm).

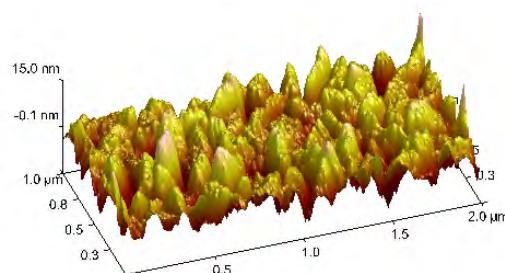


FIGURE 10.4 – Mesure AFM de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PTCTE}(450 \text{ nm})/\text{Co}_E$ (rms = 3,92 nm).

sur l’autre, afin d’étudier l’influence de la technique de dépôt du cobalt sur les propriétés morphologiques de surface. Les mesures AFM présentées figures 10.3 et 10.4 montrent que ces deux électrodes ont une rugosité similaire, bien qu’un peu plus élevée dans le cas du Co_R . Ceci peut s’expliquer par le caractère amorphe de la croissance du cobalt indirect. Cependant, ces valeurs de rugosité sont très faibles en comparaison de l’épaisseur du film de PTCTE (450 nm), ce qui ne devrait pas avoir d’influence sur le comportement magnétique des échantillons.

10.2 Propriétés magnétiques

Nous avons ensuite mesuré à 300 K les cycles d’hystérésis $M(H)$ au VSM des mêmes échantillons, ainsi que les cycles des électrodes seules sur un substrat. Ces cycles normalisés M/M_s sont présentés figures 10.5 et 10.6 pour les échantillons $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PTCTE}(450 \text{ nm})/\text{Co}_R$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PTCTE}(450 \text{ nm})/\text{Co}_E$ respectivement.

On remarque dans les cycles des jonctions la présence de marches à bas champ magnétique, révélatrices d’une configuration magnétique antiparallèle. Ceci nous assure du comportement magnétique vanne de spin des échantillons réalisés. On constate également que les cycles des électrodes s’ajustent parfaitement avec le cycle

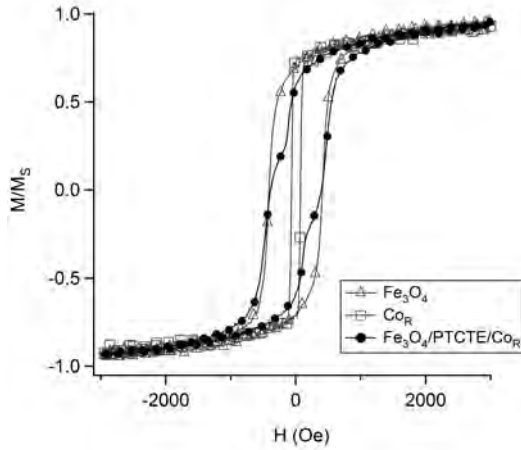


FIGURE 10.5 – Cycles $M(H)$ VSM à 300 K de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PTCTE}(450 \text{ nm})/\text{Co}_R$, Fe_3O_4 et Co_R .

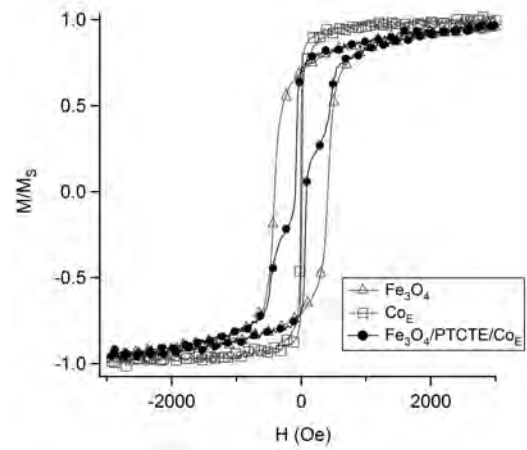


FIGURE 10.6 – Cycles $M(H)$ VSM à 300 K de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PTCTE}(450 \text{ nm})/\text{Co}_E$, Fe_3O_4 et Co_E .

d'hystérésis de la jonction, mettant en évidence que les cycles $M(H)$ des électrodes ne subissent aucun changement lorsqu'on les mesure seuls sur substrat ou dans une jonction.

Enfin, pour l'échantillon avec une électrode Co_R , les marches antiparallèles sont moins abruptes, avec un cycle du Co_R plus large que celui du Co_E . Cet effet provient de la qualité amorphe du Co_R , qui tend à élargir le cycle d'hystérésis de ce dernier. Malgré cet élargissement dépendant de la technique de fabrication, nous sommes parvenus à obtenir les configurations magnétiques parallèles et antiparallèles nécessaires au fonctionnement d'une vanne de spin.

10.3 Propriétés de transport

10.3.1 Distribution du courant dans les jonctions

La grande quantité de court-circuits obtenus dans les échantillons fabriqués nous a mené à nous intéresser à la distribution de courant au niveau microscopique dans les jonction réalisées.

L'étude au tunnelling AFM (TUNA) menée pour les deux échantillons d'intérêt est présentée figure 10.7. On constate figures 10.7.a) et b) que pour l'électrode Co_R on obtient un plus grand nombre de points présents sur l'image, par rapport aux images c) et d) pour l'électrode Co_E . Ceci met en évidence que la croissance par pulvérisation cathodique indirecte crée plus de points chauds, zones privilégiées du passage du courant à travers la jonction. Cette inhomogénéité du courant révèle que la croissance du Co_R est plus agressive que le Co_E . Cet effet est symétrique en fonction de la tension appliquée.

À ce stade, il est difficile de savoir si ces points représentent des court-circuits ou bien si le courant traverse bien le film organique, mais via des points de passage

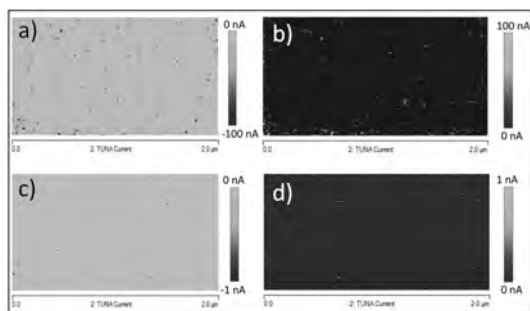


FIGURE 10.7 – Images TUNA de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PTCTE}(450 \text{ nm})/\text{Co}_R$ à a) -500 mV et b) 500 mV et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PTCTE}(450 \text{ nm})/\text{Co}_E$ à c) -500 mV et d) 500 mV

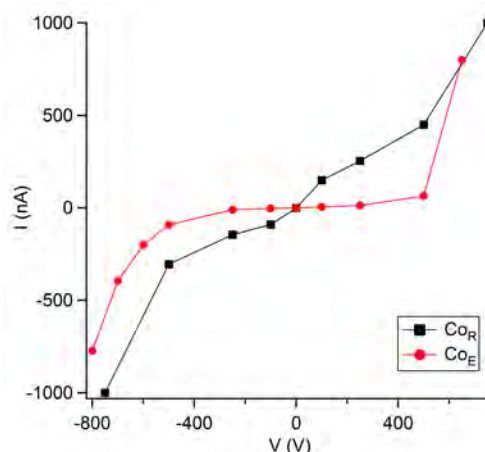


FIGURE 10.8 – Courbes $I(V)$ obtenues par TUNA pour $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PTCTE}(450 \text{ nm})/\text{Co}_R$ et $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PTCTE}(450 \text{ nm})/\text{Co}_E$

privilegiés. Dans le paragraphe suivant, pour différencier ces deux cas, nous avons réalisé des courbes $I(V)$ localement en positionnant la pointe du TUNA sur ces points chauds.

10.3.2 Caractéristiques $I(V)$

Les courbes $I(V)$ obtenues pour un point chaud de ces échantillons sont présentées figure 10.8. Le comportement courant-tension est non linéaire, ce qui prouve qu'il ne s'agit pas de court-circuits. De plus, on remarque à nouveau que l'intensité du courant est plus grande dans l'échantillon possédant une électrode Co_R , que dans l'échantillon avec une électrode Co_E .

Ceci confirme ce qui a été mesuré par TUNA. Cependant, bien que le passage du courant ait été relevé à l'échelle microscopique dans le film organique de ces échantillons, ces derniers présentaient souvent des court-circuits lors des mesures macroscopiques rendant impossible toute mesure de magnéto-transport.

Cette étude préliminaire montre que le Fe_3O_4 , avec sa forte polarisation en spin à température ambiante, pourrait être une électrode de choix pour l'injection et le transport de spin dans des semiconducteurs organiques. Nous avons pu constater que la croissance du cobalt par évaporation est préférable à la pulvérisation cathodique, tant du point de vue morphologique que du point de vue électronique.

Les courbes $I(V)$ non linéaires et les cycles $M(H)$ découplés encourageant à poursuivre l'étude de ces structures avec comme objectif l'obtention de magnétorésistance à température ambiante dans une vanne de spin $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PTCTE}/\text{Co}$.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'étudier les mécanismes de transport de spin dans les semiconducteurs organiques moléculaires.

Afin de répondre à cet objectif nous avons fabriqué des vannes de spin organiques FM1/OSC/FM2 utilisant comme électrodes magnétiques des métaux de transition à haute température de Curie : NiFe et Co. Au regard de la nature de leurs porteurs et de la position de leurs orbitales moléculaires par rapport aux travaux de sortie des électrodes, nous avons choisi d'étudier les semiconducteurs organiques suivants : l'Alq₃, le PTCTE et le BF3.

Plusieurs techniques de fabrication de l'électrode supérieure ont été comparées. L'ajout d'une barrière d'AlO_x, le dépôt de cobalt par évaporation au canon à électrons ou par pulvérisation cathodique indirecte ont été mis en place afin d'améliorer la qualité des échantillons et d'obtenir un plus grand nombre d'échantillons fonctionnels.

Les analyses effectuées sur les échantillons ont permis d'étudier la topologie de surface par AFM, le comportement magnétique des jonctions par VSM et le transport et magnéto-transport au PPMS. Des mesures complémentaires de transport à l'échelle microscopique ont été menées à l'aide d'un TUNA. Nous avons également étudié les propriétés structurales et chimiques des échantillons par STEM-EELS ainsi que l'effet de l'élaboration des OSCs et des électrodes par spectroscopie de photoluminescence .

Les travaux réalisés durant cette thèse mettent en évidence 3 % de magnétorésistance à basse température dans le PTCTE et le BF3 (voir tableau 10.1), plaçant ces matériaux en bons candidats comme couche de transport pour la spintronique organique. Nous avons pu identifier dans tous nos échantillons que le déplacement des porteurs était limité par les charges d'espace dans le volume du matériau, en présence de pièges profonds. Nous avons également mis en évidence l'influence de la température sur les courbes de transport suggérant que pour des températures inférieures à 200 K, le transport suit un modèle VRH 3D de Mott.

Nous avons relevé comme Jiang *et al.* [152] l'absence de magnéto-transport dans l'Alq₃. Ceci soulève la question de la nature des porteurs responsables du courant dans ces échantillons. Nous avons également constaté que le déplacement des porteurs était très peu limité par l'injection jusqu'à la température ambiante. La loi de dépendance en température suivant un modèle VRH 3D de Mott est en accord avec ce que Majumdar *et al.* ont relevé entre 5 et 50 K dans un échantillon LSMO/RRP3HT/Co [189]. Pour finir, nous n'avons pas pu obtenir de magnéto-

résistance dans des vannes de spin organiques utilisant le Fe_3O_4 comme électrode magnétique. Cependant, cet oxyde magnétique possédant une polarisation en spin de 100 % jusqu'à 860 K, se place désormais comme un matériau de choix pour la spintronique [215] et pourrait se révéler être une bonne alternative au LSMO comme injecteur de spin idéal dans un OSC. Il a notamment été utilisé en 2013 dans des OSVs à base de C_{60} , donnant lieu à 5,3 % de MR à 300 K [191].

TABLE 10.1 – Résumé des résultats de MR obtenus au cours de la thèse.

Molécule	Métaux de transition	Magnétite Fe_3O_4
Alq_3	0 %	-
PTCTE	3 % à 5 K	Non observé
BF_3	3 % à 40 K	-

La limite principale de ce travail de thèse réside dans la difficulté liée à l'élaboration des échantillons. Tel que Liu *et al.* le font remarquer [151], la faible reproductibilité et l'instabilité des échantillons organiques dans le temps sont à l'origine d'un très faible rendement de fabrication de vannes de spin fonctionnelles. De plus, en considérant les techniques de fabrication que nous avons utilisées, nous ne pouvons exclure la présence de polluants, introduits dans les échantillons ayant subi un passage à l'air, dégradant les performances des échantillons. Les efforts menés pour améliorer la qualité des échantillons avec les techniques disponibles ont malgré tout permis l'obtention de résultats encourageants.

Trouver une méthode d'élaboration des échantillons fiable et reproductible apparaît essentiel pour obtenir des résultats plus significatifs et comparables entre eux. L'arrivée prochaine au laboratoire d'une machine dédiée à la fabrication de composants d'électronique organique permettra de surpasser les difficultés actuellement rencontrées dans la fabrication des échantillons. Avec plusieurs cellules d'évaporation dans une chambre sous vide reliée à une boîte à gants sous atmosphère contrôlée, cette nouvelle machine viendra enrichir les résultats obtenus dans ce travail de thèse.

Pour terminer, la collaboration naissante avec le laboratoire MOLTECH-Anjou (CNRS UMR 6200), spécialisé dans la fabrication et la synthèse de molécules semi-conductrices, permettra l'étude de nouveaux OSCs pour la spintronique organique. La position de la LUMO/HOMO de ces molécules devra être proche des travaux de sortie des électrodes ferromagnétiques utilisées afin de limiter la barrière d'injection de charges dans l'OSC. La mobilité de leurs porteurs devra être élevée pour limiter la relaxation de spin dans le matériau. Enfin, l'arrangement des molécules devra engendrer une faible rugosité de surface et être favorable au transport de charges en configuration CPP, dans la mesure où les composants fabriqués n'utiliseront pas une configuration CIP. Cette collaboration ouvre des perspectives intéressantes dans la découverte de nouvelles molécules semiconductrices dédiées à la spintronique organique.

Bibliographie

- [1] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Van Dau, F. N., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A., and Chazelas, J. *Physical Review Letters* **61**, 2472 (1988).
- [2] Grünberg, P., Schreiber, R., Pang, Y., Brodsky, M. B., and Sowers, H. *Physical Review Letters* **57**, 2442 (1986).
- [3] Jansen, R. *Nature Materials* **11**, 400 (2012).
- [4] Fiederling, R., Keim, M., Reuscher, G., Ossau, W., Schmidt, G., Waag, A., and Molenkamp, L. W. *Nature* **402**, 787 (1999).
- [5] Ohno, Y., Young, D. K., Beschoten, B., Matsukura, F., Ohno, H., and Awschalom, D. D. *Nature* **402**, 790 (1999).
- [6] Datta, S. and Das, B. *Applied Physics Letters* **56**, 665 (1990).
- [7] Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **48**, 183 (1986).
- [8] Tang, C. W. and VanSlyke, S. A. *Applied Physics Letters* **51**, 913 (1987).
- [9] Koezuka, H., Tsumura, A., and Ando, T. *Synthetic Metals* **18**, 699 (1987).
Proceedings of the International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals.
- [10] Dediu, V., Murgia, M., Maticcotta, F. C., Taliani, C., and Barbanera, S. *Solid State Communications* **122**, 181 (2002).
- [11] Xiong, Z. H., Wu, D., Vally Vardeny, Z., and Shi, J. *Nature* **427**, 821 (2004).
- [12] Faraday, M. *Experimental researches in electricity, vol. 1*. Bernard Quarich, London, (1839).
- [13] Akamatsu, H., Inokuchi, H., and Matsunaga, Y. *Nature* **173**, 168 (1954).
- [14] Topchiev, A. V. *Organic Semiconductors [in Russian]*. Izd. Akad. Nauk SSSR, Moscow, (1963).
- [15] Okamoto, Y. and Brenner, W. *Organic Semiconductors*. Reinhold, New York, (1964).
- [16] Boguslavskii, L. I. and Vannikov, A. V. *Organic Semiconductors and Biopolymers*. Plenum Press, New York-London, (1970).
- [17] McNeill, R., Siudak, R., Wardlaw, J. H., and Weiss, D. E. *Australian Journal of Chemistry* **16**, 1056 (1963).

-
- [18] Bolto, B. and Weiss, D. *Australian Journal of Chemistry* **16**, 1076 (1963).
- [19] Bolto, B., McNeill, R., and Weiss, D. *Australian Journal of Chemistry* **16**, 1090 (1963).
- [20] McNeill, R., Weiss, D., and Willis, D. *Australian Journal of Chemistry* **18**, 477 (1965).
- [21] Bolto, B., Weiss, D., and Willis, D. *Australian Journal of Chemistry* **18**, 487 (1965).
- [22] MacPherson, A., Siudak, R., Weiss, D., and Willis, D. *Australian Journal of Chemistry* **18**, 493 (1965).
- [23] Pope, M., Kallmann, H. P., and Magnante, P. *Journal of Chemical Physics* **38**, 2042 (1963).
- [24] Helfrich, W. and Schneider, W. G. *Physical Review Letters* **14**, 229 (1965).
- [25] Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., and MacDiarmid, A. G. *Physical Review Letters* **39**, 1098 (1977).
- [26] Tang, C. W., VanSlyke, S. A., and Chen, C. H. *Journal of Applied Physics* **65**, 3610 (1989).
- [27] Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., and Holmes, A. B. *Nature* **347**, 539 (1990).
- [28] Irimia-Vladu, M., Głowacki, E. D., Voss, G., Bauer, S., and Sariciftci, N. S. *Materials Today* **15**, 340 (2012).
- [29] Sony. OTFT-Driven OLED Display that can be Rolled up onto a Pen. http://www.sony.net/Products/SC-HP/cx_news/vol62/pdf/sideview62.pdf. Visité le 06.07.2013.
- [30] Steudel, S., Myny, K., Schols, S., Vicca, P., Smout, S., Tripathi, A., van der Putten, B., van der Steen, J.-L., van Neer, M., Schütze, F., Hild, O. R., van Veenendaal, E., van Lieshout, P., van Mil, M., Genoe, J., Gelinck, G., and Heremans, P. *Organic Electronics* **13**, 1729 (2012).
- [31] Bellamkonda, R. V., Pai, S. B., and Renaud, P. *MRS Bulletin* **37**, 557 6 (2012).
- [32] Lizin, S., Passel, S. V., Schepper, E. D., and Vranken, L. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **103**, 1 (2012).
- [33] Tiba, M. V. *Organo-metallic structures for spintronic applications*. PhD thesis, Eindhoven University of Technology, (2005).
- [34] Barraud, C. *Spintronique moléculaire : rôle des interfaces dans le transport du spin*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, (2011).
- [35] Coropceanu, V., Cornil, J., da Silva Filho, D. A., Olivier, Y., Silbey, R., and Brédas, J.-L. *Chemical Reviews* **107**, 926 (2007).
- [36] Kepler, R. G., Beeson, P. M., Jacobs, S. J., Anderson, R. A., Sinclair, M. B., Valencia, V. S., and Cahill, P. A. *Applied Physics Letters* **66**, 3618 (1995).

BIBLIOGRAPHIE

- [37] Choulis, S. A., Kim, Y., Nelson, J., Bradley, D. D. C., Giles, M., Shkunov, M., and McCulloch, I. *Applied Physics Letters* **85**, 3890 (2004).
- [38] Morin, F. J. and Maita, J. P. *Physical Review* **96**, 28 (1954).
- [39] Kintec. Organic Electronic Materials. [http ://www.kintec.hk/](http://www.kintec.hk/). Visité le 06.07.2013.
- [40] Naber, W. J. M. *Electron Transport and Spin Phenomena in Hybrid Organic/Inorganic Systems*. PhD thesis, University of Twente, (2010).
- [41] Ishii, H. and Seki, K. *IEEE Transactions on Electron Devices* **44**, 1295 (1997).
- [42] Vázquez, H., Dappe, Y., Ortega, J., and Flores, F. *Applied Surface Science* **254**, 378 (2007).
- [43] Greiner, M. T., Helander, M. G., Tang, W.-M., Wang, Z.-B., Qiu, J., and Lu, Z.-H. *Nature Materials* **11**, 76 (2012).
- [44] Heimel, G. and Brédas, J.-L. *Nature Nanotechnology* **8**, 230 (2013).
- [45] Vázquez, H., Dappe, Y. J., Ortega, J., and Flores, F. *Journal of Chemical Physics* **126**, 144703 (2007).
- [46] Crispin, X., Geskin, V., Crispin, A., Cornil, J., Lazzaroni, R., Salaneck, W. R., and Brédas, J.-L. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 8131 (2002).
- [47] Campbell, I. H., Kress, J. D., Martin, R. L., Smith, D. L., Barashkov, N. N., and Ferraris, J. P. *Applied Physics Letters* **71**, 3528 (1997).
- [48] Krüger, J., Bach, U., and Grätzel, M. *Advanced Materials* **12**, 447 (2000).
- [49] Vázquez, H., Flores, F., and Kahn, A. *Organic Electronics* **8**, 241 (2007).
- [50] Vázquez, H., Gao, W., Flores, F., and Kahn, A. *Physical Review B* **71**, 041306 (2005).
- [51] Fox, D., Labes, M., and Weissberger, A., editors. *Physics and chemistry of the organic solid state*, volume Volume III. Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, (1967).
- [52] Segui, Y., Diélectriques, Courants de conduction, Techniques de l'Ingénieur, Traité de Génie Electrique, D2301, [http ://fr.scribd.com/doc/137942687/000248](http://fr.scribd.com/doc/137942687/000248). Visité le 06.07.2013.
- [53] Blom, P. W. M., de Jong, M. J. M., and van Munster, M. G. *Physical Review B* **55**, R656–R659 (1997).
- [54] Bäessler, H. *Physica Status Solidi B* **175**, 15 (1993).
- [55] Gailberger, M. and Bäessler, H. *Physical Review B* **44**, 8643 (1991).
- [56] Mott, N. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1**, 1 – 17 (1968).
- [57] Dediu, V. A., Hueso, L. E., Bergenti, I., and Taliani, C. *Nature Materials* **8**, 707 (2009).
- [58] Szulczewski, G., Sanvito, S., and Coey, M. *Nature Materials* **8**, 693 (2009).
- [59] Krebs, F. C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 394 (2009).

-
- [60] Geim, A. K. and Novoselov, K. S. *Nature Materials* **6**, 183 (2007).
- [61] Dekker, C. *Physics Today* **52**, 22 (1999).
- [62] How Stuff Works. How OLEDs work. <http://electronics.howstuffworks.com/oled3.htm>. Visité le 06.07.2013.
- [63] Melzer, C. and von Seggern, H. *Nature Materials* **9**, 470 (2010).
- [64] Imai, S., Yanagi, H., and Hotta, S. *Organic Electronics* **14**, 80 (2013).
- [65] Compound Semiconductor. <http://www.compoundsemiconductor.net/csc/features-details/19735101/III-Vs-and-the-silicon-roadmap.html>. Visité le 06.07.2013.
- [66] Trung, T. Q., Tien, N. T., Seol, Y. G., and Lee, N.-E. *Organic Electronics* **13**, 533 (2012).
- [67] She, X.-J., Liu, C.-H., Sun, Q.-J., Gao, X., and Wang, S.-D. *Organic Electronics* **13**, 1908 (2012).
- [68] Thomson, W. *Proceedings of the Royal Society of London* **8**, 546 (1856).
- [69] Mott, N. H. *Proceedings of the Royal Society A* **153**, 699 (1936).
- [70] Thompson, D., Romankiw, L., and Mayadas, A. *IEEE Transactions on Magnetics* **11**, 1039 (1975).
- [71] McGuire, T. R. and Potter, R. I. *IEEE Transactions on Magnetics* **11**, 1018 (1975).
- [72] Tedrow, P. M. and Meservey, R. *Physical Review Letters* **26**, 192 (1971).
- [73] Jullière, M. *Physical Letters* **54A**, 225 (1975).
- [74] Valet, T. and Fert, A. *Physical Review B* **48**, 7099 (1993).
- [75] Valet, T. and Fert, A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **121**, 378 (1993). Proceedings of the International Symposium on Magnetic Ultrathin Films, Multilayers and Surfaces.
- [76] S. X. Wang, A. M. T. *Magnetic Information Storage Technology*. Academic Press, San Diego (CA) USA, (1999).
- [77] Moodera, J. S., Kinder, L. R., Wong, T. M., and Meservey, R. *Physical Review Letters* **74**, 3273 (1995).
- [78] Herpin, A. *Théorie du magnétisme*. Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucleaires, Saclay France, (1968).
- [79] Respaud, M., Carrey, J., *Cours de Nanomagnétisme et Spintronique*, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2009).
- [80] Kittel, C. *Physique de l'état solide*. Dunod, Paris, (2005).
- [81] Moodera, J. S. and Mathon, G. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 248 (1999).
- [82] Zhu, J.-G. and Park, C. *Materials Today* **9**, 36 (2006).

- [83] Bowen, M., Maurice, J.-L., Barthélémy, A., Bibes, M., Imhoff, D., Bellini, V., Bertacco, R., Wortmann, D., Seneor, P., Jacquet, E., Vaurès, A., Humbert, J., Contour, J.-P., Colliex, C., Blügel, S., and Dederichs, P. H. *Journal of Physics : Condensed Matter* **19**, 315208 (2007).
- [84] Ikeda, S., Hayakawa, J., Ashizawa, Y., Lee, Y. M., Miura, K., Hasegawa, H., Tsunoda, M., Matsukura, F., and Ohno, H. *Applied Physics Letters* **93**, 082508 (2008).
- [85] Parkin, S. S. P., Kaiser, C., Panchula, A., Rice, P. M., Hughes, B., Samant, M., and Yang, S.-H. *Nature Materials* **3**, 862 (2004).
- [86] Slonczewski, J. C. *Physical Review B* **39**, 6995 (1989).
- [87] Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., von Molnár, S., Roukes, M. L., Chtchelkanova, A. Y., and Treger, D. M. *Science* **294**, 1488 (2001).
- [88] Fert, A. and Jaffrès, H. *Physical Review B* **64**, 184420 (2001).
- [89] Jansen, R., Min, B. C., Dash, S. P., Sharma, S., Kioseoglou, G., Hanbicki, A. T., van 't Erve, O. M. J., Thompson, P. E., and Jonker, B. T. *Physical Review B* **82**, 241305 (2010).
- [90] Dash, S. P., Sharma, S., Patel, R. S., de Jong, M. P., and Jansen, R. *Nature* **462**, 491 (2009).
- [91] Jeon, K.-R., Min, B.-C., Shin, I.-J., Park, C.-Y., Lee, H.-S., Jo, Y.-H., and Shin, S.-C. *Applied Physics Letters* **98**, 262102 (2011).
- [92] Suzuki, T., Sasaki, T., Oikawa, T., Shiraishi, M., Suzuki, Y., and Noguchi, K. *Applied Physics Express* **4**, 023003 (2011).
- [93] Li, C., van 't Erve, O., and Jonker, B. *Nature Communications* **2**, 245 (2011).
- [94] Taniyama, T., Wada, E., Itoh, M., and Yamaguchi, M. *NPG Asia Materials* **3**, 65 (2011).
- [95] Taniyama, T., Wastlbauer, G., Ionescu, A., Tselepi, M., and Bland, J. A. C. *Physical Review B* **68**, 134430 (2003).
- [96] Steinmuller, S. J., Gürtler, C. M., Wastlbauer, G., and Bland, J. A. C. *Physical Review B* **72**, 045301 (2005).
- [97] Park, Y. J., Hickey, M. C., Veenhuizen, M. J. V., Chang, J., Heiman, D., Perry, C. H., and Moodera, J. S. *Journal of Physics : Condensed Matter* **23**, 116002 (2011).
- [98] Naber, W. J. M., Faez, S., and van der Wiel, W. G. *Journal of Physics D : Applied Physics* **40**, R205 (2007).
- [99] Nonvolatile Electronics. Smith, C. H., Schneider, R. W.. Low-Field Magnetic Sensing with GMR Sensors. [http ://www.nve.com/ Downloads/lowfield.pdf](http://www.nve.com/Downloads/lowfield.pdf). Visité le 06.07.2013.
- [100] Engel, B., Rizzo, N., Janesky, J., Slaughter, J., Dave, R., DeHerrera, M., Durlam, M., and Tehrani, S. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **1**, 32 (2002).

-
- [101] Slonczewski, J. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **159**, L1 – L7 (1996).
- [102] Berger, L. *Physical Review B* **54**, 9353 (1996).
- [103] Gambardella, P. and Miron, I. M. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **369**, 3175 (2011).
- [104] Chen, E., Apalkov, D., Driskill-Smith, A., Khvalkovskiy, A., Lottis, D., Moon, K., Nikitin, V., Ong, A., Tang, X., Watts, S., Kawakami, R., Krounbi, M., Wolf, S., Poon, S., Lu, J., Ghosh, A., Stan, M., Butler, W., Mewes, T., Gupta, S., Mewes, C., Visscher, P., and Lukaszew, R. *IEEE Transactions on Magnetics* **48**, 3025 (2012).
- [105] Hrkac, G., Dean, J., and Allwood, D. A. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **369**, 3214 (2011).
- [106] Pershin, Y. V. and Di Ventra, M. *Physical Review B* **78**, 113309 (2008).
- [107] Min, T., Sun, J. Z., Beach, R., Tang, D., and Wang, P. *Journal of Applied Physics* **105**, 07D126 (2009).
- [108] Krzysteczko, P., Münchenberger, J., Schäfers, M., Reiss, G., and Thomas, A. *Advanced Materials* **24**, 762 (2012).
- [109] Freitas, P. P., Cardoso, F. A., Martins, V. C., Martins, S. A. M., Loureiro, J., Amaral, J., Chaves, R. C., Cardoso, S., Fonseca, L. P., ao, A. M. S., Pannetier-Lecoeure, M., and Fermon, C. *Lab on a Chip* **12**, 546 (2012).
- [110] MacDonald, A. H. and Tsoi, M. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **369**, 3098 (2011).
- [111] Heitmann, S. *Cobalt / Copper Multilayers : Interplay of Microstructure and GMR and Recrystallization as the Key Towards Temperature Stability*. PhD thesis, University of Bielefeld, (2004).
- [112] US Patent 6496337. Copper alloy GMR recording head (2002).
- [113] Parkin, S. S. P., More, N., and Roche, K. P. *Physical Review Letters* **64**, 2304 (1990).
- [114] Volkov, N. V. *Physics-Uspekhi* **55**, 250 (2012).
- [115] Casper, F., Graf, T., Chadov, S., Balke, B., and Felser, C. *Semiconductor Science and Technology* **27**, 063001 (2012).
- [116] Ma, J., Hu, J., Li, Z., and Nan, C.-W. *Advanced Materials* **23**, 1061 (2011).
- [117] Bratkovsky, A. M. *Reports on Progress in Physics* **71**, 026502 (2008).
- [118] Karmakar, S., Kumar, S., Rinaldi, R., and Maruccio, G. *Journal of Physics : Conference Series* **292**, 012002 (2011).
- [119] Agnihotri, P. and Bandyopadhyay, S. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* **42**, 1736 (2010).
- [120] Jonker, B. T., Kioseoglou, G., Hanbicki, A. T., Li, C. H., and Thompson, P. E. *Nature Physics* **3**, 542 (2007).

BIBLIOGRAPHIE

- [121] Park, J.-H., Vescovo, E., Kim, H.-J., Kwon, C., Ramesh, R., and Venkatesan, T. *Nature* **392**, 794 (1998).
- [122] Garnier, F., Yassar, A., Hajlaoui, R., Horowitz, G., Deloffre, F., Servet, B., Ries, S., and Alnot, P. *Journal of the American Chemical Society* **115**, 8716 (1993).
- [123] Dodabalapur, A., Torsi, L., and Katz, H. E. *Science* **268**, 270 (1995).
- [124] Krinichnyi, V. *Synthetic Metals* **108**, 173 (2000).
- [125] Baldo, M. A. and Forrest, S. R. *Physical Review B* **64**, 085201 (2001).
- [126] Bergenti, I., Dediu, V., Arisi, E., Mertelj, T., Murgia, M., Riminucci, A., Ruani, G., Solzi, M., and Taliani, C. *Organic Electronics* **5**, 309 (2004).
- [127] McClure, D. S. *Journal of Chemical Physics* **20**, 682 (1952).
- [128] Fert, A., George, J.-M., Jaffres, H., and Mattana, R. *IEEE Transactions on Electron Devices* **54**, 921 (2007).
- [129] Sanvito, S. and Rocha, A. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **3**, 624 (2006).
- [130] Krinichnyi, V. I., Chemerisov, S. D., and Lebedev, Y. S. *Physical Review B* **55**, 16233 (1997).
- [131] Bass, J. and Pratt, W. P. *Journal of Physics : Condensed Matter* **19**, 183201 (2007).
- [132] Kikkawa, J. M. and Awschalom, D. D. *Nature* **397**, 139 (1999).
- [133] Tsukagoshi, K., Alphenaar, B. W., and Ago, H. *Nature* **401**, 572 (1999).
- [134] Hueso, L. E., Pruneda, J. M., Ferrari, V., Burnell, G., Valdes-Herrera, J. P., Simons, B. D., Littlewood, P. B., Artacho, E., Fert, A., and Mathur, N. D. *Nature* **445**, 410 (2007).
- [135] Tombros, N., Jozsa, C., Popinciuc, M., Jonkman, H. T., and van Wees, B. J. *Nature* **448**, 571 (2007).
- [136] Pramanik, S., Stefanita, C.-G., Patibandla, S., Bandyopadhyay, S., Garre, K., Harth, N., and Cahay, M. *Nature Nanotechnology* **2**, 216 (2007).
- [137] Shim, J. H., Raman, K. V., Park, Y. J., Santos, T. S., Miao, G. X., Satpati, B., and Moodera, J. S. *Physical Review Letters* **100**, 226603 (2008).
- [138] Appelbaum, I., Huang, B., and Monsma, D. J. *Nature* **447**, 295 (2007).
- [139] Yu, Z. G. *Physical Review B* **85**, 115201 (2012).
- [140] Cinchetti, M., Heimer, K., Wustenberg, J.-P., Andreyev, O., Bauer, M., Lach, S., Ziegler, C., Gao, Y., and Aeschlimann, M. *Nature Materials* **8**, 115 (2009).
- [141] Bobbert, P., Nguyen, T., Wagemans, W., van Oost, F., Koopmans, B., and Wohlgenannt, M. *Synthetic Metals* **160**, 223 (2010).
- [142] Sanvito, S. *Nature Materials* **6**, 803 (2007).
- [143] Wang, F. and Vardeny, Z. V. *Synthetic Metals* **160**, 210 (2010).

-
- [144] Bergenti, I., Dediu, V., Prezioso, M., and Riminucci, A. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **369**, 3054 (2011).
- [145] Sanvito, S. and Dediu, V. A. *Nature Nanotechnology* **7**, 696 (2012).
- [146] Gu, H., Zhang, X., Wei, H., Huang, Y., Wei, S., and Guo, Z. *Chemical Society Reviews* **42**, 5907 (2013).
- [147] Dediu, V., Hueso, L. E., Bergenti, I., Riminucci, A., Borgatti, F., Graziosi, P., Newby, C., Casoli, F., Jong, M. P. D., Taliani, C., and Zhan, Y. *Physical Review B* **78**, 115203 (2008).
- [148] Zhang, X., Mizukami, S., Kubota, T., Oogane, M., Naganuma, H., Ando, Y., and Miyazaki, T. *IEEE Transactions on Magnetics* **47**, 2649 (2011).
- [149] Wang, S., Shi, Y., Lin, L., Chen, B., Yue, F., Du, J., Ding, H., Zhang, F., and Wu, D. *Synthetic Metals* **161**, 1738 (2011).
- [150] Lin, L., Pang, Z., Wang, F., Fang, S., Zhao, Y., Li, X., and Han, S. *Solid State Communications* **151**, 734 (2011).
- [151] Liu, Y., Watson, S. M., Lee, T., Gorham, J. M., Katz, H. E., Borchers, J. A., Fairbrother, H. D., and Reich, D. H. *Physical Review B* **79**, 075312 (2009).
- [152] Jiang, J. S., Pearson, J. E., and Bader, S. D. *Physical Review B* **77**, 035303 (2008).
- [153] Majumdar, S., Huhtinen, H., Majumdar, H. S., Laiho, R., and Österbacka, R. *Journal of Applied Physics* **104**, 033910 (2008).
- [154] Morley, N. A., Rao, A., Dhandapani, D., Gibbs, M. R. J., Grell, M., and Richardson, T. *Journal of Applied Physics* **103**, 07F306 (2008).
- [155] Yoo, J.-W., Jang, H. W., Prigodin, V. N., Kao, C., Eom, C. B., and Epstein, A. J. *Physical Review B* **80**, 205207 (2009).
- [156] Gobbi, M., Golmar, F., Llopis, R., Casanova, F., and Hueso, L. *Advanced Materials* **23**, 1609 (2011).
- [157] Wang, F. J., Yang, C. G., Vardeny, Z. V., and Li, X. G. *Physical Review B* **75**, 245324 (2007).
- [158] Li, K.-S., Chang, Y.-M., Agilan, S., Hong, J.-Y., Tai, J.-C., Chiang, W.-C., Fukutani, K., Dowben, P. A., and Lin, M.-T. *Physical Review B* **83**, 172404 (2011).
- [159] Shimada, T., Nogawa, H., Noguchi, T., Furubayashi, Y., Yamamoto, Y., Hirose, Y., Hitosugi, T., and Hasegawa, T. *Japanese Journal of Applied Physics* **47**, 1184 (2008).
- [160] Xu, W., Szulczewski, G. J., LeClair, P., Navarrete, I., Schad, R., Miao, G., Guo, H., and Gupta, A. *Applied Physics Letters* **90**, 072506 (2007).
- [161] Santos, T. S., Lee, J. S., Migdal, P., Lekshmi, I. C., Satpati, B., and Moodera, J. S. *Physical Review Letters* **98**, 016601 (2007).

BIBLIOGRAPHIE

- [162] Szulczewski, G., Tokuc, H., Oguz, K., and Coey, J. M. D. *Applied Physics Letters* **95**, 202506 (2009).
- [163] Zhan, Y. and Fahlman, M. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* **50**, 1453 (2012).
- [164] Raman, K., Chang, J., and Moodera, J. *Organic Electronics* **12**, 1275 (2011).
- [165] Winpenny, R. *Nature Nanotechnology* **8**, 159 (2013).
- [166] Urdampilleta, M., Klyatskaya, S., Cleuziou, J.-P., Ruben, M., and Wernsdorfer, W. *Nature Materials* **10**, 502 (2011).
- [167] Pesin, D. and MacDonald, A. H. *Nature Materials* **11**, 409 (2012).
- [168] Galbiati, M., Barraud, C., Tatay, S., Bouzehouane, K., Deranlot, C., Jacquet, E., Fert, A., Seneor, P., Mattana, R., and Petroff, F. *Advanced Materials* **24**, 6429 (2012).
- [169] Erickson, P. K. and Miller, J. S. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **324**, 2218 (2012).
- [170] Li, B., Zhou, M., Lu, Y., Kao, C.-Y., Yoo, J.-W., Prigodin, V. N., and Epstein, A. J. *Organic Electronics* **13**, 1261 (2012).
- [171] Li, B., Kao, C.-Y., Yoo, J.-W., Prigodin, V. N., and Epstein, A. J. *Advanced Materials* **23**, 3382 (2011).
- [172] Wohlgenannt, M. *Physica Status Solidi : Rapid Research Letters* **6**, 229 (2012).
- [173] Nguyen, T. D., Ehrenfreund, E., and Vardeny, Z. V. *Science* **337**, 204 (2012).
- [174] Baker, W., Ambal, K., Waters, D., Baarda, R., Morishita, H., van Schooten, K., McCamey, D., Lupton, J., and Boehme, C. *Nature Communications* **3**, 898 (2012).
- [175] Francis, T. L., Mermer, ., Veeraraghavan, G., and Wohlgenannt, M. *New Journal of Physics* **6**, 185 (2004).
- [176] Bloom, F. L., Kemerink, M., Wagemans, W., and Koopmans, B. *Physical Review Letters* **103**, 066601 (2009).
- [177] Koopmans, B., Wagemans, W., Bloom, F. L., Bobbert, P. A., Kemerink, M., and Wohlgenannt, M. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **369**, 3602 (2011).
- [178] Mermer, O., Veeraraghavan, G., Francis, T., and Wohlgenannt, M. *Solid State Communications* **134**, 631 (2005).
- [179] Prigodin, V., Bergeson, J., Lincoln, D., and Epstein, A. *Synthetic Metals* **156**, 757 (2006).
- [180] Bobbert, P. A., Nguyen, T. D., van Oost, F. W. A., Koopmans, B., and Wohlgenannt, M. *Physical Review Letters* **99**, 216801 (2007).
- [181] Wang, F. J., Bäessler, H., and Valy Vardeny, Z. *Physical Review Letters* **101**, 236805 (2008).

-
- [182] Barraud, C., Seneor, P., Mattana, R., Fusil, S., Bouzehouane, K., Deranlot, C., Graziosi, P., Hueso, L., Bergenti, I., Dediu, V., Petroff, F., and Fert, A. *Nature Physics* **6**, 615 (2010).
- [183] Schoonus, J. J. H. M., Lumens, P. G. E., Wagemans, W., Kohlhepp, J. T., Bobbert, P. A., Swagten, H. J. M., and Koopmans, B. *Physical Review Letters* **103**, 146601 (2009).
- [184] Grünewald, M., Wahler, M., Schumann, F., Michelfeit, M., Gould, C., Schmidt, R., Würthner, F., Schmidt, G., and Molenkamp, L. W. *Physical Review B* **84**, 125208 (2011).
- [185] De Teresa, J. M., Barthélémy, A., Fert, A., Contour, J. P., Lyonnet, R., Montaigne, F., Seneor, P., and Vaurès, A. *Physical Review Letters* **82**, 4288 (1999).
- [186] Majumdar, S., Majumdar, H. S., Laiho, R., and Österbacka, R. *Journal of Alloys and Compounds* **423**, 169 (2006).
- [187] Wang, F., Xiong, Z., Wu, D., Shi, J., and Vardeny, Z. *Synthetic Metals* **155**, 172 (2005).
- [188] Yoo, J.-W., Jang, H., Prigodin, V., Kao, C., Eom, C., and Epstein, A. *Synthetic Metals* **160**, 216 (2010).
- [189] Majumdar, S. and Majumdar, H. S. *Organic Electronics* **13**, 2653 (2012).
- [190] Majumdar, S., Laiho, R., Laukkanen, P., Väyrynen, I. J., Majumdar, H. S., and Österbacka, R. *Applied Physics Letters* **89**, 122114 (2006).
- [191] Zhang, X., Mizukami, S., Kubota, T., Ma, Q., Oogane, M., Naganuma, H., Ando, Y., and Miyazaki, T. *Nature Communications* **4**, 1392 (2013).
- [192] Nguyen, T. D., Wang, F., Li, X.-G., Ehrenfreund, E., and Vardeny, Z. V. *Physical Review B* **87**, 075205 (2013).
- [193] Zhan, Y. Q., Liu, X. J., Carlegirim, E., Li, F. H., Bergenti, I., Graziosi, P., Dediu, V., and Fahlman, M. *Applied Physics Letters* **94**, 053301 (2009).
- [194] Hill, I., Kahn, A., Soos, Z., Pascal, R., and Jr. *Chemical Physics Letters* **327**, 181 (2000).
- [195] Zhan, Y. Q., de Jong, M. P., Li, F. H., Dediu, V., Fahlman, M., and Salaneck, W. R. *Physical Review B* **78**, 045208 (2008).
- [196] Borgatti, F., Bergenti, I., Bona, F., Dediu, V., Fondacaro, A., Huotari, S., Monaco, G., MacLaren, D. A., Chapman, J. N., and Panaccione, G. *Applied Physics Letters* **96**, 043306 (2010).
- [197] Lee, S. T., Hou, X. Y., Mason, M. G., and Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **72**, 1593 (1998).
- [198] Arisi, E., Bergenti, I., Dediu, V., Loi, M. A., Muccini, M., Murgia, M., Ruani, G., Taliani, C., and Zamboni, R. *Journal of Applied Physics* **93**, 7682 (2003).
- [199] Yin, L. F., Wei, D. H., Lei, N., Zhou, L. H., Tian, C. S., Dong, G. S., Jin, X. F., Guo, L. P., Jia, Q. J., and Wu, R. Q. *Physical Review Letters* **97**, 067203 (2006).

BIBLIOGRAPHIE

- [200] Wakelin, R. J. and Yates, E. L. *Proceedings of the Physical Society. Section B* **66**, 221 (1953).
- [201] Crangle, J. *Philosophical Magazine Series 7* **46**, 499 (1955).
- [202] Gatel, C., Snoeck, E., Serin, V., and Fert, A. R. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* **45**, 157 (2005).
- [203] Séguy, I., Bock, H., and Destruel, P. *Synthetic Metals* **111**, 15 (2000).
- [204] Séguy, I. *Réalisation et étude de diodes électroluminescentes organiques à base de molécules discotiques*. PhD thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse 3, (2001).
- [205] Mallet, C. *Nouveaux semi-conducteurs organiques à base de motifs furylène-vinylènes ou de systèmes condensés dérivés du benzofurane et du benzothiéno-thiophène*. PhD thesis, Université d'Angers, (2010).
- [206] Mallet, C., Didane, Y., Watanabe, T., Yoshimoto, N., Allain, M., Videlot-Ackermann, C., and Frère, P. *ChemPlusChem* **78**, 459 (2013).
- [207] Lucas, B., Amrani, A. E., Moliton, A., Skaiky, A., Hajj, A. E., and Aldissi, M. *Solid-State Electronics* **69**, 99 (2012).
- [208] Sigma-Aldrich. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/697737?lang=fr®ion=FR>. Visité le 09.07.2013.
- [209] Gabillet, L. *Élaboration et étude des propriétés physiques de jonctions tunnel magnétiques à barrières Al_2O_3 , MgO , ou hybrides*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2004).
- [210] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Inc, 90e edition, (2009).
- [211] Koukos, K. *Vers les sources optiques compatibles CMOS : corrélation entre élaboration et propriétés des nanocristaux de Si par LPCVD*. PhD thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, (2009).
- [212] Palosse, M., Fisichella, M., Bedel-Pereira, E., Séguy, I., Villeneuve, C., Warot-Fonrose, B., and Bobo, J. *Journal of Applied Physics* **109**, 07C723 (2011).
- [213] Chen, B. J., Lai, W. Y., Gao, Z. Q., Lee, C. S., Lee, S. T., and Gambling, W. A. *Applied Physics Letters* **75**, 4010 (1999).
- [214] Carach, C. and Gordon, M. J. *Journal of Physical Chemistry B* **117**, 1950 (2013).
- [215] Moussy, J.-B. *Journal of Physics D : Applied Physics* **46**, 143001 (2013).

Communications scientifiques

Publications internationales :

- M. Palosse, M. Fisichella, E. Bedel-Pereira, I. Séguy, C. Villeneuve, B. Warot-Fonrose, J. F. Bobo, "Spin-polarized transport in NiFe / perylene - 3, 4, 9, 10 - tetracarboxylate / Co organic spin valves", *Journal of Applied Physics* **109**, 07C723 (2011).

Conférences internationales :

Articles de conférence :

- M. Palosse, E. Bedel-Pereira, F. Olivié, I. Séguy, C. Villeneuve, T. Blon, C. Gatel, B. Warot-Fonrose, J. F. Bobo, "Towards a Room Temperature Organic Spin Valve : Structural, Magnetic and Transport Properties of Fe₃O₄/PTCTE/Co Devices", *MRS Online Proceedings Library* **1359**, mrss11-1359-nn11-05 (2011).

Présentations Orales :

- M. Palosse, E. Bedel-Pereira, F. Olivié, I. Séguy, C. Villeneuve, T. Blon, C. Gatel, B. Warot-Fonrose, J. F. Bobo, "Towards a Room Temperature Organic Spin Valve : Structural, Magnetic and Transport Properties of Fe₃O₄ / PTCTE / Co Devices", *2011 MRS Spring Meeting*, San Francisco, California (USA), 25-30/04/2011.
- M. Palosse, I. Séguy, C. Villeneuve, C. Mallet, P. Frère, T. Blon, J. F. Bobo, "Spin transport in thiophene derivatives based organic spin valves", *11th International Symposium on Functional pi-Electron Systems*, Arcachon, France, 2-7/06/2013.

Présentations Poster :

- M. Palosse, M. Fisichella, E. Bedel-Pereira, I. Séguy, C. Villeneuve, B. Warot-Fonrose, J. F. Bobo, "Spin-polarized transport in NiFe/perylene-3,4,9,10- tetracarboxylate/Co organic spin valves", *55th Conference on Magnetism and*

Magnetic Materials, Atlanta , Georgia (USA), 14-18/11/2010.

- M. Palosse, I. Séguy, C. Villeneuve, C. Mallet, P. Frère, C. Gatel and J. F. Bobo, "Spin transport in thiophene derivatives based organic spin valves", *Joint European Magnetism Symposia 2012*, Parma, Italy, 09-14/09/2012.

Conférences nationales :

Articles de conférence :

- M. Palosse, "Fabrication et étude de vannes de spin organiques à base d'un dérivé de thiophène", *Congrès de l'Ecole Doctorale GEET* (2013).

Présentations Orales :

- I Séguy, C. Villeneuve, E. Bedel-Pereira, M. Palosse, J. F. Bobo, B. Warot-Fonrose, "Diffusion de porteurs polarisés en spin dans un semi-conducteur organique", *4^{ème} congrès sur les DIspositifs de l'Electronique ORganique (DIE-LOR)*, Giens, 11-13/10/2010.
- M. Palosse, I. Séguy, E. Bedel-Pereira, C. Villeneuve, C. Mallet, P. Frère, T. Blon, J. F. Bobo, "Transport polarisé en spin dans des vannes de spin organiques à base de dérivés de thiophènes", *5^{ème} congrès sur les DIspositifs de l'Electronique ORganique (DIELOR)*, Limoges, 14-16/11/2012. *Prix de la meilleure présentation orale.*
- M. Palosse, E. Bedel-Pereira, C. Villeneuve, C. Mallet, P. Frère, T. Blon, B. Warot-Fonrose, J. F. Bobo, I. Séguy, "Magnétorésistance dans des vannes de spin organiques à base d'un dérivé de thiophène donneur d'électrons", *XV^{ème} Colloque Louis Néel "Couches minces et nanostructures magnétiques"*, Tours, 19-22/03/2013.
- M. Palosse, "Fabrication et étude de vannes de spin organiques à base d'un dérivé de thiophène", *Congrès de l'École Doctorale GEET*, Toulouse, 18/04/2013. *Prix de la meilleure présentation orale.*

Présentations Poster :

- M. Palosse, E. Bedel-Pereira, F. Oliu, I. Séguy, C. Villeneuve, T. Blon, C. Gatel, B. Warot-Fonrose et J. F. Bobo, "Vers une vanne de spin organique à température ambiante : propriétés structurales, magnétiques et de transport d'hétérojonctions Fe₃O₄/PTCTE/Co", *XIV^{ème} Colloque Louis Néel "Couches minces et nanostructures magnétiques"*, Brest, 20-23/09/2011.

AUTHOR : Mathieu PALOSSE

TITLE : Fabrication and study of organic spin valves : towards room temperature spin transport

THESIS SUPERVISORS : Isabelle SÉGUY, Jean-François BOBO

ABSTRACT :

Organic electronics is a recent and promising research field. Most electronic devices have nowadays a counterpart using organic semiconductor (OSCs) materials based on small molecules : organic electroluminescent diodes (OLEDs), organic field effect transistors (OFETs) or organic solar cells (OPVs). The field of organic spintronics has been rapidly growing since the fabrication of the first organic spin valves in 2002 and 2004.

This thesis falls within that context, with aim to fabricate and to study organic spin valves in order to get a better understanding of the mechanisms ruling spin injection and transport in OSCs. Fabricated junctions consist of two magnetic electrodes, which spin polarization is conserved above room temperature, separated by an organic thin film of thickness ranging from 50 to 200 nm. Several molecules were studied for their different electronic properties : tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq₃), tetraethyl perylene 3, 4, 9, 10-tetracarboxylate (PTCTE) and benzofurane bithiophene (BF3).

Morphological and structural studies were conducted to control the quality of metal/OSC interfaces. VSM measurements (Vibrating Sample Magnetometer) allowed the verification of the spin valve behavior of the samples, from 10 K to 300 K. Moreover, transport measurements were conducted with or without the presence of a magnetic field, varying the temperature. It allowed the identification of space charge limited transport operation with deep traps, and a hopping type charge transport following the Mott's Various Range Hopping model. Also, alternative fabrication methods of the top electrode were compared to improve the stability of the final devices. Finally, up to 3 % of magnetoresistance was obtained at 5 K for PTCTE and at 40 K for BF3, suggesting that these materials are good candidates for spin polarized transport.

KEY WORDS : Spintronics, organic electronics, magnetism, devices

ADMINISTRATIVE DISCIPLINE : Micro and Nanosystems

INSTITUTION :

Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes CNRS (UPR 8001)
7 avenue du Colonel Roche, BP 54200, 31031 TOULOUSE Cedex 4

AUTEUR : Mathieu PALOSSE

TITRE : Élaboration et étude de vannes de spin organiques : vers le transport de spin à température ambiante.

DIRECTEURS DE THÈSE : Isabelle SÉGUY, Jean-François BOBO

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : LAAS-CNRS le 17/10/2013

RÉSUMÉ :

L'électronique organique est un domaine de recherche récent en pleine expansion. La plupart des composants de l'électronique classique trouvent à ce jour un équivalent utilisant des matériaux semi-conducteurs organiques (OSCs) : diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), transistors à effet de champ organiques (OFETs) ou encore cellules photovoltaïques organiques (OPVs). Depuis la réalisation des premières vannes de spin organiques en 2002 et 2004, le domaine de la spintronique organique connaît un certain essor.

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte, avec pour objectif de fabriquer des vannes de spin organiques et de les étudier afin de mieux comprendre les mécanismes d'injection et de transport de spin dans les OSCs. Les jonctions réalisées sont constituées de deux électrodes ferromagnétiques, dont la polarisation en spin se conserve au-delà de la température ambiante, entre lesquelles un film mince de 50 à 200 nm d'un matériau OSC est pris en sandwich. Au cours de cette thèse, plusieurs molécules ont été étudiées, au regard de leurs différentes propriétés électroniques : le tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq_3), le tétraéthyl pérylène 3, 4, 9, 10-tétracarboxylate (PTCTE) et le benzofurane bithiophène (BF3).

Des études morphologiques et structurales ont été réalisées afin de contrôler la qualité des interfaces métal/OSC. Des mesures VSM (Vibrating Sample Magnetometer) ont permis de s'assurer du comportement vanne de spin de nos échantillons de 10 K à 300 K. Enfin, des mesures de transport avec ou sans champ magnétique ont été réalisées en fonction de la température. Elles ont permis de mettre en évidence la limitation du courant par les charges d'espace en présence de pièges profonds, avec une conduction par sauts de type Variable Range Hopping de Mott. Des méthodes alternatives de fabrication de l'électrode supérieure ont été comparées afin d'améliorer la stabilité des composants réalisés. Pour finir, 3 % de magnétorésistance ont été obtenus à 5 K pour le PTCTE et à 40 K pour le BF3, suggérant que ces matériaux sont de bons candidats pour le transport polarisé en spin.

MOTS CLÉS : Spintronique, électronique organique, magnétisme, composants

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Micro et Nanosystèmes

INTITULÉ ET ADRESSE DU LABORATOIRE :

Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes CNRS (UPR 8001)
7 avenue du Colonel Roche, BP 54200, 31031 TOULOUSE Cedex 4